



HAL
open science

Processus physico-chimiques et impacts des fuites de CO₂ sur les hydrosystèmes proches surface lors d'un stockage géologique : approches expérimentales in-situ et en laboratoire

Anélia Petit

► **To cite this version:**

Anélia Petit. Processus physico-chimiques et impacts des fuites de CO₂ sur les hydrosystèmes proches surface lors d'un stockage géologique : approches expérimentales in-situ et en laboratoire. Sciences de la Terre. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2020. Français. NNT : 2020BOR30032 . tel-03170551

HAL Id: tel-03170551

<https://theses.hal.science/tel-03170551>

Submitted on 16 Mar 2021

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

École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

Discipline : Sciences et Technologies
Spécialité : Sciences de la Terre

Présentée par

Anélia PETIT

Pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université de Bordeaux Montaigne

Processus physico-chimiques et impacts des fuites de CO₂ sur les
hydrosystèmes proches surface lors d'un stockage géologique :
Approches expérimentales *in-situ* et en laboratoire.

Directeurs de thèse : Adrian CEREPi et Corinne LOISY

Encadrant : Olivier LE ROUX

Soutenance prévue le 02 Décembre 2020 devant le jury composé de :

| | | |
|------------------------------------|--|-----------------------|
| M ^r Bruno GARCIA | Ingénieur de Recherches (IFP-EN) | Rapporteur |
| M ^r Philippe COSENZA | Professeur (Univ. De Poitiers) | Rapporteur |
| M ^r Daniel BROSETA | Professeur (Univ. De Pau) | Examineur |
| M ^r Adrian CEREPi | Professeur (ENSEGID, Bordeaux INP) | Directeur de thèse |
| M ^{me} Corinne LOISY | Professeur (ENSEGID, Bordeaux INP) | Co-directeur de thèse |
| M ^r Olivier LE ROUX | Maître de conférence (ENSEGID, Bordeaux INP) | Encadrant |
| M ^{me} Aïcha EL KHAMLICHI | Ingénieur (ADEME) | Invitée |

“ People live their lives bound by what they see as “right” or “true”.
That’s what they call “reality”.
However, “right” and “true” are nothing but vague terms.
Their reality could turn out to be an illusion.
Everyone is living by their own assumptions. ”

Itachi UCHIWA - うちはイタチ

Résumé

Le CO₂ est connu comme étant l'un des principaux gaz à effet de serre qui participe activement au réchauffement du système climatique. Afin de limiter les impacts que ses augmentations dans l'atmosphère provoquent, différentes méthodes sont proposées telle que la capture et le stockage géologique du carbone. L'une des principales qualités d'un site où le stockage est réalisé est de présenter une probabilité de fuite minimale. Il est donc essentiel de développer des outils et protocoles de surveillance afin d'évaluer leur importance et de prévoir des actions correctives.

Ce travail de thèse a pour objectif principal d'étudier les processus physicochimiques et les impacts d'une fuite de CO₂ sur les hydrosystèmes proches surface (zone vadose (ZV) et nappe) dans un contexte d'un système carbonaté réservoir d'âge Oligocène supérieur, situé au sein du bassin aquitain.

Cette étude a suivi deux approches principales : i) une approche expérimentale sur le site pilote de Saint-Emilion (Gironde, France) où une injection de CO₂ a eu lieu directement dans l'aquifère à partir d'un puits de forage ; ii) une approche en laboratoire à l'échelle de la carotte afin d'étudier les interactions du système CO₂-H₂O-CaCO₃.

Ce travail apporte également une démarche expérimentale nouvelle en couplant des méthodes géochimiques et géophysiques sur les deux échelles d'investigation.

La ligne de base, réalisée à travers la ZV l'année précédant l'expérience d'injection de CO₂, a permis de comprendre l'évolution naturelle de ce gaz au cours d'un cycle hydrogéologique. Les transferts d'eau par diffusivité ainsi que la recharge de l'aquifère ont également été étudiés grâce à des mesures géoélectriques sur le terrain et en laboratoire. Le temps de transfert s'avère être dépendant des propriétés physiques du milieu (porosité, perméabilité effective et saturation en eau). De plus, sur une année, les concentrations naturelles en éléments majeurs de la ZV restent constantes et l'hydrosystème est à l'équilibre vis-à-vis de la calcite.

Suite à la fuite provoquée de CO₂ dans la nappe et au regard de nos résultats, certains paramètres physicochimiques (tels que la conductivité électrique, le pH, et les concentrations en Ca²⁺, HCO₃⁻ et CO₂ (aq)) se sont avérés être de bons indicateurs, suffisamment sensibles et réactifs, pouvant être utilisés sur un site de stockage géologique de CO₂ afin de suivre toutes

perturbations physicochimiques. Les simulations numériques ont permis de mieux appréhender les processus de réaction et de transport se déroulant à l'échelle du site pilote. La dispersion hydrodynamique s'avère être le paramètre principal contrôlant le transport des éléments majeurs par dispersion mécanique et diffusion moléculaire à travers la zone saturée.

Les expériences à l'échelle de la carotte ont permis d'observer et de quantifier l'influence des effets du CO₂ sur le comportement électrique de la roche carbonatée. Les résultats obtenus permettent une meilleure compréhension des processus d'écoulement et des paramètres *in-situ* (pression capillaire, porosité, *etc.*) contrôlant la propagation d'un panache de gaz à travers un aquifère carbonaté. Les facteurs influençant la réponse géochimique des eaux souterraines face à une fuite de CO₂ sont également étudiés. Ainsi, une meilleure définition de la relation entre les concentrations en CO₂, la conductivité électrique et le pH est apportée, permettant de passer de l'échelle de la carotte à l'échelle du site pilote et *vice versa*.

L'ensemble des résultats présenté dans ce travail de thèse met en avant l'importance de la caractérisation de l'hétérogénéité pétrophysique du réservoir carbonaté. Il est également essentiel d'établir une ligne de base de la zone saturée et à travers la ZV, permettant de distinguer les variations naturelles en CO₂ de celles induites par une fuite.

Le couplage des observations sur le terrain et des démonstrations en laboratoire permet d'augmenter les chances de détection d'une fuite potentielle de CO₂ sur un site de stockage géologique.

Abstract

CO₂ is known to be one of the main greenhouse gases that actively contributes to global warming. In order to limit the impacts that its increases in the atmosphere cause, different methods are proposed such as carbon capture and geological storage. One of the main qualities of a storage site is that it has a minimum probability of leakage. Therefore, it is essential to develop monitoring tools and protocols in order to assess their importance and plan corrective actions.

The main objective of this thesis is to study the physicochemical processes and the impacts of a CO₂ leak on near-surface hydrosystems (vadose zone (VZ) and aquifer) in the context of an Oligocene carbonate reservoir system, located in the Aquitaine basin.

This study followed two main approaches: i) an experimental approach on the pilot site of Saint-Emilion (Gironde, France) where a CO₂ injection took place directly into the aquifer through a borehole; ii) a core-scale laboratory approach to study the interactions of the CO₂-H₂O-CaCO₃ system.

This work also brings a new experimental approach by coupling geochemical and geophysical methods on the two scales of investigation.

The baseline, carried out through the VZ the year before the CO₂ injection experiment, provided an understanding of the natural evolution of this gas during a hydrogeological cycle. Water transfers by diffusivity as well as aquifer recharge were also studied using geoelectric measurements in the field and laboratory. The transfer time turns out to be dependent on the physical properties of the medium (porosity, effective permeability and water saturation). In addition, over a year, the natural concentrations of major elements of VZ remain constant and the hydrosystem is in equilibrium with respect to calcite.

Following the leakage caused by CO₂ in the aquifer and according to our results, certain physiochemical parameters (such as electrical conductivity, pH and concentrations of Ca²⁺, HCO₃⁻ and CO₂ (aq)) turned out to be good sufficiently sensitive and reactive indicators that can be used on a geological CO₂ storage site in order to monitor any physicochemical disturbance. Numerical simulations made it possible to better understand the reaction and transport processes taking place at the scale of the pilot site. Hydrodynamic dispersion turns

out to be the main parameter controlling the transport of major elements by mechanical dispersion and molecular diffusion through the saturated zone.

Core-scale experiments have observed and quantified the influence of CO₂ effects on the electrical behavior of carbonate rock. The results obtained allow a better understanding of flow processes and *in-situ* parameters (capillary pressure, porosity, etc.) controlling the propagation of a gas plume through a carbonate aquifer. The factors influencing the geochemical response of groundwater to a CO₂ leak are also studied. Thus, a better definition of the relationship between CO₂ concentrations, electrical conductivity and pH is provided, making it possible to pass from the core scale to the pilot scale and *vice versa*.

All the results presented in this thesis work highlight the importance of characterizing the petrophysical heterogeneity of the carbonate reservoir. It is also essential to establish a baseline of the saturated zone and across the VZ, allowing natural variations in CO₂ to be distinguished from those induced by a leak.

Combining field observations and laboratory demonstrations increases the chances of detecting a potential CO₂ leak at a geological storage site.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE 1 - INTRODUCTION..... | 1 |
| 1. État de l'art..... | 3 |
| 2. Production naturelle de CO₂..... | 8 |
| 2.1 La production biotique..... | 8 |
| 2.2 La production abiotique..... | 10 |
| 2.3 Autres origines de production du CO ₂ | 12 |
| 3. La capture et la séquestration du carbone (CSC)..... | 12 |
| 4. Exemples de sites de captage et de capture du CO₂ dans le Monde..... | 18 |
| 4.1 Les projets de taille industrielle..... | 21 |
| 4.2. Les sites pilotes..... | 21 |
| 5. Comportement du CO₂ à travers un milieu naturel : migration et fuites..... | 22 |
| 5.1 Fuites et risques associés..... | 23 |
| 5.1.1 Les risques pour l'environnement..... | 24 |
| 5.1.2 Les risques pour la santé..... | 25 |
| 5.2 La sécurité des sites de CSC..... | 26 |
| 6. Détection d'une fuite potentielle au moyen de traceurs (géochimiques et géophysiques)..... | 27 |
| 6.1 Les traceurs géochimiques..... | 27 |
| 6.2 Les traceurs géophysiques..... | 29 |
| 7. Le stockage du CO₂ dans les nappes souterraines..... | 33 |
| 8. Conclusions partielles..... | 38 |
| 9. Bibliographie..... | 40 |
| | |
| CHAPITRE 2 - CONTEXTE ET CONFIGURATION DU SITE EXPÉRIMENTAL... 51 | |
| 1. Introduction..... | 53 |
| 2. Contexte géographique, géologique et hydrogéologique du site pilote..... | 53 |
| 2.1 Contexte géographique..... | 53 |
| 2.2 Contexte géologique..... | 53 |
| 2.3 Contexte hydrogéologique..... | 59 |
| 2.4 Les ouvrages d'investigation du site pilote présents au second niveau de la carrière..... | 62 |
| 2.5 Configuration expérimentale à l'échelle du site pilote de Saint-Emilion..... | 63 |
| 2.6 Caractérisation du site pilote par des outils in-situ et en laboratoire..... | 68 |
| 2.6.1 Mesures in-situ des transferts hydrogéochimiques par la tomographie de résistivité électrique..... | 68 |
| 2.6.2 Mesures in-situ des transferts d'eau par méthode électromagnétique : les sondes TDR..... | 72 |
| 2.6.3 Caractérisation de la dynamique de l'aquifère : Mesures in-situ et en laboratoire..... | 74 |
| 3. De l'échelle de terrain à l'échelle du laboratoire..... | 77 |
| 3.1 Calibration de l'outil ERT avec la cellule Hassler..... | 77 |
| 3.2 Détermination d'une droite de calibration reliant les concentrations en CO ₂ , la conductivité électrique et le pH..... | 79 |
| 4. Conclusions partielles..... | 81 |
| 5. Bibliographie..... | 82 |

CHAPITRE 3 - CARACTÉRISATION HYDROGÉOLOGIQUE ET HYDROGÉOCHIMIQUE DE LA ZONE VADOSE PAR DES OUTILS GÉOÉLECTRIQUES ET GÉOCHIMIQUES.....87

| | |
|---|------------|
| 1. Introduction..... | 89 |
| 2. Study of water transfer dynamics in a carbonate vadose zone from geophysical properties..... | 90 |
| 3. Caractérisation géochimique de l'eau de la zone vadose carbonatée en condition naturelle..... | 144 |
| 3.1 Évolution des concentrations ioniques de la zone vadose..... | 146 |
| 3.1.1 Evolution des concentrations en cations en fonction du temps et de la profondeur..... | 147 |
| 3.1.2 Evolution des concentrations en anions en fonction du temps et de la profondeur..... | 153 |
| 3.1.3 Conclusions générales sur l'évolution des concentrations en éléments majeurs en fonction du temps et de la profondeur..... | 158 |
| 3.2 Évolution des concentrations ioniques de la zone vadose en fonction des précipitations efficaces et de la teneur en eau le long du massif carbonaté..... | 159 |
| 3.3 Calculs de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite et des concentrations en CO ₂ au cours du temps par le logiciel géochimique PhreeqC..... | 163 |
| 4. Conclusions partielles..... | 169 |
| 5. Bibliographie..... | 171 |

CHAPITRE 4 - CARACTÉRISATION DE L'EXTENSION D'UNE FUITE PROVOQUÉE DE CO₂ DANS L'AQUIFÈRE CARBONATÉ PEU PROFOND DE SAINT-EMILION EN CONTEXTE DE PUIITS DE FORAGE.....173

| | |
|---|------------|
| 1. Introduction..... | 175 |
| 2. Aquifer CO₂-leak project: Physicochemical characterization of the CO₂ leakage impact on a carbonate shallow freshwater aquifer..... | 175 |
| 3. Comparaisons entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés obtenus via modélisation inverse par le logiciel PhreeqC..... | 222 |
| 3.1 Évolution des éléments majeurs au cours du temps pour la distance F1-F3..... | 224 |
| 3.2 Évolution des éléments majeurs au cours du temps pour la distance F1-F6..... | 227 |
| 3.3 Évolution des éléments majeurs au cours du temps pour la distance F1-F7..... | 230 |
| 3.4 Conclusions sur les résultats obtenus et sur les limites du modèle géochimique..... | 232 |
| 4. Conclusions partielles..... | 234 |
| 5. Bibliographie..... | 236 |

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE 5 - OBSERVATION ET QUANTIFICATION DE L'IMPACT DU CO₂ SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES ROCHES CARBONATÉES..... | 239 |
| 1. Introduction..... | 241 |
| 2. CO ₂ effects on an unsaturated and saturated carbonate reservoir from geoelectric-geochemical coupling..... | 241 |
| 3. Résultats géochimiques complémentaires : evolution des concentrations en éléments majeurs après injection de CO ₂ | 296 |
| 4. Conclusions partielles..... | 298 |
| | |
| CHAPITRE 6 - CONCLUSION..... | 301 |
| 1. Principaux résultats obtenus..... | 303 |
| 1.1 Établissement de la ligne de base du CO ₂ à travers l'hydrosystème carbonaté : caractérisation hydrogéologique et hydrogéochimique de la zone vadose..... | 304 |
| 1.2 Caractérisation de l'extension d'une fuite provoquée de CO ₂ dans l'aquifère carbonaté de Saint-Emilion en contexte de puits de forage..... | 304 |
| 1.3 Observation et quantification des effets du CO ₂ sur les propriétés électriques des roches carbonatées..... | 305 |
| 2. Perspectives scientifiques..... | 306 |
| 2.1 Perspectives scientifiques sur la caractérisation de la ligne de base des concentrations naturelles en CO ₂ à travers la zone vadose..... | 306 |
| 2.2 Perspectives scientifiques sur l'expérience d'injection de CO ₂ dans l'aquifère carbonaté de Saint-Emilion..... | 306 |
| 2.3 Perspectives scientifiques sur l'impact du CO ₂ sur les propriétés électriques des roches carbonatées..... | 307 |
| 3. Surveillance des sites de stockage géologique de CO ₂ | 307 |
| | |
| Annexe..... | 309 |

Liste des figures

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Augmentation des émissions de CO ₂ : causes et conséquences. Fig. 1.1A : Concentration atmosphérique moyenne mondiale à long terme de CO ₂ mesurée en parties par million (ppm). Fig. 1.1B : Anomalie moyenne mondiale de la température terre-mer par rapport à la température moyenne 1961-1990. Fig. 1.1C : Émissions annuelles totales de CO ₂ par région du Monde. Fig. 1.1D : Émissions de CO ₂ par secteur en milliards de tonne. Fig. 1.1E : Émissions annuelles de CO ₂ par différents types de combustibles, mesurées en tonnes par an..... | 5 |
| Figure 1.2 : Représentation schématique du cycle du carbone (IPCC, 2005). Les flèches noires et rouges représentent respectivement les flux naturels et anthropiques..... | 7 |
| Figure 1.3 : Captage, transport et stockage géologique du CO ₂ . Le CO ₂ est capté et séparé des autres gaz à partir d'une source ponctuelle émettrice pour ensuite être comprimé et transporté par bateau ou pipeline jusqu'à un lieu de stockage géologique (aquifères profonds, gisements de pétrole appauvris ou actifs, veines de charbon non exploitées ; BRGM, 2013)..... | 13 |
| Figure 1.4 : Représentation schématique des possibilités de stockage géologique du carbone (IPCC, 2005)..... | 14 |
| Figure 1.5 : Passage du CO ₂ de l'état gazeux à l'état supercritique en fonction de la profondeur (CO ₂ GeoNet, 2008)..... | 15 |
| Figure 1.6 : Evolution du CO ₂ sous ses différentes formes d'après des simulations d'écoulement réalisées sur le site Sleipner (CO ₂ GeoNet, 2008)..... | 17 |
| Figure 1.7 : Répartition des sites de CCUS à travers le Monde (International Association of Oil and Gas Producers, 2020)..... | 19 |
| Figure 1.8 : Voies de fuite potentielles du CO ₂ injecté (CO ₂ GeoNet, 2008)..... | 23 |
| Figure 1.9 : Temps d'arrivée relatif du CO ₂ , Kr, CH ₄ et He (Rhino, 2017)..... | 27 |
| Figure 1.10 : Signature chromatographique du CO ₂ et de différents gaz potentiellement présents dans un flux d'injection de CO ₂ . Les lignes de base sont différentes entre le graphique a et le graphique b en raison de l'utilisation de différentes colonnes de chromatographie en phase gazeuse (Bachu et Bennion, 2009)..... | 28 |
| Figure 1.11 : Relation entre teneur volumétrique en eau et résistivité électrique pour différents types de sol (Samouëlian et al., 2005)..... | 30 |
| Figure 1.12 : Corrélation entre les concentrations en CO ₂ (C _{CO2}) et la variation relative de résistivité électrique ($\Delta\rho$) (Le Roux et al., 2013)..... | 31 |
| Figure 1.13 : Profils de résistivité électrique/profondeur acquis avant et après injection de CO ₂ . La zone rendue plus conductrice (moins résistive) par l'injection est représentée par la ligne rouge en pointillées (Strazisar et al., 2009)..... | 33 |
| Figure 1.14 : Figure conceptuelle démontrant une fuite de CO ₂ depuis un réservoir profond vers un aquifère peu profond (Ju et al., 2020)..... | 35 |
| Figure 1.15 : Représentation schématique du transport de CO ₂ sur le site du projet ZERT. Les puits A et B servent de puits d'observation (Zheng et al., 2012)..... | 36 |

CHAPITRE 2 CONTEXTE ET CONFIGURATION DU SITE EXPÉRIMENTAL

| | |
|---|----|
| Figure 2.1 : Localisation géographique du site expérimental. Fig. 2.1A : Localisation de Saint-Emilion en France. Fig. 2.1B : Localisation du site expérimental dans la ville de Saint-Emilion..... | 53 |
| Figure 2.2 : Bloc diagramme du bassin aquitain présentant la distribution en surface et en profondeur des principaux dépôts sédimentaires (Kieken, 1974). En orange : sédiments oligocènes où se situe le site expérimental de Saint-Emilion... | 54 |
| Figure 2.3 : Photos de lames minces prises en LPNA (Lumière Polarisée Non Analysée ; Fig. 2.3A) et LPA (Lumière Polarisée Analysée ; Fig. 2.3B) au microscope optique. Le carbonate de Saint-Emilion présente un faciès de type grainstone bioclastique bien trié, essentiellement constitué de foraminifères benthiques et d'algues rouges. La figure 2.3B met en évidence une phase de dissolution d'un ciment microsparitique. La calcite ainsi dissoute laisse une porosité ouverte (correspondant aux espaces noirs sur la figure 2.3B). Les figures 2.3C et 2.3D représentent respectivement un wackestone à foraminifères benthiques et un boundstone algair..... | 56 |

| | |
|---|----|
| Figure 2.4 : Coupe transversale de la carrière souterraine. Fig. 2.4A : Coupe transversale depuis la surface jusqu'à la zone saturée. Le puits de référence P6 est équipé de plusieurs sondes et capteurs situés à différentes altitudes. Les puits d'injection et d'observation sont localisés à environ 64 m NGF. Fig. 2.4B : Evolution de la porosité (%) et de la perméabilité (D) depuis la surface jusqu'à la zone saturée. Fig. 2.4C : Zoom de la figure 2.4A Coupe transversale de la frange capillaire et de la zone saturée situées au niveau 2 ; log stratigraphique et faciès associés. Fig. 2.4D : Evolution de la porosité (%) et de la perméabilité (D) obtenues par injection de mercure et mesures de perméabilité à air respectivement à travers la frange capillaire et la zone saturée..... | 60 |
| Figure 2.5 : Représentation schématique de la zone non saturée (ou zone vadose) (modifié d'après Cohen, 2013). La zone vadose est située entre la surface du sol et l'aquifère. Celle-ci est divisée en trois sous-zones : la zone d'évapotranspiration (ie. : le sol), la zone de transition et la frange capillaire. L'évolution de la saturation en eau à travers la zone vadose évolue en fonction du temps et de la profondeur..... | 62 |
| Figure 2.6 : Localisation des puits P6, P5 et P5B au second niveau de la carrière de Saint-Emilion (à environ 64 m NGF). Les courbes piézométriques sont représentées en bleu, et la valeur et direction du gradient hydraulique associé sont matérialisées par les flèches rouges et valeurs associées..... | 63 |
| Figure 2.7 : Emplacement et équipement des puits. Fig. 2.7A : Plan de localisation du niveau 2 et position des 8 puits. Les coordonnées sont en Lambert II. Les lignes bleues en pointillé indiquent les isopièzes de l'aquifère au 8 juillet 2019. Les carrés noirs correspondent aux piliers de la carrière. Le fond blanc est la surface du sol. Fig. 2.7B : Photographie du niveau 2. Les puits sont numérotés de 1 à 8 et sont disposés dans le sens de l'écoulement de l'eau souterraine, F1 étant le puits le plus en amont où a eu lieu l'injection de CO ₂ . La photo dans le carré en haut à gauche montre les sondes multiparamètres et CO ₂ (mesurant les paramètres physicochimiques de l'aquifère), disposées dans certains puits et immergées dans l'aquifère. La photo dans le carré en bas à droite montre la cuve contenant 200 L d'eau où a été mélangé 90% de CO ₂ , 9% d'He et 1% de Kr jusqu'à homogénéisation avant injection dans le puits F1. Fig. 2.7C : Représentation schématique de l'équipement des puits à travers la frange capillaire et la zone saturée. Tous les forages sont équipés de packers permettant de sceller le puits ainsi que de tubings permettant de récupérer des échantillons d'eau pour les analyses géochimiques. Le puits F1 possède un tubing supplémentaire pour l'injection de gaz. Une sonde multiparamètres est placée dans les puits F1, F3, F6, F8. Une sonde CO ₂ est présente dans les puits F1, F2, F3 et F8. Ceux-ci sont connectés à un ordinateur permettant la récupération des données. Les puits F2, F3, F4, F5, F7 et F8 sont équipés de 9 électrodes immergées dans l'aquifère pour mesure de la tomographie de résistivité électrique..... | 65 |
| Figure 2.8 : Représentation schématique de la cellule Hassler..... | 79 |
| Figure 2.9 : Représentation schématique d'une expérience en batch..... | 80 |

CHAPITRE 3

CARACTÉRISATION HYDROGÉOLOGIQUE ET HYDROGÉOCHIMIQUE DE LA ZONE VADOSE PAR DES OUTILS GÉOÉLECTRIQUES ET GÉOCHIMIQUES

| | |
|--|-----|
| Figure 3.1 : Répartition des sondes permettant la caractérisation hydrogéochimique de la zone vadose carbonatée. Fig. 3.1A : Représentation schématique de la zone vadose depuis la surface du sol jusqu'à la zone saturée. Les sondes TDR se situant à la même altitude que les sondes de prélèvements des échantillons d'eau sont représentées par des étoiles rouges. Fig. 3.1B : Zoom du niveau 2 de la carrière souterraine où se situe le système de prélèvement des échantillons d'eau et la récupération des différentes données mesurées par les sondes TDR. Fig. 3.1C : Représentation d'une sonde de prélèvement d'échantillon d'eau (ou cellule « téflon/quartz »)..... | 145 |
| Figure 3.2 : Évolution des concentrations en cations (mg/L) de Janvier 2018 à Février 2019 pour les quatorze sondes de prélèvement..... | 148 |
| Figure 3.3 : Évolution des concentrations en cations (mg/L) en fonction de l'altitude (m NGF) au cours du temps..... | 150 |
| Figure 3.4 : Évolution des concentrations en anions (mg/L) de Janvier 2018 à Février 2019 pour les quatorze sondes de prélèvement..... | 154 |
| Figure 3.5 : Évolution des concentrations en anions (mg/L) en fonction de l'altitude (m NGF) au cours du temps..... | 155 |
| Figure 3.6 : Comparaison de l'évolution des concentrations en Ca ²⁺ , K ⁺ et SO ₄ ²⁻ (mg/L) avec les précipitations efficaces (mm) et les valeurs de saturation en eau (%). Fig. 3.6A : Evolution des précipitations efficaces (mm) au cours du temps ; Fig. 3.6B : Evolution des concentrations en Ca ²⁺ , K ⁺ et SO ₄ ²⁻ (mg/L) en fonction de l'altitude (m NGF) comparée aux valeurs de saturation en eau (% ; représentées par des étoiles) entre janvier 2018 et juin 2018 ; Fig. 3.6C : Evolution des concentrations en Ca ²⁺ , K ⁺ et SO ₄ ²⁻ (mg/L) en fonction de l'altitude (m NGF) comparée aux valeurs de saturation en eau (% ; représentées par des étoiles) entre juillet 2018 et décembre 2018..... | 162 |
| Figure 3.7 : Evolution de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite (ISC) et des concentrations en CO ₂ (%) au cours du temps, déterminés à partir du logiciel de calculs géochimiques PhreeqC pour les toutes les sondes de prélèvement (à l'exception des sondes L3 et L4). Les résultats d'analyse représentés possèdent un pourcentage d'erreur inférieur à 1 %. Des valeurs d'ISC inférieures à 0 indiquent un processus de dissolution vis-à-vis de la calcite, contrairement à un processus de précipitation caractérisé par un ISC supérieur à 0..... | 165 |

Figure 3.8 : Evolution de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite (ISC) et des concentrations en CO₂ (%) au cours du temps, déterminés à partir du logiciel de calculs géochimiques PhreeqC pour les sondes. Ces résultats sont comparés avec les précipitations efficaces (mm ; **Fig. 3.8A**) et les valeurs de saturation en eau (%) ; **Figs. 3.8B** et **3.8C**)..... 169

CHAPITRE 4

CARACTÉRISATION DE L'EXTENSION D'UNE FUITE PROVOQUÉE DE CO₂ DANS L'AQUIFÈRE CARBONATÉ PEU PROFOND DE SAINT-EMILION EN CONTEXTE DE PUIITS DE FORAGE

Figure 4.1 : Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations en Ca²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻ entre les résultats modélisés et les données expérimentales pour la distance F1-F3 (soit 2,50 m)..... 225

Figure 4.2 : Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations en Ca²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻ entre les résultats modélisés et les données expérimentales pour la distance F1-F6 (soit 3,86 m)..... 228

Figure 4.3 : Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations en Ca²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻ entre les résultats modélisés et les données expérimentales pour la distance F1-F7 (soit 5,30 m)..... 231

CHAPITRE 5

OBSERVATION ET QUANTIFICATION DE L'IMPACT DU CO₂ SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES ROCHES CARBONATÉES

Figure 5.1 : Evolution des concentrations en éléments majeurs (mg/L) au cours du temps pour les expériences en batch 5, 6 et 7. **Fig. 5.1A** : Evolution des concentrations en HCO₃⁻ et Ca²⁺ au cours du temps. **Fig. 5.1B** : Evolution des concentrations en K⁺, Na⁺ et Mg²⁺ au cours du temps. **Fig. 5.1C** : Evolution des concentrations en NO₃⁻, SO₄²⁻ et Cl⁻ au cours du temps..... 297

ANNEXE

Figure 1 : Influence de la distance entre le puits d'injection F1 et le puits d'observation F3 sur l'évolution des concentrations en Ca²⁺ modélisée au cours du temps. A haut à gauche, la colonne de simulation est représentée par 16 cellules au total. Le temps de résidence dans chaque cellule correspondante vaut 0,153125 jours/cellule. A droite, celle-ci est représentée par 50 cellules au total et le temps de résidence est égal à 0,049 jours/cellule. En bas, la colonne de simulation est représentée par 100 cellules et le temps de résidence dans chaque cellule est égal à 0,0245 jours/cellule. Dans les trois cas, toutes les valeurs des autres paramètres du script de PhreeqC sont identiques, exceptée la taille des cellules (d'où un temps de résidence différent)..... 314

Figure 2 : Influence du pas de temps sur l'évolution de la courbe de concentration en Ca²⁺ modélisée au cours du temps. A gauche, la simulation 1 comprend un pas de temps égal à 50 alors que celle de droite en possède 100. Dans les deux cas, toutes les valeurs des autres paramètres du script de PhreeqC sont identiques..... 315

Figure 3 : Influence de la limite de la première et dernière cellule de la colonne de transport 1D sur l'évolution de la courbe de concentration en Ca²⁺ modélisée au cours du temps. Plusieurs limites ont été testées. Les résultats ont montré que des limites à l'entrée et à la sortie de la colonne en « constant » et « flux » et en « constant » et « constant » pour les simulations 1 et 2 permettent d'obtenir le meilleur résultat, avec une courbe simulée se superposant quasiment à la courbe expérimentale..... 317

Figure 4 : Influence du coefficient de dispersivité (m) sur l'évolution de la courbe de concentration en Ca²⁺ modélisée au cours du temps. La valeur du coefficient est à ajuster afin que les résultats simulés correspondent au mieux aux données expérimentales..... 319

Figure 5 : Influence du paramètre Equilibrium_phases sur l'évolution de la courbe de concentration en Ca²⁺ modélisée au cours du temps..... 320

Liste des tableaux

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

| | |
|--|----|
| Tableau 1.1 : Répartition des sites de capture et de stockage du CO ₂ de taille industrielle à travers le Monde (d'après le site usinenouvelle.com)..... | 20 |
|--|----|

CHAPITRE 2

CONTEXTE ET CONFIGURATION DU SITE EXPÉRIMENTAL

| | |
|--|----|
| Tableau 2.1 : Propriétés pétrophysiques des faciès grainstone et boundstone..... | 58 |
| Tableau 2.2 : Répartition des sondes TDR le long du massif carbonaté..... | 72 |
| Tableau 2.3 : Répartition des sondes de prélèvement de l'eau le long du massif carbonaté..... | 74 |

CHAPITRE 3

CARACTÉRISATION HYDROGÉOLOGIQUE ET HYDROGÉOCHIMIQUE DE LA ZONE VADOSE PAR DES OUTILS GÉOÉLECTRIQUES ET GÉOCHIMIQUES

| | |
|---|-----|
| Tableau 3.1 : Synthèse des prélèvements d'eau réalisés le long de la zone vadose de Janvier 2018 à Février 2019..... | 146 |
| Tableau 3.2 : Valeurs moyennes, maximales, minimales et dates associées des concentrations en cations (mg/L) pour chaque sonde de prélèvement..... | 156 |
| Tableau 3.3 : Valeurs moyennes, maximales, minimales et dates associées des concentrations en anions (mg/L) pour chaque sonde de prélèvement..... | 163 |

CHAPITRE 4

CARACTÉRISATION DE L'EXTENSION D'UNE FUITE PROVOQUÉE DE CO₂ DANS L'AQUIFÈRE CARBONATÉ PEU PROFOND DE SAINT-EMILION EN CONTEXTE DE PUIITS DE FORAGE

| | |
|--|-----|
| Tableau 4.1 : Valeurs des différents paramètres inscrits dans PhreeqC pour réaliser les deux simulations numériques le long de la colonne de simulation 1D..... | 223 |
|--|-----|

Chapitre 1

Introduction

1. État de l'art

Le dioxyde de carbone (CO₂) est un gaz naturellement présent dans l'atmosphère terrestre, comme le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O), le dichlorodifluorométhane (CFC-12) et le trichlorofluorométhane (CFC-13). Ils définissent les cinq principaux gaz à effet de serre (GES ; Hofmann et al., 2006). Grâce à leur capacité d'absorption des rayons infra-rouges (réfléchis ou émis par la Terre), ces gaz peuvent retenir la chaleur afin de maintenir une température moyenne du globe de 18 °C (Tremblay et al., 2005).

Depuis plus de 800 000 ans, les concentrations en CO₂ dans l'atmosphère sont à leur niveau le plus haut (Fig. 1.1). Grâce un indice nommé « Annual Greenhouse Gas Index », les quantités calculées de CO₂ émises dans l'atmosphère révèlent une hausse des concentrations de 70 % depuis l'époque préindustrielle, passant de 280 ppm en 1850 à 400 ppm en 2010 (Hofmann et al., 2006 ; Pachauri et Reisinger, 2008 ; IPCC, 2014). Depuis la révolution industrielle, les concentrations mondiales en CO₂ ne cessent de croître rapidement, et cette augmentation s'est particulièrement accentuée au cours des dernières décennies (Fig. 1.1A). En effet, durant la décennie 2006-2015, la température moyenne autour du globe a été supérieure de 0,87 °C environ à la température moyenne pour la période 1850-1900 (IPCC, 2019 ; Fig. 1.1B). Ces chiffres, en constante augmentation, désignent le CO₂ comme l'un des principaux GES d'origine anthropique, qui participe activement au réchauffement du système climatique. En effet, la perspective à long terme (Fig. 1.1C) montre que les émissions mondiales de CO₂ sont passées de deux milliards de tonnes de CO₂ en 1900 à plus de trente-six milliards de tonnes en 2015. D'après le graphique de la figure 1.1C, les émissions mondiales annuelles se sont à peu près stabilisées pour la période 2014-2017, mais une nouvelle augmentation annuelle en 2018 et 2019 de 2,7 % et 0,6 % respectivement a été enregistrée. Cela peut s'opérer via la combustion de carburants d'origine fossile (pour la production d'électricité notamment), via la fabrication de certains procédés industriels (comme le ciment et l'hydrogène) et d'extraction, ou encore via le défrichage des forêts (IPCC, 2005), etc. Les domaines du transport et de production d'électricité et de chaleur sont les deux premiers secteurs émettant du CO₂ (Fig. 1.1D).

La figure 1.1E illustre les émissions de CO₂ associées à la production d'énergie et à la production industrielle suivant différentes sources : production de gaz, de liquide (ie. : de pétrole), de solide (ie. : biomasse et charbon), de torchage (ie. : brûlage de gaz) et de ciment. La période industrielle a principalement consommé des combustibles solides. A partir de 1700, l'énergie à charbon a émergé à une échelle industrielle (principalement en Europe et en Amérique du Nord). A la fin des années 1800, l'augmentation des émissions provient

essentiellement de la production de gaz et de pétrole. Un siècle plus tard, celles-ci proviennent du torchage et du ciment. Aujourd'hui, la combustion des combustibles liquides et solides domine, avec une contribution notable de la production de gaz.

Chaque année, le volume rejeté de CO₂ lié aux activités humaines du fait de la combustion fossile dépasse les trente milliards de tonnes. Ainsi, le CO₂ est responsable des deux tiers des GES (Bachu, 2008). Selon le dernier rapport spécial de l'IPCC (2019) : « les activités humaines ont provoqué un réchauffement planétaire d'environ 1°C au-dessus des niveaux préindustriels, avec une fourchette *probable* allant de 0,8 °C à 1,2 °C ».

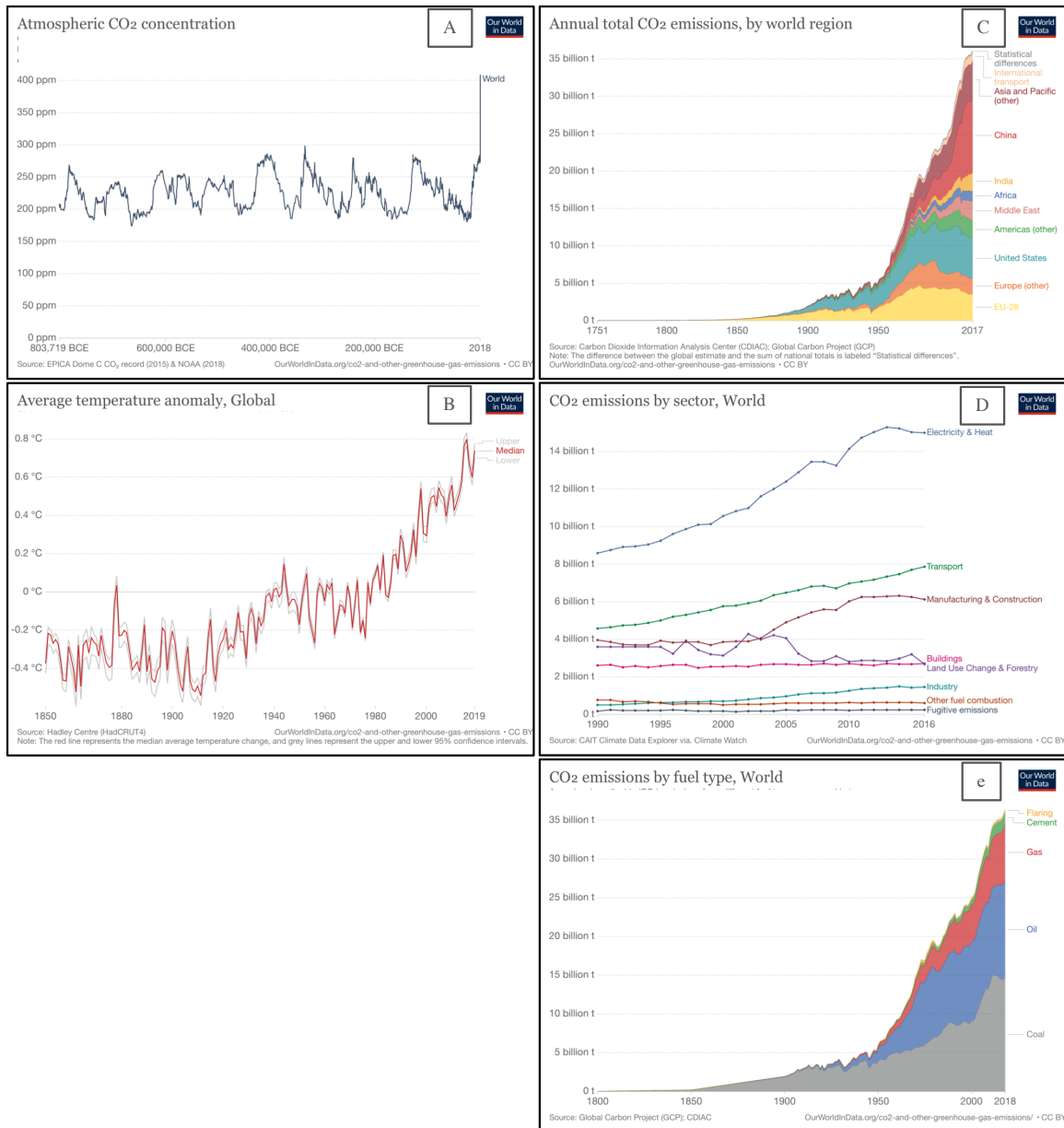


Figure 1.1 : Augmentation des émissions de CO₂ : causes et conséquences. **Fig. 1.1A :** Concentration atmosphérique moyenne mondiale à long terme de CO₂ mesurée en parties par million (ppm). **Fig. 1.1B :** Anomalie moyenne mondiale de la température terre-mer par rapport à la température moyenne 1961-1990. **Fig. 1.1C :** Émissions annuelles totales de CO₂ par région du Monde. **Fig. 1.1D :** Émissions de CO₂ par secteur en milliards de tonne. **Fig. 1.1E :** Émissions annuelles de CO₂ par différents types de combustibles, mesurées en tonnes par an.

Suite à l'intensification de ces émissions, plusieurs phénomènes climatiques et météorologiques ont déjà été observés telle qu'une augmentation des précipitations, ou à l'inverse, une augmentation de la fréquence des périodes de sécheresse dans certaines régions (IPCC, 2019). Une élévation du niveau marin (de 3,1 mm/an depuis 1993) ainsi qu'une acidification et une diminution de l'oxygénation des océans ont déjà été reportées (Pachauri et Reisinger, 2008). Si le réchauffement climatique est environ égal à 1,5 °C, l'élévation moyen du niveau de la mer pourrait être comprise entre 26 et 77 cm d'ici 2100 (par rapport à la période 1986-2005 ; IPCC, 2019). Une fonte massive des neiges et des glaces a été constatée, notamment dans la région de

l'Arctique, où le réchauffement climatique est deux à trois fois plus élevé que la moyenne planétaire. Ces événements sont de plus en plus extrêmes et leur intensité ainsi que leur fréquence ne font qu'augmenter depuis 1950 (IPCC, 2019). Les concentrations en CO₂ engendrent bien d'autres effets néfastes et ont un impact sur la biodiversité et les écosystèmes marins ainsi que sur leurs fonctions écologiques. Les risques associés à l'Homme sont nombreux et concernent la santé, la sécurité alimentaire et des personnes, l'approvisionnement en eau, la croissance économique, etc. D'autres exemples sont détaillés dans le rapport de 2019 de l'IPCC. Afin de limiter les différents impacts cités précédemment, les émissions de CO₂ devraient décroître d'environ 25 % d'ici 2030 pour que le réchauffement soit inférieur à 2 °C.

Différents réservoirs qualifiés de « superficiels » et « géologiques » échangent du CO₂ avec l'atmosphère et participent au cycle géochimique à court ou à long terme du carbone (Fig. 1.2).

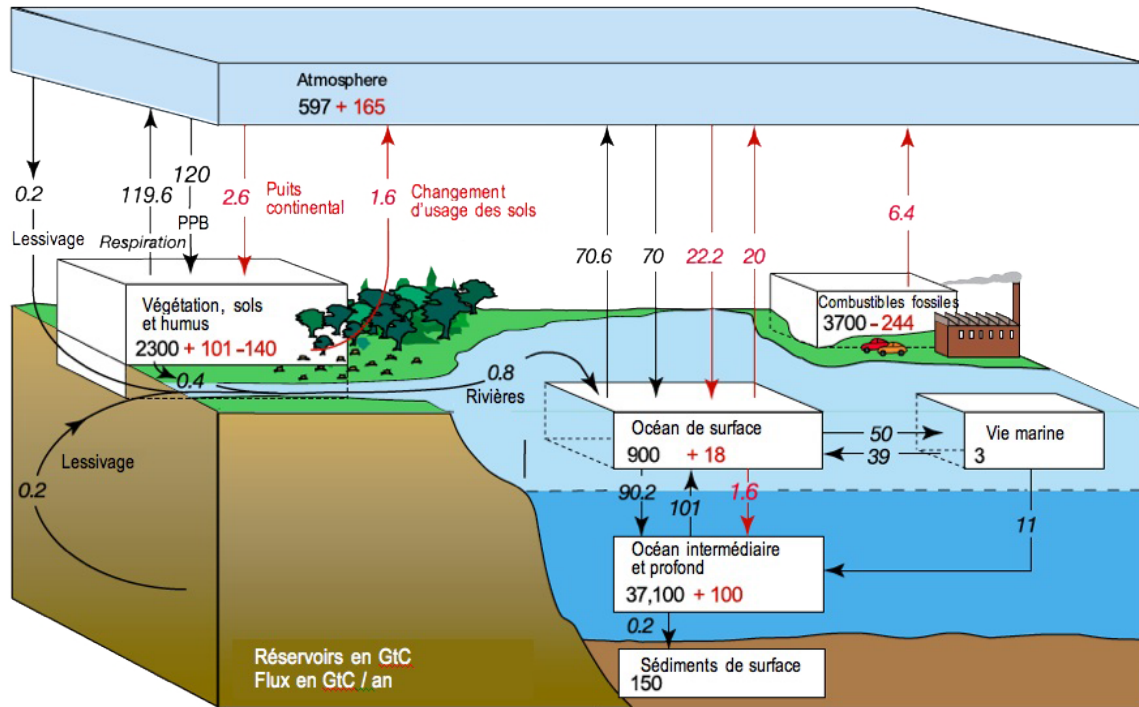


Figure 1.2 : Représentation schématique du cycle du carbone (IPCC, 2005). Les flèches noires et rouges représentent respectivement les flux naturels et anthropiques.

C'est le cas des eaux de surface et souterraines (qui absorbent et relarguent du CO_2), de la biosphère terrestre (qui assimile et respire le CO_2), des sols (de par le changement d'affectation des terres) et des sédiments (lors de leur dégradation au cours de l'enfouissement ; Houghton et al., 1997 ; IPCC, 2005 ; Ridgwell et Zeebe, 2005 ; Pachauri et Reisinger, 2008 ; Sigg et al, 2014). Ainsi, les concentrations en CO_2 dans l'atmosphère sont déterminées grâce à la répartition du carbone entre ces différents réservoirs (Ridgwell et Zeebe, 2005).

Si les émissions de GES se poursuivent de la même manière qu'actuellement ou s'accroissent au cours des prochaines années, le système climatique s'en retrouverait profondément affecté : selon plusieurs scénarios d'émissions proposés par l'IPCC, une élévation de température de $0,2^\circ\text{C}$ par décennie aura lieu au cours des vingt prochaines années, soit une augmentation de 25 % à 90 % des émissions mondiales de GES (IPCC, 2000 ; Pachauri et Reisinger, 2008). Avec un degré de confiance élevé, le dernier rapport de l'IPCC (2019) estime qu'« il est probable que le réchauffement planétaire atteindra $1,5^\circ\text{C}$ entre 2030 et 2052 ».

Plusieurs méthodes sont capables de réduire les émissions de GES vers l'atmosphère. Il s'agit principalement de l'amélioration de l'efficacité énergétique, du passage à des carburants plus propres (moins carbonés et plus riches en hydrogène), de l'utilisation d'énergies renouvelables (hydroélectricité, vent, etc.), de l'amélioration des sources biologiques, du passage à la génération d'énergie nucléaire, de la réduction des GES autre que le CO_2 . Une méthode

considérée comme l'une des alternatives les plus prometteuses correspond à la capture et au stockage géologique du carbone (CSC ; IPCC, 2005 ; Bachu, 2008), également appelée séquestration géologique du carbone.

2. Production naturelle de CO₂

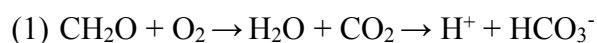
En dépit de ses fortes augmentations de concentrations dans l'atmosphère, le CO₂ est avant tout un gaz naturellement produit dans les sols. Deux types de production permettent sa formation : i) la production biotique ou biologique, notamment attribuée à la rétention hétérotrophique ainsi qu'à la respiration autotrophique (dans la zone non saturée, 50 % à 60 % du CO₂ provient de la respiration des racines (Russell, 1988)) ; ii) la production abiotique ou non biologique, liée à la minéralisation biologique du carbone organique qui peut représenter jusqu'à 60 % du CO₂ produit dans la zone insaturée (Lambers et al., 1996 ; Russell et Voroney, 1998).

2.1 La production biotique

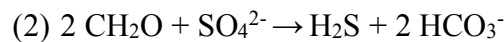
La production biotique est fortement dépendante de deux paramètres qui sont la température et la saturation en eau. Afin qu'une activité biologique ait lieu, certains auteurs comme Benoit et al. (1972) et Clein et Schimel (1995) fixent la limite inférieure de température entre 6,5°C et 7,5°C. Une production maximale de CO₂ est prévue lorsque la saturation en eau avoisine 67% (Hendry et al., 1999).

La saturation en eau joue un rôle essentiel dans le transport du CO₂ par diffusion : plus la saturation en eau des pores augmente, plus la diffusion du CO₂ sera lente. Celle-ci sera donc influencée par les paramètres climatiques et par la recharge hydrique lors des cycles hydrologiques (Rhino, 2017). Ainsi, comme les concentrations en CO₂ tendent à croître avec la profondeur (et donc avec l'augmentation de température), l'alcalinité du milieu se voit être augmentée (Elberling, 2003 ; Holden et Fierer, 2005), permettant de stimuler l'activité bactérienne.

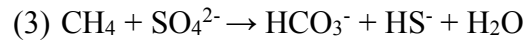
Selon Baudin et al. (2017), en milieu oxiqne où l'oxygène est présent sous forme dissoute, la matière organique (MO) pourra être dégradée afin de former de l'eau et du CO₂, permettant par la suite de produire les ions hydrogène et bicarbonate (1) :



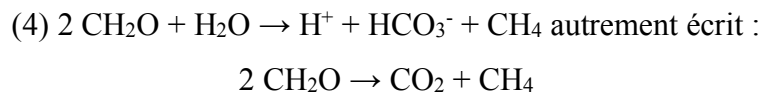
Selon ces mêmes auteurs, lorsque la profondeur continue d'augmenter et que le milieu devient anoxique, la dégradation de la MO va s'opérer via les processus de dénitrification, réduction des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, mais aussi par la réduction organoclastique des sulfates :



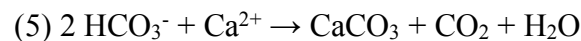
A lieu ensuite l'oxydation anaérobie du méthane (AOM) :



Si la profondeur continue toujours d'augmenter, la méthanogenèse a lieu, permettant de consommer de la MO et de produire les ions H^+ , HCO_3^- , et CH_4 suivant la réaction (4) :



En parallèle, si les conditions du milieu sont favorables, les réactions (2) et (3) se poursuivent et augmentent davantage l'alcalinité du milieu, permettant ainsi la précipitation de CaCO_3 par relargage d'ions HCO_3^- , mais aussi la production de CO_2 et H_2O suivant la réaction (5) (Baudin et al., 2017) :



L'ensemble de ces réactions microbiennes est fortement dépendant de certains paramètres tels que la disponibilité en eau, les accepteurs d'électrons, la MO, la présence de nutriments et d'autres paramètres physicochimiques (le pH et la température par exemple) qui impactent sur la physiologie des micro-organismes (Hendry et al., 1999 ; Jury et al., 1991). Cependant, il est admis que l'un des paramètres les plus importants gouvernant les populations microbiennes est la teneur en carbone organique (Paul et Clark, 1989). L'activité microbienne est également affectée par la quantité de nutriments, l'accumulation de produits métaboliques toxiques et la diminution du potentiel en eau (Wood et al., 1993 et références associées).

Par conséquent, une production de CO_2 par l'activité racinaire sera privilégiée dans les premiers mètres du sol, tandis qu'une activité microbienne sera rencontrée plutôt en profondeur (Bacon et al., 1998 ; Hendry et al., 1999 ; Jassal et al., 2005). Le CO_2 fourni par le sol possède une signature isotopique en $\delta^{13}\text{C}$ d'environ -23 ‰, difficilement différenciable entre les activités racinaires (comprise entre -21 ‰ et -28 ‰) et microbiennes (variant entre -22 ‰ et -23 ‰).

Les concentrations et flux de CO₂ sont ensuite variables au niveau quotidien et sont influencés par les changements diurnes et nocturnes dans le transport (Hirsh et al., 2002). En effet, le relargage de CO₂ par la végétation s'effectue plutôt le matin lorsque la vitesse du vent augmente, et une accumulation de celui-ci a lieu le soir et se réalise au niveau de la surface du sol, là où la température est la plus élevée (Hirsch et al., 2002). Il existe donc un couplage étroit entre le comportement du CO₂ et ses concentrations, qui se verra renforcer en cas de porosité élevée du milieu permettant au CO₂ de diffuser plus rapidement (Hirsch et al., 2002).

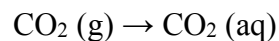
L'écosystème terrestre fournit donc le flux de carbone le plus important, qui, cependant, varie en fonction d'un certain nombre de facteurs tels que la végétation et le climat (Holden et Fierer, 2005), mais aussi de la profondeur, du type de micro-organismes et de leur répartition, qui sera fonction des caractéristiques physicochimiques du milieu considéré (saturation, porosité, etc.). Les concentrations en CO₂ seront donc très hétérogènes au sein d'un même milieu, comme il l'a été rencontré dans les travaux de Loisy et al. (2013) et Rhino (2017), où les concentrations en CO₂ sont fortement dépendantes de la distribution spatiale de la biomasse.

2.2 La production abiotique

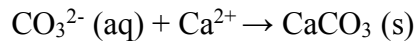
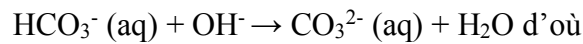
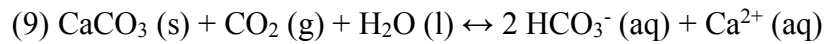
Le système carbonique est dérivé de la dissolution du CO₂ et de minéraux carbonatés au sein d'une phase aqueuse (Hamrouni et Dhahbi, 2002). La zone vadose (ou insaturée) est généralement considérée comme étant un système ouvert selon lequel la dissolution des carbonates peut s'opérer en présence d'un réservoir de gaz carbonique infini (Bacon et Keller, 1998).

Selon Thorstenson et al. (1983), si un milieu est suffisamment saturé en calcite, la pression partielle du CO₂ peut être reliée aux principales espèces de carbone inorganique (pour une gamme de pH pertinente), permettant d'écrire les expressions d'équilibre suivantes :

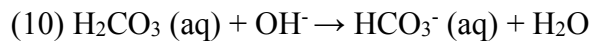
Piégeage par solubilité (ou dissolution)



Vient ensuite le piégeage minéral, qui s'effectue avant ou après le piégeage par solubilité. Selon Thorstenson et al. (1983) et Gunter et al. (2004) :

Piégeage minéral (minéralisation)

Enfin, selon [Thorstenson et al. \(1983\)](#), si la solution devient davantage acide, un piégeage ionique est ensuite possible :

Piégeage ionique

En (8), pour une mole d'acide carbonique H_2CO_3 produite, une mole de CO_2 (g) est consommée. Cette réaction correspond à la dissolution du CO_2 dans l'eau pour former de l'acide carbonique. Le pH de la solution tend à être de plus en plus acide à la suite de l'enrichissement en protons de la phase aqueuse ([Harvey et al., 2013](#)). En (9), pour une mole de bicarbonate HCO_3^- produite, 1/2 mole de CO_2 (g) est consommée. La solution tend à être de plus en plus basique au fur et à mesure que la réaction a lieu. Il y aura ensuite précipitation si le pH devient supérieur à 10,3. Il est important de noter que cet équilibre se verra déplacer en fonction de la quantité d'acide carbonique présente. En effet, si la concentration de ce dernier augmente, l'équilibre se déplace afin de dissoudre le carbonate de calcium : l'eau est « agressive ». De même, s'il y a une sous-saturation en H_2CO_3 , alors le carbonate de calcium pourra précipiter : l'eau est dite « basique » ([Hamrouni et Dhahbi, 2003](#)).

La réaction (9) se voit accélérer dans le cas d'une injection de CO_2 : cela provoque l'augmentation de la pression partielle en CO_2 , et par conséquent, la dissolution de celui-ci dans la phase aqueuse. Cela implique une baisse du pH pouvant atteindre des valeurs inférieures à 5 ([Kharaka et al., 2006](#) ; [Harvey et al., 2013](#) et références associées).

Enfin, l'ensemble de ces réactions est dépendant de l'état de saturation de la phase aqueuse, mais aussi de l'activité ionique des espèces chimiques mises en jeu ([Sigg et al., 2014](#) ; [Rhino, 2017](#)).

Par conséquent, les paramètres biotiques et abiotiques sont fortement liés, et peuvent jouer dans le même sens ou en sens inverse sur la dynamique souterraine du CO_2 . L'origine biotique ou abiotique de celui-ci pourra être distinguée en fonction de la signature isotopique en $\delta^{13}\text{C}$. En effet, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ produit en condition abiotique sera proche de 0 ‰, tandis que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ formé sous des conditions biotiques aura une signature isotopique plus légère, comprise entre -10 ‰ et -30 ‰ ([Wood et al., 1993](#)). L'efficacité des processus biotiques et abiotiques sera fonction

des concentrations de CO₂ dans le sol, qui peuvent les affecter selon la cinétique de dissolution du sol et de la structure du sol, la minéralogie, les écosystèmes microbiens ou encore les végétaux du sol (Zhou et al., 2012 et références associées).

2.3 Autres origines de production du CO₂

Selon Wycherley et al. (1999 ; et références associées), il existe au total sept sources « naturelles » distinctes qui produisent et relarguent de manière significative du CO₂ vers l'atmosphère, et qui diffèrent de par leur signature isotopique en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. Celles-ci ont pour origine : le magmatisme et dégazage du manteau, le métamorphisme régional et de contact (des carbonates et du charbon), les carbonates marins, la désintégration biogénique ainsi que la décomposition du kérogène de type III.

3. La capture et la séquestration du carbone (CSC)

La CSC (ou capture et séquestration du carbone) est perçue aujourd'hui comme l'une des techniques efficaces pour l'atténuation des GES (Bergman et Winter, 1995 ; Bachu 2008 ; Goodman et al., 2011 ; Benson et Cole, 2008). La CSC consiste en la séparation du CO₂ provenant de grandes sources ponctuelles industrielles (comme les centrales électriques par exemple), suivi du transport de celui-ci vers une formation géologique souterraine où il sera injecté à l'état liquide ou supercritique (Oldenburg et Unger, 2003 ; IPCC, 2005 ; Fig. 1.3). La composition du flux de CO₂ injecté dépendra des organismes de réglementation responsables (Harvey et al., 2013).

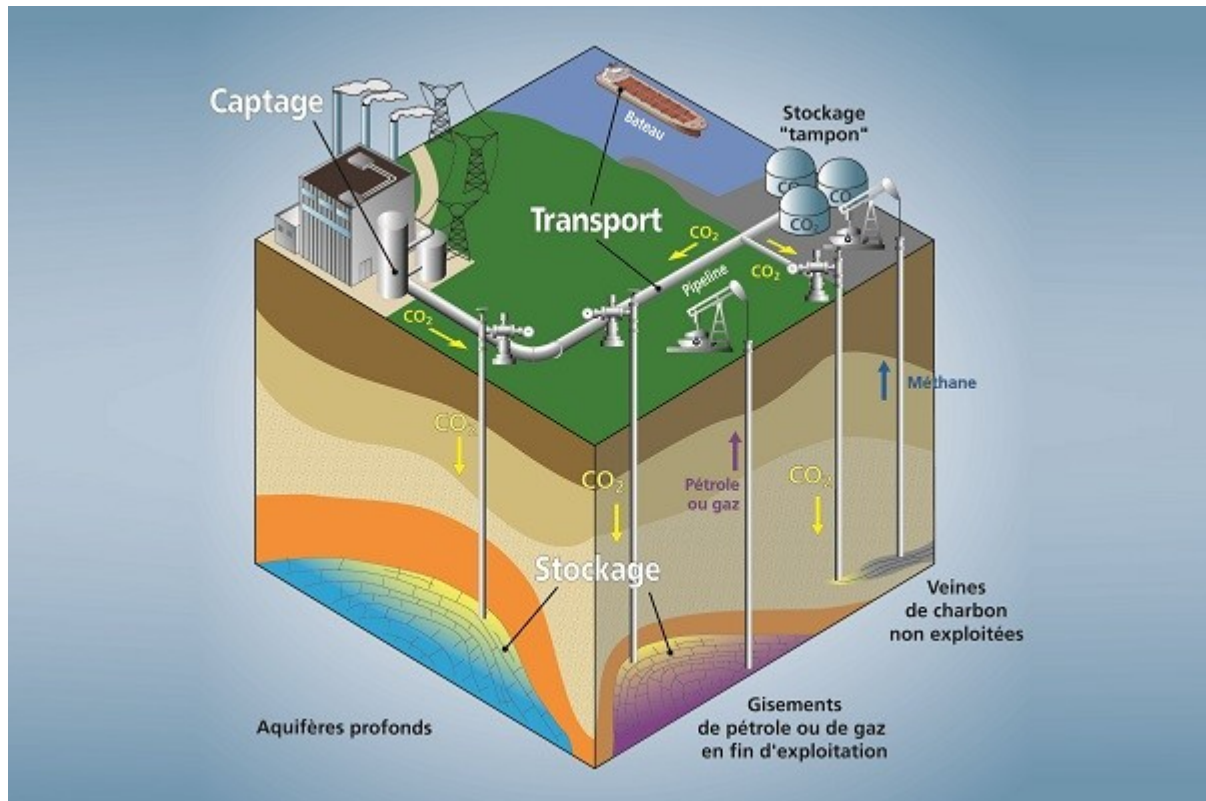


Figure 1.3 : Captage, transport et stockage géologique du CO₂. Le CO₂ est capté et séparé des autres gaz à partir d'une source ponctuelle émettrice pour ensuite être comprimé et transporté par bateau ou pipeline jusqu'à un lieu de stockage géologique (aquifères profonds, gisements de pétrole appauvris ou actifs, veines de charbon non exploitées ; BRGM, 2013).

Idéalement, au moins quelques milliers d'années sont souhaitables (10 000 ans d'après des simulations réalisées par [Credoz et al. \(2009\)](#)) afin d'avoir un impact positif sur le changement climatique, mais un captage à court terme (sur quelques centaines d'années) serait envisageable en cas de pics de concentrations de CO₂ dans l'atmosphère ([Holloway et al., 2007](#) ; [Jeandel et al., 2010](#)). Aujourd'hui, des études soutiennent l'idée qu'un stockage puisse se réaliser à l'échelle des temps géologiques. En effet, des exemples de champs de gaz naturels ont été découverts, comprenant un mélange de CO₂ et de gaz hydrocarbures (tel que le Bassin du Permien à l'Ouest du Texas ; [Ballentine et al., 2001](#)). Certains de ces champs existeraient depuis plusieurs millions d'années, prouvant ainsi que, si les conditions du milieu sont favorables, le CO₂ peut être capté à très long terme ([Baines et Worden, 2004](#) ; [Holloway et al., 2007](#)).

Les sites de stockage sont divers et correspondent à des aquifères salins profonds non potables et à des réservoirs de gaz ou de pétrole appauvris ou actifs (**Fig. 1.4** ; [IPCC, 2005](#) ; [Gaus, 2010](#)). Un stockage dans des cavités salines (construites par l'Homme) est également envisageable. Celles-ci sont notamment utiles pour un stockage temporaire ([Bachu, 2008](#)).

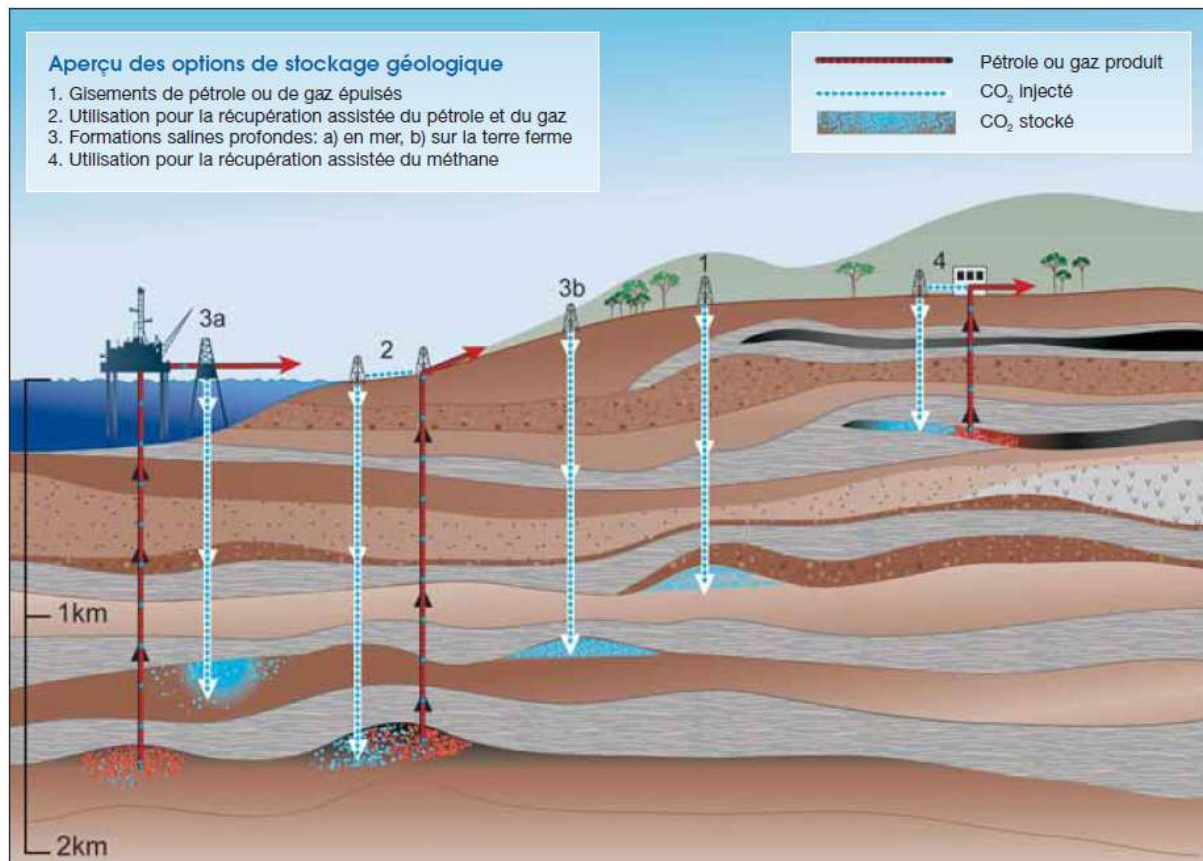


Figure 1.4 : Représentation schématique des possibilités de stockage géologique du carbone (IPCC, 2005).

Le stockage de CO₂ dans des formations géologiques et réservoirs a lieu généralement à des profondeurs inférieures à 800 m, là où les paramètres de pression et de température sont supérieurs aux valeurs critiques, permettant au CO₂ d'être présent à l'état liquide ou supercritique (ie : $T_c = 31,1^\circ\text{C}$ et $P_c = 7,38\text{ MPa}$; IPCC, 2005 ; Amin et al., 2014). Stocker le CO₂ sous forme de fluide supercritique dense permet de diminuer drastiquement son volume : de 1000 m³ en surface, le gaz passe à 2,7 m³ à 2 km de profondeur (Fig. 1.5).

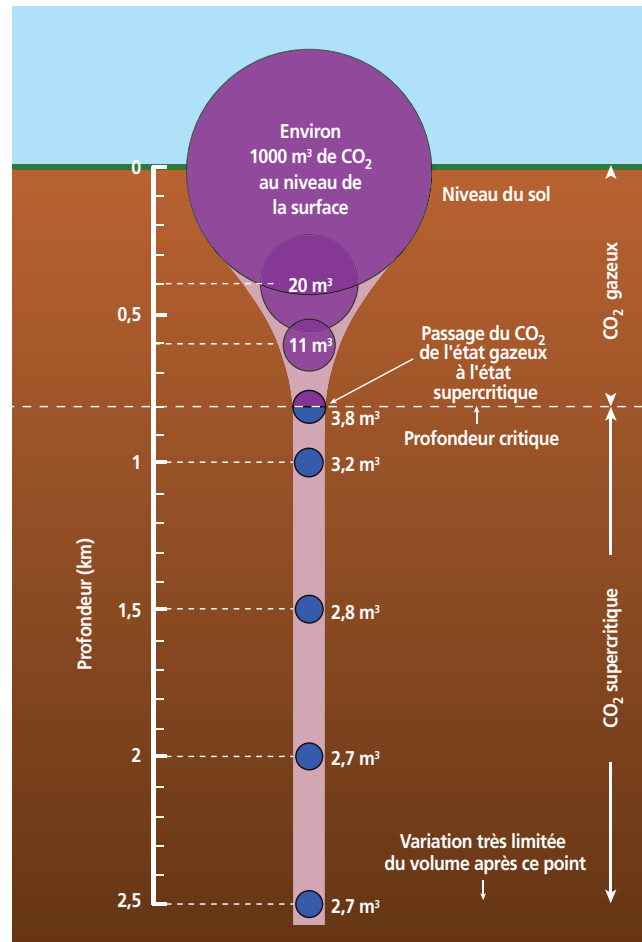


Figure 1.5 : Passage du CO₂ de l'état gazeux à l'état supercritique en fonction de la profondeur (CO₂GeoNet, 2008).

Les principaux avantages de ces sites sont leur capacité et leur longévité qui sont suffisamment importantes pour réduire de manière significative les flux de CO₂ émis vers l'atmosphère (McGrail et al., 2006). Toutefois, les sites de CSC doivent respecter un certain nombre de critères afin d'être éligibles au stockage de CO₂. En effet, l'intégrité du réservoir doit être vérifiée (ie : la pression), le taux de fuites potentielles doit être réduit au minimum (absence de fracturation naturelle, roche de couverture compacte, puit en bon état, etc.), le confinement du réservoir doit prévenir des migrations et fuites potentielles du CO₂, la viabilité du réservoir en matière d'injectivité doit être confirmée et sa sécurité doit être assurée (Oldenburg et Lewicki, 2006 ; Bachu, 2008 ; Amonette et al., 2010 ; Gaus, 2010). Lorsque ces conditions sont respectées, la mise en œuvre de cette technologie peut se faire à grande échelle (Gaus, 2010).

Ainsi, les différents mécanismes de séquestration du CO₂ dans les aquifères correspondent : i) au piégeage géologique ou stratigraphique ou structural en fonction de la configuration géologique du milieu ; ii) au piégeage résiduel (immobilisation dans les pores) ; iii) au piégeage par solubilité (dissolution) dans la phase aqueuse (ou l'huile résiduelle) ; iv) au piégeage minéral (minéralisation ou précipitation) par formation de minéraux carbonatés ; v) au piégeage

hydrodynamique lié à la différence de viscosité entre le panache de CO₂ et l'eau de formation ; vi) au piégeage capillaire où le CO₂ est maintenu dans la phase aqueuse grâce aux forces capillaires (Bachu, 2008 ; Harvey et al., 2013).

L'accumulation sous la roche couverture (ie. : piégeage structurel) est considérée comme le mécanisme le plus important car il empêche la remontée du CO₂ vers la surface. Les autres (notamment les processus ii) à iv)) permettent d'améliorer de manière significative la capacité de stockage du CO₂, mais aussi d'augmenter définitivement la sécurité d'un site de stockage (ie : diminution des fuites potentielles, de la migration, etc. ; Bachu, 2008 ; CO₂GeoNet, 2008). Ces mécanismes de séquestration (notamment de dissolution et de précipitation) peuvent ensuite être identifiés et quantifiés par différents outils tels que les gaz rares et les isotopes du carbone (Jeandel et al., 2010 et références associées).

Selon (CO₂GeoNet, 2008), le piégeage structurel s'effectue lors de la remontée du CO₂, lorsque celui-ci est bloqué par une couche de roche imperméable appelée « couverture ». Cette dernière agit comme un piège du fait de sa composition (sel ou argile) et force le CO₂ à s'accumuler en-dessous. Dans ce cas, le CO₂ est piégé sous forme supercritique.

Le piégeage résiduel a lieu lorsque les pores de la roche réservoir sont si étroits que le CO₂ est bloqué lors de sa remontée. Ce type de piégeage a lieu lors de la migration du gaz injecté, et seul un faible pourcentage est immobilisé (le gaz est piégé sous forme supercritique).

Lors du piégeage par solubilité, le CO₂ réagit avec les fluides *in-situ* (de l'eau salée présente dans les pores de la roche réservoir) pour ensuite se dissoudre. L'eau contenant du CO₂ dissous est alors plus dense et descend vers le bas du réservoir (IPCC, 2005 ; CO₂GeoNet, 2008). Ce processus est extrêmement lent. Selon les estimations réalisées sur le projet Sleipner (Norvège), 10 ans sont nécessaires pour que 15 % du CO₂ injecté soit dissous (CO₂GeoNet, 2008).

Lorsque le CO₂ réagit avec les minéraux de la roche réservoir, la dissolution et/ou la précipitation de certaines espèces chimiques peut(vent) être réalisée(s). Le CO₂ est alors immobilisé : c'est le piégeage minéral. Comme le piégeage par solubilité, il s'agit d'un mécanisme très lent : après 10 000 ans, seulement 5 % du CO₂ injecté devrait être minéralisé et 95 % devrait être dissous (d'après les estimations réalisées sur le projet Sleipner, CO₂GeoNet, 2008).

Comme le montrent les études menées sur le projet Sleipner, en fonction du mécanisme de piégeage, l'évolution du CO₂ au cours du temps est variable (CO₂GeoNet, 2008 ; Fig. 1.6).

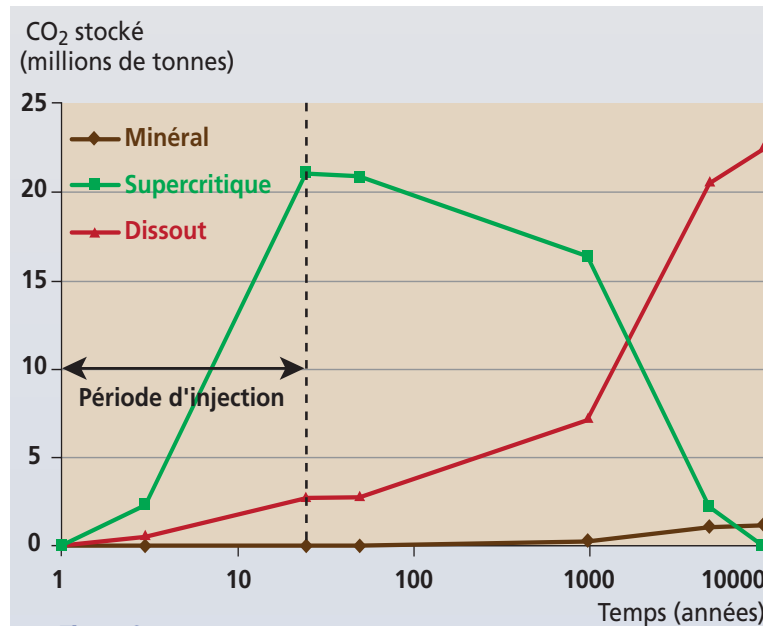


Figure 1.6 : Evolution du CO₂ sous ses différentes formes d'après des simulations d'écoulement réalisées sur le site Sleipner (CO₂GeoNet, 2008)

Le stockage géologique serait donc l'une des solutions pour atténuer les changements climatiques et ainsi réduire et stabiliser les émissions de CO₂ vers l'atmosphère. A terme, des concentrations en CO₂ de 550 ppm environ sont espérées, soit un réchauffement de 2 à 4,5°C (Bachu, 2008).

Enfin, un stockage géologique peut se réaliser en *on-shore* et en *off-shore*. Il s'agit alors du stockage océanique, se réalisant par carbonatation minérale (IPCC, 2005).

Selon le rapport publié par le Ministère de la Transition écologique et solidaire le 24 Février 2017, un cadre réglementaire a été mis en place afin de favoriser les techniques de séquestration du CO₂. Celui-ci s'appuie « à la fois sur la réglementation des installations classées pour en réglementer l'exploitation, mais également sur les procédures prévues par le code minier pour l'encadrement des activités d'exploitation et l'attribution de droits patrimoniaux ». Le site est ensuite transféré à l'État après une surveillance de 30 ans.

Jusqu'à présent, les sites de CSC sont soumis aux directives Seveso, aux plans de prévention des risques technologiques ainsi qu'au code minier (toute formation potentiellement apte à la capture du CO₂ doit posséder un titre minier). La directive 2009/31/CE du 23 Avril 2009 est l'une des directives les plus importantes concernant les sites de CSC, et porte notamment sur la recherche de formations souterraines aptes au stockage géologique de CO₂, la réglementation de ces sites (autorisation d'exploitation, surveillance, etc.), l'impact environnemental et les dangers associés au stockage géologique, les garanties financières, etc. Ainsi, différents textes

mis en place dans les années 2000 par les autorités politiques et judiciaires réglementent les sites de CSC. Ces textes portent notamment sur la lutte contre le changement climatique, le maintien à long terme du CO₂ dans le milieu géologique adéquat, l'autorisation d'exploitation d'un site au titre de la législation ICPE, 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 (notamment celle de l'eau).

4. Exemples de sites de captage et de capture du CO₂ dans le Monde

Aujourd'hui, trente-quatre sites de captage et de capture du CO₂ (ou CCUS en anglais : Carbon, Capture, Utilization and Storage) à travers le Monde sont actifs, dont onze ont été mis en exploitation en 2020 (**Fig. 1.7** et **Tab. 1.1**). Ces sites peuvent être installés sur des centrales électriques (à charbon ou à gaz), des raffineries, des cimenteries, des aciéries, ou encore des incinérateurs de déchets, etc. Le CO₂ peut être soit capté soit capturé (injection). Il est utilisé dans différents domaines tels que l'EOR (Enhanced Oil Recovery), la chimie et l'agriculture. Selon l'AIE (Agence Internationale de l'Énergie), bien que cette technologie soit considérée comme le troisième levier le plus efficace pour limiter le réchauffement climatique (après l'efficacité énergétique et le développement des énergies renouvelables), le défi majeur reste le rythme de développement des sites de CCUS qui doit être considérablement accéléré. Plus d'informations concernant le déploiement de cette technologie sont fournies sur le site du Global CCS Institute.

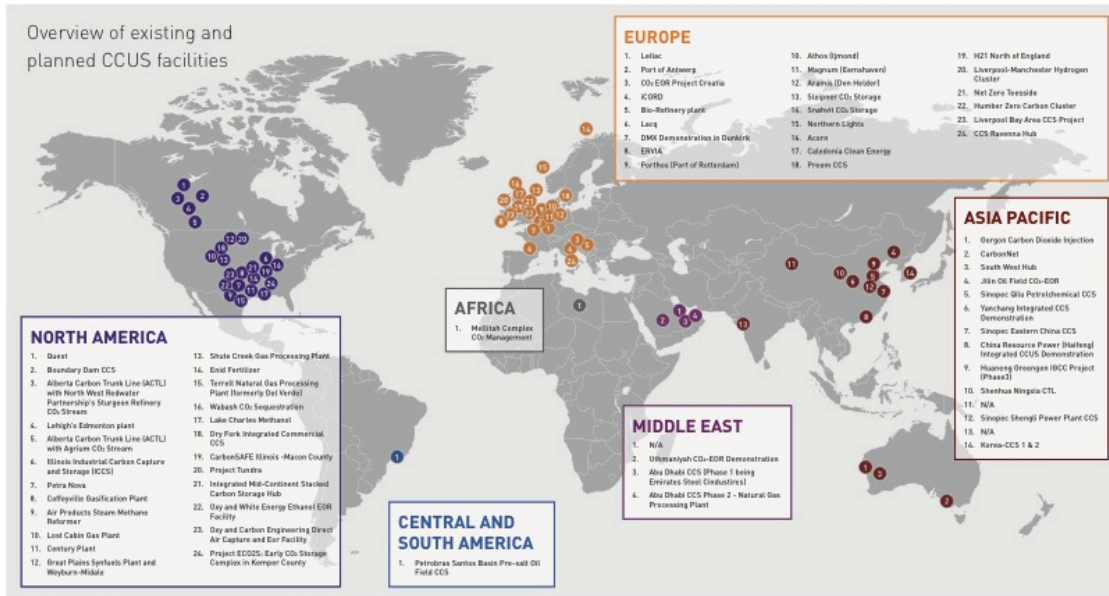


Figure 1.7 : Répartition des sites de CCUS à travers le Monde (International Association of Oil and Gas Producers, 2020).

Tableau 1.1 : Répartition des sites de capture et de stockage du CO₂ de taille industrielle à travers le Monde (d'après le site usinenouvelle.com).

| Nom du projet | Date de mise en service | Type | Usage | Capacité/Volume stocké (Mt/an) | Adresse | |
|--|-------------------------|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Boundary Dam Power Plant | 2014 | Centrale électrique à charbon | EOR | 1 Mt/an | Estevan | Canada |
| Quest | 2015 | Hydrogène | Injection | 1 Mt/an | Squamish | |
| Alberta Carbon Trunk Line with NWR Sturgeon Refinery | 2019 | Raffinerie | EOR | 1,2 à 1,4 Mt/an | Alberta | |
| Alberta Carbon Trunk Line with Agrium | 2019 | Engrais | EOR | 0,3 à 0,6 Mt/an | Alberta | |
| CO2Ment Project | 2021 | Cimenterie LagfargeHolcim | | 1 t/j | Richmond | |
| Air Products SMR | 2013 | Hydrogène | EOR | 1 Mt/an | Texas | Etats-Unis |
| Great Plains Synfuels Plant | 2000 | Gaz synthétique | EOR | 3 Mt/an | Dakota du Nord | |
| Century Plant | 2010 | Gaz naturel | EOR | 8,4 Mt/an | Texas | |
| Coffeyville Gasification Plant | 2013 | Engrais | EOR | 1 Mt/an | Kansas | |
| Lost Cabin | 2013 | Gaz | EOR | 0,9 Mt/an | Lysite | |
| Illinois Industrial | 2017 | Ethanol | Injection | 1 Mt/an | Montgomery | |
| Petra Nova Carbon Capture | 2017 | Centrale électrique | EOR | 1,4 Mt/an | Texas | |
| Shute Creek | 2017 | Gaz naturel | EOR | 7 Mt/an | Wyoming | |
| Enid Fertilizer | 1982 | Engrais | EOR | 0,7 Mt/an | St-Enid | |
| Terrell | 1972 | Gaz naturel | EOR | 0,4 à 0,5 Mt/an | Texas | |
| Lake Charles Methanol | 2022 | Syngz | Chimie | 4 Mt/an | Houston | |
| Dry Fork Integrated Commercial CCS | 2025 | Centrale électrique à charbon | EOR | 3 Mt/an | Wyoming | |
| Integrated Midcontinent Stacked Carbon Storage | 2025-2035 | Divers | Injection | | | |
| Project Tundra | 2025-2026 | Centrale électrique | Injection | 3,1 à 3,6 Mt/an | Dakota du Nord | |
| Supercritical CO2 Pilot Plant | 2020 | Centrale électrique | Chimie | | Texas | |
| CarbonSafe Illinois | 2025 | Divers industrie | Injection | 10 Mt/an | Illinois | |
| Wabash CO2 Sequestration | 2022 | Engrais | Injection | 1,5 à 1,75 Mt/an | Indiana | |
| Oxy and White Energy Ethanol EOR Facility | 2021 | Chimie | EOR | 0,6 à 0,7 Mt/an | | |
| Early CO2 Storage Complex in Kemper County | 2026 | | | | Mississippi | |
| Net Zero Teesside | 2020 | Divers industrie | Injection | 0,5 à 10 Mt/an | Teesside | Angleterre |
| Northern Gas Networks H21 | 2026-2028 | Hydrogène | | | | |
| HynNet North West | 2020 | Hydrogène | Injection | | | |
| Clean Gas project | 2025 | Centrale électrique à gaz | Injection | | Teesside | |
| Acorn Scalable CCS | 2020 | Raffinerie | Injection | 0,8 à 10 Mt/an | St-Fergus | Ecosse |
| Caledonia Clean Energy | 2024 | Centrale électrique à gaz | Injection | 3 Mt/an | | |
| Ervia Cork CCUS | 2028 | Divers industrie | Injection | | | République d'Irlande |
| Petrobras Santos | 2013 | Gaz naturel | EOR | 7 Mt/an | Sao-Paulo | Brésil |
| Sleipner CO2 Storage | 1996 | Gaz naturel | Injection | 0,85 Mt/an | | |
| Snohvit CO2 Storage | 1996 | Gaz naturel | Injection | 0,7 Mt/an | Melkoya | Norvège |
| Northern Lights Norway Full Chain CCS | 2023-2024 | Cimenterie et déchets | Injection | 0,8 à 4 Mt/an | Oslo | |
| Hydrogen 2 magnum | 2024 | Hydrogène | | | Groningen | Pays-Bas |
| Porthos | 2021 | Divers industrie | | 2 Mt/an | Rotterdam | |
| Port Jérôme - Air liquide | 2015 | Hydrogène | Chimie et agriculture | 0,1 Mt/an | Port Jérôme sur Seine | France |
| DMX Demonstration in Dunkirk | 2021 | Acierie | | 1 Mt/an | Dunkerque | |
| ArcelorMittal Steelanol Ghent | 2020 | Acierie | Chimie | | Gent | Belgique |
| Uthmaniyah | 2015 | Gaz naturel | EOR | 0,8 Mt/an | Uthmaniyah | |
| Abu Dhabi CCS 2 | 2025 | Gaz | EOR | 1,9 à 2,3 Mt/an | Abu Dhabi | Emirat Arabes Unis |
| Abu Dhabi CCS | 2016 | Acierie | EOR | 0,8 Mt/an | Abu Dhabi | |
| Sinopec Eastern China CCS | 2021 | Engrais | | 0,5 Mt/an | Jiangsu | Chine |
| Sinopec Shengli Power Plant CCS | 2020 | Electricité | | 1 Mt/an | Shandong | |
| Chian Resources Power Haifeng | 2020 | Electricité | | 1 Mt/an | Guangdong | |
| Huaneng GreenGen IGCC | 2020 | Electricité | | 2 Mt/an | Beijing | |
| Shenhua Ningxia CTL | 2020 | Chimie | | 2 Mt/an | Ningxia | |
| CNPC Jilin Oil Field | 2018 | Gaz naturel | | 2 Mt/an | Jilin | |
| Sinopec Qilu Petrochemical CCS | 2021 | Chimie | EOR | 0,4 Mt/an | Shandong | |
| Yanchang Integrated CCS | 2002-2021 | Chimie du charbon | EOR | 0,4 Mt/an | Shaanxi | |
| Korea-CCS 1 & 2 | 2020 | Electricité | | 1 Mt/an | Daejeon | Corée du Sud |
| South West Hub | 2025 | Engrais et électricité | | 2,5 Mt/an | | |
| Gorgon | 2019 | Gaz | Injection | 3,4 à 4 Mt/an | Ile de Barrow | Australie |
| CarbonNet | 2020 | Divers industrie | Injection | 1 à 5 Mt/an | Bass Strait | |

4.1 Les projets de taille industrielle

Lorsque 800 000 tonnes de CO₂ par an sont retenues, un site de CCUS est considéré comme ayant une taille industrielle.

En 1996, le site gazier de Sleipner (Norvège) est le premier à réaliser le captage de CO₂ dans une nappe aquifère sous la mer du Nord. La faible part du CO₂ contenue dans le gaz naturel extrait peut être gênante dans le processus de liquéfaction ou de commercialisation. Celle-ci est donc séparée du gaz naturel et réinjectée dans le sous-sol. Selon l'AIE, 17 millions de tonnes ont été réinjectées depuis sa mise en fonctionnement.

En 2014, le site de la centrale électrique à charbon de Boundary Dam (Canada) est le premier à capter le CO₂, qui est réinjecté dans les puits de pétrole pour en augmenter le potentiel de production. Chaque année, une mégatonne y est stockée.

L'année suivante, l'Arabie Saoudite a mis en place un site de CCUS où le CO₂ est utilisé pour l'EOR dans des unités de traitement du gaz naturel liquéfié.

En 2016, Abu Dhabi (Émirat Arabes Unis) a réalisé un projet de CCUS permettant de capter 800 000 tonnes de CO₂ par an provenant du processus de la fabrication de l'acier. Ce dernier est comprimé et envoyé vers un champ pétrolier à 50 km.

Un an plus tard, le site de Montgomery aux États-Unis s'inspire de cette technique et l'applique dans le domaine de la bioénergie sur une usine de transformation de maïs en éthanol.

C'est en 2017 que la plus grande installation appliquée à une centrale thermique à charbon a été mise en exploitation au Texas, où le projet « Petra Nova Carbon Capture » injecte plus de 1,4 Mt de CO₂ par an. Le gaz chemine dans les puits de pétrole proches du gisement.

De manière générale, l'Amérique du Nord est en tête du déploiement des sites de CCUS, notamment grâce à l'EOR qui permet de rentabiliser les opérations. L'Europe a été en tête dans le secteur de la recherche mais ne progresse plus. Aujourd'hui, ce sont les pays du Golfe qui développent le plus leurs projets.

4.2. Les sites pilotes

Les sites pilotes industriels ont une taille plus petite que les sites décrits précédemment, et captent moins de 50 000 tonnes de CO₂ par an.

En France, le site gazier de Lacq (près de Pau) a été opérationnel en 2010. Pendant trois ans, le CO₂ a été séparé du gaz. En 2013, plus de 51 000 tonnes de CO₂ ont été injectées dans un ancien

réservoir de gaz en fin d'exploitation, à Rouse. De 2013 à 2016, l'intégrité du réservoir a été surveillée afin de vérifier l'absence d'impact à long terme sur l'environnement.

En Avril 2016, le projet pilote « Tomakomai » a débuté au Japon et étudie la faisabilité d'un sous stockage sous la mer.

5. Comportement du CO₂ à travers un milieu naturel : migration et fuites

Pour qu'un stockage géologique soit réussi, les sites de CSC doivent être soumis à un processus réglementaire avant chaque injection (CO₂GeoNet, 2008) : sélection et caractérisation du site de stockage, évaluation des risques, exploitation suivant des règles strictes, plan de surveillance approprié, plan d'intervention en cas d'urgence. Ainsi, le cadre géologique et les caractéristiques hydrogéologiques doivent être caractérisés pour le site de stockage et la zone environnante, afin notamment de vérifier l'étanchéité de la roche (couverture sus-jacente), le volume et la perméabilité suffisamment importants de la formation de stockage, et les caractéristiques des puits (abandonnés ou actifs) qui pourraient entraver l'intégrité du filon (Cawley et al., 2015 ; IPCC, 2005). De même, des modélisations et des simulations sur le devenir à long terme du CO₂ et l'évaluation des risques basés sur la caractérisation du site doivent être réalisées (Cawley et al., 2015).

Cependant, il est important de noter que des sites géologiques qui semblent être imperméables sur une courte échelle de temps peuvent provoquer des fuites à l'échelle des temps géologiques (Bachu, 2008). En effet, le risque le plus important pour le site de CSC, et qui correspond à un obstacle non négligeable pour son déploiement à grande échelle, correspond aux fuites de CO₂ (IPCC, 2005 ; Harvey et al., 2013). Cependant, d'une manière générale, les risques rencontrés pour un site de CSC sont comparables à ceux retrouvés pour le stockage de gaz naturel, l'EOR et l'évacuation souterraine profonde des gaz acides (Jordan et Benson, 2009).

Selon CO₂GeoNet (2008) et Gaurina-Međimurec et Novak Mavar (2019), le CO₂ peut migrer depuis la formation de stockage vers la surface via i) des fractures présentes dans la roche couverture, ii) le long de zone de faille, et iii) des puits actifs ou abandonnés mal cimentés (Fig. 1.8).

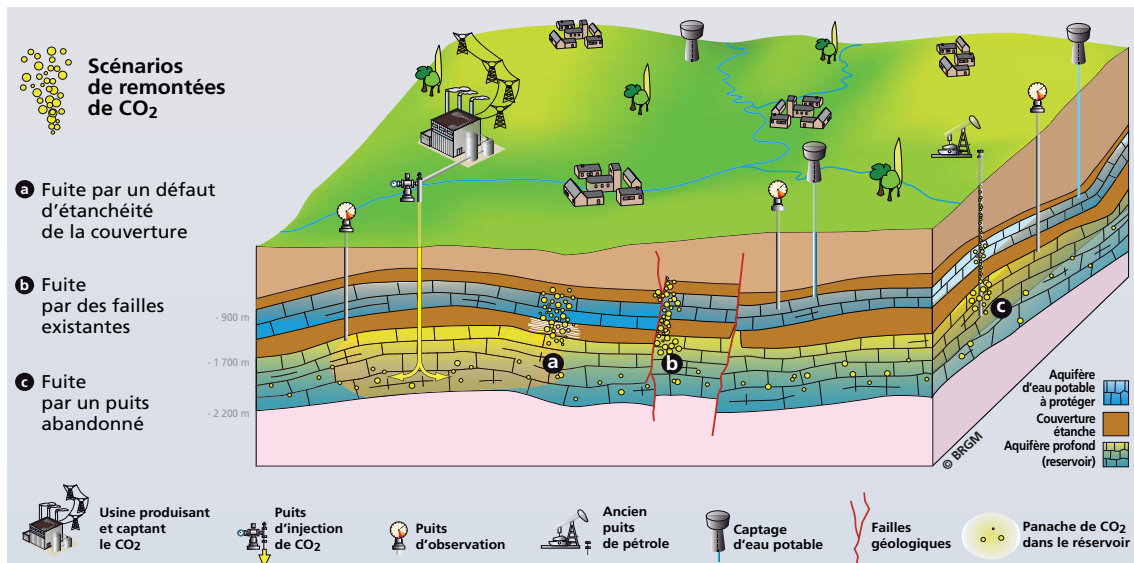


Figure 1.8 : Voies de fuite potentielles du CO₂ injecté (CO₂GeoNet, 2008).

5.1 Fuites et risques associés

Bien que le but d'un site de CSC soit de piéger le CO₂ dans le sous-sol et de l'empêcher d'agir comme GES vers l'atmosphère, il existe un risque que le gaz injecté s'éloigne de la formation cible principale (Holloway, 1997). Lorsqu'une fuite a lieu, celle-ci permet au CO₂ de migrer et de rejoindre la surface, tout en modifiant les paramètres pétrophysiques des roches (perméabilité, tortuosité, etc.) lui permettant de s'écouler plus facilement. Cela provoque alors des problèmes environnementaux et de santé publique (Holloway, 1997).

Ainsi, les fuites peuvent provoquer des risques globaux ou locaux. Les risques à l'échelle globale concernent les arrivées massives de CO₂ vers l'atmosphère et qui peuvent contribuer significativement au changement climatique (IPCC, 2005 ; Bachu, 2008). Pour les risques à l'échelle locale, deux types de scénarios sont possibles en fonction de la libération de CO₂ dans la roche (IPCC, 2005 ; Amin et al., 2014) : i) une libération soudaine et de courte durée de CO₂ où la fuite est qualifiée de « brutale » : rapide et « catastrophique », celle-ci peut être causée par une défaillance du puits d'injection ou d'un puits abandonné, ou par endommagement du tubage (ie : corrosion des tuyaux). Généralement, ce type de scénario est plutôt rare (de l'ordre de 1 tous les 10⁵ puits année⁻¹ ; Jordan et Benson, 2009), et affecte principalement les travailleurs à proximité de la libération de CO₂, où ceux qui sont appelés à la contrôler ; ii) une libération diffuse et graduelle, où le CO₂ migre via des fractures, des failles non détectées, ou des puits qui fuient. Dans ce cas, les aquifères et les écosystèmes d'eau potable sont les premières cibles en danger (le CO₂ s'accumulant dans la zone entre la surface et le sommet de la nappe phréatique). Dans un second temps, les nappes phréatiques peuvent être affectées par

cette fuite : soit directement par le CO₂ qui fuit dans un aquifère, soit indirectement, par le déplacement du CO₂ causé par l'injection qui force les saumures à pénétrer dans l'aquifère. De telles fuites peuvent ne pas être détectées pendant de longues périodes de temps si aucune surveillance n'est effectuée, et ont le plus grand potentiel de causer des impacts environnementaux à grande échelle (IPCC, 2005 ; Harvey et al., 2013).

Selon ces mêmes auteurs, d'autres types de fuite existent : i) les fuites à long terme, contrôlées par l'efficacité de l'étanchéité capillaire (ie : la roche de captage devient plus poreuse et perméable) ; ii) la perte par diffusion du CO₂ dissous à travers l'espace poreux saturé en eau.

Ainsi, Wells et al. (2007) propose une équation permettant d'estimer le taux de fuite de CO₂ en connaissant la quantité de traceur et de CO₂ injecté ainsi que les surfaces d'échantillonnage et de panache : $CO_2 = \text{taux de fuite moyen de traceur} \times (\text{superficie du panache} / \text{superficie de l'échantillon}) \times (\text{quantité de CO}_2 \text{ injecté} / \text{quantité de traceur injecté})$.

Une injection est définie par la création d'une surpression correspondant à la différence entre la pression initiale des pores et la pression finale (Le Guéan et Rohmer, 2011). Les risques associés à l'injection de CO₂ lors d'un stockage géologique peuvent avoir lieu avant ou après la phase opérationnelle (Bachu, 2008). En effet, au cours de l'injection, les effets géochimiques peuvent causer, en fonction de la pression d'injection, l'ouverture de fractures préexistantes, l'activation de failles, voire même la création de petits événements sismiques (IPCC, 2005 ; Bachu, 2008). Une fois la phase opérationnelle terminée, la pression d'injection décroît au cours du temps, ce qui permet également de diminuer les risques géochimiques et d'augmenter la sécurité du site de stockage (Bachu, 2008).

De même, les fuites de CO₂ peuvent s'effectuer pendant et après l'injection. En effet, au cours du temps, les forces de flottabilité pousse le gaz vers le haut : il pourra alors potentiellement se propager à travers une voie de migration (Bachu, 2008). Selon ces mêmes auteurs, il est donc évident que la plus grande probabilité de fuite de CO₂ a lieu au cours de la période d'injection, lorsque la pression est la plus élevée et que le CO₂ est libre et sous forme mobile.

5.1.1 Les risques pour l'environnement

Les risques liés au piégeage de CO₂ par des processus de dissolution, d'adsorption ou par des processus ioniques deviennent préoccupants dès lors que les conditions de pression et de température *in-situ* changent. En effet, la variation de ces paramètres provoque l'absorption ou

la désorption du CO₂, auquel cas il pourra retrouver sa mobilité et migrer à travers le milieu (Bachu, 2008).

Les fuites de CO₂ peuvent également provoquer la contamination des nappes d'eau souterraines. En effet, un acide carbonique est produit lorsque le CO₂ est présent sous forme dissoute, modifiant le pH du milieu et mobilisant potentiellement des métaux lourds toxiques (sulfate, chlorure, etc. ; Bachu, 2008). Par ailleurs, l'introduction de CO₂ dans un aquifère d'eau douce pourrait réduire la concentration aqueuse de certains contaminants (As, Cr, U, V par exemple) comme il l'a été démontré dans les études de Smith et Ehrenberg (1989) et Lu et al. (2012).

La dégradation de la qualité de l'eau suite à une fuite de CO₂ vers les environnements proches surface est également l'une des préoccupations la plus importante. En effet, une migration de CO₂ vers la surface du sol peut causer une augmentation de la mobilisation des contaminants (H⁺ et HCO₃⁻ par exemple) liée à une dissolution et/ou désorption accrues des surfaces du sol et des minéraux aquifères (Harvey et al., 2012) ; mais aussi des modifications des autres paramètres de qualité de l'eau tels que l'alcalinité, la salinité, ou les solides totaux dissous mis en avant dans les études de Kharaka et al. (2010).

En ce qui concerne les écosystèmes, des concentrations élevées en CO₂ dans les sols suite à une fuite provoquent la mort de la flore. En effet, la chimie des nutriments, la sensibilité des éléments redox et les éléments traces se verront impactés face aux variations négatives de pH (Bachu, 2008).

5.1.2 Les risques pour la santé

Les risques pour la santé concernent notamment les fuites à l'échelle locale qui posent un danger accru pour la vie telle que l'asphyxie. White et al. (2003) suggèrent qu'un taux de fuite inférieur à 1% de CO₂ tous les 100 ans est nécessaire pour stabiliser ses concentrations à long terme. En effet, les propriétés physiques du CO₂ (physiologiquement actif, inodore, incolore, et non inflammable) le rendent non détectable de manière directe. Le CO₂ devient donc dangereux dès lors que ses concentrations sont comprises entre 0,5 et 1,5% (Bachu, 2008). Une concentration en CO₂ supérieure à 7 % voire 10 % dans l'air entraînent des dangers immédiats pour la vie et la santé humaine pouvant être mortelles (National Institute of Occupational Safety and Health, 1976 ; IPCC, 2005), avec des effets provoquant des pertes auditives, des déficiences visuelles, ou encore des confusions mentales (Bachu, 2008).

5.2 La sécurité des sites de CSC

Avant la phase d'exploitation, la sécurité d'un site de stockage doit être démontrée. Après injection, celle-ci augmente au fur et à mesure que la pression d'injection décroît, mais aussi grâce aux mécanismes secondaires (comme le piégeage minéral par exemple) qui permettent d'immobiliser le CO₂ en subsurface (Bachu, 2008).

Différentes techniques permettent d'identifier les voies de fuite associées à la caractérisation des réservoirs. Une fois la compréhension des voies de migration des fuites acquise, une stratégie de surveillance et d'assainissement peut être adaptée pour y remédier en cas de comportement anormal (IPCC, 2005 ; Le Guéan et Rohmer, 2011). Ainsi, un ensemble complet de mesures préventives, de mesures correctives et de mesures capables d'atténuer toute irrégularité significative pourra être déployé (Le Guéan et Rohmer, 2011).

Afin de prévenir des risques de fuites, de nombreux progrès ont été réalisés dans la conception des puits, dans l'amélioration de l'efficacité du piégeage, ou encore dans la gestion de la surpression (Le Guéan et Rohmer, 2011 et références associées). En effet, afin de réduire la propagation du CO₂ via des chemins de migration préférentiels (favorisés par les conditions de perméabilité du milieu), l'une des stratégies mise en place correspond à la diminution de la pression du fluide interstitiel dans le réservoir de stockage en supprimant l'eau ou le CO₂. À l'inverse, si le CO₂ fuit déjà au sein de ce réservoir, la pression du fluide interstitiel doit être augmentée (Hepple et Benson, 2005). Par conséquent, pour sécuriser au maximum les sites de stockage et minimiser le risque de fuites potentielles, plusieurs paramètres doivent être contrôlés voire améliorés, tels que la pression d'injection dans le réservoir ou encore l'amélioration des phénomènes de dissolution (Le Guéan et Rohmer, 2011 et références associés). De plus, la présence d'une zone de confinement (comme un aquifère confiné) serait appréciée en cas de fuite, car celle-ci permettrait de confiner physiquement le gaz et de poursuivre les réactions de dissolution du CO₂ dans les eaux souterraines (Harvey et al., 2013). En effet, en l'absence de cette zone, le CO₂ diffusé pourrait retourner directement vers l'atmosphère (Oldenburg et Unger, 2003 ; Harvey et al., 2013), comme c'est le cas pour le site de récupération valorisée du pétrole de Rangely au Canada, où 170 tonnes de CO₂ sont perdues chaque année en raison des fuites (Klusman, 2003).

Depuis 2008, il est admis que la réelle barrière de déploiement pour le stockage géologique de CO₂ est l'absence de programme et de politique complet, de législation et de régulation pour la mise en œuvre d'un tel projet (Bachu, 2008).

6. Détection d'une fuite potentielle au moyen de traceurs (géochimiques et géophysiques)

6.1 Les traceurs géochimiques

Grâce à l'utilisation de traceurs géochimiques, les migrations et/ou les interactions des gaz, des liquides et des solides ont pu être étudiés dans un large éventail de domaines comme la biochimie et la géochimie (Myers et al., 2013). Ces derniers permettent de comprendre le transport et la dispersion de matériaux ou substances à travers un système, ou peuvent être utilisés pour caractériser les propriétés physicochimiques de celui-ci (Myers et al., 2013). Selon ces mêmes auteurs, leurs principaux avantages sont leur utilisation dans des régions difficiles d'accès et/ou sur une grande échelle de longueur. De même, les traceurs géochimiques se trouvent en concentrations relativement faibles dans le milieu naturel, ce qui permet de les distinguer directement des traceurs d'origine anthropique lorsque des concentrations enregistrées sont anormalement accrues. Ainsi, afin de détecter les voies de migration du CO₂ d'un réservoir d'injection vers les environnements proches surface, des traceurs indigènes ou ajoutés peuvent être utilisés : il s'agit de gaz inertes, dont le plus couramment utilisé est l'hélium (Klusman, 2015). En effet, la masse moléculaire et l'encombrement sphérique de cette espèce lui confèrent une vitesse de diffusion beaucoup plus rapide que le CH₄, Kr et CO₂, il est donc plus mobile (Rhino, 2017 ; Fig. 1.9). Ce temps peut cependant varier en fonction du comportement d'absorption ou de désorption du traceur à la surface des sédiments (Myers et al., 2013).

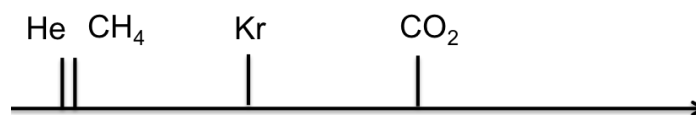


Figure 1.9 : Temps d'arrivée relatif du CO₂, Kr, CH₄ et He (Rhino, 2017).

Le CO₂ lui-même est rarement utilisé en tant que traceur de fuites (bien qu'il soit introduit en quantité importante) en raison de sa solubilité dans l'eau et de sa réactivité (Klusman, 2015). Associés au CO₂ injecté, les traceurs permettent donc d'indiquer une fuite ou le déplacement d'un panache de gaz si une trace est détectée (Wells et al., 2007) ; voire d'anticiper une percée potentielle d'une phase gazeuse dangereuse (Bachu et Bennion, 2009) : le mouvement et le mélange de gaz injecté peuvent donc être suivis lorsque la composition isotopique des gaz rares dans le CO₂ injecté est significativement différente de celle du gaz du réservoir *in-situ* (Nimz et Hudson, 2005).

Selon [Bachu et Bennion \(2009\)](#), les traceurs ont donc la possibilité d'évaluer la migration du panache de CO₂, de déterminer l'hétérogénéité du réservoir et de connaître l'effet de compartimentation entre les champs, en développant des stratégies d'injection de CO₂ et en déterminant si de nouveaux puits doivent être forés. Ainsi, la technique de chromatographie en phase gazeuse est employée et permet d'analyser et de distinguer les différents traceurs injectés en fonction de leur temps de rétention (ou vitesse). En effet, tous les traceurs ont des coefficients de diffusion qui varient en fonction de la masse molaire de l'espèce. Cela est présenté par la **figure 1.10** qui met en évidence les différences de signature chromatographique pour le CH₄, H₂S, N₂, NO et NO₂ (gaz qui peuvent se trouver dans un flux d'injection de CO₂ ; [Bachu et Bennion, 2009](#)).

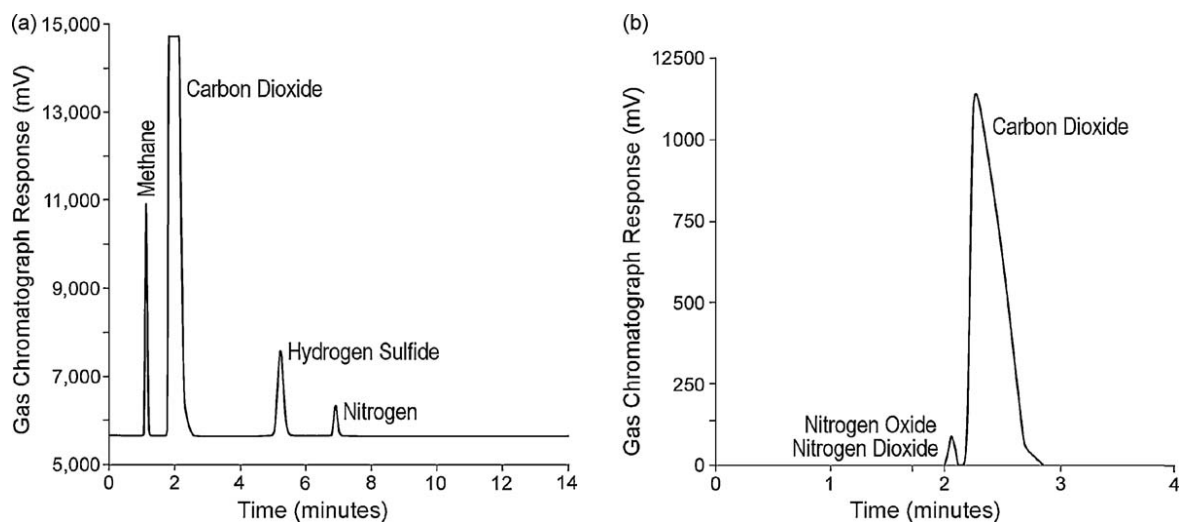


Figure 1.10 : Signature chromatographique du CO₂ et de différents gaz potentiellement présents dans un flux d'injection de CO₂. Les lignes de base sont différentes entre le graphique a et le graphique b en raison de l'utilisation de différentes colonnes de chromatographie en phase gazeuse ([Bachu et Bennion, 2009](#)).

Il est donc important d'établir le « bruit de fond » du milieu étudié (ie : caractériser son « comportement naturel », sans perturbation), afin de percevoir plus facilement les temps de rétention des traceurs ([Myers et al., 2013](#)). Par conséquent, la détection de traceurs associée à une injection de CO₂ permet d'agir : i) soit en tentant de remédier à une fuite ou en y mettant un terme ; ii) soit en prenant des mesures d'atténuation comme l'évacuation d'une zone menacée ([Bachu et Bennion, 2009](#)).

Néanmoins, il existe quelques inconvénients à l'utilisation de ces outils géochimiques. En effet, au cours de l'injection, ceux-ci vont se retrouver disperser chromatographiquement dans un large volume les rendant difficilement quantifiables avec précision. Pour évaluer le taux de fuite de CO₂, un facteur de dilution est utilisé et peut être inexacte, ce qui peut mener à des erreurs significatives. Ces différentes erreurs sont davantage prononcées dans le cas où les champs

présentent des hétérogénéités (ie : présence de chemins de migration préférentiels) car cela peut mener à une sous- ou surestimation de la fuite globale (Myers et al., 2013). De plus, il faut tenir compte de la capacité de sorption des sédiments sus-jacents. En effet, il est possible qu'une fuite ne soit pas détectée ou que le taux de celle-ci soit sous-estimé en cas de sorption élevée du traceur (comme c'est le cas avec les argiles ; Myers et al., 2013). Pour remédier à ces effets, une injection en continue serait préférable, et une caractérisation précise de l'environnement de stockage doit être définie (type de roche, composition minérale, porosité, etc. ; Myers et al., 2013).

6.2 Les traceurs géophysiques

Malgré toutes les précautions prises pour sélectionner un site géologique de stockage de CO₂ (intégrité et taux de fuite dans le réservoir, sécurité, etc.), il existe inévitablement des discontinuités structurelles défavorables et/ou des perturbations géomécaniques au sein du réservoir qui vont entraver l'efficacité de la séquestration (Zhou et al., 2012 et références associées). Lorsqu'une fuite a lieu, celle-ci peut conduire à l'accumulation locale d'une grande quantité de CO₂, modifiant ainsi les différentes propriétés du sol (cinétique de dissolution du sol et de la structure du sol, minéralogie, etc.). L'ensemble des modifications des paramètres biotiques et abiotiques vont eux-mêmes participer aux changements des propriétés géophysiques du sol, notamment de la conductivité électrique (Zhou et al., 2012).

Le caractère conducteur d'un sol sera donc fonction de différents paramètres, tels que les constituants solides (ie : forme, taille et distribution des particules solides), la distribution des vides (ie : porosité, distribution des pores, tortuosité et connectivité), le degré de saturation en eau, la conductivité électrique du fluide (ie : concentration du soluté), et la température (Samouëlian et al., 2005). De même, la conductivité électrique (ou sa réciproque, la résistivité électrique) de la solution aqueuse du sol va dépendre de la concentration ionique, et celle des particules solides du sol est liée à la densité des charges électriques superficielles retrouvée à la surface des constituants (Zhou et al., 2012).

Samouëlian et al. (2005) ont compilé des données provenant de plusieurs travaux et utilisant différents types de sol ; ceux-ci ont montré une baisse systématique de la résistivité électrique avec la teneur volumétrique en eau (Fig. 1.11). De même, pour une teneur en eau inférieure à 15 %, la résistivité électrique décroît davantage avec l'augmentation de la teneur en eau.

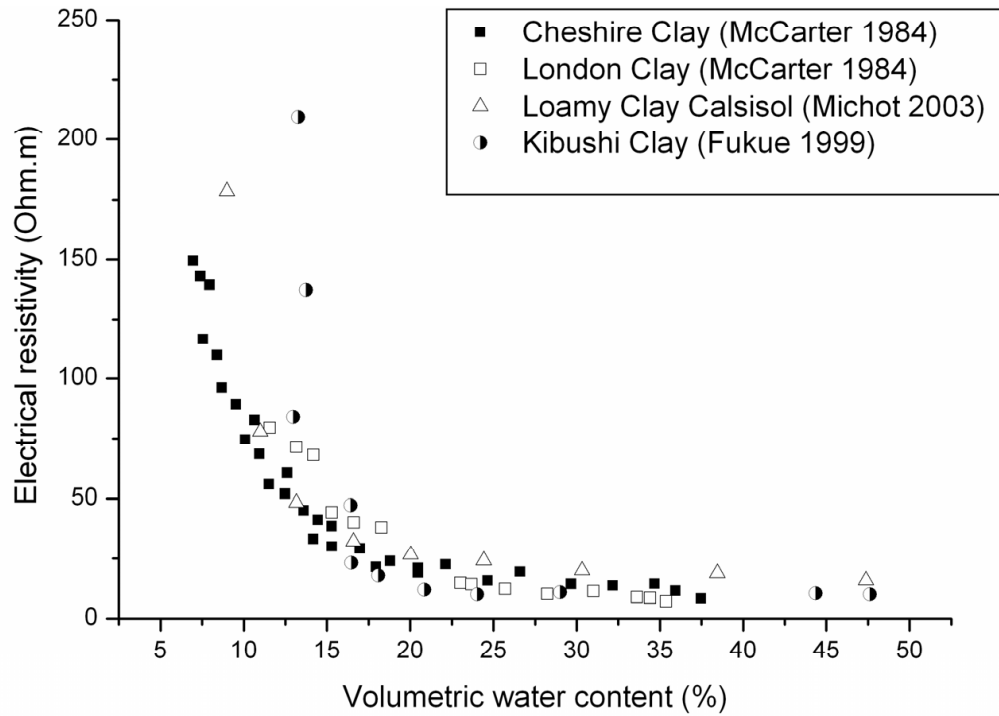


Figure 1.11 : Relation entre teneur volumétrique en eau et résistivité électrique pour différents types de sol (Samouëlian et al., 2005).

Ainsi, toute variation de la conductivité électrique du sol sera un indicateur de la variabilité des propriétés géophysiques et de la composition chimique du sol (Banton et al., 1997). C'est le cas par exemple des études menées par Le Roux et al. (2013), pour lesquelles une décroissance significative de la variation de la résistivité électrique relative est mesurée lorsque les concentrations en CO_2 augmentent (Fig. 1.12). Ces variations ont également permis de mettre en évidence des zones de dissolution préférentielles du CO_2 .

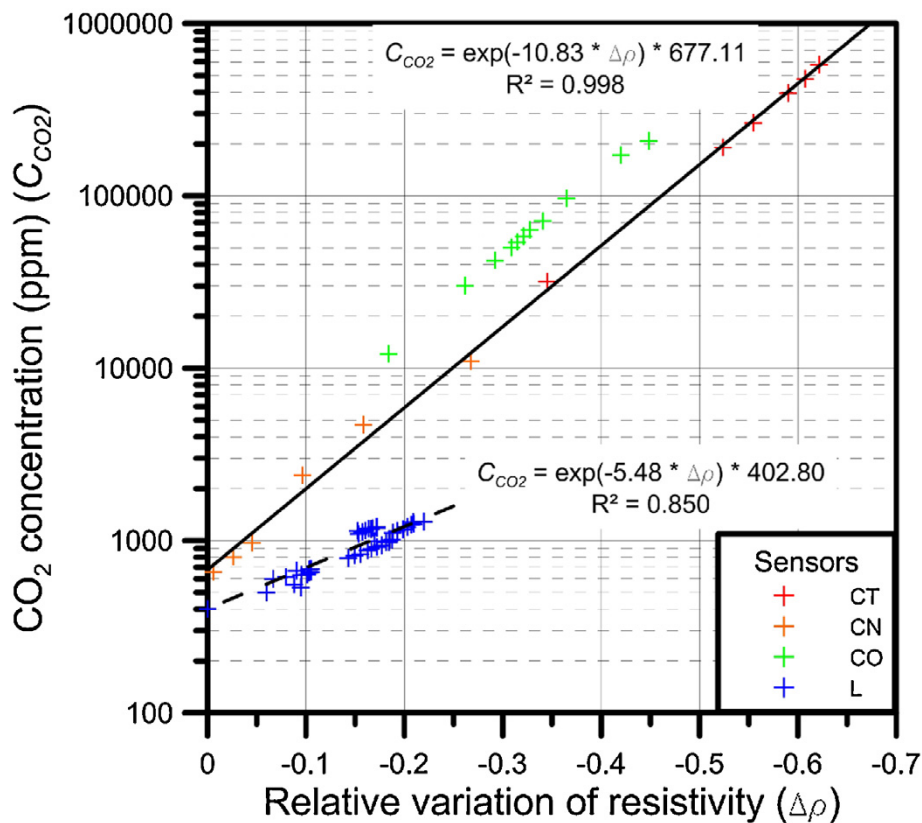


Figure 1.12 : Corrélation entre les concentrations en CO_2 (C_{CO_2}) et la variation relative de résistivité électrique ($\Delta\rho$) (Le Roux et al., 2013).

D'après les expériences de fuites de CO_2 peu profondes réalisées par Zhou et al. en 2009 (Zhou et al., 2012), l'augmentation des conditions de pression-température crée une diminution de la conductivité électrique du sol au cours et après l'injection de CO_2 . Cette observation s'accompagne d'une diminution proportionnelle de la solubilité du gaz avec la pression partielle en CO_2 lorsque la température augmente. Selon ces mêmes auteurs, lorsque le CO_2 se dissout dans l'eau à faible température, celui-ci forme des liaisons chimiques plus fortes, lui permettant de se dissoudre davantage (d'où un pH de plus en plus acide). Cette dissolution du CO_2 va améliorer la quantité de solvants utilisés pour les solutés et est fournie par l'humidité du sol : la conductivité électrique du sol va donc être proportionnelle à la teneur en eau de celui-ci (Zhou et al., 2012). A l'inverse, la conductivité électrique va diminuer lorsque la température du sol va augmenter et que la solubilité du CO_2 et des solutés dans l'eau liquide du sol va diminuer. Comme la dissolution du CO_2 favorise une diminution du pH, les différents minéraux du sol tels que les minéraux carbonatés, les oxyhydroxydes de fer, etc. (West et al., 2009 ; Kharaka et al., 2010) sont soumis aux processus de dissolution et/ou désorption (Wang et Jaffe, 2004 ; Zheng et al., 2009), entraînant des concentrations ioniques élevées (Zhou et al., 2012).

Selon Samouëlian et al. (2005), la conductivité électrique d'un sol se fait par voie électrolytique, principalement basée sur le déplacement des ions dans l'eau interstitielle qui augmente de façon

proportionnelle avec la quantité de sels dissous. Par conséquent, celle-ci croit lorsque les concentrations en CO₂ dissous dans le sol et l'humidité sont élevées. La conductivité électrique est donc proportionnelle à la concentration en CO₂ dans le sol ainsi qu'à l'humidité. Ainsi, selon [Liu et al. \(2006\)](#), la conductivité électrique d'un sol est fonction de la teneur en argile de celui-ci, de l'humidité, de la salinité totale, de la composition en sels, de la mobilité électrophorétique ainsi que de la température. D'une manière générale, la teneur en eau semble être le paramètre le plus important gouvernant la conductivité électrique ([Rhoades et al., 1999](#)). Cela a également été prouvé dans les travaux de [Kalinski et Kelly \(1993\)](#) pour lesquels la conductivité électrique du sol a augmenté pour n'importe quelle teneur en eau donnée.

L'échange libre et diffusif de CO₂ entre la couche arable du sol et l'atmosphère pourrait donc être limité grâce à l'humidité du sol fournie par les précipitations, qui jouerait le rôle de barrière physique. Cependant, pour que cela soit efficace, les précipitations doivent être suffisamment abondantes pour que l'humidité du sol soit supérieure à 21% ([Zhou et al., 2012](#)).

La conductivité électrique semble être un outil géophysique intéressant pour la surveillance des fuites de CO₂. En 1912, Schlumberger a émis l'hypothèse que la résistivité électrique peut être utile afin d'imager les corps rocheux de subsurface : les compagnies pétrolières en étaient donc les premières utilisatrices pour la recherche de réservoirs pétroliers ([Samouëlian et al., 2005](#)). Le caractère non destructif (ie. : qui ne nécessite pas la réalisation de puits de forage) et la précision de l'image du sol fournie (concernant la description de ses propriétés physiques telles que son étendue, son épaisseur et sa profondeur) sont les principaux avantages de cette technique ([Samouëlian et al., 2005](#)). Cet outil électrique permet d'apporter de précieuses informations dans les domaines géologiques et hydrologiques de surface, permettant de mieux choisir un site de stockage ([Strazisar et al., 2009](#)). La résistivité électrique permet donc d'obtenir des profils de résistivité électrique sur lesquels un panache de CO₂ peut être suivi. Ainsi, des voies de migration préférentielles peuvent être mises en évidence alors qu'elles n'étaient pas supposées exister au départ avant l'injection ([Strazisar et al., 2009](#)). C'est le cas, par exemple pour le projet ZERT, pour lequel des zones de conductivité élevées (donc des zones de faible résistivité électrique) ont pu être détectées, liées à la dissolution du CO₂ dans les eaux souterraines : ces zones sont donc de bons indicateurs de l'ampleur de la migration du CO₂ ([Strazisar et al., 2009](#) ; [Fig. 1.13](#)).

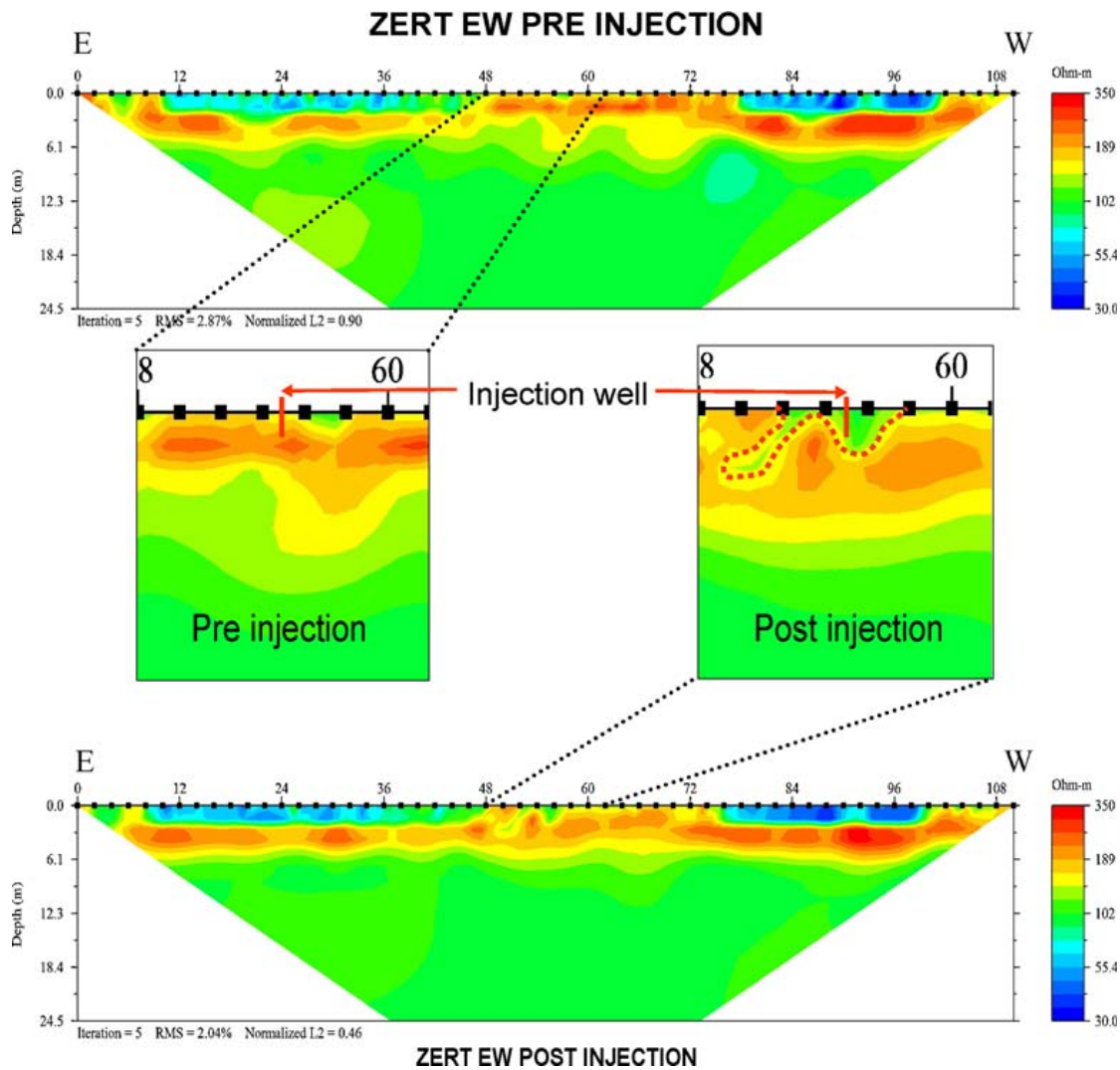


Figure 1.13 : Profils de résistivité électrique/profondeur acquis avant et après injection de CO_2 . La zone rendue plus conductrice (moins résistive) par l'injection est représentée par la ligne rouge en pointillés (Strazisar et al., 2009).

Pour conclure, la sécurité d'un site de stockage ainsi que la détection d'une fuite potentielle de gaz peuvent être surveillées par des outils géochimiques et géophysiques. Leur couplage permet également d'affiner ces observations, en quantifiant à la fois spatialement et temporellement un panache de gaz dans un milieu naturel.

7. Le stockage du CO_2 dans les nappes souterraines

Comme il l'a précédemment été évoqué, la séquestration géologique du carbone peut être réalisée dans les aquifères. Selon Roberts et al. (2018), cette opération se déroule suivant trois phases : i) piégeage des gaz résiduels, ii) piégeage par solubilité, et iii) piégeage par minéralisation. Le CO_2 peut également être injecté dans des aquifères d'eau douce, qui doivent

alors être impérativement protégés contre une fuite potentielle en raison de leur lien direct avec l'activité humaine (Lee et al., 2016).

La séquestration dans les eaux souterraines peu profondes n'est étudiée que depuis dix ans. Jusqu'à présent, peu de sites ont mis en œuvre des programmes de surveillance des aquifères, qui permettraient une comparaison à la fois quantitative et qualitative de la qualité de l'eau avant et après une fuite de CO₂ (Lewicki et al., 2007). Myers et al. (2018) ont déterminé en laboratoire comment les traceurs (CH₄ dans ce cas) peuvent être utilisés afin d'identifier et quantifier un taux de fuite de CO₂ dans un environnement aqueux.

Récemment Ju et al. (2020) ont réalisé une expérience d'injection de CO₂ dans un aquifère peu profond. Leur schéma conceptuel (Fig. 1.14) permet de mettre en évidence une fuite de CO₂ provenant d'un réservoir profond et fuyant dans un aquifère souterrain peu profond. Si la roche couverture est cassée ou endommagée, le CO₂ va pouvoir migrer (à travers des failles, des zones de plus ou moins fortes perméabilités, etc.) grâce aux forces de flottabilité. En effet, le comportement du gaz est principalement contrôlé par les processus de solubilité (ie. : de dégazage) en raison de la pression de gaz élevée. Un certain volume de CO₂ va alors pouvoir atteindre l'aquifère peu profond. Ju et al. (2020) ont ensuite utilisé les gaz nobles comme traceurs afin de suivre la migration du gaz et déterminé le bilan massique du panache qui a fui (en particulier avec le krypton qui a le signal le plus élevé).

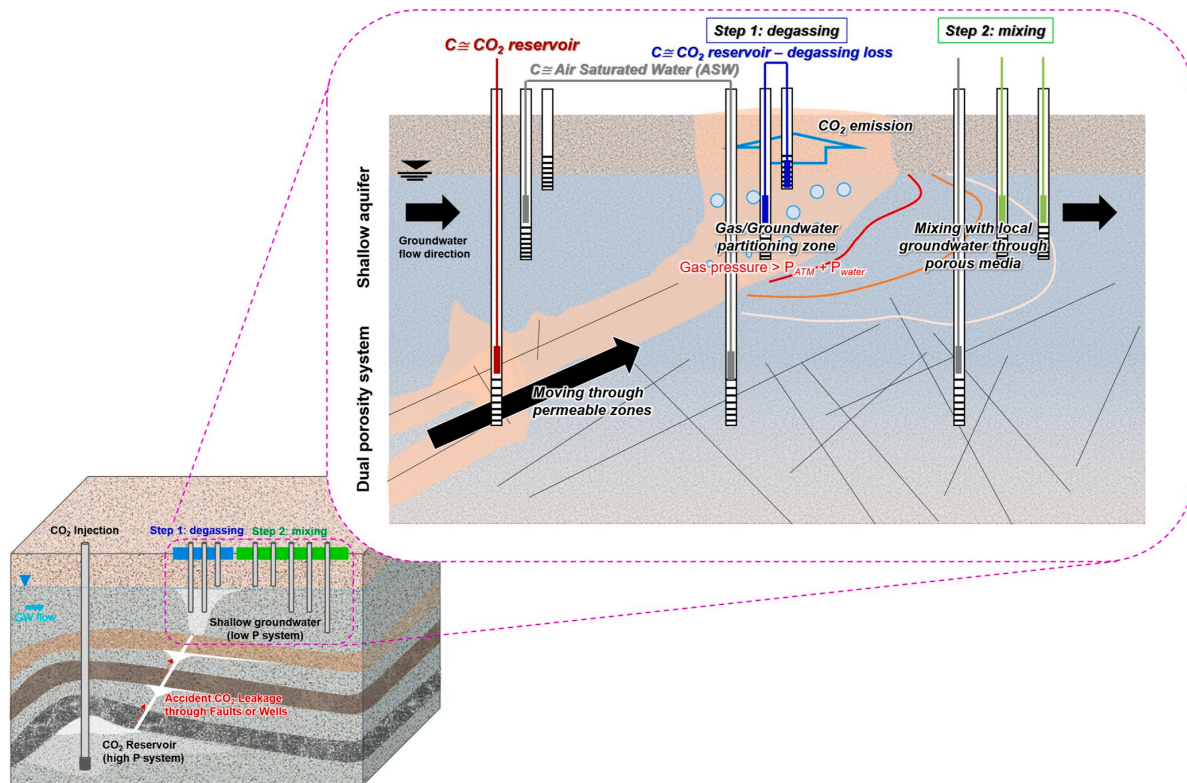


Figure 1.14 : Figure conceptuelle démontrant une fuite de CO_2 depuis un réservoir profond vers un aquifère peu profond (Ju et al., 2020).

Actuellement, l'un des projets les plus importants étudiant la surveillance d'un site de stockage géologique de CO_2 est déployé à Bozeman dans le Montana (États-Unis). Il s'agit du projet de recherche multidisciplinaire ZERT (Zero Emission Research and Technology), qui a donné lieu à de nombreuses publications telles que Ambats et al. (2009), Strazisar et al. (2009), Kharaka et al. (2010), Oldenburg et al. (2010), Zheng et al. (2012), etc. Pour cela, 300 kg/jour de CO_2 de qualité alimentaire ont été injectés dans un tuyau perforé de 70 m placé horizontalement à 0,75 m sous la nappe phréatique (Zheng et al., 2012). Le niveau d'eau fluctue à environ 1 m sous la surface du sol. Des puits d'observation (nommés A et B dans la figure) ont donc été placés à 3 m et à 1,5 m respectivement sous le sol (Fig. 1.15).

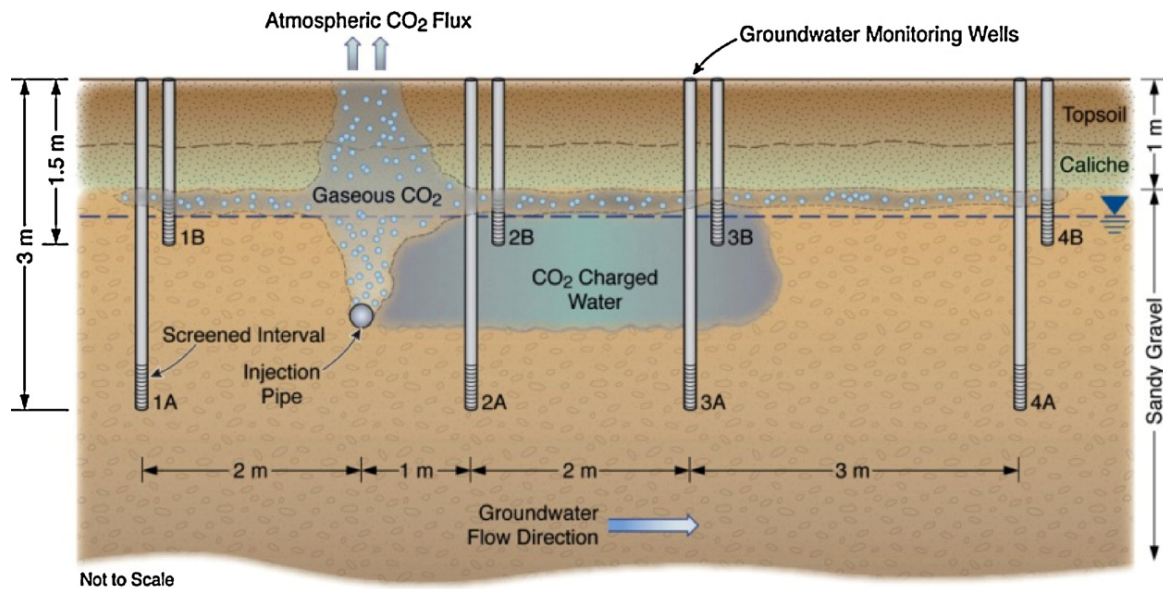


Figure 1.15 : Représentation schématique du transport de CO_2 sur le site du projet ZERT. Les puits A et B servent de puits d'observation (Zheng et al., 2012).

Ainsi, l'objectif principal de ce projet est d'évaluer les techniques de surveillance via la détection, la localisation et la quantification des fuites potentielles de CO_2 émanant des sites de stockage géologique. Différents aspects permettant de comprendre les voies de migration du gaz ont été appréhendés. Kharaka et al. (2010) ont étudié les changements chimiques liés à l'injection de CO_2 sur la qualité des eaux souterraines via la quantification des composés inorganiques et organiques majeurs, mineurs et traces. Ces derniers ont évalué la détection d'une fuite de CO_2 en se basant notamment sur des mesures de pH, d'alcalinité et de conductivité électrique. Les auteurs ont ainsi montré que le pH est un excellent indicateur de l'intrusion de CO_2 dans l'aquifère.

D'autres sites ont également étudié l'impact physicochimique d'une injection de CO_2 . Sur le site pilote de Frio par exemple (exploité par le *Bureau of Economic Geology* de l'Université du Texas), un petit volume de CO_2 (1600 t) a été injecté à 1500 m dans une saumure contenant du grès (Hovorka et al., 2006). Ainsi, les changements de pH et d'alcalinité observés ont été attribués à la dissolution des carbonates (Kharaka et al., 2006).

Le champ pétrolifère de Weyburn (Saskatchewan, Canada) correspond au premier grand projet d'injection de CO_2 -EOR où *Encana Corporation* introduit 5000 t/jour de CO_2 depuis 2000 (Gaus, 2010). Ce projet étudie les variations de pH et de concentrations en bicarbonates associées à la dissolution du carbonate.

Le site d'injection de CO_2 à Nagaoka (Japon) exploité par le *Research Institute of Innovative Technology for the Earth*, montre qu'un an après l'arrêt de l'injection, des niveaux élevés de bicarbonate et de calcium étaient encore enregistrés (Gaus, 2010).

Sur le site de Sleipner (Mer du Nord, Norvège, exploité par *Statoil*), 1 Mt de CO₂ par an est injectée dans un aquifère profond depuis 1996 (Holloway et al., 2007). Selon ces mêmes auteurs, les études sismiques utilisant la méthode en *time-lapse* montrent qu'aucune fuite ne s'est produite depuis le réservoir de stockage. Lindeberg et Bergmo (2003) expliquent que cela est lié à la dissolution du CO₂ dans les eaux interstitielles environnantes, qui devient de plus en plus importante au cours du temps.

Les résultats présentés pour chacune des études citées ci-dessus serviront à comprendre la migration d'un panache de CO₂ à travers un aquifère d'eau douce et les impacts physicochimiques associés. Cependant, il faut garder à l'esprit que les résultats obtenus seront quelques peu différents en fonction du site étudié. En effet, selon Keating et al. (2013), la réponse réelle d'un aquifère dépendra à la fois des processus hydrologiques (écoulement en milieu hétérogène) et géochimiques (interactions CO₂-eau-roche), variables dans le temps et dans l'espace. Les changements physicochimiques de l'eau de formation sont le principal problème du stockage du CO₂ dans les aquifères peu profonds, car une faible quantité de CO₂ est suffisante pour avoir un impact significatif (Gaus, 2010). De plus, l'intrusion de CO₂ entraînera des déséquilibres chimiques et déclenchera diverses réactions chimiques (Czernichowski-Lauriol et al., 2006). Le développement spatial et temporel d'un panache de gaz sera fonction de plusieurs processus spontanés tels que la solubilité du CO₂, le taux de fuite et l'écoulement des eaux souterraines (Carroll et al., 2009).

Ainsi, il est essentiel de surveiller la géochimie des aquifères peu profonds où le CO₂ est séquestré et peut potentiellement migrer. Selon Carroll et al. (2009), un programme de surveillance réussi comprend l'échantillonnage avant et après l'injection. Pour cela, l'une des stratégies les plus utilisées consiste à analyser la qualité de l'eau (alcalinité, température, pH, etc.) et à collecter des données de minéralogie auprès des aquifères. Comme l'ont démontré les travaux de Lee et al (2016), ces différents outils de suivi permettent de suivre la distribution, à la fois spatiale et temporelle, d'un panache de CO₂ qui fuit dans un aquifère d'eau douce peu profond. L'utilisation de gaz nobles peut également être utile pour surveiller un site comme le montrent les travaux de Cohen et al. (2013), Rillard et al. (2015) et Rhino et al. (2016, 2018). Ce dernier a suivi la distribution spatio-temporelle d'un panache de gaz tandis que le CO₂ était injecté dans la zone vadose. A la suite d'un test d'injection, Cohen et al. (2013) ont utilisé des gaz nobles (He, Ne) pour définir le chemin préférentiel de migration du CO₂ à travers la zone vadose. Ju et al. (2020) soulignent l'importance de réaliser un suivi continu dans cette zone et de comparer les résultats obtenus avec les mesures de référence. Ainsi, cela permet d'identifier

le plus tôt possible une fuite de CO₂, de caractériser la migration « verticale » du panache et d'évaluer les risques associés. Il est donc essentiel de déterminer la quantité de CO₂ dégazé autour d'un point de fuite et de comprendre comment l'écoulement des eaux souterraines peut influencer sa propagation (Ju et al., 2020).

8. Conclusions partielles

Ce travail de thèse fait suite à de précédentes études également menées sur le site pilote de Saint-Emilion. En 2013, Cohen et al. ont réalisé des expériences de fuites diffuses de CO₂ à partir d'une cavité expérimentale. En utilisant différents gaz traceurs (Ar et He) et en comparant les résultats issus de ces expériences avec le modèle de transport COORES (CO₂ Reservoir Environment Simulator), l'hétérogénéité de la formation carbonatée a pu être mise en évidence via les voies de migration du CO₂ (Cohen et al., 2013 ; Garcia et al., 2013). En 2015, une autre expérience de fuite, cette fois-ci brutale, a été réalisée à partir d'un puits de forage par Rillard et al. L'utilisation de différents isotopes a permis de caractériser les interactions CO₂-H₂O-CaCO₃ au cours de l'expérience. Rhino et al. (2016) ont réalisé diverses fuites de CO₂ (diffuse et ultra-diffuse) en contexte de puits de forage au sein de la zone vadose. Par l'utilisation de gaz traceurs (He et Kr), ces auteurs ont pu suivre l'évolution spatio-temporelle du panache de gaz et caractériser les interactions CO₂-H₂O-CaCO₃.

Ce mémoire se situe dans la continuité des travaux décrits ci-dessus. Son principal objectif est la caractérisation d'une fuite de CO₂ injecté dans un aquifère d'eau potable peu profond. La quantification (à la fois spatiale et temporelle) ainsi que la modélisation du transport et des interactions du panache de CO₂ dans les zones saturée et non saturée carbonatées sont étudiées. Les travaux présentés dans ce manuscrit font partie du projet *Aquifer-CO₂ leak Project* lancé en 2017. Celui-ci vise à : i) comprendre, quantifier et modéliser l'impact environnemental d'une fuite de CO₂ sur la qualité de l'eau d'un aquifère carbonaté d'eau potable, et ii) comprendre les interactions CO₂-H₂O-CaCO₃.

Afin de répondre à cette problématique, différents axes de recherche vont être abordés dans ce manuscrit répartis suivant les chapitres ci-dessous :

- i) le chapitre deux présentera le contexte et la configuration du site expérimental de Saint-Emilion,

- ii) le chapitre trois s'intéressera à la détermination de la ligne de base naturelle des concentrations en CO₂ au cours d'un cycle hydrogéologique à travers la zone vadose carbonatée du site pilote,
- iii) le chapitre quatre caractérisera l'impact d'une fuite de CO₂ sur les paramètres physicochimiques de l'eau de la nappe, réalisée à partir d'une injection dans l'aquifère carbonaté de Saint-Emilion en contexte de puits de forage,
- iv) le chapitre cinq définira l'impact du CO₂ sur les propriétés électriques des roches carbonatées *via* l'étude de la relation CO₂-conductivité électrique-pH,
- v) une conclusion générale sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives associées clôtureront ce mémoire dans le dernier chapitre.

9. Bibliographie

Ambats, G., Apps, J. A., Beers, S., Birkholzer, J. T., Gullickson, K. S., Herkelrath, W. N., Kakouros, E., Kharaka, Y. K., Spangler, L. H., Spycher, N., Thordsen, J., Zheng, L. (2009). Groundwater chemistry changes as a result of CO₂ injection at the ZERT field site in Bozeman, Montana. Lawrence Berkeley National Laboratory. Project Report LBNL-2931E.

Amin, S. M., Weiss, D. J., Blunt, M. J. (2014). Reactive transport modelling of geologic CO₂ sequestration in saline aquifers: The influence of pure CO₂ and of mixtures of CO₂ with CH₄ on the sealing capacity of cap rock at 37°C and 100 bar. *Chemical Geology*, 367, 39-50.

Amonette, J. E., Barr, J. L., Dobeck, L. M., Gullickson, K., Walsh, S. J. (2010). Spatiotemporal changes in CO₂ emissions during the second ZERT injection, August-September 2008. *Environmental Earth Sciences*, 60(2), 263-272.

Bachu, S. (2008). CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in energy and combustion science*, 34(2), 254-273.

Bachu, S., Bennion, D. B. (2009). Interfacial tension between CO₂, freshwater, and brine in the range of pressure from 2 to 27 MPa, temperature from 20 to 125°C, and water salinity from 0 to 334 000 mg.L⁻¹. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(3), 765-775.

Bacon, M. A., Wilkinson, S., Davies, W. J. (1998). pH-regulated leaf cell expansion in droughted plants is abscisic acid dependent. *Plant Physiology*, 118(4), 1507-1515.

Bacon, D. H., and Keller, C. K. (1998). Carbon dioxide respiration in the deep vadose zone: Implications for groundwater age dating. *Water Resources Research*, 34(11), 3069-3077.

Ballentine, C. J., Schoell, M., Coleman, D., Cain, B. A. (2001). 300-Myr-old magmatic CO₂ in natural gas reservoirs of the west Texas Permian basin. *Nature*, 409(6818), 327-331.

Baines, S. J., Worden, R. H. (2004). The long-term fate of CO₂ in the subsurface: natural analogues for CO₂ storage. Geological Society, London, Special Publications, 233(1), 59-85.

Baudin, F., Tribouvillard, N., Trichet, J. (2017). Géologie de la matière organique. EDP sciences.

Banton, O., Cimon, M. A., Seguin, M. K. (1997). Mapping field-scale physical properties of soil with electrical resistivity. *Soil Science Society of America Journal*, 61(4), 1010-1017.

Benoit, R. E., Campbell, W.B., Harris, R. W. (1972). Decomposition of organic matter in the West Meadow Tundra, Barrow: A revised word model. Paper presented at 1972 Tundra Biome Symposium, Tundra Biome Cent., University of Alaska, Fairbanks.

Benson, S. M., Cole, D. R. (2008). CO₂ sequestration in deep sedimentary formations. *Elements*, 4(5), 325-331.

Bergman, P. D., Winter, E. M. (1995). Disposal of carbon dioxide in aquifers in the US. *Energy Conversion and Management*, 36(6-9), 523-526.

Carroll, S., Hao, Y., Aines, R. (2009). Geochemical detection of carbon dioxide in dilute aquifers. *Geochemical transactions*, 10(1), 1-18.

Cawley, S. J., Saunders, M. R., Le Gallo, Y., Carpentier, B., Holloway, S., Kirby, G. A., Bennison, T., Wickens, L., Wikramaratna, R., Bidsteup, T., Arkley, S. L. B., Browne, M. A. E., Ketzer, J. M. (2015). The NGCAS project - Assessing the potential for EOR and CO₂ storage at the Forties Oilfield, Offshore UK. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO₂*, 713-750.

Clein, J. S., Schimel, J. P. (1995). Microbial activity of tundra and taiga soils at sub-zero temperatures. *Soil Biology and Biochemistry*, 27(9), 1231-1234.

CO₂GeoNet. (2008). Que signifie vraiment le stockage géologique de CO₂ ?

Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Garcia, B., Cerepi, A. (2013). The CO₂-Vadose project: Experimental study and modelling of CO₂ induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 128-140.

Credo, A., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Pétronin, J. C., Lillo, M., Pozo, C., Geniaut, G. (2009). Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. *Energy Procedia*, 1(1), 3445-3452.

Czernichowski-Lauriol, I., Rochelle, C., Gaus, I., Azaroual, M., Pearce, J., Durst, P. (2006). Geochemical interactions between CO₂, pore-waters and reservoir rocks. In *Advances in the geological storage of carbon dioxide* (pp. 157-174). Springer, Dordrecht.

Elberling, B. (2003). Seasonal trends of soil CO₂ dynamics in a soil subject to freezing. *Journal of Hydrology*, 276(1-4), 159-175.

Garcia, B., Delaplace, P., Rouchon, V., Magnier, C., Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Cerepi, A. (2013). The CO₂-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.

Gaurina-Medimurec, N., Mavar, K. N. (2019). Carbon Capture and Storage (CCS): Geological Sequestration of CO₂. In *CO₂ Sequestration*. IntechOpen.

Gaus, I. (2010). Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *International journal of greenhouse gas control*, 4(1), 73-89.

Goodman, A., Hakala, A., Bromhal, G., Deel, D., Rodosta, T., Frailey, S., Small, M., et al. (2011). U.S. DOE methodology for the development of geologic storage potential for carbon dioxide at the national and regional Scale. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 952-965.

Gunter, W. D., Bachu, S., Benson, S. (2004). The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide. In *Geological storage of carbon dioxide* Baines, S. and Worden, R., eds.: Geological Society Special Publications, 233, 129-146.

Hamrouni, B., Dhahi, M. (2002). Activity coefficient calculation. Application to salt aqueous solutions. *Entropie (Paris)*, 38(237), 52-59.

Hamrouni, B., Dhahbi, M. (2003). Calco-carbonic equilibrium calculation. *Desalination*, 152(1-3), 167-174.

Harvey, O. R., Qafoku, N., Cantrell, K. J., & Brown, C. F. (2012). Geochemical implications of CO₂ leakage associated with geologic storage: A review (No. PNNL-21550). Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States).

Harvey, O. R., Qafoku, N. P., Cantrell, K. J., Lee, G., Amonette, J. E., Brown, C. F. (2013). Geochemical implications of gas leakage associated with geologic CO₂ storage-A qualitative review. *Environmental science & technology*, 47(1), 23-36.

Hendry, M. J., Mendoza, C. A., Kirkland, R. A., Lawrence, J. R. (1999). Quantification of transient CO₂ production in a sandy unsaturated zone. *Water resources research*, 35(7), 2189-2198.

Hepple, R. P., and Benson, S. M. (2005). Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: performance requirements and the implications of surface seepage. *Environmental Geology*, 47(4), 576-585.

Hirsch, A. I., Trumbore, S. E., Goulden, M. L. (2002). Direct measurement of the deep soil respiration accompanying seasonal thawing of a boreal forest soil. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D23), WFX-2.

Hofmann, D. J., Butler, J. H., Dlugokencky, E. J., Elkins, J. W., Masarie, K., Montzka, S. A., Tans, P. (2006). The role of carbon dioxide in climate forcing from 1979 to 2004: introduction of the Annual Greenhouse Gas Index. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 58(5), 614-619.

Holden, P. A., Fierer, N. (2005). Microbial processes in the vadose zone. *Vadose Zone Journal*, 4(1), 1-21.

Holloway, S. (1997). An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 38, S193-S198.

Holloway, S., Pearce, J. M., Hards, V. L., Ohsumi, T., Gale, J. (2007). Natural emissions of CO₂ from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy*, 32(7), 1194-1201.

Houghton, J.T, et Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (1997). *Stabilisation des gaz atmosphériques à effet serre : Conséquences physiques biologiques et socio-économiques*. Genève ; Nairobi : Organisation météorologique mondiale ; Programme des Nations unies pour l'environnement.

Hovorka, S. D., Benson, S. M., Doughty, C., Freifeld, B. M., Sakurai, S., Daley, T. M., Kharaka, Y. K., Holtz, M. H., Trautz, R. C., Seay Nance, H., Myer, L. R., Knauss, K. G. (2006).

Measuring permanence of CO₂ storage in saline formations: the Frio experiment. *Environmental Geosciences*, 13(2), 105-121.

IPCC. (2000). In: Watson, R. T., Noble, I. R., Bolin, B., Ravindranath, N. H., Verardo, D. J., Dokken, D. J. IPCC special report on land use, land-use change, and forestry.

IPCC. (2005). In: Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H.C., Loos, M., Meyer, L.A. (Eds.), *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K./New York, U.S.A., pp. 195–276 (chapter 5).

IPCC. (2014). In: *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.

IPCC. (2019). In: Guilyardi, E., Lescarmonier, L., Matthews, R., Point, S. P., Rumjaun, A. B., Schlüpmann, J., Wilgenbus, D. (2019). *Rapport spécial du GIEC" Réchauffement à 1,5°C" : Résumé à destination des enseignants.*

Jassal, R., Black, A., Novak, M., Morgenstern, K., Nestic, Z., Gaumont-Guay, D. (2005). Relationship between soil CO₂ concentrations and forest-floor CO₂ effluxes. *Agricultural and Forest Meteorology*, 130(3-4), 176-192.

Jeandel, E., Battani, A., Sarda, P. (2010). Lessons learned from natural and industrial analogues for storage of carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(6), 890-909.

Jordan, P. D., 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(5), 1103-1123.

Ju, Y., Lee, S. S., Kaown, D., Lee, K. K., Gilfillan, S. M., Hahm, D., Park, K. (2020). Noble gas as a proxy to understand the evolutionary path of migrated CO₂ in a shallow aquifer system. *Applied Geochemistry*, 104609.

Jury, W.A., Gardner, W.R., Gardner, W.H. (1991). *Soil physics*. 5th ed. John Wiley and Sons, New York.

Kalinski, R. J., Kelly, W. E. (1993). Estimating water content of soils from electrical resistivity. *Geotechnical Testing Journal*, 16(3), 323-329.

Keating, E. H., Hakala, J. A., Viswanathan, H., Carey, J. W., Pawar, R., Guthrie, G. D., Fessenden-Rahn, J. (2013). CO₂ leakage impacts on shallow groundwater: Field-scale reactive-transport simulations informed by observations at a natural analog site. *Applied geochemistry*, 30, 136-147.

Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Hovorka, S. D., Gunter, W. D., Knauss, K. G., Freifeld, B. M. (2006). Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology*, 34(7), 577-580.

Kharaka, Y. K., Thordsen, J.J., Kakouros, E., Ambats, G., Herkelrath, W. N., Beers, S.R., Birkholzer, J.T., Apps, J.A., Spycher, N.F., Zheng, L.E., Trautz, R.C., Rauch, H.W., Gullickson, K.S. (2010). Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO₂ at the ZERT field site, Bozeman, Montana. *Environmental Earth Sciences*, 60(2), 273-284.

Klusman, R. W. (2003). Evaluation of leakage potential from a carbon dioxide EOR/sequestration project. *Energy Conversion and Management*, 44(12), 1921-1940.

Klusman, R. W. (2015). Surface geochemical measurements applied to monitoring, verification, and accounting of leakage from sequestration projects. *Interpretation*, 3(2), SM1-SM21.

Lambers, H., Atkin, O. K., Millenaar, F. F. (1996). Respiratory patterns in roots in relation to their functioning. *Plant roots. The hidden half*, 3, 521-552.

Lee, K.K., Lee, S.H., Yun, S.T., Jeon, S.W. (2016). Shallow groundwater system monitoring on controlled CO₂ release sites: a review on field experimental methods and efforts for CO₂ leakage detection. *Geosciences Journal* vol. 20 (4), 569-583.

Le Guenan, T., Rohmer, J. (2011). Corrective measures based on pressure control strategies for CO₂ geological storage in deep aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), 571-578.

Le Roux, O., Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., et Garcia, B. (2013). The CO₂-Vadose project: Time-lapse geoelectrical monitoring during CO₂ diffusion in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16, 156-166.

Lewicki, J. L., Oldenburg, C. M., Dobeck, L., Spangler, L. (2007). Surface CO₂ leakage during two shallow subsurface CO₂ releases. *Geophysical Research Letters*, 34(24).

Liu, G. M., Yang, J. S., Yao, R. J. (2006). Electrical conductivity in soil extracts: chemical factors and their intensity. *Pedosphere*, 16(1), 100-107.

Lindeberg, E., Bergmo, P. (2003). The long-term fate of CO₂ injected into an aquifer. *Greenhouse gas control technologies*, 1, 489-494.

Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., Garcia, B. (2013). The CO₂-Vadose Project: Dynamics of the natural CO₂ in a carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 97-112.

Lu, J., Kharaka, Y.K., James, J., Thordsen, J.H., Karamalidis, A., Griffith, C., Alexandra Hakala, J., et al. (2012). CO₂-rock-brine interactions in Lower Tuscaloosa Formation at Cranfield CO₂ sequestration site, Mississippi, USA. *Chemical Geology*, 291, 269-277.

McGrail, B. P., Schaef, H. T., Ho, A. M., Chien, Y. J., Dooley, J. J., Davidson, C. L. (2006). Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B12).

Myers, M., Stalker, L., Pejic, B., Ross, A. (2013). Tracers-Past, present and future applications in CO₂ geosequestration. *Applied geochemistry*, 30, 125-135.

Myers, M., Roberts, J. J., White, C., Stalker, L. (2018). The impact of water on CO₂ leak rate measurements for CCS projects. In 14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference Melbourne (pp. 21-26).

Nimz, G.J., et Hudson, G.B. (2005). The use of noble gas isotopes for monitoring leakage of geologically stored CO₂. In: Thomas, D.C., Benson, S.M. (Eds.), *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations*. Elsevier, 1113-1128.

Oldenburg, C. M., Unger, A. J. (2003). On leakage and seepage from geologic carbon sequestration sites: unsaturated zone attenuation. *Vadose Zone Journal*, 2(3), 287-296.

Oldenburg, C. M., Lewicki, J. L. (2006). On leakage and seepage of CO₂ from geologic storage sites into surface water. *Environmental Geology*, 50(5), 691-705.

Oldenburg, C. M., Lewicki, J. L., Dobeck, L., Spangler, L. (2010). Modeling gas transport in the shallow subsurface during the ZERT CO₂ release test. *Transport in porous media*, 82(1), 77-92.

Pachauri, R.K., Reisinger, A., et Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Organisation météorologique mondiale, et Programme des Nations Unies pour l'environnement. (2008). Bilan 2007 des changements climatiques rapport de synthèse. Geneve: GIEC.

Paul, E.A., Clark, F.E. (1989). *Soil Microbiology and Biochemistry*, 272, Academic, San Diego, Calif.

Rhino, K., Loisy, C., Cerepi, A., Garcia, B., Rouchon, V., Noirez, S., Le Gallo, C., Delaplace, P., Willequet, O., Bertrand, C., El Khamlichi, A. (2016). The Demo-CO₂ project: Monitoring and comparison of two shallow subsurface CO₂ leakage experiments with gas tracer associated in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 53, 207-221.

Rhino, K. (2017). Caractérisation, quantification et modélisation des processus de transfert et des interactions CO₂-eau-roche en milieu poreux non saturé en contexte de forage lors d'un stockage géologique. Université Bordeaux III.

Rhino, K., Loisy, C., Cerepi, A., Garcia, B., Rouchon, V., El Khamlichi, A., Noirez, S. (2018). Characterization and quantification of a CO₂ and CH₄ leakage experiment from a well into the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 77, 55-69.

Rhoades, J. D., Chanduvi, F., Lesch, S. M. (1999). *Soil salinity assessment: Methods and interpretation of electrical conductivity measurements*. FAO Irrigation and Drainage Paper No. 57. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 166.

Ridgwell, A., Zeebe, R. E. (2005). The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth and Planetary Science Letters*, 234(3-4), 299-315.

Rillard, J., Loisy, C., Le Roux, O., Cerepi, A., Garcia, B., Noirez, S., Rouchon, V., Delaplace, P., Willequet, O., Bertrand, C. (2015). The DEMO-CO₂ project: A vadose zone CO₂ and tracer leakage field experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 39, 302-317.

Roberts, J. J., Stalker, L., Shipton, Z., Burnside, N. (2018). What have we learnt about CO₂ leakage in the context of commercial-scale CCS? In 14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference Melbourne (pp. 21-26).

Russell, E. J. (1988). *Russell's Soil Conditions and Plant Growth*, 11th ed., edited by Wild, A., 991, John Wiley, New York.

Russell, C. A., Voroney, R. P. (1998). Carbon dioxide efflux from the floor of a boreal aspen forest. I. Relationship to environmental variables and estimates of C respired. *Canadian Journal of Soil Science*, 78(2), 301-310.

Samouëlian, A., Cousin, I., Tabbagh, A., Bruand, A., Richard, G. (2005). Electrical resistivity survey in soil science: a review. *Soil and Tillage research*, 83(2), 173-193.

Sigg, L.M., Behra, P., Stumm, W., Sigg, L.M., Behra, P., et Stumm, W. (2014). *Chimie des milieux aquatiques [Cours et exercices corrigés]*. Paris : Dunod.

Smith, J. T., 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(2), 129-135.

Strazisar, B. R., Wells, A. W., Diehl, J. R., Hammack, R. W., Veloski, G. A. (2009). Near-surface monitoring for the ZERT shallow CO₂ injection project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(6), 736-744.

Thorstenson, D. C., Weeks, E. P., Haas, H., Fisher, D. W. (1983). Distribution of gaseous ¹²CO₂, ¹³CO₂, et ¹⁴CO₂ in the sub-soil unsaturated zone of the western US Great Plains. *Radiocarbon*, 25(2), 315-346.

Tremblay, A., Varfalvy, L., Garneau, M., Roehm, C. (Eds.). (2005). *Greenhouse gas Emissions-Fluxes and Processes: hydroelectric reservoirs and natural environments*. Springer Science & Business Media.

Wang, S., Jaffe, P. R. (2004). Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO₂ releases from deep formations; effect of dissolution kinetics. *Energy conversion and management*, 45(18-19), 2833-2848.

Wells, A. W., Diehl, J. R., Bromhal, G., Strazisar, B. R., Wilson, T. H., White, C. M. (2007). The use of tracers to assess leakage from the sequestration of CO₂ in a depleted oil reservoir, New Mexico, USA. *Applied Geochemistry*, 22(5), 996-1016.

West, J.M., Pearce, J.M., Coombs, P., Ford, J.R., Scheib, C., Colls, J.J., Smith, K.L., Steven, M.D. (2009). The impact of controlled injection of CO₂ on the soil ecosystem and chemistry of an English lowland pasture. *Energy Procedia*, 1(1), 1863-1870.

White, A. F., 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(3-4), 479-506.

Wood, B. D., Keller, C. K., Johnstone, D. L. (1993). In situ measurement of microbial activity and controls on microbial CO₂ production in the unsaturated zone. *Water resources research*, 29(3), 647-659.

Wycherley, H., Fleet, A., Shaw, H. (1999). Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology*, 16(6), 489-494.

Zheng, L., Apps, J. A., Zhang, Y., Xu, T., Birkholzer, J. T. (2009). Reactive transport simulations to study groundwater quality changes in response to CO₂ leakage from deep geological storage. *Energy Procedia*, 1(1), 1887-1894.

Zheng, L., Apps, J. A., Spycher, N., Birkholzer, J. T., Kharaka, Y. K., Thordsen, J., Beers, S. R., Herkelrath, W. N., Kakouros, E., Trautz, R. C. (2012). Geochemical modeling of changes in shallow groundwater chemistry observed during the MSU-ZERT CO₂ injection experiment. *International journal of greenhouse gas control*, 7, 202-217.

Zhou, X., Venkata, R., Lakkaraju, M.A., Dobeck, L.M., Gullickson, K., Shaw, J.A., Cunningham, A.B., Wielopolski, L., Spangler, L.H. (2012). Experimental observation of signature changes in bulk soil electrical conductivity in response to engineered surface CO₂ leakage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 20-29.

Chapitre 2

Contexte et configuration du site expérimental

1. Introduction

Ce chapitre présente et décrit le site pilote expérimental de Saint-Emilion. La première partie s'intéresse aux contextes géographique, géologique et hydrogéologique de la zone d'étude. Les outils de surveillance géophysiques et géochimiques sont décrits et les concepts employés sont expliqués. La seconde partie permet de faire le lien entre l'échelle de terrain et l'échelle du laboratoire grâce aux différentes méthodes et techniques utilisées.

2. Contexte géographique, géologique et hydrogéologique du site pilote

2.1 Contexte géographique

Le site pilote naturel pour lequel les travaux de recherche ont lieu se situe dans le Sud-Ouest de la France en région Nouvelle-Aquitaine, dans le village de Saint-Emilion (Gironde, 33). Ce vignoble de renom est localisé au Nord-Est de Bordeaux à 5 km environ au Nord de la Dordogne (**Fig. 2.1**).



Figure 2.1 : Localisation géographique du site expérimental. **Fig. 2.1A** : Localisation de Saint-Emilion en France. **Fig. 2.1B** : Localisation du site expérimental dans la ville de Saint-Emilion.

2.2 Contexte géologique

Le site expérimental se situe au sein du bassin aquitain, se composant essentiellement de terrains sédimentaires mésozoïques et cénozoïques. Selon Klingebiel (1967), le bassin aquitain forme un triangle relativement bien délimité avec : i) au Nord : le seuil du Poitou et la Vendée

; ii) au Nord-Est : le Massif Central, la Montagne Noire et le seuil de Naurouze ; iii) au Sud : le front Nord-Pyrénéen ; iv) à l'Ouest : le littoral aquitain (**Fig. 2.2**).

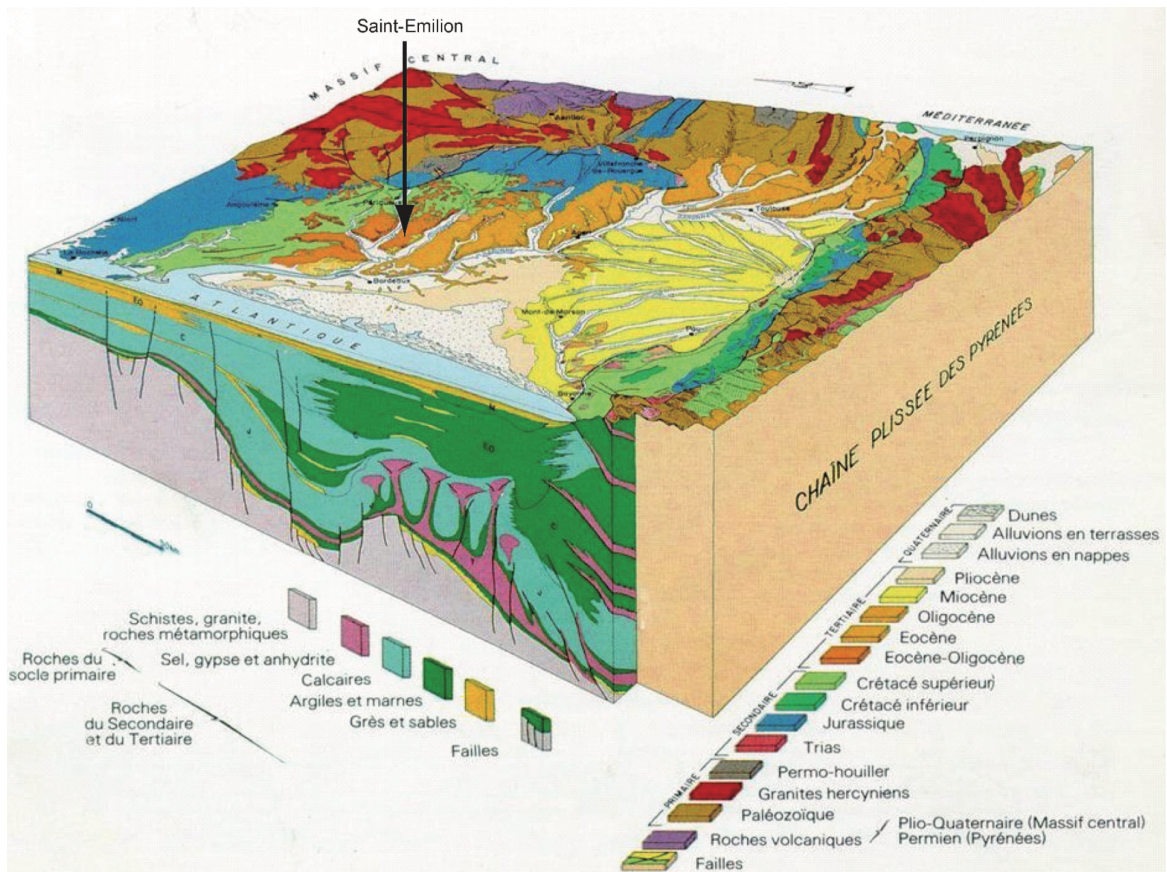


Figure 2.2 : Bloc diagramme du bassin aquitain présentant la distribution en surface et en profondeur des principaux dépôts sédimentaires (Kieken, 1974). En orange : sédiments oligocènes où se situe le site expérimental de Saint-Emilion.

D'un point de vu structural, ce bassin est délimité par deux lignes structurales majeures, qui sont (Kieken, 1974) : i) la flexure Celte-Aquitaine du Nord au Nord-Est, qui se prolonge par la faille Toulouse-Villefranche et qui est probablement apparue au cours de l'époque hercynienne ; ii) le front Nord-Pyrénéen au Sud. Le plateau aquitain à l'Ouest permet de prolonger le bassin en domaine marin (Bellec, 2003).

Le plateau aquitain peut ainsi être défini par trois domaines morphostructuraux (Bellec, 2003) : i) la flexure Celte-Aquitaine : alignée selon l'axe Toulouse-Arcachon, elle marque la limite Sud de la plaque continentale européenne (Winnock, 1973) ; ii) le domaine septentrional : recouvert par un ensemble de sédiments d'âge secondaire et tertiaire de 1000 m d'épaisseur (Bois et al., 1997), celui-ci a subi de nombreuses émergences au cours du Cénozoïque permettant le dépôt de sédiments néritiques à continentaux où les faciès carbonatés prédominent (Winnock, 1971) ; iii) le domaine méridional : qui correspond à un bassin fortement subsident où d'épaisses couches de sédiments gréseux se sont déposées lors du Trias (Brunet, 1983, 1994). Celui-ci peut être divisé en trois parties avec : i) le Bassin de Parentis au Nord où une série

sédimentaire de 7 000 m à 15 000 m d'épaisseur est présente (Bois et al., 1997) ; ii) un sillon subsident au Sud ; iii) un « haut fond » ou « seuil des Landes » localisé entre ces deux zones (Bellec, 2003).

Les galeries souterraines de Saint-Emilion ont été creusées au sein d'une formation carbonatée d'une épaisseur d'environ 30 mètres et datée de l'Oligocène (33,90 Ma – 23,03 Ma). Celle-ci affleure principalement sur la rive gauche de la Dordogne et de la Garonne. Le calcaire est nommé « calcaire à Astéries » ou « Pierre de Bordeaux », et s'est déposé au cours de la transgression de l'Oligocène Supérieur 1b (Cerepi et al., 2000). Celui-ci affleure à l'Est de la Garonne suivant une bande étroite. L'ensemble de cette formation repose sur les marnes vertes du Sannoisien et est surmontée par des sols de type cambisol calcaire (IUSS Working Group WRB, 2007 ; Cohen, 2013 ; Loisy et al., 2013).

L'Oligocène est une période ayant entraîné de profondes modifications paléogéographiques au niveau du bassin aquitain, en rapport avec des phénomènes d'ordre climatique et tectonique (Gayet et al., 1986). Cette époque géologique peut être divisée en deux sous-périodes importantes :

- la première moitié de l'Oligocène : en raison d'un climat de plus en plus chaud et humide, une sédimentation terrigène a été initiée et des matériaux détritiques sont arrivés massivement dans les plaines bordières de la région Nord-Aquitaine (Gayet, 1985). Au Sud, l'environnement devient de plus en plus néritique en raison de la transgression de la mer (Bellec, 2003).
- la deuxième moitié de l'Oligocène : cette période débute par une phase transgressive majeure où l'extension de la mer est très importante, suivit par une phase de régression eustatique, marquant, de façon globale, la fin de l'Oligocène (Bellec, 2003). Celle-ci s'accompagne par d'importants apports terrigènes consécutifs et d'une phase tectonique de surrection des Pyrénées, entraînant des remontées diapiriques (Gayet, 1985). Le domaine marin est alors envahi par la progradation des matériaux terrigènes, et les bassins subsidents se comblent (Bellec, 2003).

Les différents épisodes de sédimentation au cours de l'Oligocène ont donc provoqué une avancée du rivage de plus d'une cinquantaine de kilomètres au Sud de la flexure Celta-Aquitaine (Winnock, 1973) : les rivages n'ont cessé de reculer vers l'Ouest depuis l'Oligocène Supérieur jusqu'à nos jours, entraînant l'émersion du calcaire à Astéries et son intense

diagenèse météorique (Cerepi et al., 2000). Ce processus physicochimique confère à la roche d'excellentes propriétés pétrophysiques : la porosité est comprise entre 21 % et 44 % et la perméabilité varie entre 2,7 D et 18,3 D (Cerepi, 1997).

Le calcaire à Astéries est donc très hétérogène d'un point de vu lithologique. Selon la classification de Dunham (1962), les faciès sédimentaires observés sont de type wackestone à grainstone. Les figures de lames minces (Fig. 2.3) montrent une forte accumulation de bioclastes (oncolithes, échinodermes, foraminifères benthiques) et quelques rares grains de quartz. Ces éléments sont plus ou moins liés ensemble par une boue micritique (faciès packstone) ou par des ciments microsparitique à sparitique souvent dissouts (faciès grainstone ; Fig. 2.3B). La figure 2.3C représente un wackestone à foraminifères benthiques et la figure 2.3D montre un boundstone algair. Les mesures par calcimétrie indiquent une teneur en CaCO_3 de la roche d'environ 98 % (± 2 %).

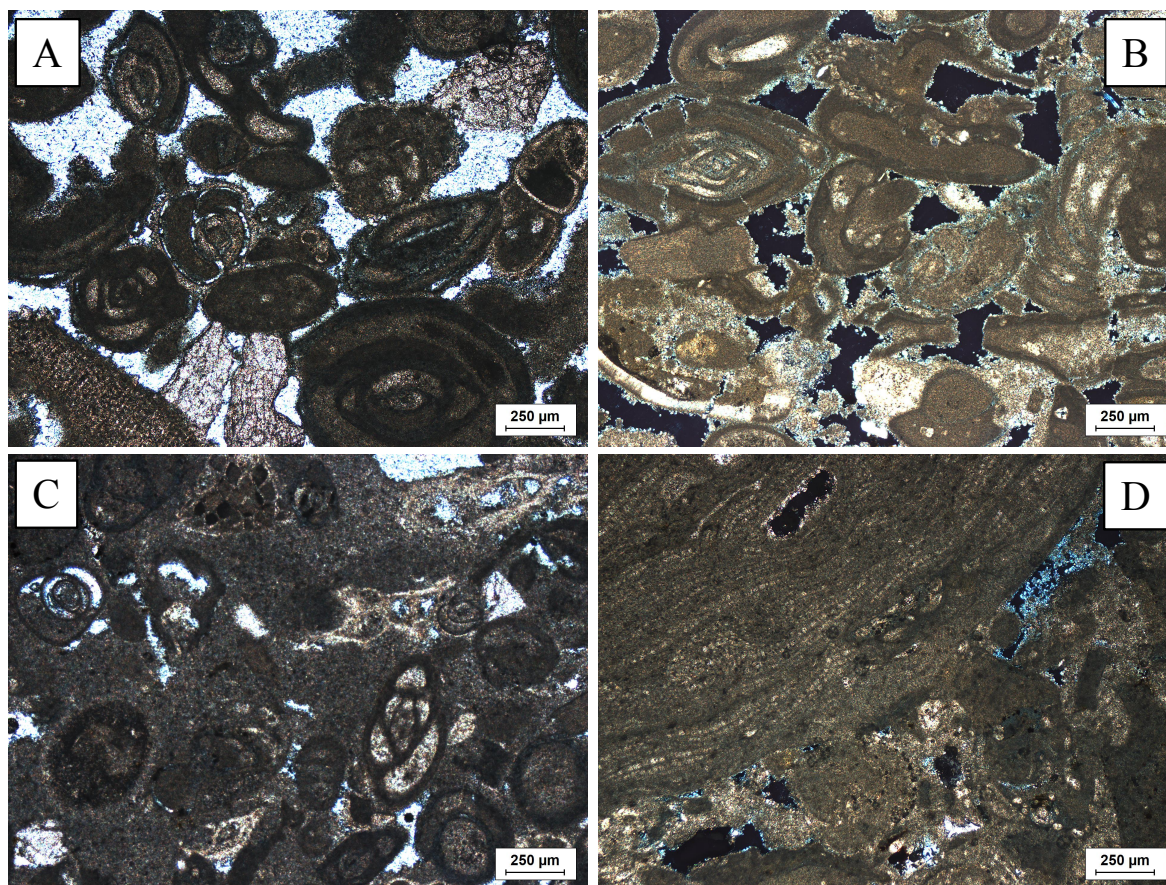


Figure 2.3 : Photos de lames minces prises en LPNA (Lumière Polarisée Non Analysée ; **Fig. 2.3A**) et LPA (Lumière Polarisée Analysée ; **Fig. 2.3B**) au microscope optique. Le carbonate de Saint-Emilion présente un faciès de type grainstone bioclastique bien trié, essentiellement constitué de foraminifères benthiques et d'algues rouges. La figure 2.3B met en évidence une phase de dissolution d'un ciment microsparitique. La calcite ainsi dissoute laisse une porosité ouverte (correspondant aux espaces noirs sur la figure 2.3B). Les figures 2.3C et 2.3D représentent respectivement un wackestone à foraminifères benthiques et un boundstone algair.

Les caractéristiques pétrophysiques des différents faciès sédimentaires sont présentées dans le tableau suivant (**Tab. 2.1**) :

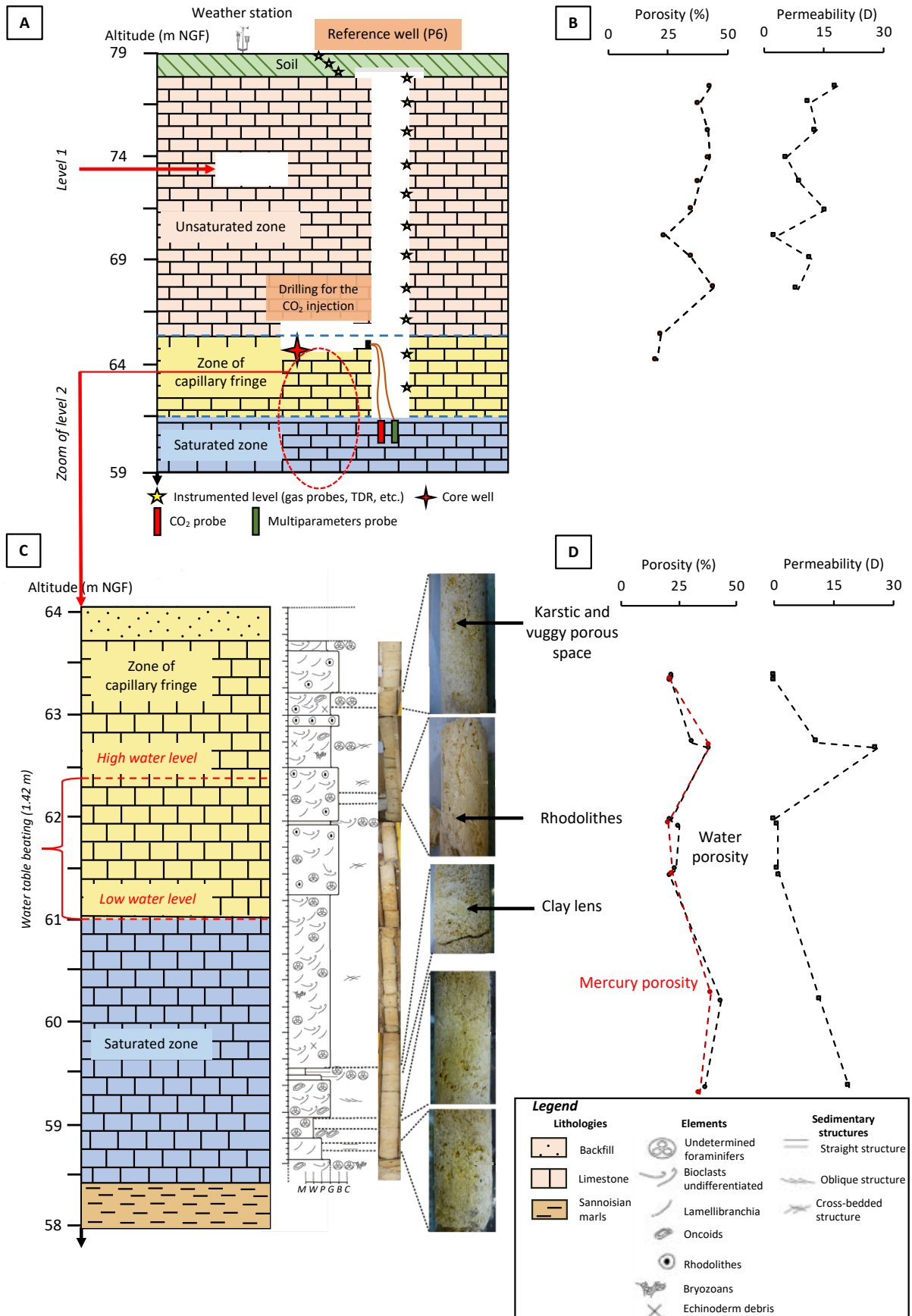
Tableau 2.1 : Propriétés pétrophysiques des faciès grainstone et boundstone.

| | Depth (m) | Air permeability (mD) | Porosity (%) | Depth (m) | Mercury porosity (%) | Macro-porosity A (%) | Macro-porosity B (%) | Meso-porosity (%) | Open porosity (%) | Trapped porosity (%) |
|------------|-----------|-----------------------|--------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| Boundstone | 0,59 | 102,32 | 22,05 | 0,61 | 20,97 | 4,10 | 16,33 | 0,54 | 7,16 | 13,81 |
| Boundstone | 0,63 | 275,33 | 21,25 | | | | | | | |
| Grainstone | 1,15 | 10837,78 | 30,61 | 1,175 | 38,30 | 22,89 | 15,32 | 0,09 | 6,97 | 31,33 |
| Grainstone | 1,2 | 26088,65 | 38,06 | | | | | | | |
| Boundstone | 1,8 | 177,40 | 21,59 | 1,825 | 20,43 | 0,44 | 19,68 | 0,32 | 8,57 | 11,86 |
| Boundstone | 1,85 | 1118,00 | 25,12 | | | | | | | |
| Boundstone | 2,22 | 1116,38 | 23,52 | 2,25 | 22,15 | 4,58 | 17,03 | 0,53 | 7,31 | 14,84 |
| Boundstone | 2,27 | 1575,12 | 21,06 | | | | | | | |
| Grainstone | 3,32 | 11644,61 | 43,44 | - | - | - | - | - | - | - |
| Grainstone | 4,05 | 19053,57 | 36,40 | | | | | | | |

2.3 Contexte hydrogéologique

Depuis la surface du sol jusqu'à la nappe phréatique, le système hydrogéologique se compose : i) de 0,30 m de sol (de type cambisol calcaire ; [IUSS Working Group WRB, 2007](#)) ; ii) d'une zone non saturée constituée de 18 m de calcaires oligocènes non saturés ; iii) d'une zone saturée d'une épaisseur de 3 m environ (variable en fonction de la recharge de la nappe). L'intégralité de cette formation recouvre des argiles vertes du Sannoisien ([Fig. 2.4](#)).

Figure 2.4 (page suivante) : Coupe transversale de la carrière souterraine. **Fig. 2.4A** : Coupe transversale depuis la surface jusqu'à la zone saturée. Le puits de référence P6 est équipé de plusieurs sondes et capteurs situés à différentes altitudes. Les puits d'injection et d'observation sont localisés à environ 64 m NGF. **Fig. 2.4B** : Evolution de la porosité (%) et de la perméabilité (D) depuis la surface jusqu'à la zone saturée. **Fig. 2.4C** : Zoom de la figure 2.4A Coupe transversale de la frange capillaire et de la zone saturée situées au niveau 2 ; log stratigraphique et faciès associés. **Fig. 2.4D** : Evolution de la porosité (%) et de la perméabilité (D) obtenues par injection de mercure et mesures de perméabilité à air respectivement à travers la frange capillaire et la zone saturée.



La zone non saturée (ou zone vadose) se situe au-dessus de l'aquifère (**Fig. 2.5**). Celle-ci se caractérise par sa phase liquide, sa phase gazeuse, les paramètres pétrophysiques de sa phase solide, et les paramètres météorologiques qui varient dans le temps et dans l'espace ([Loisy et al., 2013](#)). Les espaces interstitiels et les fractures sont généralement remplis d'un mélange d'eau et de gaz du sol ([Holloway et al., 2007](#)). Pour le site pilote de Saint-Emilion, l'eau poreuse de la zone vadose provient uniquement de la précipitation efficace ([Loisy et al., 2013](#)). Ainsi, les écoulements sont contrôlés par la gravité et sont donc verticaux descendants en raison d'une topographie plane. Saisonnièrement, la saturation en eau de la zone non saturée fluctue entre 15 % et 50 % ([Cohen et al., 2013](#) ; [Loisy et al., 2013](#)). Ce phénomène participe activement à la recharge de l'aquifère, au travers du réseau matriciel de la roche. En effet, la présence d'argiles rouges imperméables de décarbonatation comblant les fractures géologiques ne permet aucune circulation ([Cerepi et al., 1998](#)).

Selon [Castany \(1982\)](#), la zone non saturée est divisée en trois sous-zones (**Fig. 2.5**) :

- la zone d'évapotranspiration : qui correspond à un lieu de transfert hydrique depuis les environnements de surface jusqu'à la zone non saturée via l'infiltration de l'eau de pluie par exemple ; mais qui correspond également à un lieu de transfert de l'eau vers l'atmosphère grâce à l'évaporation du sol et la transpiration des plantes ;
- la zone de transition : composante principale de la zone non saturée, l'eau de percolation transite au sein de cette zone jusqu'à atteindre la zone saturée ;
- la frange capillaire : dernière sous-zone constituant la zone non saturée, elle est le lieu de transfert de l'eau de la zone saturée qui remonte grâce aux forces capillaires. A Saint-Emilion, celle-ci remonte jusqu'à 16 m de profondeur.

La limite inférieure de la frange capillaire marque le début de la zone saturée avec la présence d'un aquifère.

La zone saturée correspond aux couches poreuses et perméables se situant sous la nappe phréatique (**Fig. 2.5**). De l'eau (ou d'autres fluides interstitiels) comble(nt) les espaces interstitiels et les fractures ([Holloway et al., 2007](#)).

Enfin, l'aquifère se situant entre ces deux zones hydrogéologiques s'écoule du NW vers le SE, avec un gradient hydraulique variant entre 2 % et 5 % (lorsque le niveau est au plus bas et inversement). Ainsi, l'oscillation de la nappe est comprise entre 61 m NGF et 62,4 m NGF (**Figs. 2.4 et 2.5**).

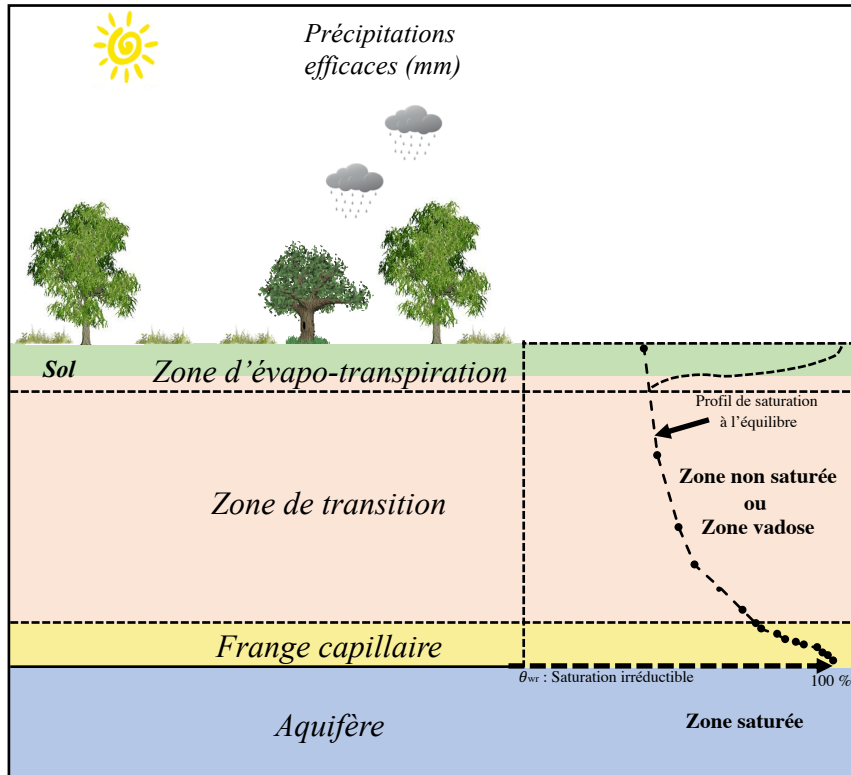


Figure 2.5 : Représentation schématique de la zone non saturée (ou zone vadose) (modifié d'après Cohen, 2013). La zone vadose est située entre la surface du sol et l'aquifère. Celle-ci est divisée en trois sous-zones : la zone d'évapo-transpiration (ie. : le sol), la zone de transition et la frange capillaire. L'évolution de la saturation en eau à travers la zone vadose évolue en fonction du temps et de la profondeur.

2.4 Les ouvrages d'investigation du site pilote présents au second niveau de la carrière

Le site expérimental où les travaux de recherche ont lieu se situe au sein des carrières de calcaires abandonnées de Saint-Emilion, exploitées entre le IX^e et XIX^e siècle selon la méthode « chambres et piliers ». Celles-ci sont construites sur un ensemble de deux niveaux d'exploitation (à 8 m et 16 m de profondeur) et nous servent de laboratoire souterrain. Les expériences menées pour ce travail ont lieu au second niveau (Fig. 2.4).

Au second niveau de la carrière, trois puits creusés pour l'exploitation de l'eau et rejoignant la surface, nommés P6, P5 et P5B, sont accessibles (Fig. 2.6).

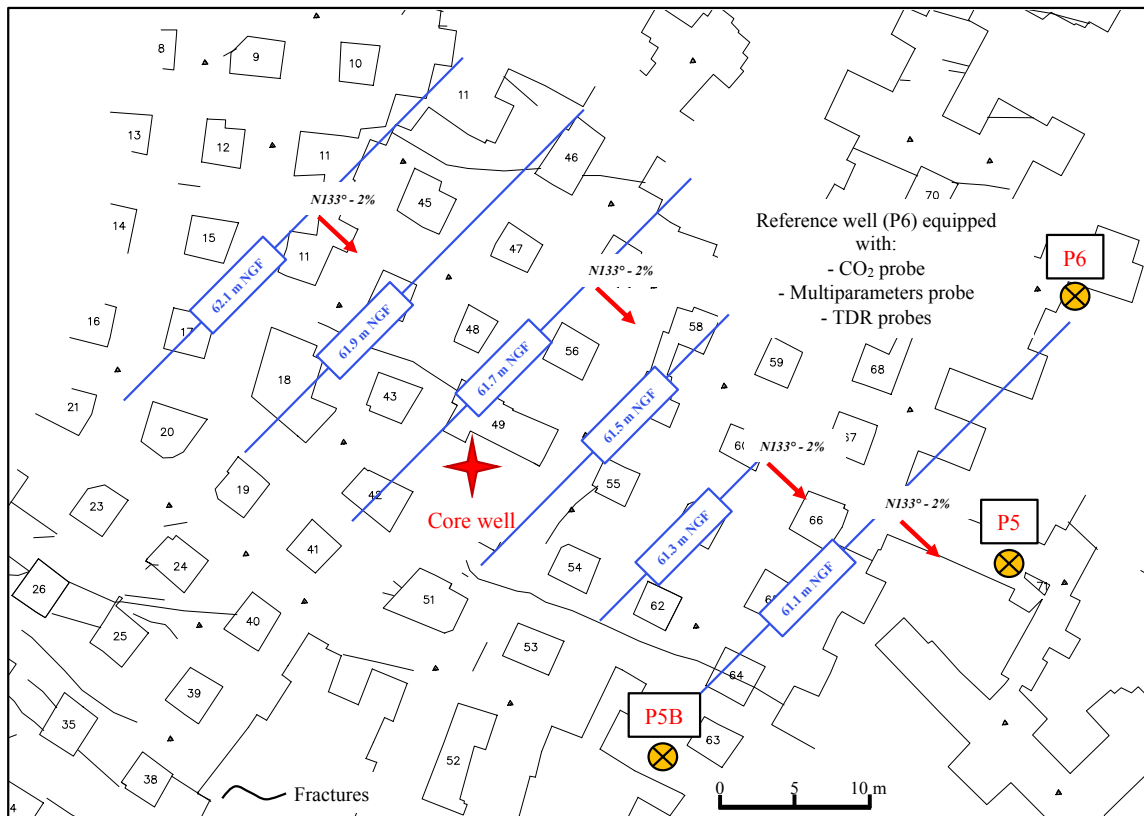


Figure 2.6 : Localisation des puits P6, P5 et P5B au second niveau de la carrière de Saint-Emilion (à environ 64 m NGF). Les courbes piézométriques sont représentées en bleu, et la valeur et direction du gradient hydraulique associé sont matérialisées par les flèches rouges et valeurs associées.

Le niveau piézométrique est relevé dans ces trois puits permettant de recalculer, par triangulation et extrapolation, le gradient hydraulique et le niveau piézométrique pour une altitude donnée.

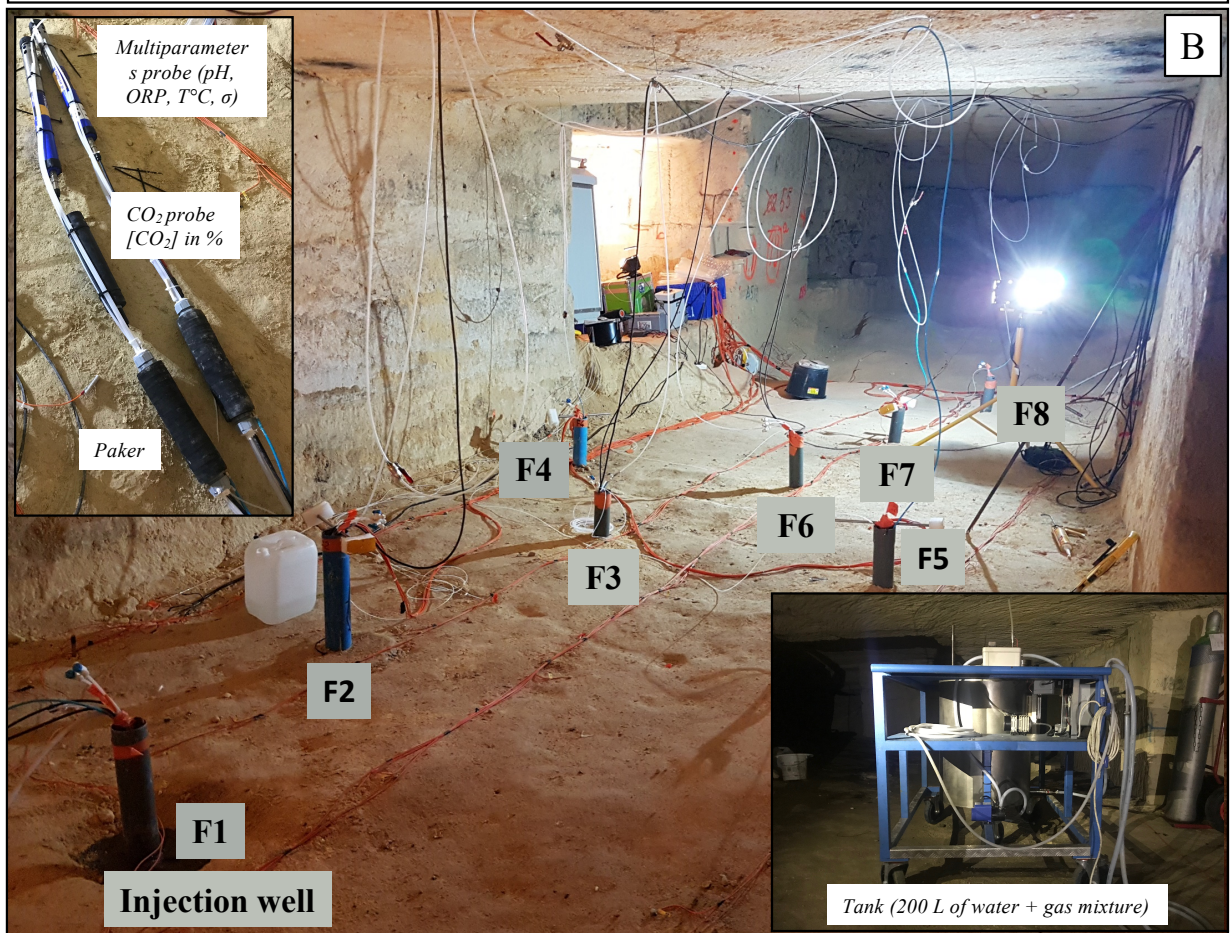
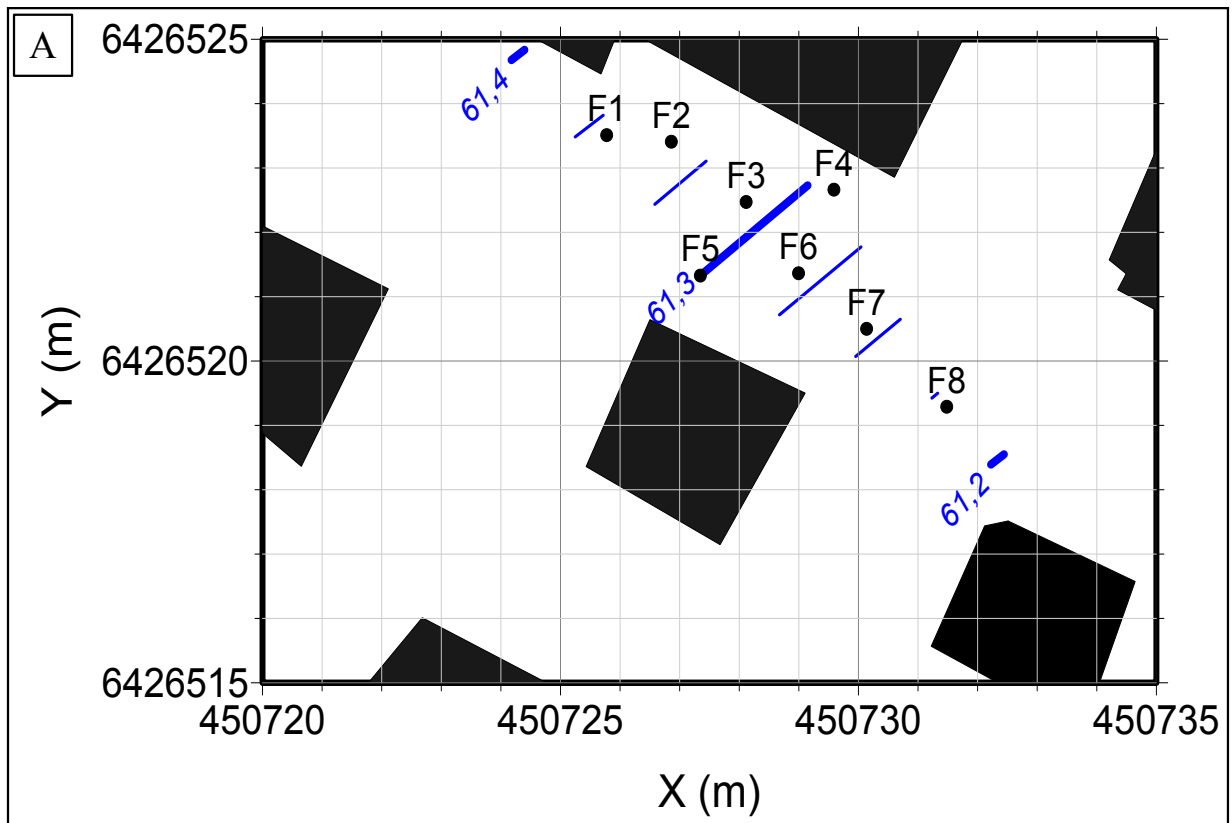
Le puits P6 est équipé de différents instruments telles que les sondes CO₂ et multiparamètres immergées dans la nappe, et de douze sondes TDR disposées à plusieurs profondeurs depuis la surface jusqu'à l'aquifère. Enfin, des échantillons d'eau sont récupérés à différentes altitudes grâce à des sondes de prélèvement (14 au total).

La caractérisation physicochimique du puits P6 a permis d'établir la « ligne de base » (ie. : les variations dites « naturelles », sans perturbation) de la zone vadose l'année précédant l'expérience d'injection de CO₂.

2.5 Configuration expérimentale à l'échelle du site pilote de Saint-Emilion

A proximité du puits P6, huit puits ont été forés : un puits d'injection nommé F1 et sept puits d'observation nommés de F2 à F8 (**Fig. 2.7**). Ainsi, sur sept mètres de distance, la surveillance des paramètres physicochimiques de l'aquifère a permis de suivre la migration d'un panache

de gaz (composé de 90% de CO₂, 9% d'He et 1% de Kr) à partir d'une fuite provoquée dans le puits F1.



1

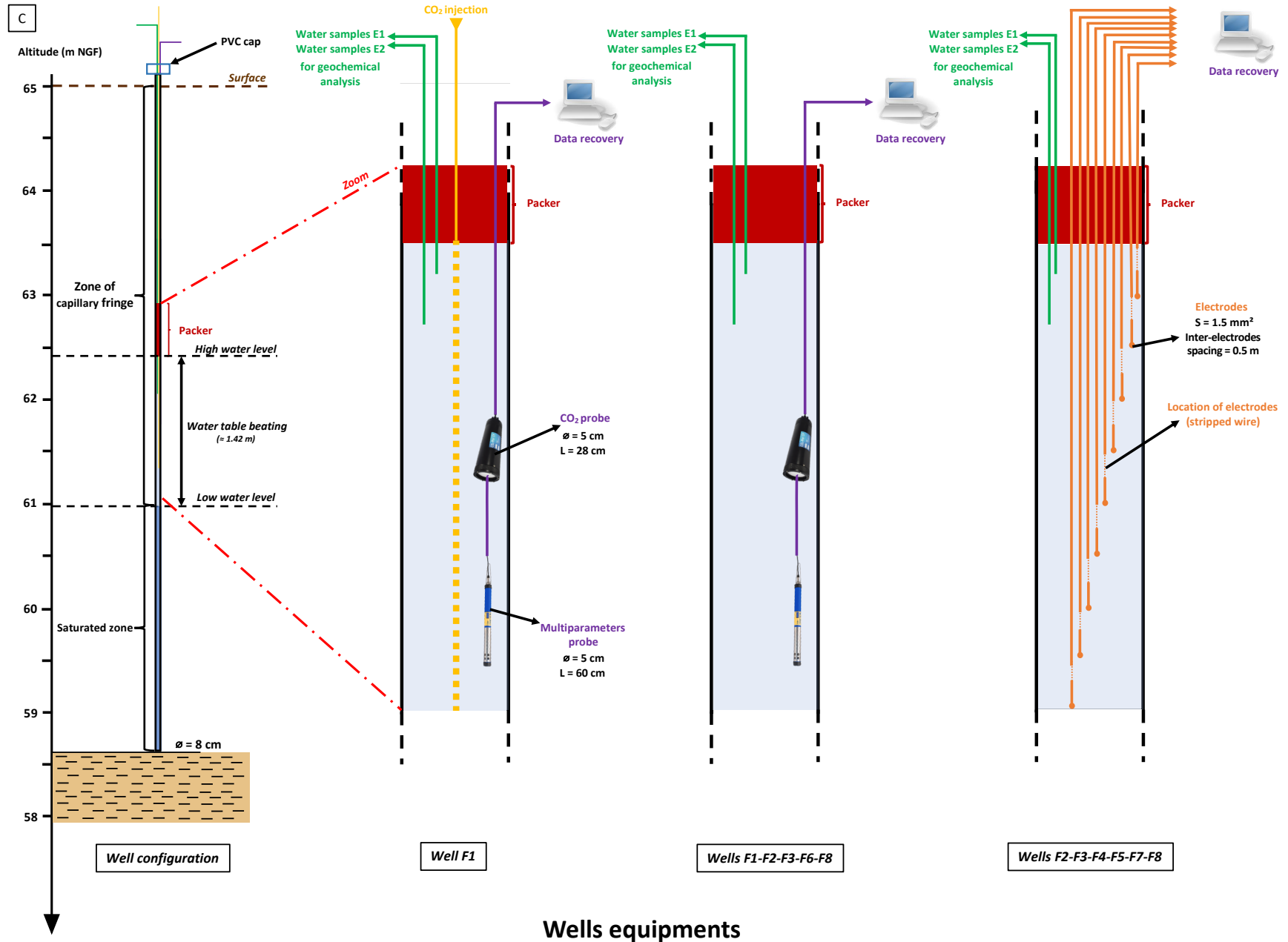


Figure 2.7 (page précédente) : Emplacement et équipement des puits. **Fig. 2.7A** : Plan de localisation du niveau 2 et position des 8 puits. Les coordonnées sont en Lambert II. Les lignes bleues en pointillé indiquent les isopièzes de l'aquifère au 8 juillet 2019. Les carrés noirs correspondent aux piliers de la carrière. Le fond blanc est la surface du sol. **Fig. 2.7B** : Photographie du niveau 2. Les puits sont numérotés de 1 à 8 et sont disposés dans le sens de l'écoulement de l'eau souterraine, F1 étant le puits le plus en amont où a eu lieu l'injection de CO₂. La photo dans le carré en haut à gauche montre les sondes multiparamètres et CO₂ (mesurant les paramètres physicochimiques de l'aquifère), disposées dans certains puits et immergées dans l'aquifère. La photo dans le carré en bas à droite montre la cuve contenant 200 L d'eau où a été mélangé 90% de CO₂, 9% d'He et 1% de Kr jusqu'à homogénéisation avant injection dans le puits F1. **Fig. 2.7C** : Représentation schématique de l'équipement des puits à travers la frange capillaire et la zone saturée. Tous les forages sont équipés de packers permettant de sceller le puits ainsi que de tubings permettant de récupérer des échantillons d'eau pour les analyses géochimiques. Le puits F1 possède un tubing supplémentaire pour l'injection de gaz. Une sonde multiparamètres est placée dans les puits F1, F3, F6, F8. Une sonde CO₂ est présente dans les puits F1, F2, F3 et F8. Ceux-ci sont connectés à un ordinateur permettant la récupération des données. Les puits F2, F3, F4, F5, F7 et F8 sont équipés de 9 électrodes immergées dans l'aquifère pour mesure de la tomographie de résistivité électrique.

Les forages mesurent entre 5 et 6 m de longueur avec un diamètre de 8 cm. Selon la **figure 2.7**, les puits sont disposés dans le sens de l'écoulement de l'aquifère. Les distances entre chaque puits et le puits F1 sont les suivantes : 0,93 m pour F2-F1 ; 2,50 m pour F3-F1 ; 3,57 m pour F4-F1 ; 2,56 m pour F5-F1 ; 3,86 m pour F6-F1 ; 5,30 m pour F7-F1 et 7,10 m pour F8-F1. Les puits F1, F2, F3, F6, F7 et F8 sont disposés sur le même axe et les puits F4 et F5 sont latéraux. Le puits F2 est légèrement décalé vers le NE (**Figs. 2.7A** et **2.7B**).

Les puits F1-F2-F3-F6-F8 sont équipés de deux types de sondes (**Fig. 2.7C**): i) une sonde multiparamètres (Aqua Troll 600, In-Situ) qui est en permanence immergée dans l'aquifère et qui effectue des mesures physicochimiques toutes les trente minutes ; ii) une sonde CO₂ (InPro 5000i, Mettler Toledo), également plongée dans l'aquifère, qui mesure les concentrations en CO₂ dissous dans l'eau ($\pm 10\%$ (pCO₂ 10-900 mbar)) au même pas de temps. Plus de détails sont fournis dans la **section 2.3.3**.

Les puits F2-F4-F5 et F7 sont également équipés de neuf électrodes immergées à différentes profondeurs dans l'aquifère permettant de réaliser des mesures de tomographie de résistivité électrique (**Fig. 2.7C**).

Tous les puits sont équipés de deux tubings permettant le prélèvement d'échantillons d'eau à deux profondeurs différentes : 25 cm (échantillons de la série E1) et 70 cm (échantillons de la série E2) sous le niveau de la nappe. Les échantillons sont prélevés avec une seringue puis filtrés (Minisart, 2 μ m).

Enfin, un packer (ou bouchon gonflable) est disposé dans chaque puits au-dessus de la nappe, forçant le panache de gaz à s'écouler à travers la zone saturée et à ne pas se dégazer vers l'atmosphère (**Fig. 2.7C**).

2.6 Caractérisation du site pilote par des outils *in-situ* et en laboratoire

Différents paramètres physicochimiques des zones saturée et non saturée vont être surveillés à la fois spatialement et temporellement. Le couplage des outils géophysiques et géochimiques permet de réaliser une caractérisation de l'hydrosystème en condition naturelle mais aussi dans le cadre d'une surveillance lors d'une fuite de CO₂.

L'année précédant l'expérience d'injection de CO₂ (pour la période fin 2017-début 2019), des mesures de résistivité électrique ont été réalisées une fois par mois au second niveau de la carrière souterraine (à proximité du puits P6), à travers la zone vadose jusqu'à l'aquifère. A travers ce même puits (ie. : depuis la surface du sol jusqu'à la nappe), des mesures toutes les trente minutes par méthode électromagnétique (utilisation de sondes TDR ; Time Domain Reflectometry) ont permis de caractériser l'évolution de la saturation en eau de la zone vadose. En parallèle, des prélèvements d'échantillons d'eau effectués une fois par mois sur cette même hauteur ont permis de préciser la signature géochimique de la zone non saturée. Enfin, l'évolution des paramètres physicochimiques de l'aquifère au niveau du puits P6 a pu être suivie grâce à des sondes immergées dans la nappe et effectuant des mesures toutes les trente minutes.

Au cours de la période d'injection (Juillet 2019), les paramètres listés ci-dessus ont également été surveillés, cette fois-ci à travers les huit forages installés au second niveau du site pilote. La résistivité électrique a été mesurée à la surface du sol et directement à l'intérieur des forages (à travers les zones non saturée et saturée) une fois par jour. Des prélèvements d'échantillons d'eau ont été réalisés ponctuellement plusieurs fois dans la journée. Les paramètres physicochimiques de l'aquifère étaient également mesurés toutes les trente minutes. Aucune sonde TDR n'était installée.

2.6.1 Mesures *in-situ* des transferts hydrogéochimiques par la tomographie de résistivité électrique

Mensuellement et pendant un an à compter de Janvier 2018, des mesures ERT ont été réalisées au second niveau du site expérimental afin de suivre l'évolution de la saturation en eau dans le temps et l'espace à travers les deux zones hydrologiques.

La tomographie de résistivité électrique (ERT) est utilisée comme proxy pour avoir un aperçu à la fois spatial et temporel des géomatériaux à partir de mesures de la distribution du potentiel électrique (Samouëlian et al., 2005). La résistivité électrique, notée ρ et exprimée en Ωm , est définie comme étant la capacité d'un géomatériau à s'opposer au passage d'un courant

électrique continu (Abdul Samad, 2017). Le caractère conducteur d'un sol sera donc fonction de différents paramètres tels que les constituants solides (ie : forme, taille et distribution des particules solides), la distribution des vides (ie : porosité, distribution des pores, tortuosité et connectivité), le degré de saturation en eau, la conductivité électrique du fluide (ie : concentration du soluté), et de la température (Samouëlian et al., 2005). De même, la conductivité électrique de la solution aqueuse du sol va dépendre de la concentration ionique, et celle des particules solides du sol est liée à la densité des charges électriques superficielles retrouvée à la surface des constituants (Zhou et al., 2012). Ainsi, toute variation de la conductivité électrique du sol est un indicateur de la variabilité des propriétés géophysiques et de compositions chimiques du sol.

L'acquisition des données se fait suivant le dispositif Wenner composé de 72 électrodes métalliques espacées de 0,50 m les unes des autres. Ainsi, la longueur totale du profil électrique est de 35,50 m. Ce dispositif a été choisi en raison de sa faible sensibilité au bruit (Dahlin et Zhou, 2004), et consiste à injecter un courant électrique (électrodes A et B) et à mesurer une différence de potentiel électrique (électrodes M et N). Un câble multiconducteur connecte les électrodes les unes aux autres. La surface du sol n'étant pas très résistive, le contact entre celui-ci et les électrodes est très bon et permet de transmettre un courant minimal de 20 mA à travers le sol. Les séquences d'acquisition sont gérées par un résistivimètre (Syscal Pro sw, Iris Instruments) qui réalise chaque mesure en changeant de quadripôle. Ainsi, l'espacement entre les électrodes est de plus en plus élargi, permettant d'augmenter la profondeur d'investigation au fur et à mesure de la séquence. Cette méthode permet donc d'obtenir une image du sous-sol, à la fois latéralement et verticalement. Trois mesures ont été empilées pour chaque paire d'électrodes de courant et de potentiel. Les mesures avec un écart type supérieur à 1 % ont été éliminées de la pseudo-section.

Les données de résistivité « apparente » ont ensuite été inversées afin d'obtenir la résistivité « vraie » à l'aide du logiciel Res2DInv (Loke et Barker, 1996 ; Loke, 1998). La norme L1 a été sélectionnée afin d'obtenir une image de la distribution de résistivité électrique dans le sol. Cette méthode d'inversion robuste a été choisie pour imager les limites nettes attendues et pour minimiser l'effet des mesures d'erreur (Claerbout et Muir, 1973 ; Loke, 1998). En raison de l'hétérogénéité et des fortes variations verticales et horizontales de l'ensemble de données, le facteur d'amortissement initial, le rapport de filtre de planéité vertical/horizontal et le nombre de nœuds entre les électrodes adjacentes ont été respectivement fixés à 0,1, 1 et 4 (Loke, 1998).

L'option d'inversion time-lapse a été utilisée pour la série reproduite avec une technique d'inversion conjointe et une option d'inversion simultanée. Afin de minimiser les distorsions possibles, le modèle de l'ensemble de données initiales a été utilisé pour limiter l'inversion des ensembles de données temporels ultérieurs (Loke, 1999). Le modèle d'inversion de l'ensemble de données initial a été utilisé comme modèle de référence dans l'inversion des ensembles de données temporelles ultérieures. L'inversion du premier ensemble de données ou de référence (correspondant au profil de janvier 2018) a été suivie à chaque itération par l'inversion des derniers ensembles de données temporelles (Loke et Barker, 1996). Le processus d'inversion a été arrêté après cinq itérations. La stabilité et la robustesse de l'inversion ont été contrôlées en modifiant le modèle de départ. Les valeurs ABS de résistivité (différence absolue entre la pseudo-section calculée et mesurée) sont inférieures à 5 %. Les modèles inférés sont donc cohérents avec les données.

La résistance R (en Ω) d'un matériau est déterminée par la loi d'Ohm suivant la formule :

$$(1) R = \frac{\Delta V}{I}$$

avec ΔV la différence de potentiel électrique (en V) et I l'intensité du courant (en A).

Pour un milieu continu, I s'obtient suivant la formule :

$$(2) I = \int_S \vec{i} \cdot d\vec{S}$$

avec S la surface (en m^2).

Le champ électrique E est décrit par : $\vec{E} = -\overrightarrow{grad} V$;

le champ électrique moyen est donc égal à :

$$(3) E = -\frac{dV}{dr} \text{ ou } \vec{E} = \rho \vec{i} = \rho \times \frac{I}{S}$$

avec ρ la résistivité électrique (en Ωm).

Pour un point donné, le potentiel V peut ainsi être calculé :

$$(4) -\frac{dV}{dr} = \rho \times \frac{I}{S}$$

d'où :

$$(5) dV = -\rho \times \frac{1}{2\pi r^2} dr.$$

Par intégration, il est donc possible d'obtenir l'équation suivante (bornes de 0 à ∞) :

$$(6) V = \rho \times \frac{1}{2\pi r^2} + \text{constante}$$

Comme le potentiel est nul pour une distance infinie à la source, la constante vaut 0. Comme la surface vaut $2\pi r^2$, la zone d'application est assimilable à une sphère.

La résistivité ρ , séparé d'un point d'injection, vaut :

$$(7) \rho = \frac{2\pi r \cdot V}{I}$$

avec V le potentiel électrique (en V), I l'intensité du courant électrique (en A) et r le rayon d'influence de l'électrode (en m).

Comme le potentiel électrique est un paramètre additif, le potentiel V crée par deux sources distinctes A et B sur le point de mesure M s'obtient selon la formule :

$$(8) V = \frac{\rho I}{2\pi r_1} + \frac{\rho I}{2\pi r_2} = \left(\frac{\rho I}{2\pi}\right) \times \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

Comme il l'a été évoqué auparavant, une différence de potentiel est enregistrée par les électrodes M et N. Il est donc possible d'écrire les formules suivantes :

$$(9) V_M = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left(\frac{1}{AM} + \frac{1}{MB}\right) \text{ et } V_N = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left(\frac{1}{AN} + \frac{1}{NB}\right)$$

La différence de potentiel (ΔV_{MN}) entre les électrodes M et N vaut donc :

$$(10) \Delta V_{MN} = V_M - V_N = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left(\frac{1}{AM} + \frac{1}{MB} - \frac{1}{AN} - \frac{1}{NB}\right)$$

La résistivité apparente (ρ_a) est donc égale à :

$$(11) \rho_a = \frac{2\pi \Delta V_{MN}}{I} \times \left(\frac{1}{AM} + \frac{1}{MB} - \frac{1}{AN} - \frac{1}{NB}\right)$$

d'où :

$$(12) \rho_a = \frac{\Delta V_{MN}}{I} \times K$$

avec K le facteur géométrique.

La résistivité apparente va dépendre de l'hétérogénéité du milieu, de l'espacement entre les électrodes (noté α , qui ici est constant), et de leur position.

Dans ce cas, le facteur géométrique est égal à :

$$(13) K = 2\pi\alpha$$

La résistivité apparente est donc égale à :

$$(14) \rho_a = 2\pi\alpha \frac{\Delta V}{I}$$

2.6.2 Mesures in-situ des transferts d'eau par méthode électromagnétique : les sondes TDR (Time Domain Reflectometry)

Douze sondes TDR (TRIME®-PICO 64, IMKO, Germany) nommées « TDR 1 » à « TDR 12 » sont disposées le long du massif carbonaté. Leur configuration et leur méthode d'acquisition automatisée permet de suivre l'évolution de la teneur en eau (%) spatialement et temporellement. Leurs altitudes ainsi que leurs profondeurs respectives sont répertoriées dans le **tableau 2.2** ci-dessous :

Tableau 2.2 : Répartition des sondes TDR le long du massif carbonaté.

| Côte NGF (m NGF) | | Profondeur (m) | Sonde TDR |
|------------------|-----------|----------------|-----------|
| 79,93 | Sol | | |
| 79,78 | | | |
| 79,53 | | 0,40 | TDR 1 |
| 79,13 | | | |
| 78,03 | Calcaires | 1,90 | TDR 2 |
| 77,13 | | 2,80 | TDR 3 |
| 75,53 | | 4,40 | TDR 4 |
| 74,10 | | 5,83 | TDR 5 |
| 72,63 | | 7,30 | TDR 6 |
| 71,05 | | 8,88 | TDR 7 |
| 69,58 | | 10,35 | TDR 8 |
| 67,93 | | 12,00 | TDR 9 |
| 66,63 | | 13,24 | TDR 10 |
| 63,90 | | 16,03 | TDR 11 |
| 62,45 | | 17,48 | TDR 12 |

Une sonde TDR se compose de deux tiges métalliques de 16 cm de longueur et dont le diamètre est de 0,6 cm. L'espace entre les tiges est de 4 cm (Laurent, 1998). Basé sur le principe du radar, chaque sonde calcule une constante diélectrique toutes les trente minutes et en déduit une valeur de teneur en eau. Le comportement électrique des matériaux poreux peut être influencé par différents paramètres tels que la texture, la structure, les sels solubles, la teneur en eau, la température, la densité et la fréquence de mesure (Topp et al., 1980 ; Topp et Davis, 1985). Comme la température à l'intérieur de la carrière ne varie pas ($T \approx 13^\circ\text{C}$), ce paramètre peut être négligé (Cerepi, 2004).

Selon Yanuka et al. (1988), la constante diélectrique d'un matériau est définie par une quantité complexe qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$(15) \quad K^* = K' - j\{K'' + \sigma_{dc} / \omega_{\epsilon_0}\}$$

Avec K^* la constante diélectrique complexe, K' la partie réelle de la constante diélectrique, K'' la partie imaginaire de la constante diélectrique ou la perte électrique, σ_{dc} la conductivité basse

fréquence ($S.m^{-1}$), ω la fréquence angulaire (S^{-1}), ϵ_0 la permittivité en espace libre ($\approx (36 \pi)^{-1} \times 10^{-9} Fm^{-1}$); et $j (-1)^{1/2}$.

Selon De Clerck (1985), lorsqu'une sonde TDR a deux tiges métalliques, 94 % de l'énergie des ondes électromagnétiques est limitée à un cylindre dont le diamètre est deux fois supérieur à la distance entre les deux tiges (Cerepi et al., 2009). Le volume de mesure de l'échantillon de roche est un cylindre d'environ 8 cm de diamètre et 16 cm de longueur.

La mesure de la vitesse d'une onde électromagnétique dans le sol permet de connaître le temps nécessaire à l'onde pour parcourir deux fois la distance. Par conséquent, la constante diélectrique K' peut être déterminée selon l'équation :

$$(16) K' = \left(\frac{t.C_0}{2l} \right)^2$$

avec t le temps (ms) et C_0 la vitesse de la lumière ($= 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$).

Pour un milieu poreux, il existe une relation importante entre la constante diélectrique relative K' et la teneur en eau volumétrique θ . Par exemple, pour l'air, $K' = 1$, pour la matrice solide, $K' = 3$ à 5, et pour l'eau, $K' = 81$. Ainsi, la vitesse des ondes électromagnétiques dépendra de la proportion de ces différentes composantes et de la nature de la matrice (Cerepi, 2004). La teneur en eau volumique et la constante diélectrique apparente peuvent être connectées grâce à une fonction polynomiale du troisième ordre établie par Topp et al. (1980). La fonction relie les valeurs apparentes (mesurées sur le terrain) aux valeurs réelles de la teneur en eau en milieu poreux, en fonction des faciès rencontrés dans l'environnement, en utilisant la méthode TDR :

$$(17) \theta = D + C.K' + B.K'^2 + A.K'^3$$

avec $A = 4.3.10^{-6}$; $B = -5.5.10^{-4}$; $C = 2.92.10^{-2}$ et $D = -5.3.10^{-2}$.

Ainsi, dans le cas d'une roche saturée d'eau, le produit de la porosité Φ et de la saturation en eau S_w permet d'obtenir la teneur en eau θ ($\theta = \Phi.S_w$).

Dans cette étude, le modèle de Topp et al. (1980) est utilisé pour relier la teneur en eau et la constante diélectrique relative K' .

L'ensemble des résultats enregistrés par les sondes TDR est ensuite corrélé avec les paramètres environnementaux enregistrés par la station météorologique située à la surface du site. Cela permet de relier les données de teneur en eau aux paramètres climatiques locaux, notamment aux précipitations effectives.

2.6.3 Caractérisation de la dynamique de l'aquifère : Mesures in-situ et en laboratoire

Afin d'étudier la dynamique de l'aquifère, il est important de quantifier les entrants du système dans un premier temps. Cela s'effectue par une station météorologique (OTT netDL500) située à la surface du site expérimental. Celle-ci mesure les précipitations (mm), la pression barométrique (mbar), la température (°C), l'humidité relative (%), la vitesse du vent (ms^{-1}) et l'intensité lumineuse ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$; **Fig. 2.4A**). Les données fournies par la station vont notamment nous permettre de recalculer les précipitations efficaces (mm) afin de les mettre en lien avec l'évolution des paramètres physicochimiques de la zone vadose puis de la zone saturée.

Échantillonnage de la phase aqueuse de la zone vadose et de la zone saturée : les sondes de prélèvement et l'analyse en chromatographie ionique

Le long du puits P6, depuis la surface du sol jusqu'à l'aquifère, quatorze sondes permettent le prélèvement d'échantillons d'eau (**Tab. 2.3**). Des prélèvements ont aussi lieu directement dans l'aquifère.

Tableau 2.3 : Répartition des sondes de prélèvement de l'eau le long du massif carbonaté.

| Côte NGF (m NGF) | | Profondeur (m) | Sonde |
|------------------|-----------|----------------|-------|
| 79,78 | Sol | | L1 |
| 79,53 | | 0,40 | L2 |
| 79,13 | | | L3 |
| 78,03 | Calcaires | 1,80 | L4 |
| 77,13 | | 2,65 | L5 |
| 75,53 | | 4,14 | L6 |
| 74,1 | | 5,63 | L7 |
| 72,63 | | 7,12 | L8 |
| 71,05 | | 8,60 | L9 |
| 69,58 | | | L10 |
| 67,93 | | 11,70 | L11 |
| 66,63 | | 13,00 | L12 |
| 63,9 | | 15,80 | L13 |
| 62,45 | | 17,30 | L14 |

Ces derniers sont ensuite analysés en laboratoire par chromatographie ionique (DIONEX IC-25, DIONEX SA, France) afin de suivre spatialement et temporellement l'évolution des concentrations des éléments majeurs (mg/L) à travers la zone vadose. Dans un premier temps, les échantillons d'eau sont filtrés (Minisart, 2 μm) afin d'éviter l'obstruction des composants de l'appareil chromatographique (notamment de la colonne), puis placés dans des vials de 5

mL. L'aiguille du carrousel prélève ce volume d'eau qui est ensuite envoyé vers une colonne d'échange cationique constituée d'une résine. Cette résine, composée d'ions chargés négativement, permet de séparer les cations. Plus l'interaction électrostatique est forte entre la résine et l'ion considéré, plus la séparation est difficile. Un éluant permet de transporter l'échantillon d'eau depuis le carrousel vers la colonne, puis vers un supprimeur. Celui-ci correspond à une seconde colonne, et permet de réduire la conductance de fond de l'éluant et d'améliorer celle des ions. En sortie, les cations sont détectés par un conductimètre, qui permet de déterminer leurs concentrations (en fonction de leur capacité à produire de l'électricité). L'éluant transporte ensuite ce même échantillon jusqu'à une colonne d'échange anionique, un autre supprimeur et un autre conductimètre afin de déterminer les concentrations en anions.

La sonde multiparamètres

Les propriétés physicochimiques de la zone saturée sont définies par une sonde nommée « sonde multiparamètres » (Aqua Troll 600, In-Situ). En permanence immergée dans la nappe, celle-ci acquiert toutes les trente minutes des mesures de conductivité électrique ($\pm 0,5\%$ de lecture plus $1,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), pH ($\pm 0,1$ unité pH), potentiel d'oxydo-réduction (ORP, $\pm 5,0$ mV), température ($\pm 0,1^\circ\text{C}$), hauteur de la nappe (m).

La conductivité électrique mesure la capacité d'un matériau à transporter un courant électrique. Les aquifères souterrains sont de bons conducteurs car ils contiennent des sels et des minéraux. Ces derniers se dissocient en présence d'eau afin de former des cations et des anions, fournissant ainsi une voie pour le transport des particules chargées à travers le milieu aqueux. La conductance (ohms) est l'inverse de la résistance et est déterminée entre deux électrodes opposées d'un cube de 1 cm à une température spécifique. L'unité 1/ohm a reçu le nom de Siemens (S) pour la conductance. La conductance est multipliée par la constante de cellule pour donner la conductivité en S/cm. Les constantes de cellule sont déterminées pour chaque capteur à l'aide d'une solution standard de conductivité connue.

Le pH est défini comme le logarithme négatif de l'activité des ions hydrogène :

$$(18) \text{pH} = -\log [\text{H}^+] \text{ ou } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

En solution aqueuse, H_2O se dissocie en H^+ et OH^- . Dans une eau pure à 25°C , il y a $1,0 \times 10^{-7}$ moles/L d'ions H^+ et $1,0 \times 10^{-7}$ moles/L d'ions OH^- : l'eau est donc neutre. L'équilibre est modifié lorsque des ions H^+ ou OH^- sont ajoutés : l'eau est acide ou basique. Ainsi, la valeur de pH indique la quantité d'ion hydrogène présente dans un environnement aqueux. La concentration en ions hydrogène donne une indication de l'acidité d'une substance.

Afin de mesurer l'ORP d'une solution, le capteur disposé dans la sonde multiparamètres utilise une méthode potentiométrique grâce à une seule jonction et trois électrodes. Ce capteur est composé d'un verre sensible au pH, dont la tension est proportionnelle à la concentration en ions hydrogène. En fonction de la solution, l'électrode ORP sert de donneur ou d'accepteur d'électrons. Un autre capteur (électrode) sert de référence, permettant d'obtenir une sortie stable constante. Une solution saturée de chlorure de potassium (KCl) permet d'établir un contact électrique avec la solution. L'équation de Nernst permet de décrire le comportement de l'électrode :

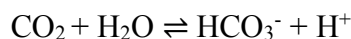
$$(19) \quad E_m = E_o - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left\{ \frac{[ox]}{[red]} \right\}$$

avec E_m le potentiel de l'électrode ORP ; E_o lié au potentiel de l'électrode de référence ; R la constante de gaz parfaits ; F la constante de Faraday ; T la température en Kelvin, n le nombre d'électrons ; $[ox]$ la concentration d'oxydant en moles/L ; et $[red]$ la concentration de réducteurs en moles/L.

Une solution standard de potentiel redox connu est utilisée afin d'étalonner l'électrode ORP. La réponse est donnée en mV lorsque le capteur est placé dans un échantillon.

La sonde CO₂

En complément de la sonde multiparamètres, une sonde déterminant les concentrations en CO₂ dissous ($\pm 10\%$ (pCO₂ 10-900 mbar)) est également immergée dans l'aquifère et enregistre les données avec le même pas de temps (InPro 5000i, Mettler Toledo). La gamme de mesure de cette sonde varie entre 0 % et 20 %. Au-delà, les valeurs sont dites « saturées » et indiquent une valeur plafond. Le capteur, basé sur le principe potentiométrique, est conçu pour la mesure exacte de pressions partielles de CO₂. Il est associé à un capteur de température et équipé d'une membrane perméable au gaz tendue par-dessus une électrode de pH à membrane de verre plane. Le CO₂ du procédé diffuse par la membrane dans l'électrolyte CO₂, entre la membrane et l'électrode de pH, jusqu'à ce que la pression partielle de CO₂ soit égale des deux côtés. Avec l'électrolyte, le CO₂ qui a diffusé réagit et forme des ions HCO₃⁻ et H⁺ :



L'électrode de pH mesure le changement d'activité ionique des ions H⁺ dans l'électrolyte. A partir du pH et de la température (et de façon simultanée), la pression partielle de CO₂ peut ainsi être calculée.

3. De l'échelle de terrain à l'échelle du laboratoire

3.1 Calibration de l'outil ERT avec la cellule Hassler

Afin de mieux définir le comportement électrique de la roche, les mesures de résistivité électrique acquises sur le terrain sont ensuite calibrées en laboratoire par la cellule Hassler (Vinci Technologies). Auparavant, l'échantillon de carotte utilisé (provenant du second niveau de la carrière) doit être séché pendant 48 h à 45°C. Celui-ci est ensuite placé sous vide dans un dessiccateur sous vide à une pression égale à 10^{-3} mbar et saturé en eau (prélevée dans le puits P6). La carotte est ensuite placée dans la cellule Hassler (**Fig. 2.8**), où la pression de confinement maximale est de 1,4 Mpa.

Le principe de cette expérience repose sur la méthode «porous-plate» : progressivement, l'échantillon est désaturé à travers un diaphragme capillaire semi-perméable (ie. : une membrane en céramique), qui permet de mesurer la résistivité électrique. Avec cette technique, les effets de capillarité sont réduits et la saturation est relativement uniforme le long de l'échantillon (Cerepi, 2004 ; Revil et Cerepi, 2004). Au cours de l'expérience, plusieurs paliers de pression sont réalisés : cela permet de tracer avec précision la courbe de résistivité électrique et de pression capillaire en fonction de la saturation en eau.

L'expérience sur la cellule de Hassler permet de calculer la résistivité de la roche insaturée ρ_r en fonction de la résistivité de l'eau ρ_w ($\Omega.m^{-1}$), de la porosité de l'eau Φ , du facteur de cimentation m et de l'exposant de saturation n , et de la saturation en eau S_w . Ces paramètres sont utilisés dans la loi d'Archie (1942) :

$$(20) \rho_r = \rho_w a \Phi^{-m} S_w^{-n}$$

où a est le facteur géométrique.

Les mesures de résistivité sont effectuées à l'aide de deux électrodes de potentiel et de courant situées respectivement aux extrémités de l'échantillon (**Fig. 2.8**). La mesure est effectuée par un impédance mètre dont la fréquence est égale à 1 kHz. Afin de connaître l'indice de résistivité RI à 1 kHz, les mesures de résistivité sont effectuées à différentes saturations en eau liées par l'équation :

$$(21) RI = \frac{\rho(S_r)}{\rho(1)}$$

où ρ_{S_r} ($\Omega.m^{-1}$) est la résistivité à saturation S_r , S_r étant l'indice de saturation (avec $S_r = 1$ lorsque le milieu est saturé). De plus, la taille maximale des pores Pb , l'indice de distribution des tailles de pores λ et la saturation résiduelle en eau S_{wi} sont connus à la fin de l'expérience.

Par la suite, l'utilisation des équations de [Brooks et Corey \(1964\)](#) permet de déterminer la saturation en eau S_w pour un temps donné (soit une élévation donnée de l'aquifère à un instant t) par l'équation suivante :

$$(22) S_w = \frac{\rho b^{-\lambda} \times (1 - S_{wi})}{[\rho g (Z_0 - Z_i)^\lambda]} + S_{wi}$$

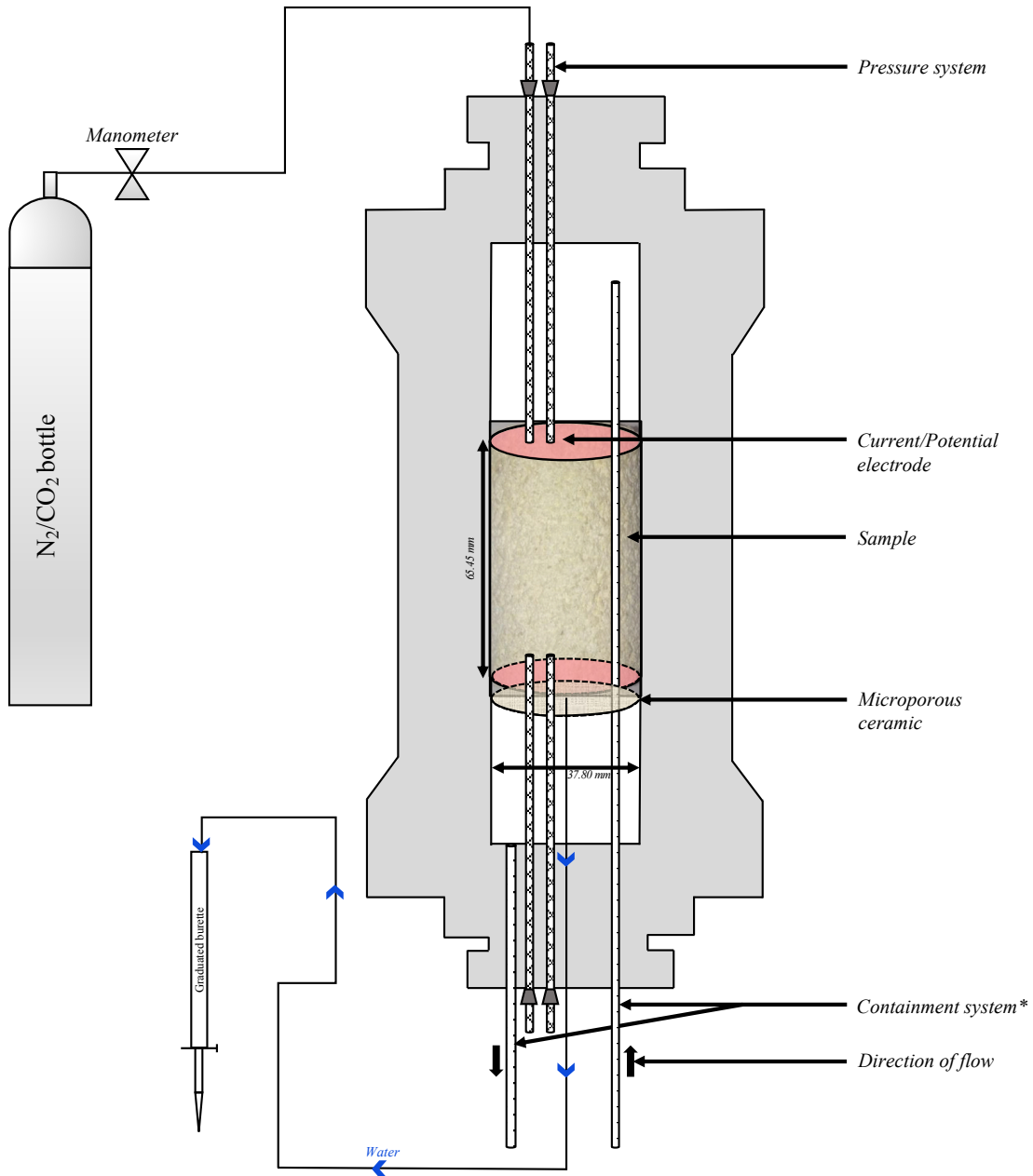
Avec ρ la densité de l'eau, g l'intensité de la pesanteur ($= 9,8 \text{ N.Kg}^{-1}$), Z_0 l'élévation de la nappe au moment de référence (Janvier 2018), et Z_i l'élévation de la nappe à une date donnée. Grâce à cette méthode, la courbe de pression capillaire en fonction de la saturation en eau peut être comparée à la courbe théorique (issue des équations de Brooks et Corey) afin de vérifier la fiabilité de la mesure.

La combinaison de l'équation 23 calculant le rapport relatif de résistivité électrique au temps i :

$$(23) \rho_i = \rho_i / \rho_0$$

avec l'équation (22) permet d'obtenir la variation relative de saturation au temps i (ΔS_i) en utilisant la variation relative de résistivité $\Delta \rho_i$ pour le même temps (équation 24). Ainsi, les équations suivantes sont obtenues, en supposant le paramètre a constant (ie. : égal à 1 car la roche est consolidée).

$$\begin{aligned} \rho_{t0} &= \rho_{wt0} F S_{t0}^{-n} \\ \rho_{t0} &= \rho_{wt0} F S_{t0}^{-n} \\ \frac{\rho_{ti}}{\rho_{t0}} &= \frac{\rho_{wti}}{\rho_{wt0}} \times \left(\frac{S_{ti}}{S_{t0}} \right)^{-n} \\ \left(\frac{S_{ti}}{S_{t0}} \right)^{-n} &= \frac{\rho_{ti}}{\rho_{t0}} \times \frac{\rho_{wt0}}{\rho_{wti}} \\ (24) S_i &= \frac{S_{ti}}{S_{t0}} = \left(\Delta \rho_i \times \frac{\rho_{wt0}}{\rho_{wti}} \right)^{\frac{1}{n}} \end{aligned}$$



Containment system* : Oil bath with manual pump pressurization system

Figure 2.8: Représentation schématique de la cellule Hassler.

3.2 Détermination d'une droite de calibration reliant les concentrations en CO_2 , la conductivité électrique et le pH

L'expérience d'injection de Juillet 2019 a mis en évidence plusieurs indicateurs physicochimiques capables de détecter et de surveiller une fuite de CO_2 provoquée dans l'aquifère carbonaté de Saint-Emilion. Les deux paramètres qui semblent être les plus sensibles correspondent à la conductivité électrique et au pH. L'expérience de terrain a été reproduite à l'échelle du laboratoire afin d'acquérir une meilleure compréhension de l'influence des

concentrations en CO_2 dissous sur les valeurs de conductivité électrique et de pH en fonction des paramètres pétrophysiques du milieu (via l'utilisation de granulométries différentes).

Pour cela, différentes expériences en batch ont été réalisées afin de simuler un milieu saturé soumis à une augmentation des concentrations en CO_2 (Fig. 2.9). Du N_2 a également été injecté afin d'obtenir des valeurs de comparaison avec un gaz inerte.

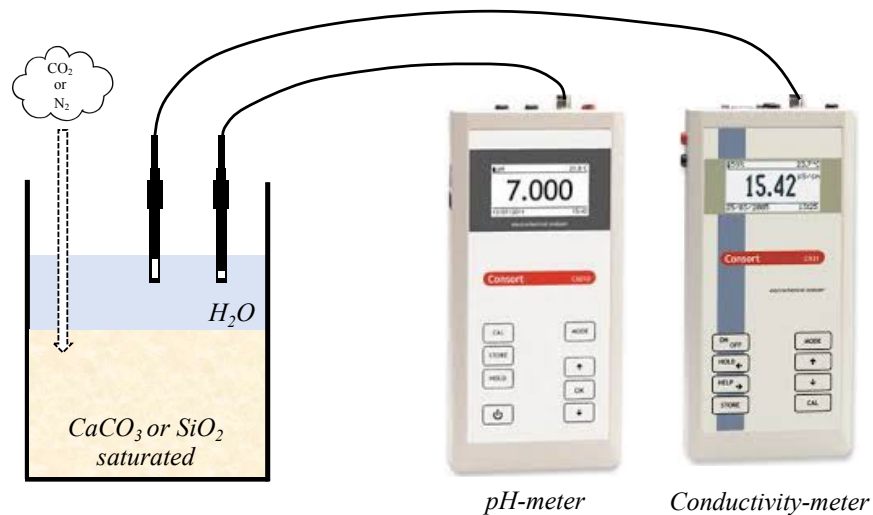


Figure 2.9 : Représentation schématique d'une expérience en batch.

Dans un premier temps, l'influence de la lithologie sur les paramètres physicochimiques a été étudiée. Les expériences réalisées sont les suivantes :

- 1^{ière} expérience : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (150 ml) ;
- 2^{ième} expérience : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (40 g) + SiO_2 (170 g) ;
- 3^{ième} expérience : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (40 g) + CaCO_3 (120 g) ;
- 4^{ième} expérience : $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (25 g) + CaCO_3 (125 g).

Pour ces quatre expériences, la taille des grains est inférieure à 1 mm.

Dans un second temps, différentes granulométries de poudre de calcaire ont été étudiées afin de comprendre l'influence des surfaces spécifiques des grains sur l'évolution des paramètres physicochimiques. Dans ce cas, seul le CO_2 a été injecté. Les granulométries utilisées sont les suivantes :

- 5^{ième} expérience : 180 μm et 500 μm pour 44 g d' H_2O et 120 g de CaCO_3 ;
- 6^{ième} expérience : 710 μm et 1 mm pour 38 g d' H_2O et 120 g de CaCO_3 ;
- 7^{ième} expérience : 2 mm et 2,8 mm pour 39 g d' H_2O et 120 g de CaCO_3 .

Pour ces trois dernières expériences, les paramètres physicochimiques ont été mesurés jusqu'à cinq jours après l'injection de CO₂. Cela permet d'observer si les valeurs de pH et de conductivité électrique reviennent aux valeurs de pré-injection.

Les proportions d'H₂O, SiO₂ et CaCO₃ ont été calculées pour atteindre une porosité d'environ 35% (soit la porosité du calcaire de Saint-Emilion). La poudre de calcaire correspond aux roches concassées du second niveau du site expérimental, l'eau provient de l'aquifère prélevée dans le puits P6 et la poudre de SiO₂ correspond à de la silice pure.

Le suivi des paramètres physicochimiques (conductivité électrique ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), pH, température ($^{\circ}\text{C}$)) a été réalisé avec un conductimètre (Consort, $\pm 1\%$) et un pH-mètre (Consort, $\pm 0,2\%$). Afin d'étudier l'évolution des concentrations en cations et anions (mg/L , $\pm 5\%$), plusieurs échantillons d'eau ont été prélevés lors de ces expériences afin d'être analysés par chromatographie ionique. Au préalable, les échantillons sont filtrés (Minisart, 2 μm) et placés dans des flacons (5 mL).

4. Conclusions partielles

Ce chapitre a permis de détailler et de comprendre sous différents contextes le site expérimental de Saint-Emilion. Grâce aux différents outils et méthodes, l'hétérogénéité du système hydrologique carbonaté en termes de propriétés pétrophysiques va pouvoir être mise en évidence. Par la suite, cette hétérogénéité s'avérera être déterminante vis-à-vis de la propagation du panache de gaz à travers la zone saturée, et sa caractérisation aidera à la compréhension des diverses interactions entre les phases solide-liquide-gaz.

5. Bibliographie

Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions of the AIME*, 146(01), 54-62.

Bellec, V. (2003). Evolution morphostructurale et morphosédimentaire de la plate-forme aquitaine depuis le Néogène (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).

Bois, C., Gariel, O., Lefort, J. P., Rolet, J., Brunet, F. (1997). Geologic contribution of the Bay of Biscay deep seismic survey: a summary of the main scientific results, a discussion of the open questions and suggestions for further investigation. *Bulletin de la Société Géologique de France* 171, 193-209.

Brooks, R. H., Corey, A. T. (1964). Hydraulic properties of porous media. *Hydrology papers* (Colorado State University); no. 3.

Brunet, M. F. (1983). La subsidence du Bassin d'Aquitaine au Mésozoïque et au Cénozoïque. *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre*, 297(7), 599-602.

Brunet, M. F. (1994). Subsidence in the Parentis Basin (Aquitaine, France): Implications of the thermal evolution. In: *Hydrocarbon and petroleum geology of France* (pp. 187-198). Springer, Berlin, Heidelberg.

Castany, G. (1982). *Principes et méthodes de l'hydrogéologie*. Bordas.

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) (Doctoral dissertation, Bordeaux 3).

Cerepi, A., Humbert, L., Burlot, R., Pouchan, P. (1998). Détermination de la teneur en eau d'un milieu poreux non saturé en utilisant Time Domain Reflectometry. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 57(1), 69-78.

Cerepi, A., Humbert, L., Burlot, R. (2000). Effets de la texture pétrographique sur les propriétés pétrophysiques d'un calcaire en zone de diagenèse météorique (calcaire oligocène d'Aquitaine, France). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 171(4), 419-430.

Cerepi, A. (2004). High-characterization of vadose zone dynamics in limestone underground quarries by time domain reflectometry. *Pure and Applied Geophysics*, 161(2), 365-384.

Cerepi, A., Loisy, C., Burlot, R. (2009). Monitoring of water and heat transfer in the vadose zone of a carbonate formation: An example of an underground quarry in Gironde, France. *Comptes Rendus Géoscience*, 341(6), 473-485.

Claerbout, J.F., and Muir, F. (1973). Robust modeling with erratic data. *Geophysics*, 38(5), 826-844.

Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Garcia, B., Cerepi, A. (2013). The CO₂-Vadose project: Experimental study and modelling of CO₂ induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 128-140.

Dahlin, T., Zhou, B. (2004). A numerical comparison of 2D resistivity imaging with 10 electrode arrays. *Geophysical prospecting*, 52(5), 379-398.

De Clerck, P. (1985). Mesure de l'humidité des sols par voie électromagnétique, *Tech. Routière*, 3, 6-15.

Dunham, R.J. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture.

Gayet, J. (1985). L'ensemble des environnements oligocènes nord aquitains : un modèle de plate-forme marine stable à sédimentation carbonatée. *Mémoires de l'Institut de géologie du bassin d'Aquitaine*.

Gayet, J., Cuignon, R., Faugeres, J. C. (1986). Caractères morpho-sédimentaires et processus dynamiques dans un delta édifié en milieu lagunaire mésotidal (delta de la Leyre : Bassin d'Arcachon). *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine, Bordeaux*, 39, 39-57.

Holloway, S., Pearce, J. M., Hards, V. L., Ohsumi, T., Gale, J. (2007). Natural emissions of CO₂ from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy*, 32(7), 1194-1201.

Kieken, M. (1974). Atlas géologique du bassin d'Aquitaine. Publ. BRGM (Bur. Rech. Géol. min. Paris, Soc. Elf-Rech., Soc. EssoRech., Soc. Natl. Petrol Aquitaine), Paris.

Klingebiel, A. (1967). Étude sédimentologique du paléogène nord-Aquitain : Interprétation lithostratigraphique et paléogéographique.

Laurent, J.P. (1998). Profiling water content in soils by TDR: Experimental comparison with the neutron probe technique (invited Lecture at the Consultants' meeting). AIEA, Vienna, 23-25.

Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., Garcia, B. (2013). The CO₂-Vadose Project: Dynamics of the natural CO₂ in a carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 97-112.

Loke, M.H., Barker, R.D. (1996). Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method 1. *Geophysical prospecting*, 44(1), 131-152.

Loke, M.H. (1998). Res2DInv - Rapid 2D resistivity and IP inversion using the least-squares method. User's manual.

Loke, M.H. (1999). Time-Lapse resistivity imaging inversion. In: 5th EEGS-ES Meeting (pp. cp-35). European Association of Geoscientists and Engineers.

Revil, A., Cerepi, A. (2004). Streaming potentials in two-phase flow conditions. *Geophysical Research Letters*, 31 (11).

Samad, A. F. (2017). Polarisation provoquée : expérimentation, modélisation et applications géophysiques (Doctoral dissertation, Paris 6).

Samouëlian, A., Cousin, I., Tabbagh, A., Bruand, A., Richard, G. (2005). Electrical resistivity survey in soil science: A Review. *Soil and Tillage Research*, 83(2), 173-93.

Topp, G.C., Davis, J.L., Annan, A.P. (1980). Electromagnetic determination of soil water content: Measurement in coaxial transmission lines. *Water Resources Research*, 16(3), 574-582.

Topp, G.C., and Davis, J.L. (1985). Comment on monitoring the unfrozen water content of soil water and snow using time domain reflectometry. *Water Resources Research*, 21(7), 1059-1060.

Winnock, E. (1971). Géologie succincte du bassin d'Aquitaine (contribution à l'histoire du golfe de Gascogne). Histoire structurale du Golfe du Gascogne, 1(1.30).

Winnock, E. (1973). Exposé succinct de l'évolution paléogéologique de l'Aquitaine. Bulletin de la Société géologique de France, 7(1), 5-12.

Yanuka, M., Topp, G. C., Zegelin, S., Zebchuk, W. D. (1988). Multiple reflection and attenuation of time domain reflectometry pulses: Theoretical considerations for applications to soil and water. Water Resources Research, 24(7), 939-944.

Zhou, X., Lakkaraju, V. R., Apple, M., Dobeck, L. M., Gullickson, K., Shaw, J. A., Cunningham, A. B., Wielopolski, L., Spangler, L. H. (2012). Experimental observation of signature changes in bulk soil electrical conductivity in response to engineered surface CO₂ leakage. International Journal of Greenhouse Gas Control, 7, 20-29.

Chapitre 3

Caractérisation hydrogéologique et hydrogéochimique de la zone vadose par des outils géoélectriques et géochimiques

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de déterminer la ligne de base naturelle des concentrations en CO₂ au cours d'un cycle hydrogéologique à travers la zone vadose (ZV) carbonatée du site pilote. Cette caractérisation hydrogéochimique permet de définir l'évolution naturelle du gaz, sans perturbation, et a été réalisée entre Décembre 2017 et Janvier 2019. Des échantillons d'eau ont été prélevés mensuellement et ponctuellement le long de la ZV, et ont permis la quantification des éléments majeurs par chromatographie ionique. Les concentrations naturelles en CO₂ ont ensuite été obtenues par calculs *via* une modélisation géochimique inverse.

La ZV est une zone hydrogéologique transitoire qui se caractérise par des transferts d'eau verticaux et latéraux. Ceux-ci sont dictés : i) par les propriétés physiques intrinsèques du milieu (telles que la porosité, la perméabilité, la minéralogie, la distribution des grains), et/ou ii) par les conditions climatiques (comme la température et les précipitations ; Zhou et al. (2012) ; Binley et al. (2001) et Cerepi et al. (2009)). L'ensemble de ces propriétés fluctuent en fonction du type de sol, de roche, de l'hétérogénéité latérale de la teneur en eau, etc. (Daniels et al., 2005), et va impacter directement la recharge de l'aquifère.

Afin de définir les processus de transport et d'écoulement dans ce milieu poreux hétérogène (Lehikoinen et al., 2009), il est important de surveiller spatialement et temporellement la saturation en eau le long de la ZV.

Les paramètres entrants dans la ZV correspondent aux précipitations efficaces (P_{eff}) qui ont été enregistrées par une station météorologique située à la surface du site expérimental.

A travers la ZV, des outils géoélectriques tels que la tomographie de résistivité électrique (ERT) et les sondes TDR (*Time-Domain Reflectometry*) ont été couplés. Les profils de résistivité électrique permettent d'apporter une information qualitative (avec une image spatiale et temporelle) de la relation entre la teneur en eau et la résistivité électrique, tandis que l'utilisation des sondes TDR fournit des informations quantitatives ponctuelles sur l'évolution de la teneur en eau dans la ZV au cours du temps (Liu et Yeh, 2004). Des mesures en laboratoire à l'échelle de la carotte sur la cellule Hassler permettent de calibrer les résultats ERT et de vérifier la fiabilité des mesures de terrain.

Les résultats sur l'étude géoélectrique de la ZV font l'objet d'un article soumis dans *Pure and Applied Geophysics* et sont présentés dans la **section 2** de ce chapitre.

La troisième partie fournit des données et interprétations supplémentaires sur la signature géochimique naturelle de la ZV. Cela a été réalisé par des prélèvements mensuels d'échantillons d'eau à différentes profondeurs au sein de cette zone. Ces derniers ont ensuite été analysés en laboratoire par chromatographie ionique. Les concentrations ainsi obtenues correspondent aux paramètres entrants du logiciel géochimique PhreeqC afin de : i) réaliser une modélisation dite « inverse », et ii) calculer les concentrations en CO₂ au cours du temps à différentes altitudes.

2. Study of water transfer dynamics in a carbonate vadose zone from geophysical properties

Cette section du **chapitre 3** présente l'article intitulé « Study of water transfer dynamic in a carbonate vadose zone from geophysical properties » soumis dans *Pure and Applied Geophysics*. L'objectif principal de cette étude est de comprendre la distribution spatiale et l'évolution temporelle de la teneur en eau de la ZV à l'échelle du site expérimental de Saint-Emilion. Cela a été réalisé en couplant différents outils hydrogéophysiques qui sont les sondes TDR et les mesures de tomographie de résistivité électrique.

Ainsi, la caractérisation hydrogéologique du système étudié permet d'obtenir une meilleure compréhension sur le processus de recharge de l'aquifère. Trois exemples à différentes échelles ont été choisis pour étudier la propagation du front de teneur en eau à travers la formation carbonatée. Cela permet : i) de définir les transferts d'eau depuis la surface jusqu'à la nappe ; et ii) de caractériser l'influence des paramètres locaux et globaux sur le temps de transfert de la teneur en eau à travers la ZV.

Study of water transfer dynamics in a carbonate vadose zone from geophysical properties

A. PETIT^{a*}, A. CEREP^a, O. LE ROUX^a, C. LOISY^a, S. KENNEDY^a, A. ESTUBLIER^b, S. NOIREZ^b, B. GARCIA^b, A. EL KHAMLI^c

^a, *EA 4592 Georessources et Environnement, ENSEGID-Bordeaux INP, avenue des Facultés, 33400 Talence, France*

^b, *IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois Preau, 92852 Rueil-Malmaison, France*

^c, *ADEME, 20 avenue du Grésillé, 49000 Angers, France*

* Corresponding author. E-mail address: anelia.petit@ensegid.fr (A. Petit).

Core ideas:

This study presents the dynamics of water mass transfers in a carbonate vadose zone. TDR and ERT measurements quantify the water flow over time and space. The results have been calibrated in the laboratory at the core scale and deduced models. The natural aquifer recharge can be predicted.

Abstract:

This paper reports a study of water dynamics in a carbonate vadose zone (VZ). This study is performed in the experimental natural site of Saint-Emilion located in an underground quarry (Gironde, France). For this, two geophysical properties are used: the Time Domain Reflectometry method (TDR) which provides the volumetric water content and electrical properties which provides the spatial water distribution. The dephasing and amplitude attenuation of the water content front were measured and modelled. Physical properties of the porous medium (porosity, permeability and effective diffusivity) can explain the water transfer process in VZ. The Electrical Resistivity Tomography (ERT) gives a series of 2D images of water dynamics in VZ. Variations in water content induce changes in the electrical properties of the medium such as electrical resistivity. Using the time-lapse method, it is possible to model the evolution of saturation over time. The reliability of these electrical tools was confirmed by laboratory measurements.

Keywords: Carbonate vadose zone; Underground quarry; Water content; Time-lapse Electrical Resistivity Tomography; Time Domain Reflectometry

1. Introduction

In recent years, the vadose zone (VZ) has received increased attention, particularly in the field of soil sciences and hydrosociences. Its understanding is essential for hydrogeosciences, environmental and engineering practices, which require an accurate estimation of soil properties (e.g. the characterization of the porous media). It is important to define the VZ in order to: 1) quantify water saturation dynamics in VZ; 2) understand processes and physical properties which control the dynamics of water flow in VZ; 3) determine its boundary with the saturated zone.

The VZ has a natural dynamic which is characterized by vertical and lateral water transfers operating through it. As shown by studies by [Zhou et al. \(2001\)](#), [Binley et al. \(2001\)](#) and [Cerepi et al. \(2009\)](#), these are dictated by factors that may be intrinsic physical properties such as porosity, permeability, mineralogy, distribution of grains, chemistry, diffusivity), and/or extrinsic hydrogeological properties such as precipitation and temperature. The VZ is therefore a transient zone, where its properties fluctuate depending on the type of soil, rock, lateral heterogeneity of water content, etc. ([Daniels et al., 2005](#)).

Water transfers along the VZ are responsible for deep aquifer recharge. Depending on the various parameters mentioned above, the transfer time may be longer or shorter and the water saturation across the VZ is variable. According to [Lehikoinen et al. \(2009\)](#), it is important to monitor both in time and space the distribution of water saturation in order to characterize the transport and flow processes in porous media. These transfer fluctuations can be highlighted through different geophysical tools, such as Electrical Resistivity Tomography (ERT) and Time Domain Reflectometry (TDR). These tools, non-destructive and effective, will make it possible to monitor the VZ up to the water table by studying the real-time and continuous variations in the water content. In fact, according to [Friedman \(2005\)](#) and [Samouëlian et al. \(2005\)](#), electrical resistivity of porous rock is controlled by electrical conductivity and water content. Humidity and electrical resistivity of the porous rock are linked together by [Archie's law \(1942\)](#) which is a power law adapted to medium to coarse-grained soils, saturated or not. This law is only valid in the absence of clay in the rock. The use of TDR probes gives quantitative information on water movements in the VZ while the ERT properties provide a qualitative information (with a spatial and temporal image) of the relationship between water content and electrical resistivity ([Liu and Yeh, 2004](#)). [Kean et al. \(1987\)](#), studies using vertical electrical soundings, have displayed changes in electrical resistivity due to water content changes within the VZ. [Daily et al. \(1992\)](#) are the first to use the ERT method to determine the migration of a water tracer

through the VZ. These latter demonstrated that ERT properties are capable of imaging water infiltration into unsaturated soils by mapping variations in electrical resistivity over time. One year later, [Ramirez et al. \(1993\)](#) used ERT to demonstrate that changes in temperature can be determined by variations in electrical conductivity. [Huisman et al. \(2001\)](#) and [Grote et al. \(2003\)](#) show that any increase in water content will involve a decrease in electrical resistivity values. [Binley et al. \(2002\)](#) and [Michot et al. \(2003\)](#) have successfully completed a soil moisture profile using time-lapse geophysical data in the field. [Looms et al. \(2008\)](#) have shown that the coupling of ERT and GPR (ground-penetrating radar) properties makes it possible to highlight water infiltration and to characterize its flow. Other works using the ERT method to monitor both spatially and temporally the variations in soil water saturation and the VZ can be cited: [Zhou et al. \(2001\)](#), [Yeh et al. \(2002\)](#), [Daily et al. \(2004\)](#), and [Lehikoinen et al. \(2009\)](#). More recently, [Xu et al. \(2017\)](#) carried out an ERT monitoring over two years coupled with hydrological measurements in order to study the underground behavior of the water in the karst area of the Lascaux cave (France). [Watlet et al. \(2018\)](#) have achieved a long-term continuous geophysical monitoring (three years) and studied the hydrodynamic evolution of the karst underground at high temporal and spatial resolution near the Rochefort site (Belgium). Finally, [Dimech et al. \(2019\)](#) combined geophysical monitoring with traditional hydrological sensors in order to study the hydrogeological characteristics of an FCL (Flow Control Layers) placed on waste rocks coming from an open-pit mines.

The studies of [Cerepi \(2004\)](#) and [Cerepi et al. \(2009\)](#) propose an innovative physical property, the Time Domain Reflectometry (TDR), in order to study the evolution of water content over time and space in VZ thanks to dielectric constant measurements. In fact, according to [Dahan et al. \(2003\)](#), the use of the propagation velocity of a high frequency signal makes it possible to estimate the volumetric water content of the soil because the dielectric constant of water is greater than this in general (80 versus 2 to 7 respectively). [Topp et al. \(1980, 1985\)](#) are the first to relate water content to dielectric properties or permittivity ([Binley et al., 2015](#)) and to use the TDR method to determine the volumetric water content of unsaturated soils ([Dalton and Van Genuchten, 1986](#)). Since then, studies on the use of TDR probes in VZ have continued to grow due to the repeatability of the measurement, the speed of data acquisition and the high temporal acquisition ([Calamita et al., 2012](#)).

From 1990, the coupling of hydrogeophysical tools allows a better understanding of hydrological processes based on geophysical observations, “as feedback between geophysics and hydrology is explicitly defined” ([Binley et al., 2015](#)). Previous studies have shown the importance of coupling different geophysical tools together, in order to obtain a better understanding of the VZ functions. For example, [Binley et al. \(2001\)](#) show the importance of

coupling the cross-borehole radar tomography method with the use of TDR to offer both a high spatial resolution and an estimation of the hydrogeological characteristics. The combination of these two tools allows a better characterization of the dynamics of water content in the VZ. The work of [Binley and Beven \(2003\)](#) shows that geophysical tools are able to predict the transport of pollutants through the VZ. Using the cross-borehole radar technique, changes in humidity induce variations in electrical resistivity measurements, making it possible to image the transport of pollutants in the VZ. [Hauck and Scheuermann \(2005\)](#) coupled the TDR measurements with the ERT method and compared the results. The two tools showed similar responses to the imitation of an extreme rain event in terms of spatial variability and temporal evolution. The only difference between the two was noticed for the spatial resolution. By coupling these same tools, [Calamita et al. \(2012\)](#) estimated soil moisture at different time and space scales.

The main objective of this study is to understand the spatial distribution and time evolution of the water content of VZ in an experimental site by coupling hydrogeophysical tools (the TDR probes and the ERT method). The hydrological characterization of the system studied makes it possible to understand the recharge of the aquifer. For this, three examples at different scales were chosen to study the propagation of the water content front through the carbonate formation. This will make it possible to obtain: 1) a better understanding of water transfers from the surface to the water table and 2) to understand the influence of local and global parameters on the time transfer of this one.

2. Geological and hydrogeological context of experimental site: tools used in this study

The experimental site is located in Saint-Emilion, south-west of France, in the Aquitaine region (Gironde; [Fig. 1.A, B](#)). The experimental site is located in the abandoned limestone quarries, and dated from the Upper 1b Oligocene (Stampien; 28-30 Ma). This quarry, exploited according to the “rooms and pillars” method, was previously operated on two levels (to 8 m and 16 m deep on average) and serve as an underground laboratory ([Cohen et al., 2013](#); [Garcia et al., 2013](#); [Le Roux et al., 2013](#); [Loisy et al., 2013](#); [Rhino et al., 2016](#)). Our experiments are at level 2 ([Fig. 2](#)).

At this level, a core well and three wells are present: P6, P5 and P5B ([Fig. 1.C](#)). By triangulation method with P6, P5 and P5B wells and difference in altitude between high water level and low

water level, these letters allowed, by extrapolation, to determine the piezometric level and the hydraulic gradient at different location over the entire length of the ERT profile (**Fig. 1.C**).

According to the **Dunham** classification (**1962**), the facies vary from wackestone to grainstone type (about 30 m) with high values of porosity (ranging from 28.5 to 41.5%) and high values of permeability (between 4.3 and 11.8 D; **Fig. 2**). Calcimetry measurements show that the CaCO_3 content of the limestones is approximately $98 \pm 2\%$ and water saturation (given by TDR probes) ranges from 15 and 50% (**Cohen et al., 2013; Loisy et al., 2013**).

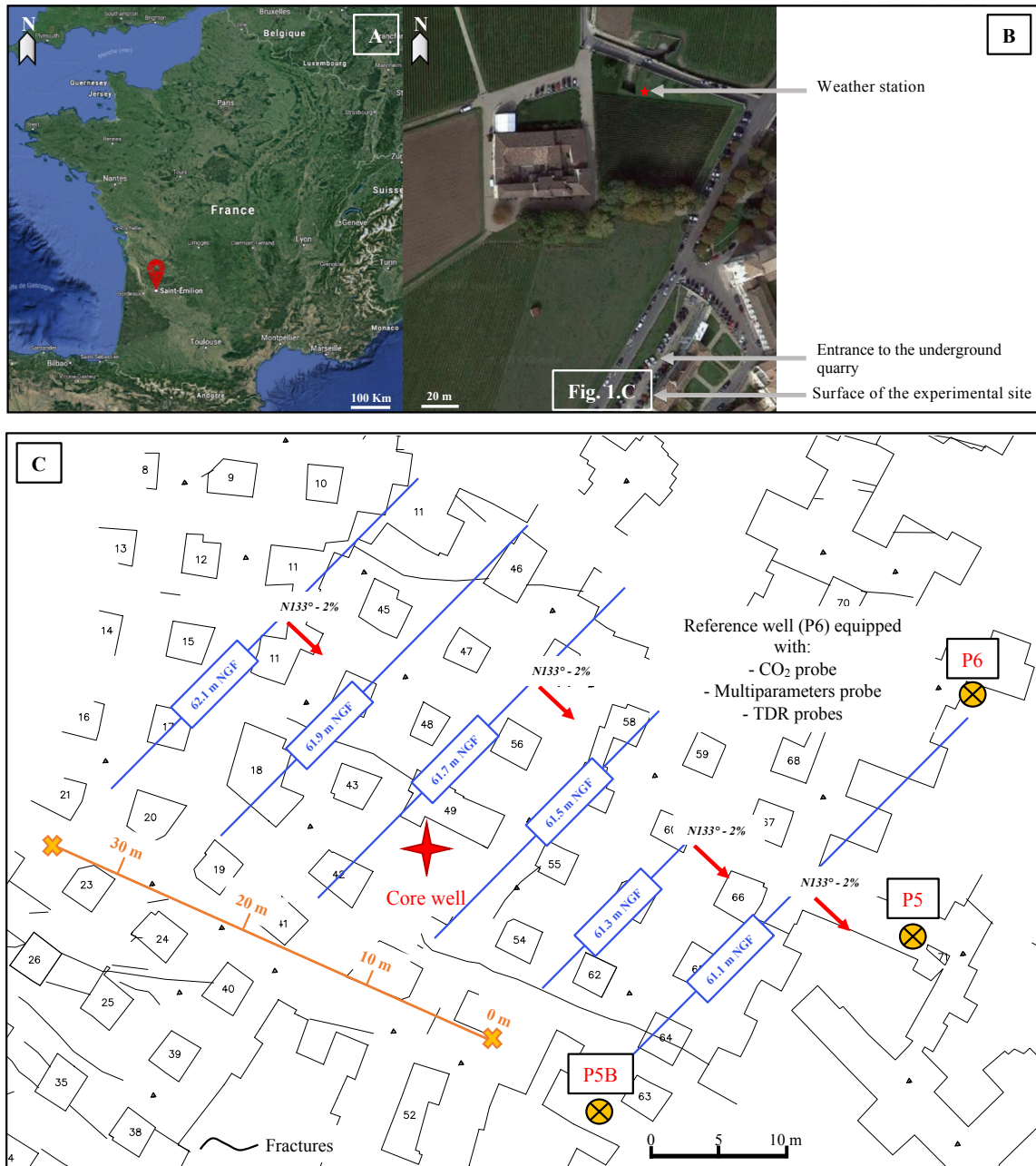
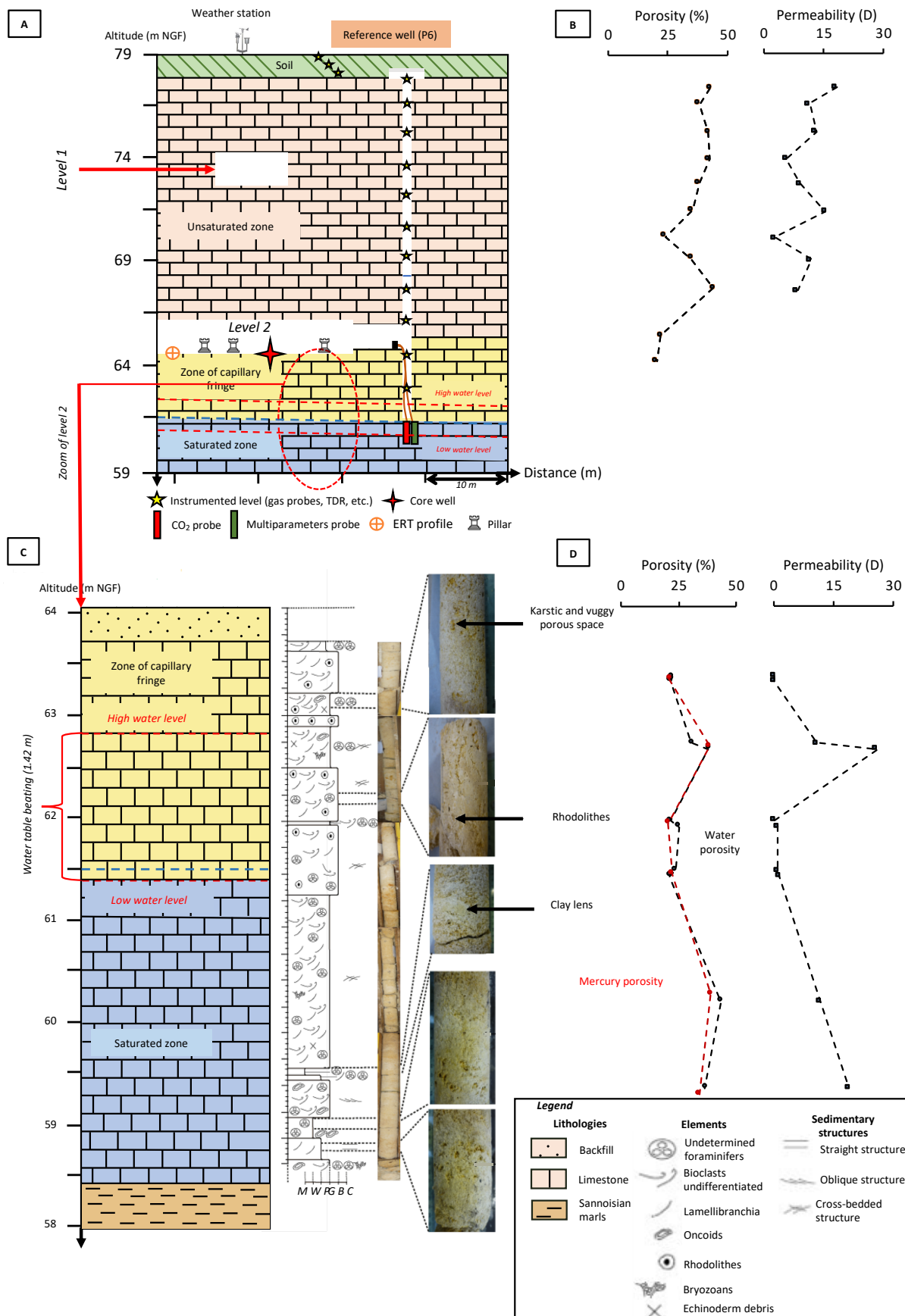


Figure 1: Geographical location of the experimental site. **Fig. 1.A:** Location of Saint-Emilion in France. **Fig. 1.B:** Location of the experimental site in the town of Saint-Emilion. **Fig. 1.C:** Location of the geophysical reference profile P0, the reference well P6, P5 and P5B wells and the core well in the underground quarry of Saint-Emilion (approximately 64 m NGF). Well P6 is equipped with the following instruments: CO₂ probe, multi-parameters probe, and TDR probes. The piezometric level is represented in different places of the electrical profile as well as the associated hydraulic gradient.

Figure 2 (next page): Cross-section of the underground quarry. **Fig. 2.A:** Cross-section from the surface to the saturated zone. The reference well P6 is equipped with multiple probes and sensors at different altitudes. The ERT profile and core well are located at approximately about 64 m NGF. **Fig. 2.B:** Evolution of porosity (%) and permeability (%) from the surface to the aquifer. **Fig. 2.C:** Enhancement of the figure 2.a. Cross-section of the unsaturated zone, where the core was removed, with the corresponding stratigraphic log and associated facies. **Fig. 2.D:** Evolution of porosity (%) and permeability (%) by Hg-injection and variable head air permeameter methods respectively, from 64 m to 58.5 m NGF throughout the unsaturated zone.



More than 24 m thick of limestones are used in this study and this can be divided into two hydrogeological zones: the VZ and the freshwater aquifer. The VZ is composed by the evapotranspiration zone and the transition zone (comprising the capillary fringe). We consider that it is the lower limit of the capillary fringe which marks the beginning of the freshwater aquifer.

This hydrogeological system is composed (from the surface to the aquifer) of: 1) 0.7 m of soils (Cambisol calcaric type; IUSS Working Group WRB, 2007); 2) 20 m of VZ in upper oligocene carbonate; and 3) the aquifer located in upper oligocene carbonate with a thickness of 5 m. The overall of this formation covers an impermeable layer of green sannoisian marls.

The water dynamics of the VZ come exclusively from effective precipitation (P_{eff}). In fact, in our case, as the topography is flat and horizontal, water flows are only vertically downwards, controlled by the gravity. According to [Castany \(1982\)](#), precipitation (P) is determined by this following equation:

$$(1) \quad P = E_{Tr} + (I + R + \Delta Ru)$$

where E_{Tr} is the real evapotranspiration, I the infiltration, R the runoff, and ΔRu variation of the useful reserve. Parameters R and ΔRu can be neglected giving $P_{\text{eff}} = P - E_{Tr}$ because $P \geq E_{Tp}$ (the potential evapotranspiration) and $Ru = R_{\text{max}}$ (the maximum soil water reserve, [Daum et al., 1996](#)).

Upper oligocene limestones are characterized by a non-active fracture networks filled by impermeable red clays. The water transfers are only controlled by a matrix pore network ([Cerepi et al., 1998](#)), where the variation in space can be explained by its sedimentary and diagenetic heterogeneity ([Rillard et al., 2015](#)).

The experimental site is equipped with a set of probes and sensors to follow the water evolution parameters of VZ and freshwater aquifer. A multi-parameters probe (Aqua Troll 600, In-Situ; installed in November 2017) is immersed continuously in the water table (at a depth of 21 m), and carries out physicochemical measurements every 30 min: temperature ($^{\circ}\text{C}$), resistivity ($\Omega.\text{m}$), water table elevation (cm), and oxidation reduction potential (ORP, mV). The sensor that measures the dissolved CO_2 concentrations (InPro 5000i, Mettler Toledo) is also immersed in the aquifer at the same location, and takes measurements at the same time rate (**Fig. 2.A**). The partial pressure of CO_2 is calculated thanks to the measurement of the pH and the temperature of the freshwater aquifer.

Spatial measurements were carried out once a month using Electrical Resistivity Tomography (ERT). Fourteen Time Domain Reflectometry (TDR) probes, located in the carbonate VZ from

79.53 m for the first TDR to 62.45 m for the last (**Fig. 2.A**), measure the water content every 30 minutes.

In addition, a weather station (OTT netDL500) located in the surface above the site records various meteorological parameters such as: barometric pressure (mbar), temperature (°C), relative humidity (%), sunshine (W.m^{-2}) and wind speed (ms^{-1}).

3. Electrical resistivity tomography (ERT) setting in experimental site and calibration in laboratory

The ERT properties allow a time and spatial representation by measuring on a monthly basis, an electrical potential difference between two electrodes by injecting an electric current into the ground. These various tools made it possible to characterize the natural dynamics of the environment (ie. water transfer, saturation evolution, etc.), at the scale of the annual climatic cycle and at the scale of an important rain episodes.

Electrical resistivity (ρ , expressed in $\Omega.\text{m}^{-1}$) is defined as the ability of a geomaterial to oppose the passage of a continuous electric current ([Abdul Samad, 2017](#)). The conductive character of the subsurface will be a function of different parameters, such as solid constituents (ie. shape, size and distribution of solid particles), void distribution (ie. porosity, distribution pores, tortuosity and connectivity), degree of water saturation, electrical conductivity fluid (ie. solute concentration), and temperature ([Samouëlian et al., 2005](#)). Similarly, the electrical conductivity of the aqueous solution of the subsurface will depend on the ionic concentration, and that of subsurface solids is related to the density of surface electrical charges found on the surface of constituents ([Zhou et al., 2012](#)). Therefore, any variations in electrical conductivity values of the subsurface indicate changes in geophysical properties and chemical composition.

This method allows to identify the different zones of the VZ and specify the location of the SZ according to these different parameters. This enables us to study the water transfer (so the water recharge) through the limestone, and thus to see their behavior at the scale of the annual climatic cycle (from January 2016 to January 2017 and from January 2017 to December 2017), and at the scale of an important rain episodes (from late January 2018 to early March 2018).

On 35.5m long electrical tomography profile was conducted since the level 2 of the underground carrier (**Fig. 1.C**). Along electrical profile, 72 electrodes 0.5m apart were used with a Wenner arrays for their low noise sensitivity ([Dahlin and Zhou, 2004](#)). The ground surface being not very resistive, the contact between soil and electrode were very good,

allowing to transmit a minimal current of 20 mA through the ground. Three measurements were stacked for each pair of current and potential electrodes. Measurements with a standard deviation greater than 1% were eliminated of the pseudo-section. Apparent resistivity data were then inverted using the Res2DInv software (Loke and Barker, 1996; Loke, 1998) with the L1-norm to get an image of the resistivity distribution in the ground. This robust inversion method was chosen to image the expected sharp boundaries and to minimize the effect of error measurements (Claerbout and Muir, 1973; Loke, 1998). Due to the heterogeneity and the sharp vertical and horizontal variations of the data set, the initial damping factor, the vertical to horizontal flatness filter ratio and the number of nodes between adjacent electrodes were respectively fixed to 0.1, 1 and 4 (Loke, 1998). Time-lapse inversion option was used for the reproduced series with a joint inversion technique and a simultaneous inversion option. In order to minimize possible distortions, the model from the initial data set was used to constrain the inversion of the later time data sets (Loke, 1999). The initial data set inversion model was used as a reference model in the inversion of the later time-lapse data sets. The inversion of the first or reference data set (profile of January 2018) was followed every iteration by the inversion of the later time data sets (Loke and Barker, 1996). The inversion process was stopped after 5 iterations. The inversion stability and robustness were controlled by modifying the starting model. Resistivity ABS (absolute difference between calculated and measured pseudo-section) values are lower than 5%. The inferred models are therefore consistent with the data.

The relative ratio of resistivity at time i is therefore equal to:

$$(2) \quad \rho_i = \rho_i / \rho_0$$

where ρ_i and ρ_0 are the resistivity to measure at time i and at January 2018 respectively.

The electrical resistivity measurements are then calibrated in the laboratory with a Hassler cell (Vinci Technologies). This also makes it possible to verify the reliability of the measurement. Before using the Hassler cell, the cores must be dried for 48h at 45°C, placed under vacuum in a vacuum desiccator at a pressure equal to 10^{-3} mbar and saturated with water come from of the water table. The core and pins electrodes are then placed in the cell, where the maximum confining pressure is 1.4 Mpa.

The principle of this Hassler cell experiment is based on the “porous-plate” method: progressively, the sample is desaturated through a semipermeable capillary diaphragms (ie. ceramic membrane), which make it possible to measure the electrical resistivity. With this technique, the capillarity effects are reduced and the saturation is relatively uniform along the sample (Cerepi, 2004; Revil and Cerepi, 2004).

During the experience, several levels of pressure have been realized: this allows to trace the curve of resistivity and capillary pressure as a function of water saturation with precision.

The experiment on the Hassler cell allows the calculation of the unsaturated rock resistivity ρ_r as a function of the water resistivity ρ_w ($\Omega.m^{-1}$), the water porosity Φ , the cementation factor m and the saturation exponent n , and the water saturation S_w . These parameters are used in the Archie's law (1942):

$$(3) \quad \rho_r = \rho_w a \Phi^{-m} S_w^{-n}$$

where a is a geometrical factor.

Resistivity measurements are made using two potential and two current electrodes located along and at the ends of the sample respectively. The measure is done by an impedance meter with a frequency equal to 1 kHz. In order to know the RI resistivity index at 1 kHz, the resistivity measurements were made at different water saturations linked by the equation:

$$(4) \quad RI = \frac{\rho(S_r)}{\rho(1)}$$

where ρ_{S_r} ($\Omega.m^{-1}$) is the resistivity at saturation S_r , S_r being the saturation index (with $S_r = 1$ when the media is saturated).

In addition, the maximum pore size Pb , the pore size distribution index λ and the residual water saturation S_{wi} are known at the end of the experiment. Using the equations of Brooks and Corey (1964), it is then possible to determine the water saturation S_w for a given time (ie.: a given elevation of the water table) by this following equation:

$$(5) \quad S_w = \frac{Pb^{-\lambda} \times (1 - S_{wi})}{[\rho g (Z_0 - Z_i)^2]} + S_{wi}$$

With ρ the water density, g the intensity of gravity ($= 9.8 \text{ N.Kg}^{-1}$), Z_0 the elevation of water table at the reference time (January 2018), and Z_i the elevation of water table at a given date. Thanks to this method, the capillary pressure curve as a function of water saturation can be compared with the theoretical one (resulting from the Brooks and Corey equations), to verify the reliability of the measurement.

So, according to equations 2 and 5, it is possible to obtain the relative variation of saturation at time i (ΔS_i) using the relative variation of resistivity $\Delta \rho_i$ for the same time (equation 6). Thus, we obtain the following equations, by supposing the parameter a as a constant ($= 1$ because the rock is consolidated).

$$\begin{aligned} \rho_{t0} &= \rho_w t_0 F S_{t0}^{-n} \\ \rho_{ti} &= \rho_w t_i F S_{ti}^{-n} \end{aligned}$$

$$\frac{\rho_{ti}}{\rho_{t0}} = \frac{\rho_{wti}}{\rho_{wt0}} \times \left(\frac{S_{ti}}{S_{t0}}\right)^{-n}$$

$$\left(\frac{S_{ti}}{S_{t0}}\right)^{-n} = \frac{\rho_{ti}}{\rho_{t0}} \times \frac{\rho_{wt0}}{\rho_{wti}}$$

$$(6) \quad S_i = \frac{S_{ti}}{S_{t0}} = \left(\Delta\rho_i \times \frac{\rho_{wt0}}{\rho_{wti}}\right)^{-1/n}$$

4. Dynamics of water transfers in the carbonate vadose zone from the Time Domain Reflectometry properties (TDR)

By calculating the dielectric constant, the water content S_w of the carbonate porous medium is subsequently calculated. Its evolution can be followed in time and space with good precision (range 0 to 40%, precision of $\pm 1\%$; range 40 to 70% $\pm 2\%$), and in an automated procedure. In fact, as shown by the studies of [Topp et al. \(1980\)](#) and [Robinson et al. \(2003\)](#), the water content greatly impacts rock dielectric constant. For accurate results, the TDR probes must be in a good contact with the rock, as measurement errors can occur if a slight void is present between the electrode and the material ([Cerepi et al., 2009](#)).

The TDR apparatus used is a TRIME-system (TRIME[®]-PICO 64, IMKO, Germany), composed of two-wire probes. According to [Laurent \(1998\)](#), the dimensions are: wire diameters $d = 0.6$ cm, wire lengths $s = 16$ cm and wire space is 4 cm. The probes record measurements every 30 min.

According to [Yanuka et al. \(1988\)](#), the dielectric constant of a material is defined by a complex quantity, which can be written by the following form:

$$(7) \quad K^* = K' - j\{K'' + \sigma_{dc} / \omega \epsilon_0\}$$

Where K^* : the complex dielectric constant; K' : the real part of the dielectric constant; K'' : the imaginary part of the dielectric constant or the electric loss; σ_{dc} : the low frequency conductivity ($S.m^{-1}$); ω : the angular frequency (s^{-1}); ϵ_0 : the free-space permittivity ($\approx (36 \pi)^{-1} \times 10^{-9} Fm^{-1}$); and j : $(-1)^{1/2}$.

The electric behavior of porous materials can be influenced by different parameters such as texture, structure, soluble salts, water content, temperature, density, and measurement frequency ([Topp et al., 1980](#); [Topp and Davis, 1985](#)). In our case, as the temperature within the quarry does not vary during an annual climatic cycle ($T \approx 13^\circ C$) this parameter may be neglected ([Cerepi, 2004](#)).

According to [De Clerck \(1985\)](#), when a TDR probe has two metal rods, 94% of the energy of the electromagnetic waves is restricted to a cylinder with a diameter twice of the distance between the two rods ([Cerepi et al., 2009](#)). The rock sample measurement volume is a cylinder of approximately 8 cm in diameter and 16 cm in length.

From the measurement of the speed of an electromagnetic wave in the ground, the time required to the wave to travel twice an l distance can be known. Therefore, the dielectric constant K' can be determined according to the equation:

$$(8) \quad K' = \left(\frac{t \cdot C_0}{2l} \right)^2$$

With t : the time (ms), and C_0 the velocity of light ($= 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$).

For a porous media, there is an important relationship between the relative dielectric constant K' and the water content θ . For example, for air, $K' = 1$; for solid matrix, $K' = 3$ to 5; and for water, $K' = 81$. Thus, the speed of the waves will be dependent on the proportion of these different components and the nature of the matrix ([Cerepi, 2004](#)).

The volume water content (θ) and the apparent dielectric constant (K') can be connected thanks to a third-order polynomial function established by [Topp et al. \(1980\)](#). The function relates apparent values (measured in the field) to actual volume water content values in porous medium, depending on the facies encountered in the environment, by using the TDR method. So:

$$(9) \quad \theta = D + C.K' + B.K'^2 + A.K'^3$$

where $A = 4.3 \cdot 10^{-6}$; $B = -5.5 \cdot 10^{-4}$; $C = 2.92 \cdot 10^{-2}$ and $D = -5.3 \cdot 10^{-2}$.

Thus, in the case of a rock saturated with water, the product of the porosity Φ and the water saturation S_w makes it possible to obtain the water content θ ($\theta = \Phi \cdot S_w$).

In this study, the model of [Topp et al. \(1980\)](#) is used to link the water content and the relative dielectric constant K' .

All the results recorded by the TDR are then matched with environmental parameters recorded by the weather station located on the surface of the site ([Fig. 1](#)). Thus, making it possible to link the water content data with the local climatic parameters, especially with effective rainfall.

5. Results and discussion

5.1 Physicochemical characterization of the carbonate freshwater aquifer

The **figure 3** shows the evolution of the different hydrogeochemical parameters recorded during a year by the multi-parameters probe, immersed in the aquifer (left axis). The right axis shows the evolution of dissolved CO₂ concentrations recorded by another probe (Mettler Toledo probe (InPro 5000i)). The x-axis represents the time period from December 2017 to January 2019. The functioning of the water table corresponds to an annual cycle with an increase in the level of the piezometric surface between January and July and a decrease from July to January.

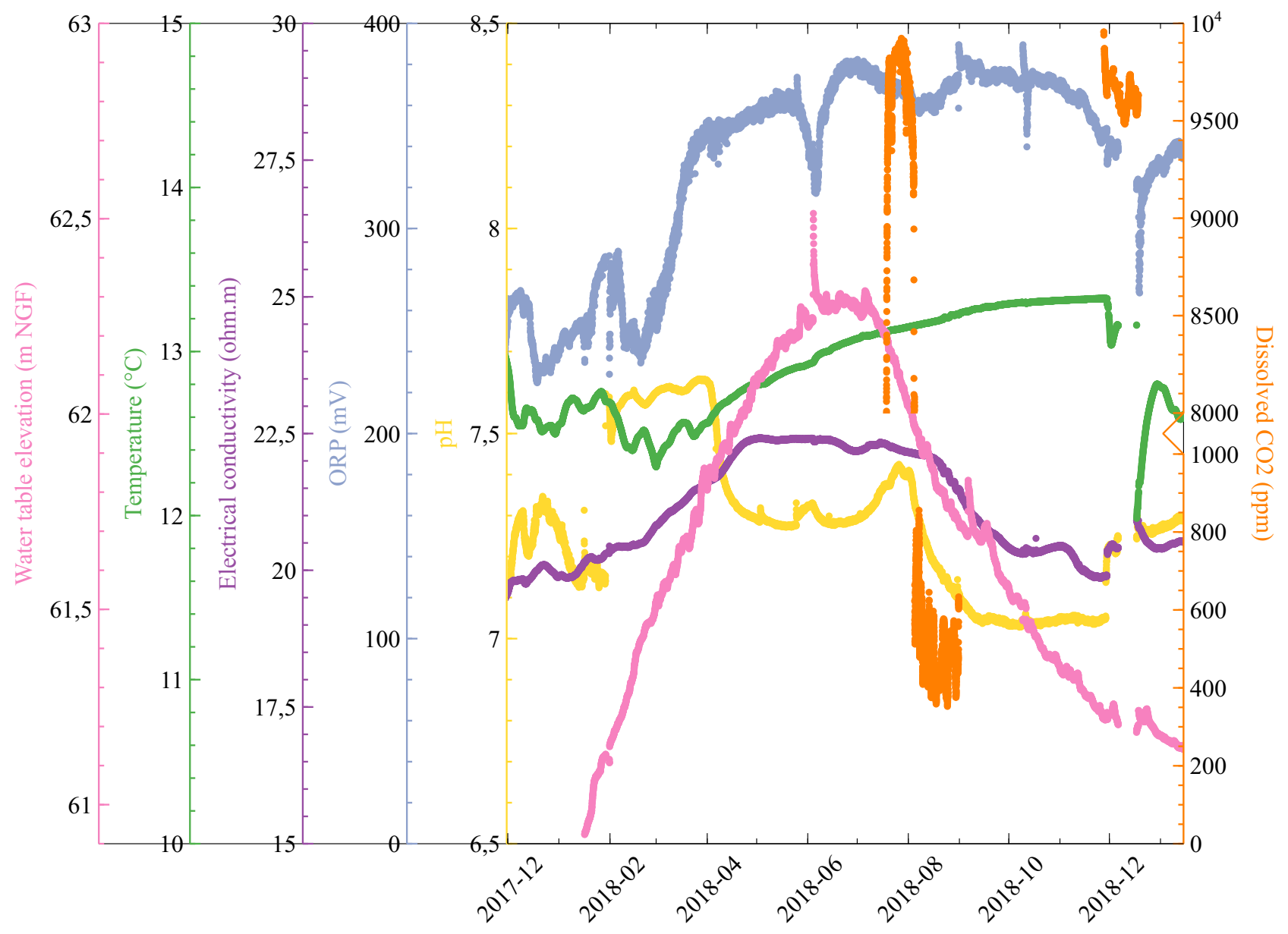


Figure 3 (previous page): Evolution of the different hydrogeochemical parameters recorded by the multi-parameters probe (Aqua Troll 600, In-Situ): water table elevation (m NGF), pink curve; temperature (°C), green curve; water electrical conductivity (ohm.m), purple curve; oxydo-reduction potential (ORP, mV) of the water, grey curve; and pH, yellow curve. The CO₂ partial pressure (ppm, orange curve) comes from the Mettler Toledo probe (InPro 5000i). Note the drop-in concentrations at the beginning of August 2018 linked to the decrease of the water table.

The recharge dynamics of the water table reflects the importance of rain. It is mainly through the matrix porosity of our carbonated system. Indeed, the presence of decarbonation impermeable red clays filling the geological fractures does not allow any circulation (Cerepi et al., 1998). However, the small irregularities observed in the piezometric level of **figure 3** highlight the fast circulations of the karstic flows.

The recharge dynamics of the water table helps to understand the evolution of the electrical conductivity values of the aquifer. Indeed, the measured values in the well P6 changes over time and it is well correlated with the level of the freshwater aquifer. However, for our study, the electrical conductivity of the porous water is assumed constant over time. Indeed, this parameter recorded by the probe is measured directly in the aquifer, while the data provided by the ERT method shows electrical resistivity values measured through the pore water.

The results presented by the CO₂ probe cannot be used. In fact, the sudden change in concentration is related to the placement of the probe itself in the aquifer. Initially, it was immersed in water. Then, the level of the water table began to decrease and the probe was emerged. For two months, the CO₂ concentrations were measured at 10 000 ppm. A few months later, the concentrations were still at 10 000 ppm.

Finally, during the year, the temperature of the aquifer remained globally constant, oscillating between 12.3 and 13.4°C.

In general, during a hydrogeological cycle, a maximum rise and fall of the freshwater carbonate aquifer are recorded. The pH and temperature parameters remain almost constant over the year, the electrical conductivity is considered to be constant, and the ORP values are variable (however, no interpretation seems to emerge).

5.2 Characterization of water transfers dynamics in the carbonate vadose zone by electrical resistivity tomography (ERT)

The electrical resistivity tomography (ERT) profile of January 2018 as well as the saturation ratios of each month with respect to this reference profile and the beat of the corresponding water table are given in **figure 4**.

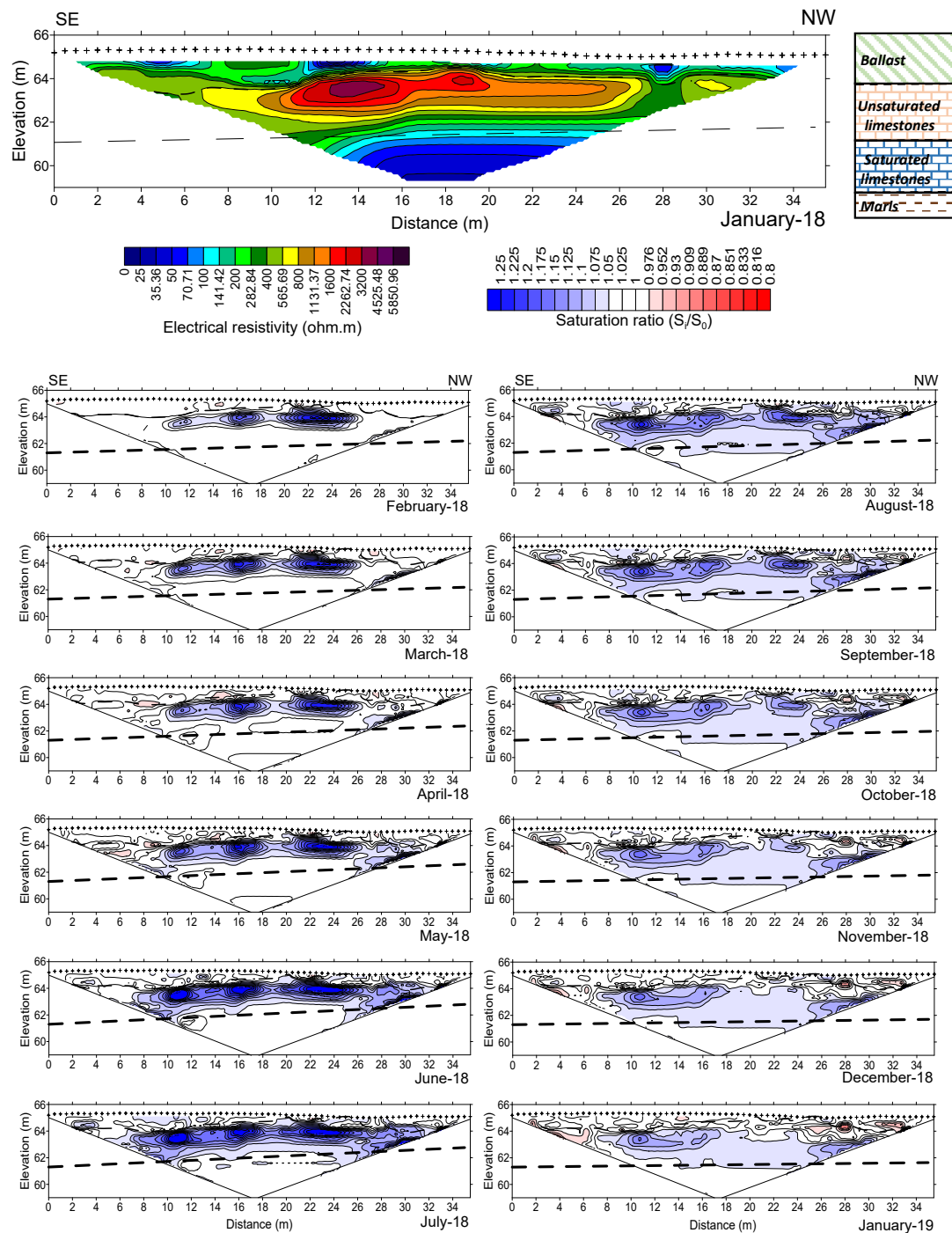


Figure 4: Reference electrical resistivity profile (January 2018) and associated sedimentary log. The colors make it possible to distinguish the variation in resistive zones: the red is associated with a high resistivity (until 3200 $\Omega \cdot m$) while the blue is associated with a low resistivity (until 0 $\Omega \cdot m$). It is possible to distinguish the unsaturated zone (high resistivity values) from the saturated zone (low resistivity values) with these data. The crosses on the surface of the profile represent the placement of the 72 electrodes (with a spacing of 0.5 m). The discontinuous line about 64 m NGF corresponds to the lower limit of the ballast. The water table elevation is represented between 61 and 62 m NGF by the discontinuous line. The total length of the ERT profile is 35.5 m NGF.

Under this profile, there is a representation of the evolution of saturation ratios over time (from February 2018 to January 2019). The use of the Time-Lapse option on Res2DInv software highlights an increase in saturation from February 2018 to July 2018 (saturation ratio greater than 1, resulting in low resistivity values). Then, there is a decrease of saturation until January 2019 (saturation ratio less than 1, resulting in higher resistivity values).

On the electrical resistivity profile, the different lithologies can be distinguished by their different electrolytic properties. The rather heterogeneous electrical resistivity values over a variable thickness of about 50 cm make it possible to locate the ballast (ie. mixture of calcareous powder and clay; the lower limit is materialized by the discontinuous line about 64 m NGF). The highly conductive characteristics in certain parts of the profile provides an indication of the preferential zones for infiltration of surface water ($\rho < 100 \Omega.m$). Just below the unsaturated limestone (around 62 to 65 m NGF), the conductivity ranges from $400 < \rho < 6000 \Omega.m$. In this area, values are higher due to coarser grains (Toney, 1990; Daily et al., 1992). The lateral differences (both vertical and horizontal) of electrical resistivity highlight the change of facies and therefore the variations of porosity and permeability. In fact, at about 61.5 m NGF, the facies changes from boundstone to grainstone, with porosity values increase strongly, from about 20% to 40%, similar to permeability measurements, where the values vary from about 2D to 4D. Electrical resistivity measurements in the work of Singha et al. (2007) also allowed to highlight a system with two different porosities studying mass transfer. Underneath the unsaturated limestones, saturated limestones with low electrical resistivity ($50 < \rho < 100 \Omega.m$), allow to the identification of the saturated zone. Under this last, marls are found, with electrical resistivity values less than $50 \Omega.m$. In our case, the temperature has no influence on the electrical measurement as it is constant ($\sim 12.8^\circ C$).

In laboratory, after experience on the Hassler cell and calculations of the Archie and Brooks and Corey equations (equations 2 and 6), different petrophysical parameters were obtained from the limestone samples and are presented in the **table 1**. The parameter n deduced from these equations made it possible to pass from an electrical resistivity index to a water saturation index.

Table 1: Hassler cell experimental petrophysical parameters obtained by Archie and Brooks and Corey's laws. Archie's law (1942) provide information on the electrical resistivity of the rock sample ρ_r ($\Omega.m$), by calculating the water porosity Φ (%), the cementing m and the saturation n exponents. The water resistivity ρ_w is assumed equal to 15 $\Omega.m$. The factor a is equal to 1 as the rock is assumed to be consolidated. The calculations resulting from the Brooks and Corey equations (1964) are used to calculate the parameters P_b (the maximum pore size; in Pa), λ (the pore size distribution index), and S_{wi} (the residual saturation).

| Archie's law (1942) | | Brooks and Corey's law (1964) | |
|-------------------------|-----------------|-------------------------------|------|
| ρ_w ($\Omega.m$) | 15 ± 0.05 | P_b | 7500 |
| Φ (%) | 35 ± 0.7 | λ | 0.33 |
| m | 2 ± 0.06 | S_{wi} | 0.10 |
| n | 1.44 ± 0.06 | | |
| a | 1 | | |

The different figures below the electrical resistivity profile indicate the variations of the saturation ratios over a year. In fact, according to Liu and Yeh (2004) and Looms et al. (2008), the ERT properties make it possible to study the evolution of the water content in the VZ because it is the main factor controlling the electrical resistivity. As Hubbard and Linde (2010) suggest, others parameters can also influence these results such as temperature, pressure, partial saturation of the different phases and the electrical conductivity of the interstitial fluid. Thus, the transport and the flow of the water front can be highlighted by the characterization of the water saturation (see **equation 6**). Similar results have been reported in the work of Daily et al. (1992) who observed variations in electrical resistivity following water infiltration. Archie (1942) exploits the bulk electrical conductivity to water saturation to monitor water transfers in the vadose area, validating the use of the ERT method to study changes in saturation and properties of fluids in underground conditions (Lehikoinen et al., 2009).

More bluish colors indicate higher water contents for the month in relation to the reference month (January 2018), and conversely for ratios less than 1 (red color areas). Saturation ratios equal to 0 indicate that there is no change in water content between two dates. From January to July 2018, the water content in the massif increases sharply, with the bluish area widening steadily, and saturation ratios increasing (> 1). This is related to the rapid circulation of water through the porosity, as explained in 4.1.

In contrast, August 2018 to January 2019, the saturation ratios are gradually decreasing (related to slower water circulation in the matrix porosity) to lower than 1, indicating drier places compared to January 2018: January 2019 is less humid than January 2018. These observations are directly related to the effective rainfall shown on the **figure 5**. Indeed, during the year 2018, the highest effective precipitation was recorded in January 2018 (about 94 mm) and then

decreased during the year. Water infiltration and infiltration capacity were therefore strongest at the start of 2018.

Infiltration was defined by [Freeze and Cherry \(1979\)](#) and corresponds to the “entry of water into the soil from the ground surface and the associated flow away from the surface within the unsaturated zone” ([Daily et al., 1992](#)). [Michot et al. \(2003\)](#) highlighted water infiltration thanks to variations in electrical resistivity which decrease when the water content increases.

The effective precipitation in January 2018 was strong enough to cause significant water infiltration and allowed the migration of the water content through the VZ until the aquifer and was able to recharge it. As a result of the heavy effective rainfall, the water would initially propagate very quickly. Then, during its propagation in the VZ, its speed would be gradually slowed down. This has also been observed in the work of [Looms et al. \(2008\)](#).

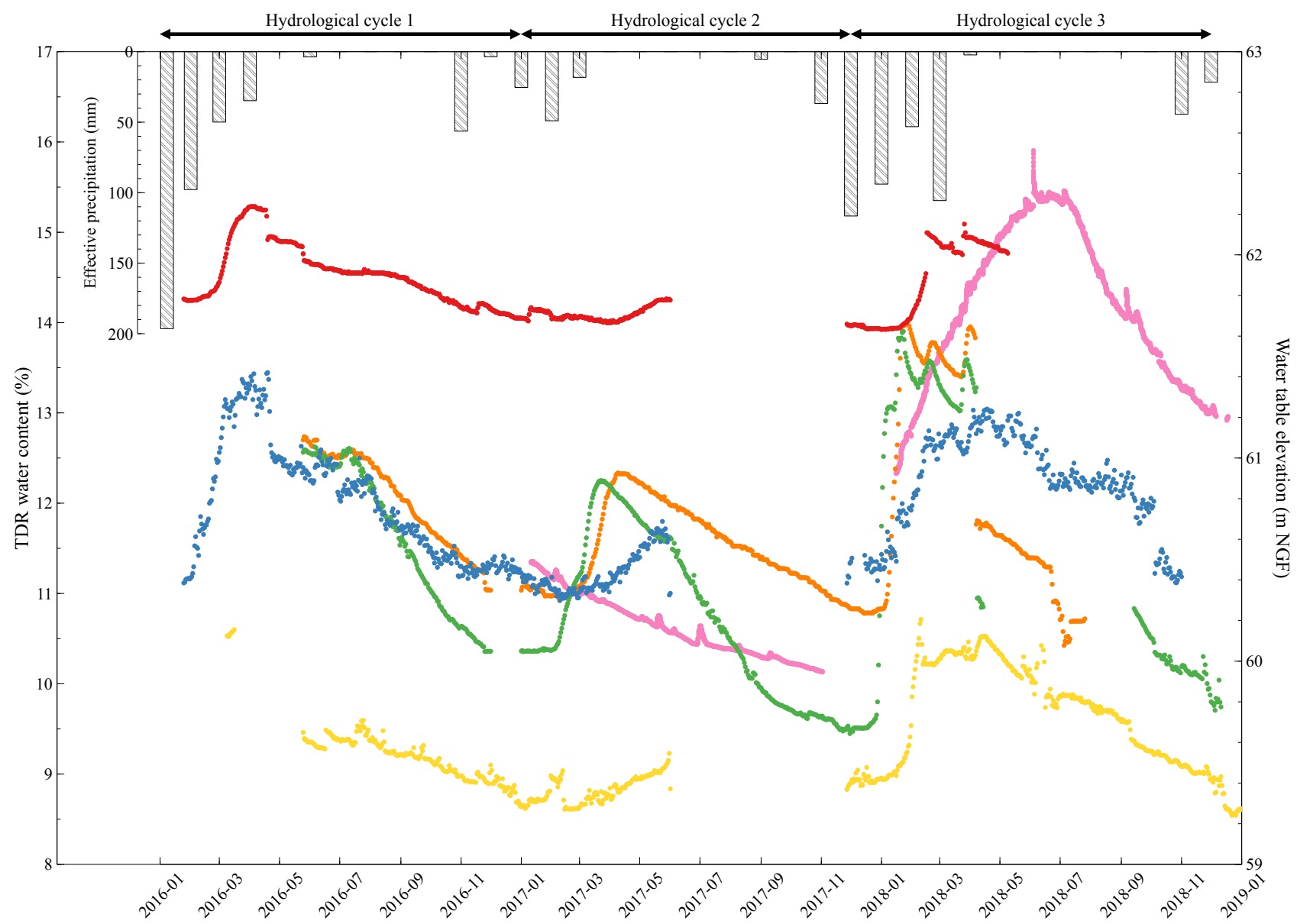
Similarly, this is consistent with the level of the water table for each month (shown by the dotted lines) shows that it increases (until reaching a maximum in July, about 62.26 m NGF) and then decreases for the same period. The recharge of the aquifer by water infiltration was also highlighted in the work of [Barraud et al. \(1979\)](#) and [Cosentino et al. \(1979\)](#) using electric sounding curves.

However, this strong infiltration can provide spatial variability in the distribution of electrical resistivity and therefore, lead to a bias in the results ([Liu and Yeh, 2004](#)). Indeed, according to these same authors, the initial chemistry of the pore water can be modified by incorporating the infiltrated water with a different chemical composition.

Figure 5 (next page): Evolution of effective precipitation variations (P_{eff} , in mm) at Saint-Emilion, from January 2016 to January 2019 (histogram), and TDR water content measurements at different depths (m NGF) in the experimental site for the same period. The level of water table is also represented (pink curve).

Intense rain events are evident from the water content data recorded by the TDR probes represented for the three hydrological cycles (January 2016 to January 2017, January 2017 to December 2017, December 2017 to December 2018).

The graphic provides a visual representation of the water content front as it transfers vertically through the porous medium, from the surface to the water table, recorded by five TDR (the TDR 1 being the most surface probe, the TDR 6 the deepest one). An increase of the water signal is recorded by a TDR probe at a particular depth when the water content increases. The deeper the probe is, the more delay there will be in the recording of the signal: the amplitude of the humidity front decreases and the dephasing increases as it propagates in depth.



Electrical resistivity can also highlight direction and speed, therefore the water movements, of the groundwater flow as is the case in the works of [White \(1994\)](#). The results presented here also show complex water movements through the carbonate formation. According to [Daily et al. \(1992\)](#), these latter are a function of underground properties (such as hydraulic heterogeneity) and physicochemical properties (sorption for example). Petrophysical parameters also play an important role.

According to [figure 2](#), the porosity and permeability values are very variable along the carbonate formation. In some places, the water movement can be done by gravity flows (through highly permeable areas where the electrical resistivity is high) or by capillary flows (low electrical resistivity). This type of results has also been encountered in the work of [Daily et al. \(1992\)](#). Moreover, as [Looms et al. \(2008\)](#) point out, small structural changes can influence transport such as the presence of capillary barriers for example.

The electrical resistivity is influenced by 5 main parameters namely the porosity, the surface conduction, the lithology, the water saturation and the ionic strength of the interstitial fluid ([Hubbard and Linde, 2010](#)). Therefore, according to the same authors, ERT measurement is a useful tool for monitoring the dynamics of water transfers from the VZ.

To calibrate the results, a sample of limestone core representative of the hydrosystem studied (the same as previously used to obtain the parameter n) was taken in order to calibrate in the laboratory the electrical resistivity measurements carried out in the field. This made it possible to study the influence of water saturation on the electrical resistivity measurements and therefore on the capillary pressure. A similar work was carried out by [Lehikoinen et al. \(2009\)](#) who assumed that the variations in electrical conductivity encountered in their study were only linked to changes in water saturation, thus using the [Archie's law \(1942\)](#) to link these two parameters. Thus, [Lehikoinen et al. \(2009\)](#) used the [Archie's law](#) to convert the values of distribution of saturation into values of electrical conductivity.

Thus, according to the [figure 6](#), the experimental curve of the capillary pressure as a function of the saturation can be traced (blue dots), as well as the evolution of the resistivity as a function of the saturation (orange dots). The orange curve represents the theoretical curve, determined from Brooks and Corey equations.

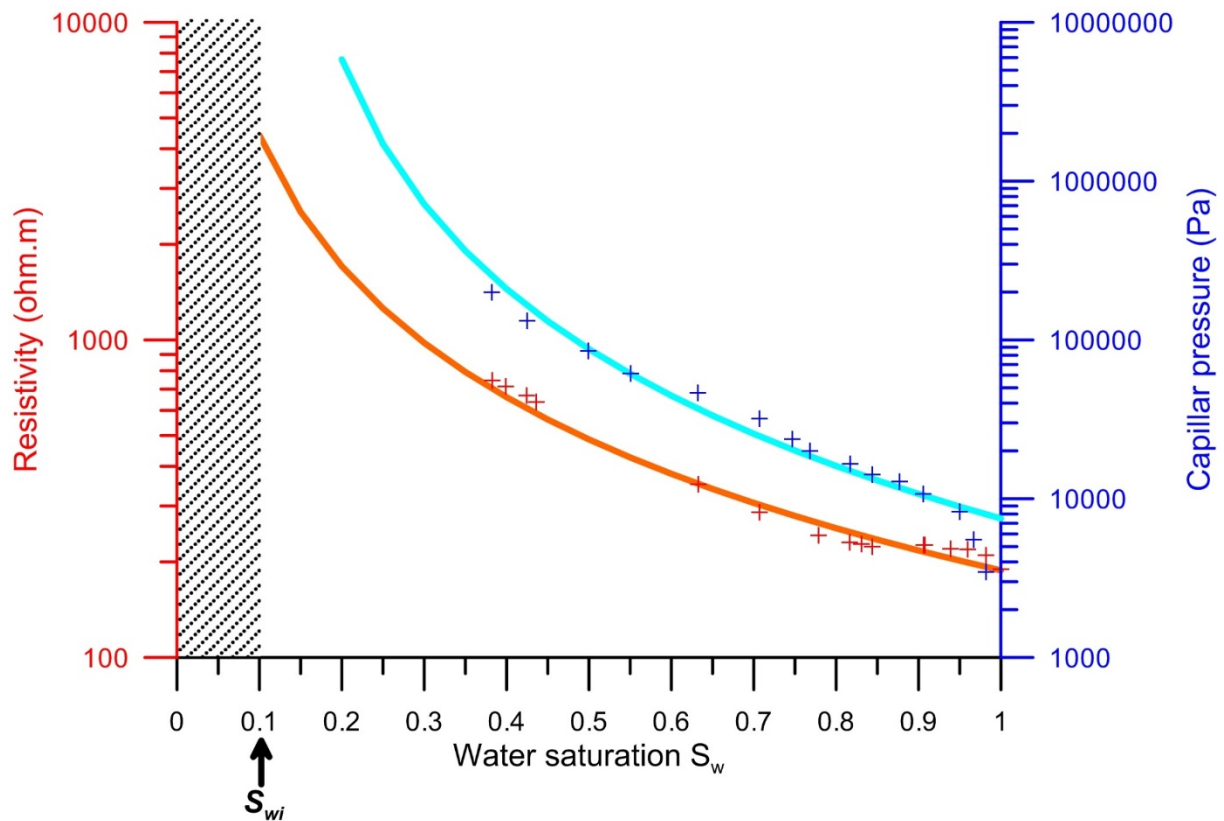


Figure 6: Laboratory experiments. Evolution of the capillary pressure (Pa) for limestone core with nitrogen as a non-wetting phase (blue dots for experience, blue curve for theoretical model of Archie (1942)), and variation of experimental resistivity (in ohm.m) versus water saturation S_w (orange dots). The theoretical curve corresponding obtained by Brooks and Corey equations (1964) is represented by the orange curve. After experience, the irreducible saturation S_{wi} obtained is equal to 0.1, and corresponds to the water (wetting phase) which can no longer be expelled from the sample by the nitrogen.

According to the **figure 6**, electrical resistivity of the sample decreases with respect to desaturation, until $S_{wi} = 0.1$ (ie. the irreducible saturation). Resistivity stabilizes and ceases to decrease further. Similarly, the experimental curve (in orange dots) follows the theoretical curve (in orange), showing that the results are correct. Furthermore, on the same figure, the capillary pressure curve follows the same trend: increasing as the saturation decreases. The theoretical saturation curve (in blue) shows the reliability of the measurement: the experimental values follow the theoretical values accordingly. Thus, the parameters obtained thanks to the experiment on the Hassler cell makes it possible to calibrate the geophysical profiles realized on the ground. Indeed, the inversion of the reference electrical resistivity profile and the representations of the different saturation ratios over time were obtained considering the petrophysical parameters measured in the laboratory. This allows a more accurate representation and interpretation of the results.

By knowing the different parameters obtained by the Archie's law and Brooks and Corey equations, it is possible to graphically represent the evolution of the saturation ratio as a

function of altitude (m NGF) for a given date, considering the month of January 2018 as a reference (Fig. 7). It is thus possible to represent the results of the evolution of the saturation ratio obtained in the field (from the ERT method; blue curve) and in the laboratory (obtained by measurements of the electrical resistivity measurements on the Hassler cell; yellow curve).

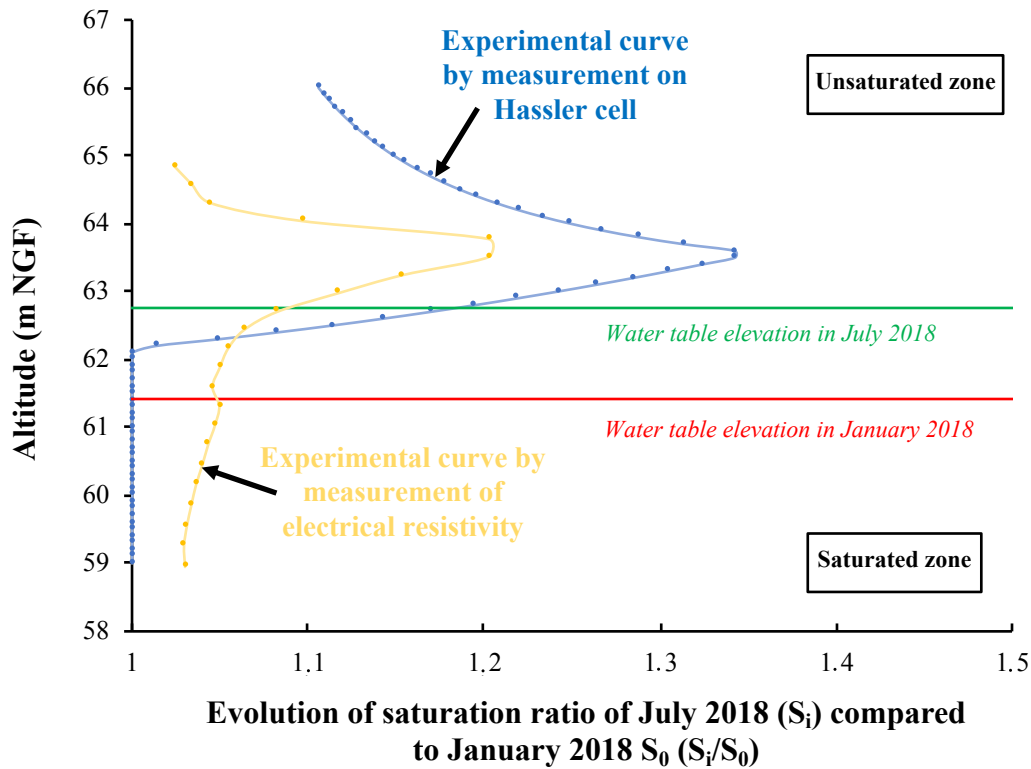


Figure 7: Evolution of the saturation ratio of July 2018 (S_i) compared to January 2018 (S_0). Comparison of the results obtained in the field by measurement of electrical resistivity (yellow curve) and in laboratory by measurement on the Hassler cell (blue curve). The red line indicates the level of the water table in January 2018 (61.42 m), the green line indicates the level of the water table in July 2018 (62.76 m NGF). The two curves show a maximum saturation reached for the same altitude (about 63.5 m NGF). Field and laboratory measurements show a good agreement.

For example, the figure 7 shows the evolution of the saturation ratio for the month of July “ S_i ” (where the level of the water table is at its highest) compared to January “ S_0 ”. The level of the water table in January 2018 is represented by the curve in red ($Z = 61.42$ m), the one in July is shown by the curve in green ($Z = 62.76$ m). The two curves show a maximum saturation ratio reached for the same altitude (≈ 63.5 m NGF), and follow the same trend. This demonstrate that the measurement performed in the field is reliable, and follows the theoretical model calculated from the measurements in the laboratory. Therefore, these results can be interpreted with good confidence.

Nevertheless, the value of this maximal ratio is not equal. The geophysical measurement indicates a S_2/S_1 max equal to 1.20, while the laboratory measurement indicates a maximum

value of 1.34. This slight difference can be attributed to the model used. The theoretical model assumes an infinite environment, whereas the experimental site has air above the limestone column. This difference between the actual test site and the theoretical model provides an explanation (at least in part) as to why the saturation ratio (obtained by the curve of measurements in the laboratory) becomes progressively vertical as altitude increases. In addition, as mentioned above, the natural environment is heterogeneous in terms of facies, and therefore porosity and permeability. The experimental curve from electrical resistivity measurements is therefore smoother compared to the curve obtained by the measure on Hassler cell, because the theoretical model assumes a homogeneous medium, without variation of the petrophysical parameters. *In fine*, this graphical representation allows to define the VZ (when $S_2/S_1 > 1$) and the saturated zone (when $S_2/S_1 \leq 1$).

The maximum of the saturation ratio “ $S_2/S_{1 \max}$ ” and the associated altitude “ Z ” can then be recorded for each month (always with January 2018 as the reference month), and related to the evolution of the water table level over time (**Fig. 8**).

The results evolve in the same way as the evolution of the altitude of the water table. The laboratory data (from the previously calculated model) and field measurements vary in response to changes in the aquifer. An increase in the level of the water table causes an increase in the values of the saturation ratios, and therefore an increase in the associated altitude values (for the period from January to July 2018). This observation is more valid for the data from the model, which supposes an infinite medium. The geophysical measurement is a little less sensitive compared to the modeled data due to the heterogeneity of the rock mass and the air present in the quarry. In addition, a difference between the results can be linked to the heterogeneity of the vadose zone in terms of petrophysical properties. The limestone core studied was sampled at a given location with its own porosity and permeability values. Therefore, the results obtained from the Brooks and Corey model would be different if a core with a different location would have been taken.

Finally, the altitude of the saturation ratios $S_2/S_{1 \max}$ calculated from the field experiments does not vary may be related to the smoothing of the method, because of the relatively small study area.

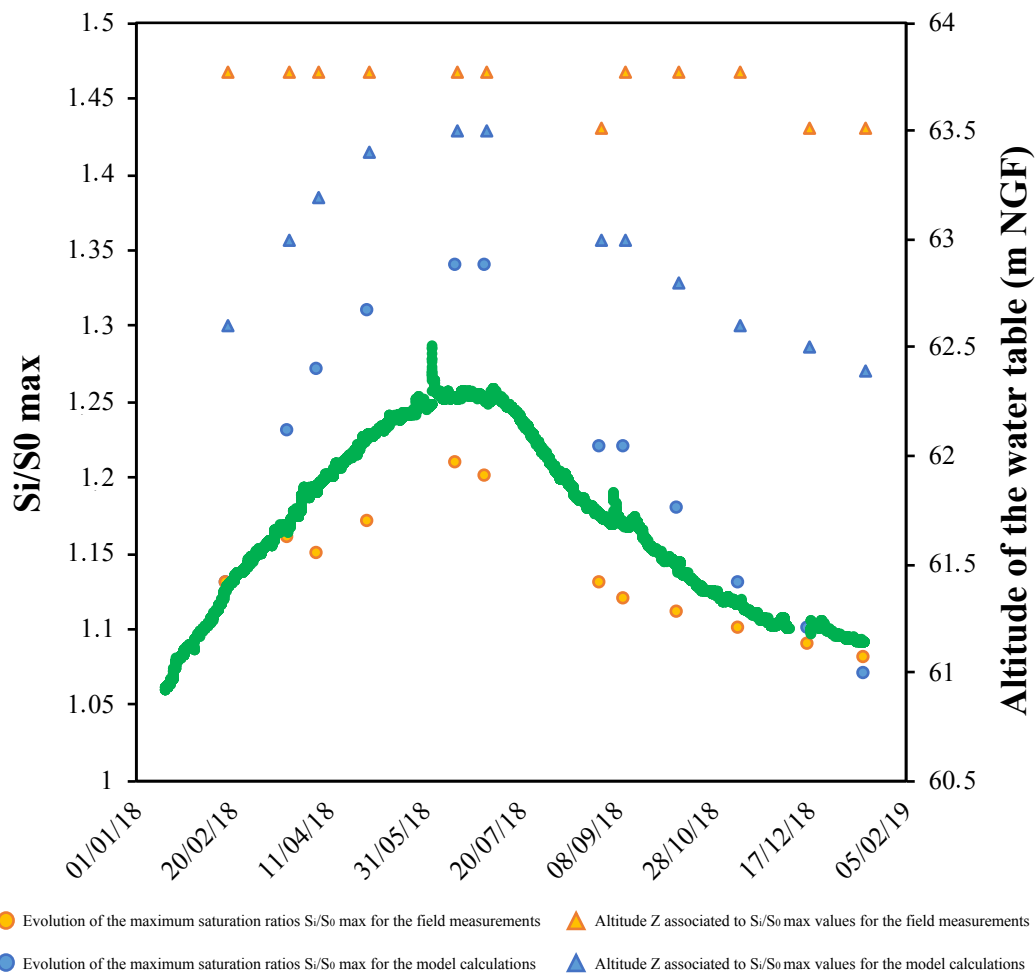


Figure 8: Evolution of the maximum saturation ratios $S_i/S_0 \max$ and associated altitudes Z over time: i) for the measurements obtained in the field (orange circles and triangles), and ii) derived by model calculations (blue circles and triangles) compared to January 2018 (the reference month). Comparison with the evolution of the altitude of the water table over time (green curve).

During a hydrological cycle, the level of the water table tends to increase initially until reaches a maximum (May), then it is followed by a decrease in level until December. This coincides with the calculations of saturation ratios for different dates, obtained experimentally from the electrical resistivity data. The associated altitudes also correspond, thus showing the reliability of the measurement.

5.3 Characterization of dynamics of water transfers in the carbonate vadose zone from Time Domain Reflectometry (TDR) properties

Three hydrological cycles (from January 2016 to December 2018) were studied in order to characterize dynamics of water transfer in carbonate VZ from TDR properties (Fig. 5). An analysis of volumetric water content measurements and effective rainfall indicated that the rock saturation at the studied site varied between 24.84% and 96.54% (Tab. 2). Throughout the three cycles, the saturation never reached 100%. The maximum water saturation was observed during the sub-cycle of cycle 3 (December 2017 to December 2018; saturation of 96.54%) while the

minimum water saturation observed is during the cycle 2 with 24.84% (January 2017 to December 2017).

The input parameter corresponds to the effective precipitation. Periods of effective precipitation take place generally between November and March. Three periods of effective precipitation (P1 to P3) can be identified: for the 1st hydrological cycle, P1 corresponds to effective precipitation of January 2016 (196 mm); for the 2nd hydrological cycle, P2 is for effective precipitation of February 2017 (49 mm); for the 3rd hydrological cycle, P3 is awarded for effective precipitation of December 2017 (117 mm).

The effective precipitation directly influences the water contents (in %) measured at different altitudes in the VZ, and recorded by the 5 TDR probes distributed from the surface to the water table. These are located between the 79.5 m NGF depth and the 72.6 m NGF depth (TDR 1, 2, 3, 5 and 6).

The output parameter corresponds to the groundwater recharge recorded by the multi-parameters probe.

During the **hydrological cycle 1 (January 2016 to January 2017)**, the effective precipitation P1 of January 2016 ($P_{\text{eff}} = 196$ mm) infiltrates the carbonate rock and is recorded by different TDR probes (TDR 1, 2, 5 and 6; **Fig. 5**).

The evolution of water content over time shown in **figure 5** presents a sinusoidal shape with an increasingly dephasing with the depth. Moreover, this sinusoidal amplitude of the water content decreases. For example, TDR 1 has a very large sinusoidal deformation and a large amplitude, whereas TDR 6 (which is deeper) shows a much lower amplitude. This allows to indicate that if the input signal of the system is weak, the recording of the water signal cannot be done at a great depth. So, there will be a delay in registration or no registration (**Tab. 3**). This observation is valid for all hydrological cycles which will be described below.

Table 3: Comparison between i) the predicted time (t) of hydraulic transfers and measured time (t') of hydraulic transfers in days and ii) the predicted attenuation (β) of the moisture front and measured attenuation (β') of water content front obtained from the TDR technique for the three hydrological cycles (January 2016 to January 2017, January 2017 to December 2017, December 2017 to December 2018).

| | 1 st hydrological cycle: Janv-16 to Janv-17 | | | | | | | |
|-------------|--|------|----------|-----|-----------|---------|-------|----------|
| | $t \times 10^6$ s | | t (days) | | t' (days) | β | | β' |
| Probes | Min | Max | Min | Max | | Min | Max | |
| TDR 1-TDR 2 | 0.53 | 0.67 | 6 | 8 | 1 | 0.070 | 0.088 | 0.309 |
| TDR 1-TDR 5 | 0.88 | 1.10 | 10 | 13 | 5 | 0.169 | 0.211 | 0.355 |
| TDR 1-TDR 6 | 0.87 | 1.00 | 10 | 12 | 8 | 0.169 | 0.193 | 1.338 |
| TDR 2-TDR 5 | 0.88 | 1.10 | 10 | 13 | 4 | 0.145 | 0.181 | 0.046 |
| TDR 2-TDR 6 | 0.87 | 1.00 | 10 | 12 | 7 | 0.150 | 0.172 | 1.029 |
| TDR 5-TDR 6 | 0.92 | 1.00 | 11 | 12 | 3 | 0.084 | 0.091 | 0.983 |
| | 2 nd hydrological cycle: Janv-17 to Dec-17 | | | | | | | |
| | $t \times 10^6$ s | | t (days) | | t' (days) | β | | β' |
| Probes | Min | Max | Min | Max | | Min | Max | |
| TDR 1-TDR 2 | 0.39 | 0.49 | 5 | 6 | 17 | 0.076 | 0.094 | 0.589 |
| | 3 rd hydrological cycle: Dec-17 to Dec-18 | | | | | | | |
| | Sub-cycle (30/01/18 to 15/03/18) | | | | | | | |
| | $t \times 10^6$ s | | t (days) | | t' (days) | β | | β' |
| | Min | Max | Min | Max | | Min | Max | |
| TDR 1-TDR 2 | 0.34 | 0.36 | 4 | 4 | 4 | 0.060 | 0.063 | 0.288 |
| TDR 1-TDR 3 | 0.49 | 0.52 | 6 | 6 | 12 | 0.090 | 0.096 | 0.207 |
| TDR 1-TDR 5 | 0.82 | 0.86 | 9 | 10 | 44 | 0.157 | 0.166 | 0.653 |
| TDR 2-TDR 5 | 0.82 | 0.86 | 9 | 10 | 40 | 0.135 | 0.142 | 0.365 |
| TDR 3-TDR 5 | 1.08 | 1.15 | 13 | 13 | 32 | 0.157 | 0.167 | 0.446 |

For this period, the maximum water content value of VZ at 72.63 m (NGF) is recorded by TDR 6 and concerns the 26/07/2016 where the water content is 14.59% and water saturation is 42.16% (**Tab. 2**). This maximum water content is related to the maximum effective precipitation P1. There is a six-month lag before the signal resulting from the precipitation of January 2016 was inferred at 7 m depth. Minimum values in water content and water saturation are recorded by TDR 1 in 10/01/17 and are equal to 10.36% and 71.91% respectively.

This reasoning can also be applied to determine the time (t') that the water content front is to be recorded by the different TDR: from TDR 1 to TDR 2, this takes 1 day (**Tab. 3**). It takes 5 days for the water content front to move from TDR 1 to TDR 5, 8 days from TDR 1 to TDR 6, 4 and 7 days to move from TDR 2 to TDR 5 and to TDR 6, and 3 days from TDR 5 to TDR 6. (**Tab. 3**). Similarly, the β' parameter can be determined by plotting the amplitude of the waves for two depths (Tab. 3).

These results can be compared with those obtained by calculations according to the equations established by [Burger et al. \(1985\)](#), [Perrier and Morat \(2000\)](#) and [Perrier et al. \(2001\)](#) (see the section below).

A monthly analysis of water content measurements indicated that the water saturation at the studied site varied between 25.21% and 87.53% (**Tab. 2**).

During the **hydrological cycle 2 (January 2017 to December 2017)**, the effective precipitation P2 of February 2017 ($P_{\text{eff}} = 49$ mm) infiltrates the carbonate rock and is recorded by TDR 1 and 2 probes only (**Fig. 5**).

The maximum water content value of VZ at 78.03 m NGF (TDR 2) concerns the 16/04/2017 where the water content is around 12.34% (water saturation = 28.42%; **Tab. 2**). This maximum water content is related to the maximum effective precipitation P2. There is a two-month lag before the signal resulting from the precipitation of February 2017 was inferred at 2 m depth. Minimum values in water content and water saturation are recorded by TDR 1 in 07/12/17 and are equal to 9.45% and 65.61% respectively.

This reasoning can also be applied to determine the time (t') that the water content is to be recorded by the different TDR, and it takes 17 days from TDR 1 to TDR 2 (**Tab. 3**). The β' parameter is equal to 0.589 for TDR 1 and 2 (**Tab. 3**).

A monthly analysis of water content measurements indicated that the water saturation at the studied site varied between 24.84% and 85.08% (**Tab. 2**).

During the **hydrological cycle 3 (December 2017 to December 2018)**, the effective precipitation P3 of December 2017 ($P_{\text{eff}} = 117$ mm) infiltrates the carbonate formation and is recorded by different TDR probes (TDR 1, 2, 3 and 5; **Fig. 5**).

For the **sub-cycle of hydrological cycle 3** (from late January to early March), the maximum water content value of VZ at 78.03 m NGF is recorded by TDR 2 and concerns the 03/02/2018 where the water content is 14.02% and water saturation is 32.30% (**Tab. 2**). There is a two-month lag before the signal resulting from the precipitation of December 2017 was inferred at 2 m depth. Minimum values in water content and water saturation are recorded by TDR 3 in 24/02/18 and are equal to 10.21% and 27.36% respectively.

Same remark as before, this reasoning can also be applied to determine the time (t') that the water content front is to be recorded by the different TDR: from TDR 1 to TDR 2, it takes 4 days. It takes 12 days for the water content front to move from TDR 1 to TDR 3, 44 days from TDR 1 to TDR 5, 8 days to move from TDR 2 to TDR 3, 40 days from TDR 2 to TDR 5 and 32 days from TDR 3 to TDR 5 (**Tab. 3**). According to the same table, the β' parameter ranges from 0.207 to 0.653.

The effective precipitation must be therefore sufficiently long and important for the propagation of the water content front to be recorded by all TDR, and be felt on the water table.

For example, the accumulation of effective precipitation P2 is less important than the period P3 (49 mm against 117 mm). The piezometric level recorded in March 2017 is lower than that

recorded in March 2018 (60.25 m NGF against 61.75 m NGF), a difference of 1.5 m. Groundwater recharge was therefore better in 2018 than in 2017, and the water content front could be recorded until TDR 5. So, P2 has not been sufficient to obtain a maximum of water height.

According to figure 5, the strong effective precipitation recorded in December 2017 and the maximum value of the water table elevation shows that the freshwater aquifer has taken 6 months to recharge.

In conclusion, the stronger the input signal of the system (corresponding to a long and intense effective precipitation period), the more the propagation of the water front could be followed by the TDR though the carbonate formation.

Moreover, the propagation of this front through the medium induces a recorded wave having a sinusoidal deformation, the amplitude of which decreases and the dephasing increases when the depth increases.

If the input signal of the system is strong, the output signal can be recorded, corresponding to the groundwater level. The more the input signal is important, the better will be the recharge of the groundwater. This has been studied in the works of [Kotchoni et al. \(2019\)](#) who have clearly defined a direct relationship between rainfall and aquifer recharge. The more the annual rainfall is higher than the average rainfall, the better the annual recharge is. Depending on the year, the recharge of the aquifer will therefore be variable depending on the intensity of precipitation, but also the infiltration capacity of the soil, the evapotranspiration and the runoff ([Şen, 2015](#)).

Furthermore, when the water input is insufficient, the curves recorded by the TDR are smoother and the fluctuations of the water contents are much slower.

Propagation, attenuation and dephasing of water content in carbonate vadose zone

According to the [figure 5](#), the water content signal has a sinusoidal shape. At depth $z = 0$, (effective precipitation) there is a sinusoidal wave with a water period τ , thus the water content at depth z must be again a sinusoidal wave with the same period τ but dephased and attenuated. The following equation established by [Burger et al. \(1985\)](#), [Perrier and Morat \(2000\)](#) and [Perrier et al. \(2001\)](#) allows to calculate the water content at depth z :

$$(10) \quad T(t, z) = A(0) \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau}\right)$$

And at the $|z|$ depth, ($z = -|z|$) by the relationship:

$$(11) \quad T(t, z) = A(0) \cdot e^{\sqrt{\frac{\pi}{\tau D}} z} \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau} - \sqrt{\frac{\pi}{\tau D}} z\right)$$

with D equal to water diffusivity of the porous medium, t transfer time, and A is the amplitude of the incident water content. From this equation, it's possible to calculate the amplitude of the water content front at depth $|z|$, using to the following equation:

$$(12) \quad A(z) = A(0) \cdot e^{-\sqrt{\frac{\pi}{\tau D}} |z|}$$

The amplitude attenuation of the wave can be written:

$$(13) \quad \beta = -\ln \frac{A(z_2)}{A(z_1)} = \sqrt{\frac{\pi}{\tau D}} \cdot |z_2 - z_1|$$

Thus, it's possible to deduce time t for the water content front to pass from z_1 to z_2 :

$$(14) \quad t = \sqrt{\frac{\tau}{4\pi D}} \cdot |z_2 - z_1|$$

The basic physical properties used in this model are the permeability and porosity obtained using a head air permeameter on 12 cylindrical samples. Thanks to the measure of its specific flow capacity, the intrinsic permeability k can be known for a given porous rock, and can be determined only by a flow experiment. The studied system is a heterogeneous sedimentary limestone. The most interesting direction is perpendicular to the bedding planes. In the case of linear beds in series, the appropriated average permeability is equal to the harmonic average permeability such as:

$$(15) \quad k = L \div \sum \{L_i/k_i\}$$

where L_i is the thickness of each bed and k_i is the measured intrinsic permeability of each bed.

The porosity is defined as the storage capacity of a porous rock. It corresponds to the ratio between the pore volume and the total volume of a sample obtained from the mercury injection method. The average porosity Φ considers the porosity of all beds. According to Dullien (2012), in the case of a water-air flow and atmospheric pressure, the hydraulic diffusivity is given by the following relationship:

$$(16) \quad D = \frac{k_{eff}}{\Phi} = \frac{K_{rw}k}{\Phi}$$

where k_{eff} (in m/s) is the effective permeability, K_{rw} is the relative water permeability, and k (in m/s) is the intrinsic permeability.

Using the empirical model established by [Brooks and Corey \(1964\)](#), pressure-saturation curves can be explained ([Dullien, 2012](#)) by calculating the S_e parameter (ie.: the normalized saturation):

$$(17) \quad S_e = \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}} = \left(\frac{P_c}{P_b} \right)^{-\lambda}$$

where P_b is the bubling pressure, λ is a fit component, S_{wi} is the irreducible water saturation.

The empirical Brooks and Corey model allows to determine the water relative permeability in the drainage case and for the wetting phase ([Assouline and Tartakovsky, 2001](#)):

$$(18) \quad K_{rw}(S_w) = \left(\frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}} \right)^{(2+2.5\lambda)/\lambda}$$

Many authors propose a Corey-type water relative permeability:

$$(19) \quad K_{rw}(S_w) = \left(\frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}} \right)^{3+2/\lambda}$$

or

$$(20) \quad K_{rw} = S_w^5$$

An alternative correlation is the Pirson model:

$$(21) \quad K_{rw}(S_w) = S_w^3 \cdot (S_w^*)^{3/2}$$

For this paper, relation given by [Adler et al. \(1997\)](#) was used to calculate the water relative permeability $K_{rw}(S_w)$:

$$(22) \quad K_{rw}(S_w) = \left(\frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}} \right)^\alpha$$

with $\alpha = 2$, for $S_w > 0.1$ and $K_{rw} = 0$ for $S_w < 0.1$.

The « porous plate » method is used to obtain the curve of the water-air capillary pressure versus water saturation ([Fig. 9](#)). In our case, the experimental irreducible saturation S_{wi} is equal to 0.1. However, the curve shows a S_{wi} of about 0.4. The value of $S_{wi} = 0.1$ could not be obtained experimentally because it requires very high pressure (≈ 10 bars). In our experimental conditions, the pressure could not exceed 2 bars. The value 0.1 is therefore an estimated value, determined from the Brooks and Corey (1964) equations.

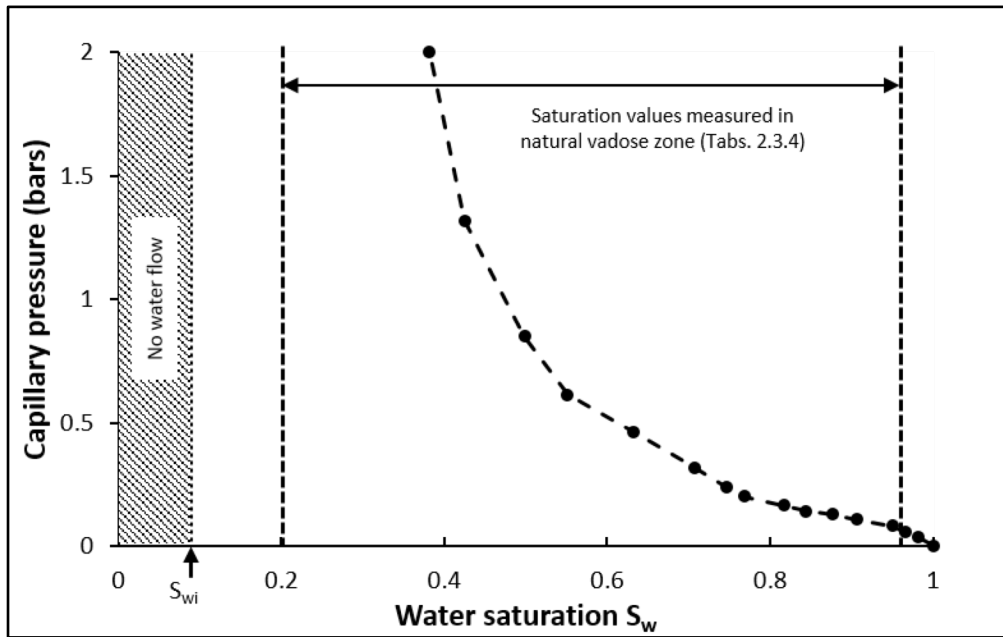


Figure 9: Experimental curve of water-air capillary pressure P_c (in bars) versus water saturation S_w obtained from Hassler cell experiment. A calcareous core sample and a carrier gas corresponding to nitrogen as a non-wetting phase are used. The saturation values extracted from table 2 comprise values between 0.2 and 0.95. Hassler cell experimentation allows the irreducible saturation S_{wi} to be calculated (equal to 0.1 in our case). Between 0 and 0.1, there is no water flow.

From the **equation 22** and using the experimental data given in the **figure 5**, we obtained the relationship between the water relative permeability and the water saturation for the three cycles (**Fig. 10**). The **table 2** give different petrophysical properties at different depth used for the three cycles of this study during modelling process.

Not all TDR probes are represented due to non-recording of data.

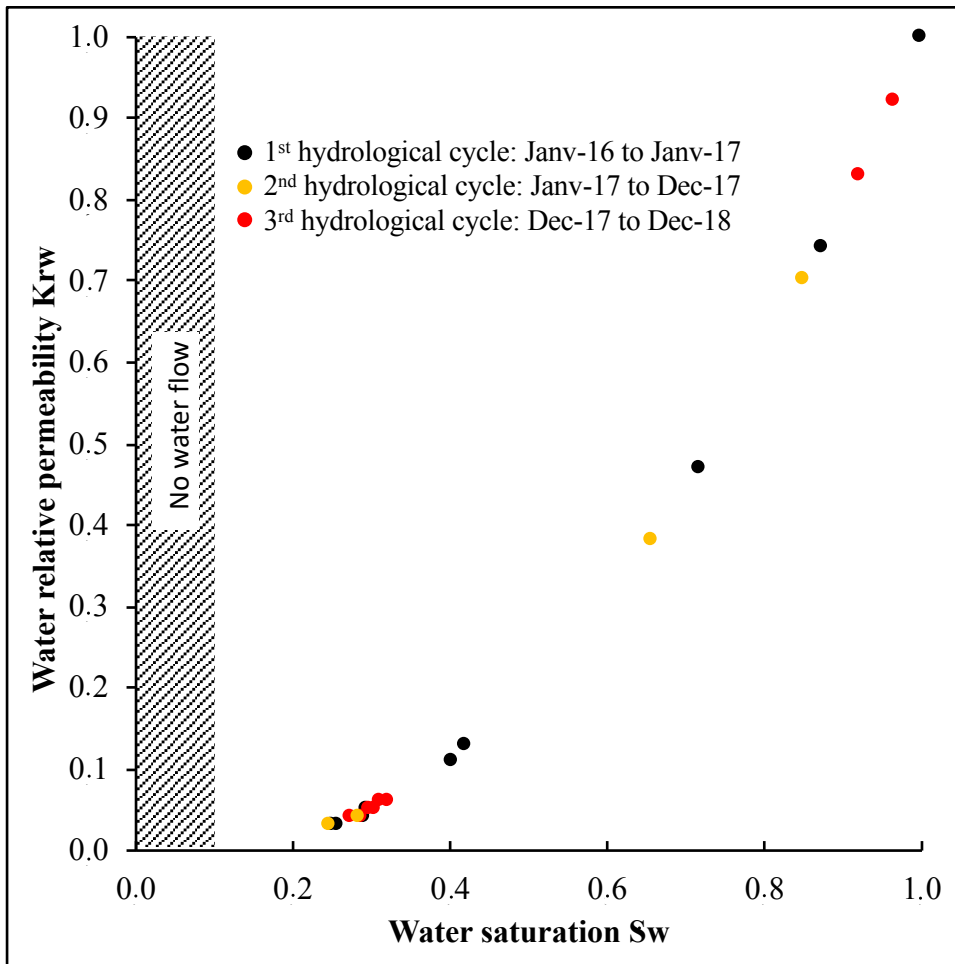


Figure 10: Water relative permeability K_{rw} versus water saturation S_w obtained by Corey-type model after experimentation on the Hassler cell for a calcareous core sample and a carrier gas corresponding to nitrogen as a non-wetting phase. Black dots represent the first hydrological cycle (January 2016 to January 2017), yellow dots represent the second hydrological cycle (January 2017 to December 2017), red dots represent the third hydrological cycle (December 2017 to December 2018). Hassler cell experimentation allows the irreducible saturation S_{wi} to be calculated (equal to 0.1 in our case). Between 0 and 0.1, there is no water flow.

Finally, by combining **equations 13, 14, 16 and 22**, we obtain the following relationships for time t (**equation 23**) and for amplitude attenuation β (**equation 24**):

$$(23) \quad t = \sqrt{\frac{\tau\Phi}{4\pi k_{eff}}} |z_2 - z_1| = \sqrt{\frac{\tau\Phi}{4\pi K_{rw}K}} |z_2 - z_1| = \sqrt{\frac{\tau\Phi}{4\pi \left(\frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}}\right)^2 K}} |z_2 - z_1|$$

$$(24) \quad \beta = -\ln \frac{A(z_2)}{A(z_1)} = \sqrt{\frac{\pi}{\tau D}} \cdot |z_2 - z_1| = \sqrt{\frac{\pi\Phi}{\tau \left(\frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi}}\right)^2 K}} \cdot |z_2 - z_1|$$

The **table 4** gives the modelling results of the hydraulic transfer time in VZ and the amplitude attenuation of the wave (using **equations 23 and 24**).

According to **table 4**, for the **hydrological cycle 1 (January 2016 to January 2017)**, the highest effective permeability k_{eff} is obtained for TDR 6 ($11.50 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$) and the lowest is for TDR 5 ($1.74 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$). Thus, the highest hydraulic diffusivity D was measured in TDR 6 ($34.15 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$) and the lowest in the TDR 5 ($5.23 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$).

For the **hydrological cycle 2 (January 2017 to December 2017)**, the calculation of k_{eff} and D was only possible for the depth of TDR 2: k_{eff} between $5.00 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ and $7.71 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ and D between $17.31 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ and $26.68 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$.

For the **hydrological cycle 3 (December 2017 to December 2018)**, the highest effective permeability k_{eff} is obtained for TDR 2 ($11.30 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$) and the lowest is for TDR 5 ($2.69 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$). Thus, the highest hydraulic diffusivity D was measured in TDR 2 ($39.07 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$) and the lowest in the TDR 5 ($7.84 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$).

As explained just before, these results will allow us to calculate the *time t and the amplitude attenuation β* of the water content front (**Tab. 3**). For each distance between the different TDR, the model shows a minimum and maximum value (t_{min} , t_{max} and β_{min} , β_{max}).

By knowing the different petrophysical parameters of the medium (porosity, permeability) as well as the saturation data obtained by the TDR probes, it was possible to model the mass transfer of water along the carbonate formation. According to **table 3**, the comparison between the predicted time values (t) and the measured time values (t') from the TDR technique manifests generally good agreement. The β value seems to increase as a function of the depth both for the predicted and the measured parameter. From this, we conclude that the water content transfers are controlled mainly by hydraulically-conductive properties of carbonate porous medium.

However, the model presented here can be discussed in different points. In fact, the results obtained for the predicted time are slightly different between the values obtained theoretically and experimentally. In general, the model tends to underestimate the water content front transfer. Several explanations are possible and listed below.

In addition, according to [Ledieu et al. \(1986\)](#), the temperature influences the measurement of the dielectric constant: transit time must therefore be corrected. Moreover, according to [Schelde et al. \(1998\)](#), the temperature differences are greater for the upper layers of the carbonate formation (10 to 15 cm deep): the variations between the results are therefore stronger. [Calamita et al. \(2012\)](#) also suggest that temperature is an important parameter playing on the analysis of

their data. The reliability of potentially erroneous measurements by temperature variations are also discussed by [Jones et al. \(2002\)](#) and [Venkatesh and Raghavan \(2004\)](#).

Carbonate formation regions may exhibit various electrical conductivity and cause differences in results between calculated and field measurements ([Yanuka et al., 1988](#)). In addition, according to [Santana et al. \(2007\)](#), too high electrical conductivity values lead to greater uncertainties in the measurement of TDR probes.

The medium studied in our case is very heterogeneous, especially in terms of porosity and permeability. In fact, the carbonated hydrosystem shows a macroporosity (or fracture porosity with inter-aggregates pores) and a microporosity (with intra-aggregates pores). According to [Šimůnek et al. \(2003\)](#), two regions co-exist with mobile and immobile water flows, where water can migrate inside and between aggregates. Two different permeabilities are therefore present: water remains stagnant in the matrix (it is retained and stored) and a part can flow through. These variations in petrophysical parameters allow different flows and transport of water through the same carbonate formation. According to [Topp et al. \(1980\)](#), the texture, the structure, the soluble salts will also influence the electrical response of the soil. For the calculations of our model, we considered only one type of porosity with a constant flux which probably added a bias to the results. An additional error can be added due to the presence of vacuum which can influence the accuracy of the measurement ([Calamita et al., 2012](#)).

Closer measuring points should be made (at least every 50 cm for example) so that these parameters can be determined more precisely. It is for this main reason that the propagation of the water content front presents a hysteresis, likewise this characteristic is accentuated when the depth increases. In fact, the more the depth tends to approach the level of the water table, the more the amplitude of the wave is closer to zero and the more the water content is uniform. This makes it possible to justify a transfer time of the water content front which is not instantaneous, but which is about 12 months. Thus, the recharge of the aquifer can be better characterized.

Moreover, the arrangement of the probes in the carbonate formation could be improved in order to better characterize the lateral spatial variations of the water content. However, inserting the probes into the carbonate formation can disrupt the soil structure and water flow ([Rothe et al., 1997](#)).

The measurement frequency can also be modified in order to better understand variations in water content over time.

A difference between the modeled and field results can be linked to the calibration of the probes. Indeed, according to [Schelde et al. \(1998\)](#), this calibration does not consider the apparent density of the soil. This parameter contributes to the error in the measurement of the water content up to $0.030 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ ([Arsoy et al., 2012](#)).

The length of the cable between the probe and the TDR as a parameter influencing the measurement can also be discussed ([Logsdon, 2000](#)).

The model presented here does not consider the convection component of hydraulic transfers and the thermal conductivity of the porous medium; which can create discrepancy between the calculated and experimental results.

Finally, from an experimental point of view, it would be more interesting to use a higher pressure (about 10 bars) to have the S_{wi} parameter not supposed but obtained. Thus, this would refine this value.

The use of a coupling of the TDR probes with a hydrological model would be interesting in order to estimate with exactitude and precision the water content in VZ, as carried out in the work of [Hymer et al. \(2000\)](#) with the SHAW model (Simultaneous Heat And Water model).

6. Conclusions

This paper aims to characterize the natural dynamics of the unsaturated zone through the monitoring of water transfers along a carbonate formation at the scale of the annual climatic cycle (from January 2016 to January 2017 and from January 2017 to December 2017), and at the scale of an important rain episodes (from late January 2018 to early March 2018). This study used two main geophysics tools: 1) the Time Domain Reflectometry (TDR) method, to determine the water content in several given points of the rock mass over time and 2) the Electrical Resistivity Tomography (ERT) method, allowing to illustrate the evolution of saturation ratios at different times. Other complementary tools like the multi-parameters and CO_2 probes and the weather station were used to better characterize the natural dynamics of the aquifer. Laboratory experiments on core samples were carried out on the Hassler cell in order to obtain a theoretical model and to compare this latter with the natural environment. These experiments were able to calibrate the results obtained in the field and to confirm the reliability

of the measurement. These tools were applied in the experimental site of Saint-Emilion (Gironde, France) and allowed to study and establish the baseline of the natural environment.

At the scale of the annual climatic cycle, the maximum water contents recorded correspond to particular rain event where the recorded effective precipitations are more or less intense. According to the results, the time of hydraulic transfer through the unsaturated zone is 12 months and seems to exhibit hysteresis. The model used in this study shows that the propagation of the water content front is strongly dependent on the physical properties of the medium such as porosity, effective permeability and water saturation. These three parameters control the transport by diffusivity in the unsaturated zone. As the depth increases, the dephasing and amplitude attenuation of the water content front also increase because of the conductive properties.

Thereby, changes in water content over time are reflected in the saturation ratios (obtained after electrical resistivity measurements), which increase or decrease during the high or low water season respectively. These saturation ratios can also be determined experimentally, assuming an infinite pattern.

This method highlights the recharge of the aquifer over time (also related to the effective precipitations and thus the transfer of the water content front) and its impact on geophysical measurements.

This study made it possible to highlight the cyclical nature of the unsaturated zone, which depends on various factors, such as intrinsic factors (related to the physical properties of the medium: porosity, permeability), and extrinsic factors (linked to the climate, e.g., effective precipitation).

7. Declaration of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

8. Acknowledgements

This research was conducted within in the Aquifer CO₂-Leak Project and we thank the entire Aquifer CO₂-Leak Project team. This project is funded by the ADEME and the Région Nouvelle-Aquitaine, France. The authors are grateful to research G&E, EA 4592- Bordeaux INP and University Bordeaux Montaigne for creating a supportive and exciting research environment. The authors thank the two reviewers for their useful comments.

9. References

Abdul Samad, F. (2017). Polarisation provoquée : Expérimentation, modélisation et applications géophysiques. Doctoral dissertation, Paris 6.

Adler, P.M., Thovert, J.F., Jacquin, C., Morat, P., and Le Mouél, J.L. (1997). Electrical signals induced by the atmospheric pressure variations in unsaturated media. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la Terre et des planètes*, 324(9), 711-718.

Archie, G.E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Petroleum Transactions of the AIME*, 146, 54-62.

Arsoy, S., Ozgur, M., Keskin, E., and Yilmaz, C. (2013). Enhancing TDR based water content measurements by ANN in sandy soils. *Geoderma*, 195, 133-144.

Assouline, S., and Tartakovsky, D.M. (2001). Unsaturated hydraulic conductivity function based on a soil fragmentation process. *Water Resour. Res.*, 37(5), 1309-1312.

Barraud, J.P., Dieulin, A., Ledoux, E., and De Marsily, G. (1979). Relation entre mesures géophysiques et flux de l'eau dans les sols non saturés. Rapp. LHM/RD/79/3, École Natl. Supérieure des Mines de Paris, Paris.

Binley, A., Winship, P., and Middleton, R. (2001). High-resolution characterization of unsaturated zone dynamics using cross-borehole radar. *Water Resour. Res.*, 37(11), 2639-2652.

Binley, A., Cassiani, G., Middleton, R., and Winship, P. (2002). Vadose zone flow model parameterization using cross-borehole radar and resistivity imaging. *J. Hydrol.*, 267 (3-4), 147-159.

Binley, A., and Beven, K. (2003). Vadose zone flow model uncertainty as conditioned on geophysical data. *Ground Water*, 41(2), 119.

Binley, A., Hubbard, S.S., Huisman, J.A., Revil, A., Robinson, D.A., Singha, K., and Slater, L.D. (2015). The emergence of hydrogeophysics for improved understanding of subsurface processes over multiple scales. *Water Resour. Res.*, 51(6), 3837-3866.

Burger, A., Recordon, E., Bovet, D., Cotton, L., and Saugy, B. (1985). Thermique des nappes souterraines. *Presses Polytechniques Romandes*, 341.

Brooks, R.H., and Corey, A.T. (1964). Hydraulic properties of porous media. *Hydrology papers* (Colorado State University), no. 3.

Calamita, G., Brocca, L., Perrone, A., Piscitelli, S., Lapenna, V., Melone, F., and Moramarco, T. (2012). Electrical resistivity and TDR methods for soil moisture estimation in central Italy test-sites. *J. Hydrol.*, 454, 101-112.

Castany, G. (1982). Principes et méthodes de l'hydrogéologie. *Bordas*.

Cerepi, A., Humbert, L., Burlot, R., and Pouchan, P. (1998). Détermination de la teneur en eau d'un milieu poreux non saturé en utilisant Time Domain Reflectometry. *Bulletin of Engineering Geology and Environment*, 57(1), 69-78.

Cerepi, A. (2004). High-characterization of unsaturated zone dynamics in limestone underground quarries by time domain reflectometry. *Pure and Appl. Geophysics*, 161(2), 365-384.

Cerepi, A., Loisy, C., and Burlot, R. (2009). Monitoring of water and heat transfer in unsaturated zone of a carbonate formation: example of an underground quarry in Gironde, France. *Comptes Rendus Géoscience*, 341(6), 473-485.

Claerbout, J.F., and Muir, F. (1973). Robust modeling with erratic data. *Geophysics*, 38(5), 826-844.

Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Garcia, B., and Cerepi, A. (2013). The CO₂-Unsaturated project: Experimental study and modelling of CO₂ induced leakage and tracers associated in the carbonate unsaturated zone. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 14, 128-140.

Cosentino, P., Cimino, A., and Riggio, A.M. (1979). Time variations of the resistivity in a layered structure with unconfined aquifer. *Geoexploration*, 17(1), 11-17.

Dahan, O., McDonald, E.V., and Young, M.H. (2003). Flexible time domain reflectometry probe for deep vadose zone monitoring. *Vadose Zone J.*, 2(2), 270-275.

Dahlin, T. and Zhou, B. (2004). A numerical comparison of 2D resistivity imaging with 10 electrode arrays. *Geophysical prospecting*, 52(5), 379-398.

Daily, W.D., Ramirez, A., LaBrecque, D., and Nitao, J. (1992). Electrical resistivity tomography of vadose water movement. *Water Resour. Res.*, 28(5), 1429-1442.

Daily, W.D., Ramirez, A., Binley, A., and LaBrecque, D. (2004). Electrical resistance tomography. *The Leading Edge*, 23(5), 438-442.

Dalton, F.N., and Van Genuchten, M. T. (1986). The time-domain reflectometry method for measuring soil water content and salinity. *Geoderma*, 38(1-4), 237-250.

Daniels, J.J., Allred, B., Binley, A., Labrecque, D., and Alumbaugh, D. (2005). Hydrogeophysical case studies in the unsaturated zone. *Hydrogeophysics*, 413-440.

Daum, J.R., Desprats, J.F., and Durand, F. (1996). Précipitations efficaces moyennes annuelles en France (1965-1994). Rapport BRGM 38975, 17.

De Clerck, P. (1985). Mesure de l'humidité des sols par voie électromagnétique. *Technique Routière*, 3, 6-15.

Dimech, A., Chouteau, M., Aubertin, M., Bussière, B., Martin, V., and Plante, B. (2019). Three-dimensional time-lapse geoelectrical monitoring of water infiltration in an experimental mine waste rock pile. *Vadose Zone J.*, 18(1), 1-19.

Dullien, F. A. (2012). Porous Media: Fluid transport and pore structure. *Academic Press*, 478.

Dunham, R.J. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture.

Friedman, S.P. (2005). Soil properties influencing apparent electrical conductivity: a review. *Comput. Electro. Agric.*, 46(1-3), 45-70.

Freeze, R.A., and Cherry, J.A. (1979). Groundwater Prentice-Hall International. New-Jersey: Englewood Cliffs.

Garcia, B., Delaplace, P., Rouchon, V., Magnier, C., Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., and Cerepi, A. (2013). The CO₂-vadose project: Numerical modeling to perform a geochemical monitoring methodology and baseline performance assessment for various geochemical variables (gas flux, gas composition, stable isotopes and noble gases) in the carbonate vadose zone. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 14, 247-258.

Grote, K., Hubbard, S.S., and Rubin, Y. (2003). Field-scale estimation of volumetric water content using GPR groundwave techniques. *Water Resour. Res.*, 39(11), 1321.

Hauck, C., and Scheuermann, A. (2005). Comparing time domain reflectometry and electrical resistivity tomography measurements for estimating soil water distribution. In *Proceedings of the 6th Conference on “Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances”*. ISEMA, 511-518.

Hubbard, S., and Linde, N. (2010). Hydrogeophysics, Chapter 20 in Hydrology. *Treatise in Water Science*, 2.

Huisman, J.A., Sperl, C., Bouten, W., and Verstraten, J.M. (2001). Soil water content measurements at different scales: Accuracy of time domain reflectometry and ground-penetrating radar. *J. Hydrol.*, 245, 48-58.

Hymer, D.C., Moran, M.S., and Keefer, T.O. (2000). Soil water evaluation using a hydrologic model and calibrated sensor network. *Soil Science Society of America Journal*, 64(1), 319-326.

Jones, S.B., Wraith, J.M., and Or, D. (2002). Time domain reflectometry measurement principles and applications. *Hydrological processes*, 16(1), 141-153.

Kean, W.F., Waller, M.J., and Layson, H.R. (1987). Monitoring moisture migration in the unsaturated zone with resistivity. *Ground Water*, 27, 562-561.

Kotchoni, D.V., Vouillamoz, J.M., Lawson, F.M., Adjomayi, P., Boukari, M., and Taylor, R.G. (2019). Relationships between rainfall and groundwater recharge in seasonally humid Benin: a comparative analysis of long-term hydrographs in sedimentary and crystalline aquifers. *Hydrogeology Journal*, 27(2), 447-457.

Laurent, J.P. (1998). Profiling water content in soils by TDR: Experimental comparison with the neutron probe technique (invited Lecture at the Consultants' meeting). AIEA, Vienna, 23-25.

Lehikoinen, A., Finsterle, S., Voutilainen, A., Kowalsky, M.B., and Kaipio, J.P. (2009). Dynamical inversion of geophysical ERT data: state estimation in the vadose zone. *Inverse Problems in Science and Engineering*, 17(6), 715-736.

Ledieu, J., De Ridder, P., De Clerck, P., and Dautrebande, S. (1986). A method of measuring soil moisture by time-domain reflectometry. *J. Hydrol.*, 88(3-4), 319-328.

Liu, S., and Yeh, T.C.J. (2004). An integrative approach for monitoring water movement in the vadose zone. *Vadose Zone J.*, 3(2), 681-692.

Logsdon, S.D. (2000). Effect of cable length on time domain reflectometry calibration for high surface area soils. *Soil Science Society of America Journal*, 64(1), 54-61.

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 CO₂ in a carbonate unsaturated zone. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 14, 97-112.

Loke, M.H., and Barker, R.D. (1996). Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method 1. *Geophysical prospecting*, 44(1), 131-152.

Loke, M.H. (1998). Res2DInv - Rapid 2D resistivity and IP inversion using the least-squares method. User's manual.

Loke, M.H. (1999). Time-Lapse resistivity imaging inversion. In *5th EEGS-ES Meeting* (pp. cp-35). European Association of Geoscientists and Engineers.

Looms, M.C., Jensen, K.H., Nielsen, L., Binley, A., and Thybo, H. (2008). Monitoring unsaturated flow and transport using cross-borehole geophysical methods. *Vadose Zone J.*, 7(1), 227-237.

Michot, D., Benderitter, Y., Dorigny, A., Nicoullaud, B., King, D., and Tabbagh, A. (2003). Spatial and temporal monitoring of soil water content with an irrigated corn crop cover using surface electrical resistivity tomography. *Water Resour. Res.*, 39(5), 1138.

Perrier, F., and Morat, P. (2000). Characterization of electrical daily variations induced by capillary flow in the non-unsaturated zone. *Pure Appl. Geophysics*, 157(5), 785-810.

Perrier, F., Morat, P., and Le Mouél, J. L. (2001). Pressure induced temperature variations in an underground quarry. *Earth and Planet. Science Letters*, 191(1-2), 145-156.

Ramirez, A., Daily, W., LaBrecque, D., Owen, E., and Chesnut, D. (1993). Monitoring and underground steam injection process using electrical resistance tomography. *Water Resour. Res.*, 29(1), 73-87.

Revil, A., and Cerepi, A. (2004). Streaming potentials in two-phase flow conditions. *Geophysical Research Letters*, 31 (11).

Rhino, K., Loisy, C., Cerepi, A., Garcia, B., Rouchon, V., Noirez, S., Le Gallo, C., Delaplace, P., Willequet, O., Bertrand, C., and El Khamlichi, A. (2016). The Demo-CO₂ project: Monitoring and comparison of two shallow subsurface CO₂ leakage experiments with gas tracer associated in the carbonate vadose zone. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 53, 207-221.

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-CO₂ Project: A unsaturated zone CO₂ and tracer leakage field experiment. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 39, 302-317.

Robinson, D.A., Jones, S.B., Wraith, J.M., and Friedman, S.P. (2003). A review of advances in dielectric and electrical conductivity measurement in soils using time domain reflectometry. *Vadose Zone J.*, 2(4), 444-475.

Rothe, A., Weis, W., Kreuzer, K., Matthies, D., Hess, U., and Ansorge, B. (1997). Changes in soil structure caused by the installation of time domain reflectometry probes and their influence on the measurement of soil moisture. *Water Resour. Res.*, 33(7), 1585-1593.

Samouëlian, A., Cousin, I., Tabbagh, A., Bruand, A., and Richard, G. (2005). Electrical resistivity survey in soil science: A Review. *Soil and Tillage Research*, 83(2), 173-93.

Santana, G.S., Coelho, E.F., Silva, T.M., and Ramos, M.M. (2007). Relação entre potássio na solução do solo, umidade e condutividade elétrica aparente do solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 11(2), 142-151.

Schelde, K., Thomsen, A., Heidmann, T., and Schjønning, P. (1998). Diurnal fluctuations of water and heat flows in a bare soil. *Water Resour. Res.*, 34(11), 2919-2929.

Šimůnek, 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(1-4), 14-35.

Singha, K., Day-Lewis, F.D., and Lane Jr, J.W. (2007). Geoelectrical evidence of bicontinuum transport in groundwater. *Geophysical Research Letters*, 34(12).

Şen, Z. (2015). Chapter six – Climate change, droughts, and water resources. *Applied drought modeling, prediction and mitigation*, 321-391.

Topp, G.C., Davis, J.L., and Annan, A.P. (1980). Electromagnetic determination of soil water content: Measurement in coaxial transmission lines. *Water Resour. Res.*, 16(3), 574-582.

Topp, G.C., and Davis, J.L. (1985). Comment on monitoring the unfrozen water content of soil water and snow using time domain reflectometry. *Water Resour. Res.*, 21(7), 1059-1060.

Venkatesh, M.S., and Raghavan, G.S.V. (2004). An overview of microwave processing and dielectric properties of agri-food materials. *Biosystems engineering*, 88(1), 1-18.

Watlet, A., Kaufmann, O., Triantafyllou, A., Poulain, A., Chambers, J.E., Meldrum, P.I., Wilkinson, P.B., Hallet, V., Quinif, Y., Van Ruymbeke, M., and Van Camp, M. (2018). *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 22, 1563-1592.

White, P.A. (1994). Electrode arrays for measuring groundwater flow direction and velocity. *Geophysics*, 59(2), 192-201.

Xu, S., Sirieix, C., Riss, J., and Malaurent, P. (2017). A clustering approach applied to time-lapse ERT interpretation – Case study of Lascaux cave. *J. of Appl. Geophys.*, 144, 115-124.

Yanuka, M., Topp, G.C., Zegelin, S., and Zebchuk, W.D. (1988). Multiple reflection and attenuation of Time Domain Reflectometry pulses: Theoretical considerations for applications to soil and water. *Water Resour. Res.*, 24(7), 939-944.

Yeh, T.C.J., Liu, S., Glass, R.J., Baker, K., Brainard, J.R., Alumbaugh, D., and LaBrecque, D. (2002). A geostatistically based inverse model for electrical resistivity surveys and its applications to vadose zone hydrology. *Water Resour. Res.*, 38(12), 14-1.

Zhou, Q.Y., Shimada, J., and Sato, A. (2001). Three-dimensional spatial and temporal monitoring of soil water content using electrical resistivity tomography. *Water Resour. Res.*, 37(2), 273–285.

Zhou, X., Venkata, R., Lakkaraju, M.A., Dobeck, L.M., Gullickson, K., Shaw, J.A., Cunningham, A.B., Wielopolski, L., and Spangler, L.H. (2012). Experimental observation of signature changes in bulk soil electrical conductivity in response to engineered surface CO₂ leakage. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 7, 20-29.

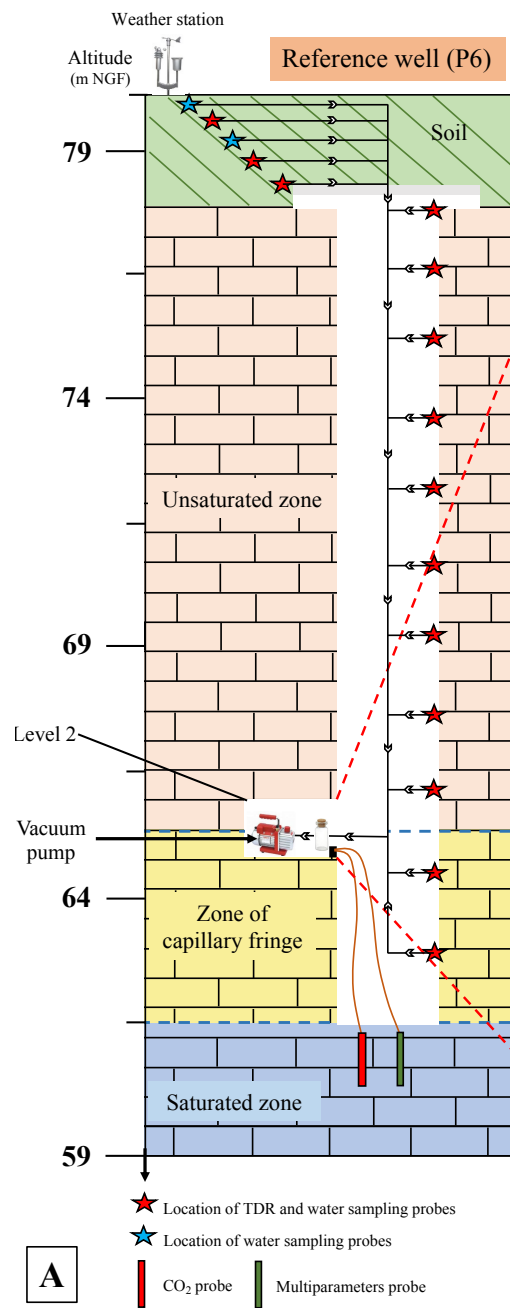
3. Caractérisation géochimique de l'eau de la zone vadose carbonatée en condition naturelle

La **section 3.1** quantifie les éléments majeurs de la phase aqueuse de la ZV au cours du temps depuis la surface jusqu'à l'aquifère. Ces derniers sont ensuite intégrés dans le logiciel géochimique PhreeqC, permettant de réaliser une modélisation dite « inverse » afin de calculer les concentrations en CO₂. Ces résultats sont présentés dans la **section 3.2**.

La **figure 3.1** présente la répartition des sondes permettant une caractérisation hydrophysicochimique de la ZV carbonatée depuis la surface jusqu'à la zone saturée. C'est au second niveau de la carrière souterraine que sont récoltées les différentes données. Les sondes TDR et les sondes de prélèvements des échantillons d'eau sont réparties tout au long du massif carbonaté et dans le sol. Certaines sondes TDR sont situées à la même altitude que les sondes de prélèvement d'échantillon d'eau et sont matérialisées par des étoiles rouges (**Fig. 3.1A**).

Afin de prélever l'eau libre de la porosité matricielle, quatorze cellules « téflon/quartz » sont disposées à différentes profondeurs. Une pompe (présente au niveau 2 de la carrière), reliée à chaque sonde par un tubing, crée une dépression (**Fig. 3.1B**) afin de forcer l'eau libre du milieu poreux à circuler via ce tube par une succion produite dans la céramique. Quatorze flacons recueillent ensuite les échantillons (**Fig. 3.1B** et **3.1C**).

Figure 3.1 (page suivante) : Répartition des sondes permettant la caractérisation hydrogéochimique de la zone vadose carbonatée. **Fig. 3.1A** : Représentation schématique de la zone vadose depuis la surface du sol jusqu'à la zone saturée. Les sondes TDR se situant à la même altitude que les sondes de prélèvements des échantillons d'eau sont représentées par des étoiles rouges. **Fig. 3.1B** : Zoom du niveau 2 de la carrière souterraine où se situe le système de prélèvement des échantillons d'eau et la récupération des différentes données mesurées par les sondes TDR. **Fig. 3.1C** : Représentation d'une sonde de prélèvement d'échantillon d'eau (ou cellule « téflon/quartz »).



Extraction of the solution by the vacuum produced by the pump through the tubing



Water sampling probe
 Ø = 21 mm
 L = 95 mm
 P = 50 g
 Pore size = 2 µm

C

3.1 Évolution des concentrations ioniques de la zone vadose

De Janvier 2018 à Février 2019, des échantillons d'eau ont été prélevés mensuellement et ponctuellement tout au long de la ZV. Chaque sonde doit prélever au moins 5 ml d'eau qui correspond au volume minimum afin qu'un échantillon puisse être analysé en chromatographie ionique. La synthèse des prélèvements d'eau pour cette période est représentée par le **tableau 3.1**.

Tableau 3.1 : Synthèse des prélèvements d'eau réalisés le long de la zone vadose de Janvier 2018 à Février 2019.

| Sonde (profondeur) | 31/01/2018 | 16/02/2018 | 22/03/2018 | 06/04/2018 | 03/05/2018 | 14/06/2018 | 03/07/2018 | 31/08/2018 | 13/09/2018 | 10/10/2018 | 13/11/2018 | 18/12/2018 | 15/01/2019 | 25/02/2019 |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| L1 | x | x | | | | | | | | | x | | | |
| L2 (0,40 m) | x | x | x | | | | | | | | | | | |
| L3 | | | | | | | | | | | | | | x |
| L4 (1,80 m) | x | | | | | | | | | | | | | |
| L5 (2,65 m) | x | x | x | x | | x | x | x | x | x | | | | x |
| L6 (4,14 m) | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | | x | |
| L7 (5,63 m) | x | | x | x | x | | x | x | | x | | | x | |
| L8 (7,12 m) | x | x | x | x | x | x | x | x | x | | x | | | |
| L9 (8,60) | x | x | x | x | x | x | x | x | x | | x | x | | x |
| L10 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | | x | x | | x |
| L11 (11,70 m) | x | x | x | x | | x | x | x | x | | x | x | x | |
| L12 (13,00 m) | x | x | x | x | x | x | x | x | x | | x | | | x |
| L13 (15,80 m) | | x | x | x | x | x | x | x | x | | x | x | x | x |
| L14 (17,30 m) | x | x | x | x | | x | x | x | x | | x | x | | x |

Une fois prélevés, les échantillons sont analysés en laboratoire par chromatographie ionique.

3.1.1 Evolution des concentrations en cations en fonction du temps et de la profondeur

La **figure 3.2** présente l'évolution des concentrations en cations pour toutes les sondes en fonction du temps et la **figure 3.3** montre l'évolution des concentrations pour chaque espèce ionique en fonction de l'altitude au cours du temps.

Le **tableau 3.2** vient en complément des **figures 3.2** et **3.3** et présente les valeurs moyennes, maximales, minimales ainsi que les dates associées des concentrations en cations (mg/L) pour chaque sonde de prélèvement. Les résultats des sondes L3 et L4 ne sont pas représentés car un seul prélèvement a été réalisé en un an : i) soit celles-ci étaient bouchées ; ii) soit les horizons de surface où sont placés ces sondes sont mieux drainés et l'eau libre n'y serait pas suffisamment présente pour réaliser des prélèvements.

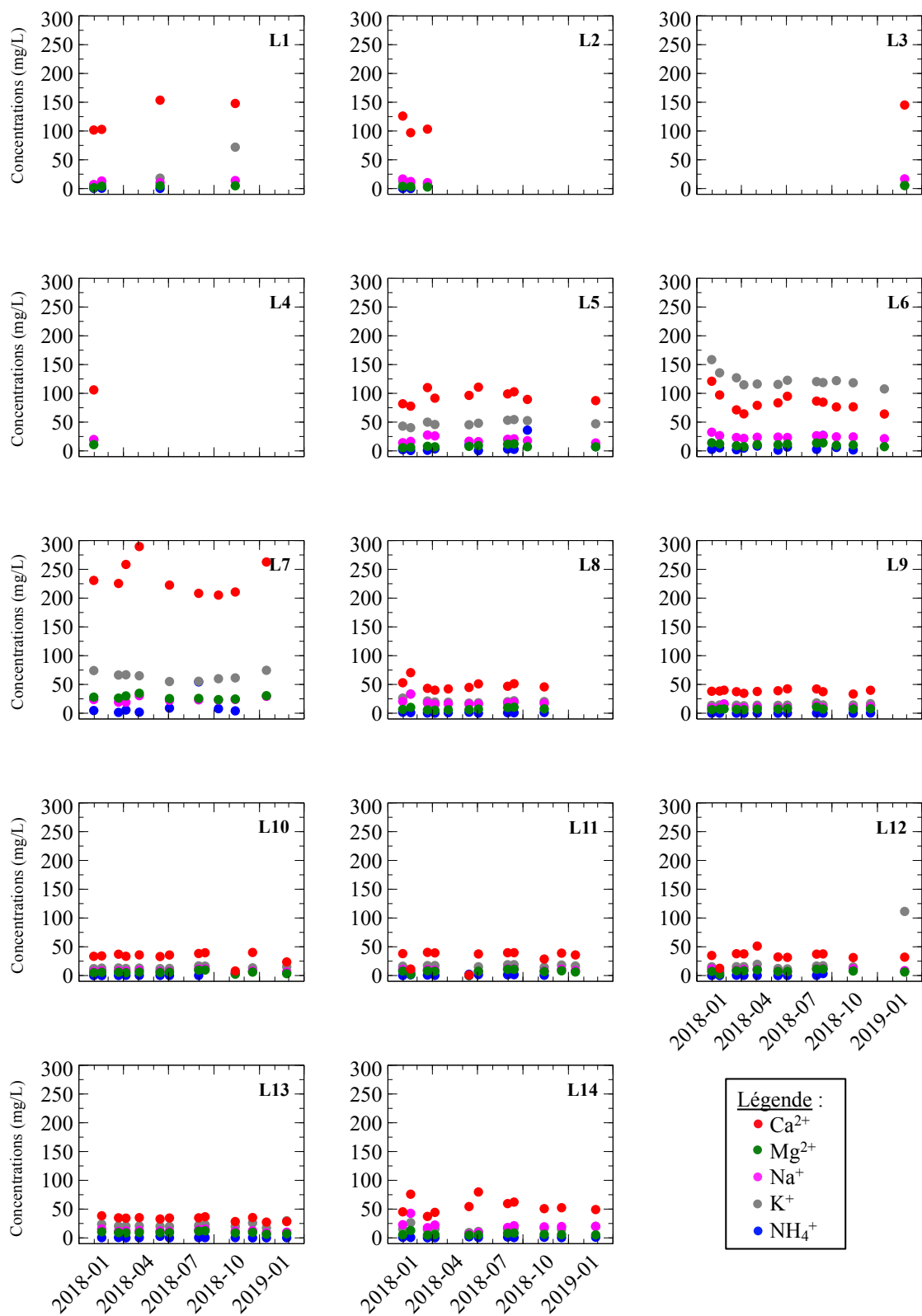
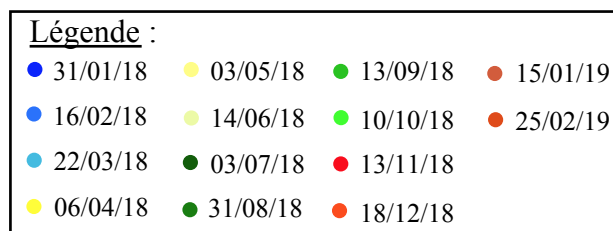
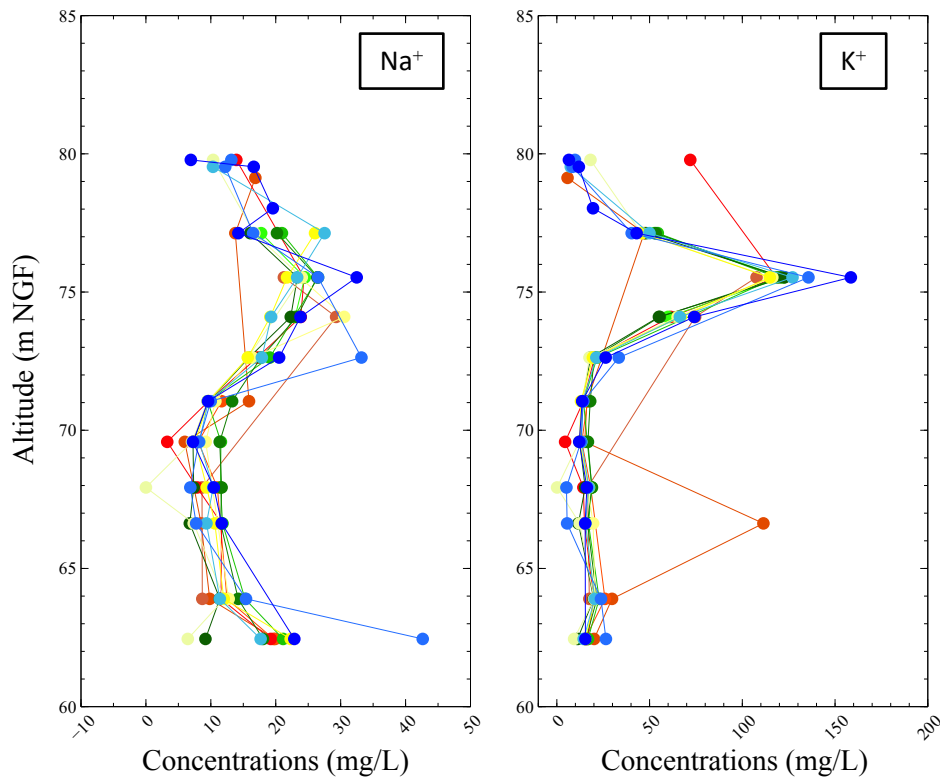
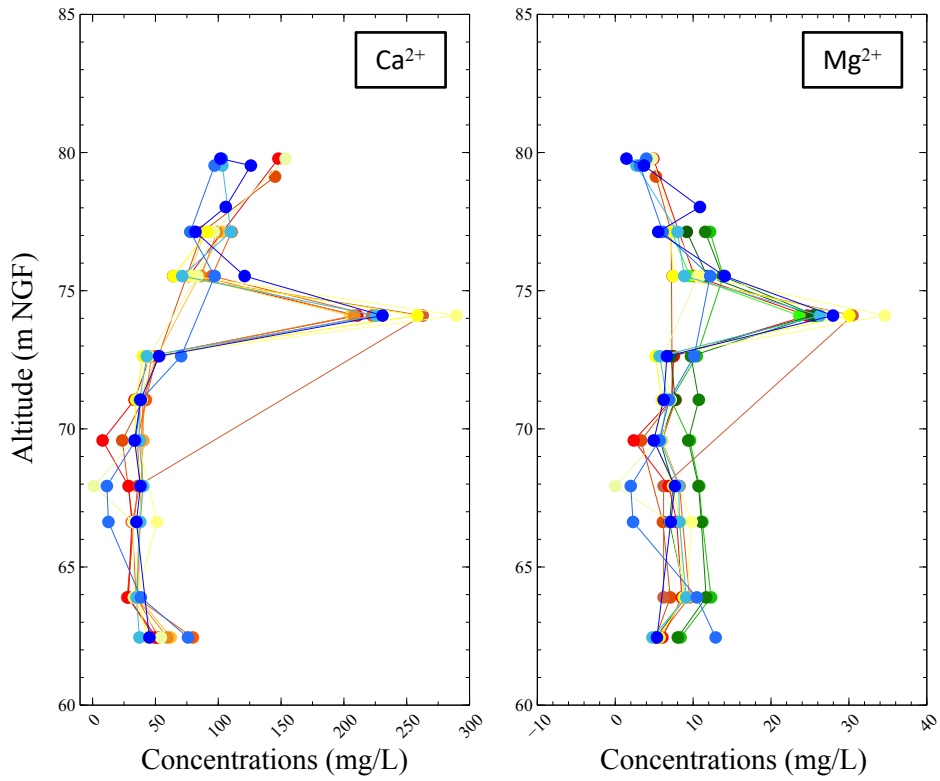


Figure 3.2 : Évolution des concentrations en cations (mg/L) de Janvier 2018 à Février 2019 pour les quatorze sondes de prélèvement.



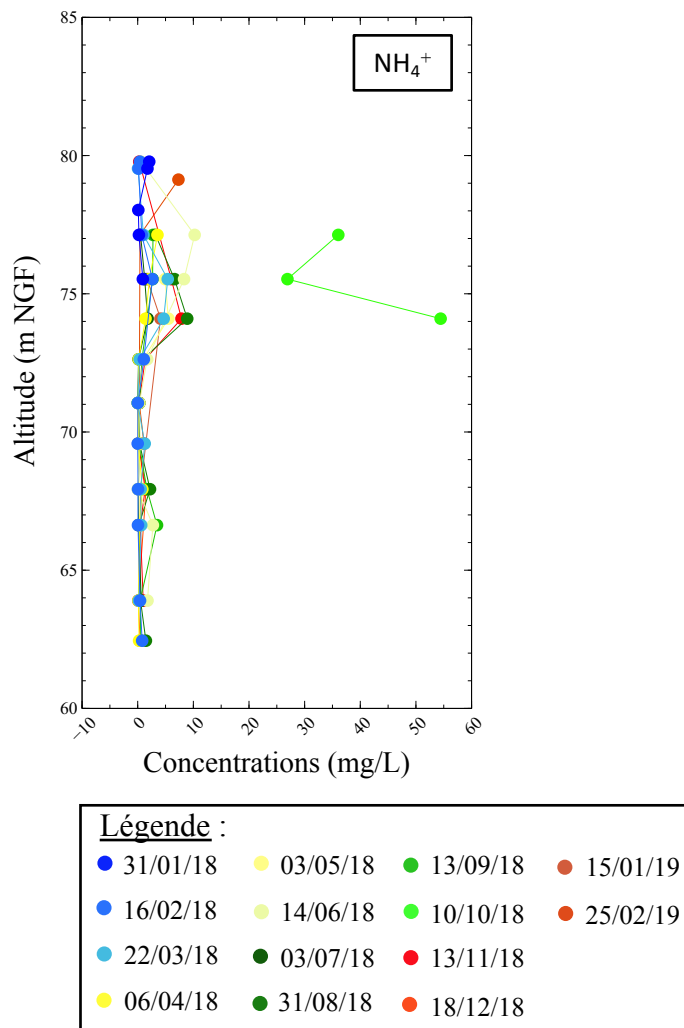


Figure 3.3 : Évolution des concentrations en cations (mg/L) en fonction de l'altitude (m NGF) au cours du temps.

Tableau 3.2 : Valeurs moyennes, maximales, minimales et dates associées des concentrations en cations (mg/L) pour chaque sonde de prélèvement.

| Sonde (Profondeur) | | Moyenne (mg/L) | Concentration maximale (mg/L) | Date | Concentration minimale (mg/L) | Date |
|--------------------|------------------------------|----------------|-------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| L1 | Ca ²⁺ | 126 | 154 | 14/06/2018 | 102 | 31/01/2018 |
| | Mg ²⁺ | 4 | 5 | 13/11/2018 | 1 | 31/01/2018 |
| | Na ⁺ | 11 | 14 | 13/11/2018 | 7 | 31/01/2018 |
| | K ⁺ | 27 | 72 | 13/11/2018 | 7 | 31/01/2018 |
| | NH ₄ ⁺ | 0 | 1 | 14/06/2018 | 0 | 13/11/2018 |
| L2 (0,40 m) | Ca ²⁺ | 109 | 126 | 31/01/2018 | 97 | 16/02/2018 |
| | Mg ²⁺ | 3 | 4 | 31/01/2018 | 3 | 22/03/2018 |
| | Na ⁺ | 13 | 17 | 31/01/2018 | 10 | 22/03/2018 |
| | K ⁺ | 9 | 12 | 31/01/2018 | 8 | 22/03/2018 |
| | NH ₄ ⁺ | 0 | 0 | 16/02/2018 | 0 | 22/03/2018 |
| L5 (2,65 m) | Ca ²⁺ | 95 | 111 | 22/03/2018 | 78 | 16/02/2018 |
| | Mg ²⁺ | 8 | 12 | 13/09/2018 | 6 | 31/01/2018 |
| | Na ⁺ | 19 | 28 | 22/03/2018 | 14 | 25/02/2019 |
| | K ⁺ | 48 | 54 | 13/09/2018 | 40 | 16/02/2018 |
| | NH ₄ ⁺ | 7 | 36 | 10/10/2018 | 1 | 03/07/2018 |
| L6 (4,14 m) | Ca ²⁺ | 83 | 121 | 31/01/2018 | 64 | 06/04/2018 |
| | Mg ²⁺ | 11 | 14 | 31/01/2018 | 7 | 15/01/2019 |
| | Na ⁺ | 25 | 32 | 31/01/2018 | 21 | 15/01/2019 |
| | K ⁺ | 123 | 159 | 31/01/2018 | 108 | 15/01/2019 |
| | NH ₄ ⁺ | 6 | 27 | 10/10/2018 | 1 | 03/07/2018 |
| L7 (5,63 m) | Ca ²⁺ | 235 | 290 | 03/05/2018 | 205 | 10/10/2018 |
| | Mg ²⁺ | 28 | 35 | 03/05/2018 | 24 | 10/10/2018 |
| | Na ⁺ | 24 | 31 | 03/05/2018 | 19 | 06/04/2018 |
| | K ⁺ | 64 | 75 | 15/01/2019 | 55 | 03/07/2018 |
| | NH ₄ ⁺ | 11 | 54 | 10/10/2018 | 1 | 06/04/2018 |
| L8 (7,12 m) | Ca ²⁺ | 49 | 70 | 16/02/2018 | 40 | 06/04/2018 |
| | Mg ²⁺ | 7 | 10 | 13/09/2018 | 5 | 06/04/2018 |
| | Na ⁺ | 19 | 33 | 16/02/2018 | 16 | 06/04/2018 |
| | K ⁺ | 22 | 33 | 16/02/2018 | 18 | 14/06/2018 |
| | NH ₄ ⁺ | 1 | 2 | 31/01/2018 | 0 | 03/07/2018 |
| L9 (8,60 m) | Ca ²⁺ | 38 | 42 | 03/07/2018 | 33 | 13/11/2018 |
| | Mg ²⁺ | 7 | 11 | 31/08/2018 | 6 | 06/04/2018 |
| | Na ⁺ | 11 | 16 | 25/02/2018 | 9 | 14/06/2018 |
| | K ⁺ | 15 | 18 | 31/08/2018 | 13 | 06/04/2018 |
| | NH ₄ ⁺ | 0 | 0 | 25/02/2018 | 0 | |
| L10 | Ca ²⁺ | 33 | 40 | 18/12/2018 | 8 | 13/11/2018 |
| | Mg ²⁺ | 6 | 10 | 13/09/2018 | 2 | 13/11/2018 |
| | Na ⁺ | 8 | 12 | 13/09/2018 | 3 | 13/11/2018 |
| | K ⁺ | 13 | 17 | 31/08/2018 | 4 | 13/11/2018 |
| | NH ₄ ⁺ | 0 | 0 | 14/06/2018 | 0 | |
| L11 (11,70 m) | Ca ²⁺ | 32 | 40 | 22/03/2018 | 1 | 14/06/2018 |
| | Mg ²⁺ | 7 | 11 | 13/09/2018 | 0 | |
| | Na ⁺ | 9 | 12 | 31/08/2018 | 0 | |
| | K ⁺ | 14 | 19 | 13/09/2018 | 0 | 14/06/2018 |
| | NH ₄ ⁺ | 1 | 2 | 31/08/2018 | 0 | 16/02/2018 |
| L12 (13,00 m) | Ca ²⁺ | 34 | 51 | 03/05/2018 | 13 | 16/02/2018 |
| | Mg ²⁺ | 8 | 11 | 13/09/2018 | 2 | 16/02/2018 |
| | Na ⁺ | 10 | 12 | 13/09/2018 | 7 | 03/07/2018 |
| | K ⁺ | 23 | 111 | 25/02/2019 | 6 | 16/02/2018 |
| | NH ₄ ⁺ | 1 | 3 | 13/09/2018 | 0 | 14/06/2018 |
| L13 (15,80 m) | Ca ²⁺ | 33 | 38 | 16/02/2018 | 27 | 15/01/2019 |
| | Mg ²⁺ | 9 | 12 | 13/09/2018 | 6 | 15/01/2019 |
| | Na ⁺ | 12 | 15 | 16/02/2018 | 9 | 15/01/2019 |
| | K ⁺ | 22 | 30 | 25/02/2019 | 18 | 15/01/2019 |
| | NH ₄ ⁺ | 1 | 3 | 14/06/2018 | 0 | 18/12/2018 |
| L14 (17,30 m) | Ca ²⁺ | 56 | 80 | 03/07/2018 | 37 | 22/03/2018 |
| | Mg ²⁺ | 7 | 13 | 16/02/2018 | 5 | 14/06/2018 |
| | Na ⁺ | 20 | 43 | 16/02/2018 | 6 | 14/06/2018 |
| | K ⁺ | 16 | 26 | 16/02/2018 | 9 | 14/06/2018 |
| | NH ₄ ⁺ | 1 | 2 | 14/06/2018 | 0 | 22/03/2018 |

D'après le **tableau 3.2**, de manière générale, les concentrations en cations sont beaucoup plus variables et élevées dans les premiers mètres de la ZV, plus précisément depuis la surface du sol jusqu'à 5,63 m de profondeur (correspondant à la localisation de la sonde L7).

Cela se voit notamment à travers les concentrations en Ca^{2+} . Entre les sondes L1 et L6, les valeurs sont divisées par 1,5 et diminuent progressivement de 126 mg/L à 83 mg/L. Au niveau de la sonde L7, les concentrations augmentent fortement jusqu'à 235 mg/L. Puis, à partir de la sonde L8, les concentrations restent inférieures à 49 mg/L. Les valeurs ont donc été divisées par 5 en moins de 1,50 m de distance (entre les sondes L7 et L8). A 17,30 m de profondeur (sonde L14), une légère augmentation des concentrations est notable (**Fig. 3.3**).

Les concentrations en K^+ sont également plus fortes avant 5,63 m de profondeur, et augmentent de façon variable jusqu'à 123 mg/L (sonde L6). De même, à 2,65 m de profondeur (sonde L5), un pic de concentration est notable avec des valeurs multipliées par 5 (**Fig. 3.3**).

Au-delà de 5,63 m, les valeurs des concentrations diminuent progressivement et restent constantes. Les concentrations ont donc été divisées par 2 en moins de 3,00 m de distance (entre les sondes L6 et L7).

Les concentrations en Na^+ augmentent régulièrement avec des valeurs qui doublent depuis la sonde L1 à L7. Celles-ci restent globalement stables pour des profondeurs supérieures (excepté à 17,30 m de profondeur où une augmentation des valeurs est notable ; **Tab. 3.2**).

En moyenne, les concentrations en Mg^{2+} restent constantes depuis la surface du sol jusqu'à 17,30 m de profondeur excepté au niveau de la sonde L7, où les valeurs des concentrations sont multipliées par 4 (**Fig. 3.3**).

Les valeurs de concentrations en NH_4^+ se situent à la limite de détection de l'appareil et sont en moyenne inférieures à 1 mg/L. Les valeurs élevées reportées pour les sondes L5, L6 et L7 (**Fig. 3.3**) pour la date du 10/10/18 sont probablement liées à des erreurs d'analyse. En effet, en conditions naturelles, les concentrations en NH_4^+ à travers la ZV doivent être inférieures à 1 mg/L comme il l'est également montré dans les travaux de [Aharoni et al. \(2017\)](#).

Enfin, selon les **figures 3.2** et **3.3**, la date de prélèvement des échantillons ne semble pas avoir d'importance. Les points reportés pour chaque date sur la **figure 3.3** sont quasiment superposés les uns aux autres : l'évolution des concentrations serait donc plutôt influencée par la

profondeur de prélèvement (**Fig. 3.3**). En effet, les variations plus élevées mesurées dans les premiers centimètres du sol peuvent être attribuées au fonctionnement biologique où l'activité bactérienne y est plus forte en raison de valeurs de température et de de saturation en eau qui y sont favorables. La production biologique (ou biotique) va ainsi être attribuée à la rétention hétérotrophique ainsi qu'à la respiration autotrophique (Russell, 1988), et va influencer directement la composition géochimique. Les sondes L1 et L2, localisées à une profondeur inférieure à 0,40 m dans le sol, vont donc davantage être soumises aux variations de température et de saturation en eau, et enregistrer des valeurs de concentrations en éléments majeurs beaucoup plus variables qu'en profondeur.

A partir de 2,65 m de profondeur (sonde L5), la géochimie de l'eau du massif carbonaté n'est fonction que des paramètres pétrophysiques de la roche (porosité et perméabilité) dont les valeurs sont hétérogènes le long de la ZV. Cela a été précédemment mis en évidence dans les travaux réalisés par Cohen et al. (2013) et Rhino (2017). Les premiers auteurs ont montré, par le biais de différents gaz traceurs (Ar et He), l'hétérogénéité du massif carbonaté grâce à différents chemins préférentiels empruntés lors de la migration du panache de CO₂. Les seconds ont révélé la présence de deux types de porosité (micro- et macro-porosité) au sein du calcaire de Saint-Emilion grâce à des mesures de la porosimétrie par injection de mercure. Dans ces deux études, les paramètres pétrophysiques de la formation carbonatée dictent la circulation des fluides dans le réseau poreux. L'eau est donc plus ou moins mobile en fonction de sa localisation dans le massif carbonaté, et sa géochimie est directement dépendante des propriétés pétrophysiques du milieu.

De plus, l'augmentation des concentrations pour toutes les espèces cationiques au niveau de la sonde L7 (à l'exception de Na⁺) semble être anormale. Des valeurs élevées à 5,63 m de profondeur devraient donc également être mesurées pour les anions.

3.1.2 Evolution des concentrations en anions en fonction du temps et de la profondeur

La **figure 3.4** présente l'évolution des concentrations en anions pour toutes les sondes en fonction du temps et la **figure 3.5** montre l'évolution des concentrations pour chaque espèce ionique en fonction de l'altitude au cours du temps.

Le **tableau 3.3** vient en complément des **figures 3.4** et **3.5** et présente les valeurs moyennes, maximales, minimales ainsi que les dates associées des concentrations en anions (mg/L) pour

chaque sonde de prélèvement. Pour le **tableau 3.3**, les résultats des sondes L3 et L4 ne sont pas représentés pour les mêmes raisons expliquées dans la **section 3.1.1**.

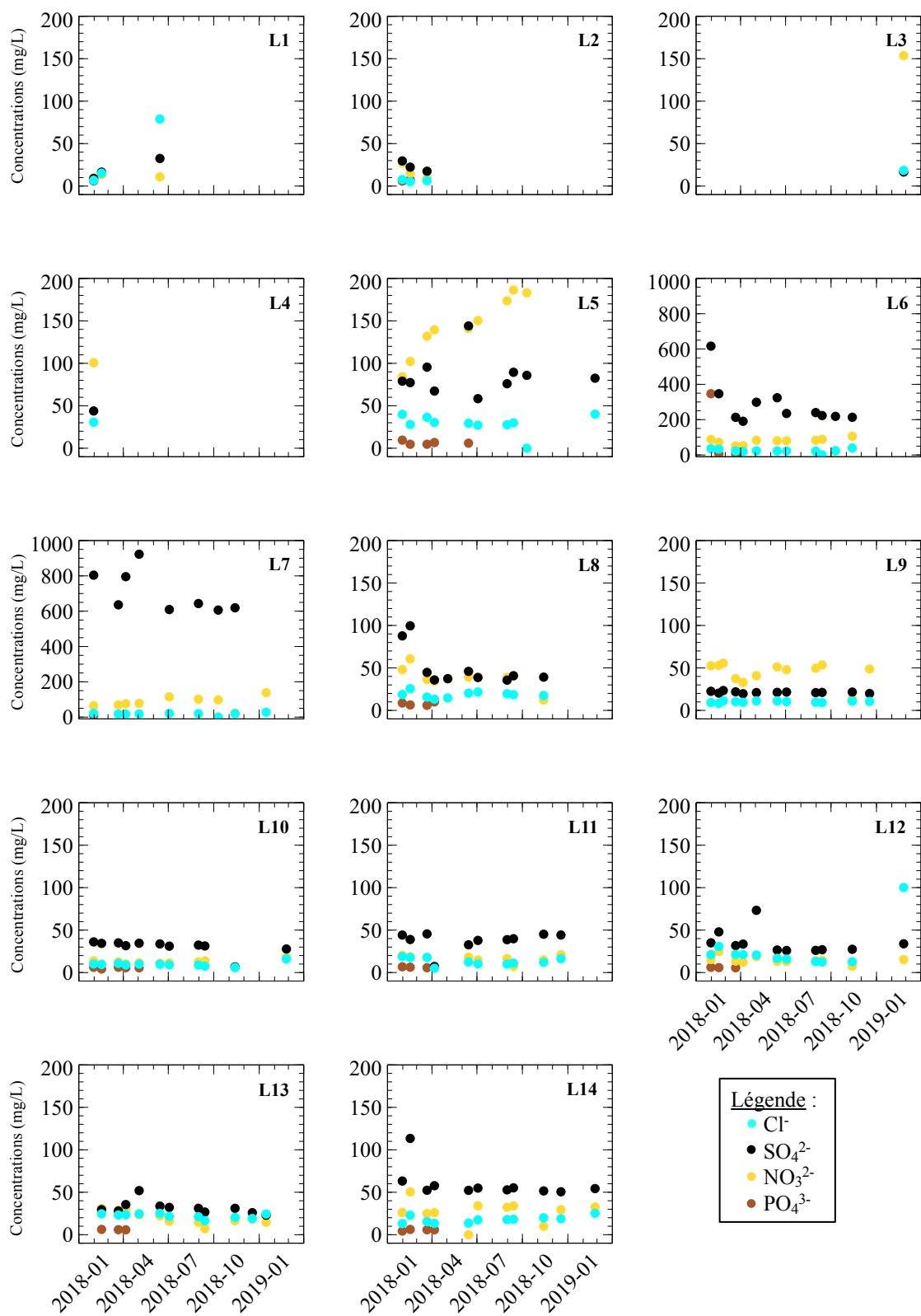


Figure 3.4 : Évolution des concentrations en anions (mg/L) de Janvier 2018 à Février 2019 pour les quatorze sondes de prélèvement.

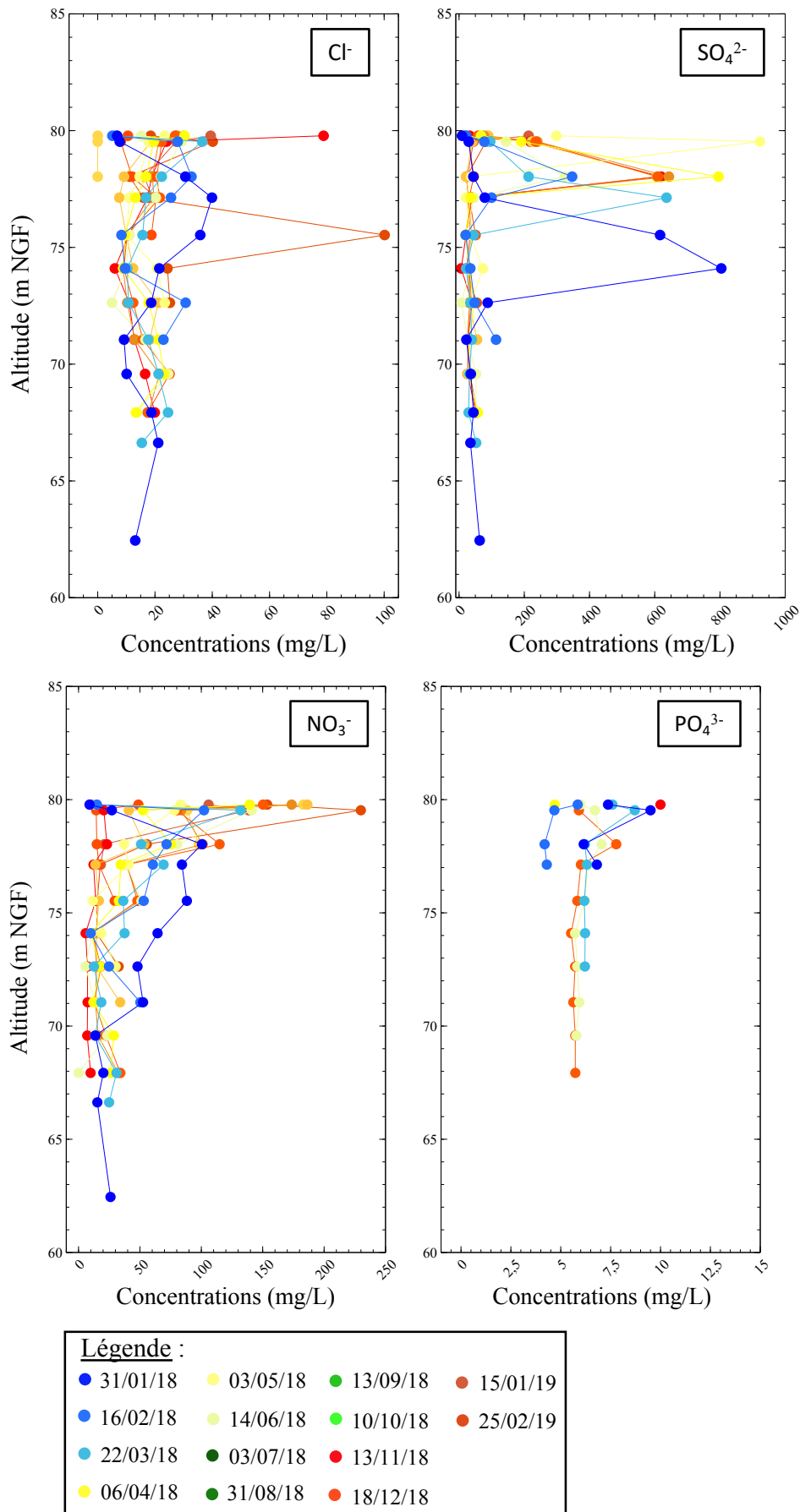


Figure 3.5 : Évolution des concentrations en anions (mg/L) en fonction de l'altitude (m NGF) au cours du temps.

Tableau 3.3 : Valeurs moyennes, maximales, minimales et dates associées des concentrations en anions (mg/L) pour chaque sonde de prélèvement.

| Sonde (Profondeur) | | Moyenne (mg/L) | Concentration maximale (mg/L) | Date | Concentration minimale (mg/L) | Date |
|--------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| L1 | Cl ⁻ | 34 | 79 | 13/11/2018 | 7 | 31/01/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 19 | 32 | 13/11/2018 | 9 | 31/01/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 11 | 13 | 14/06/2018 | 9 | 31/01/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 7 | 7 | 31/01/2018 | 6 | 14/06/2018 |
| L2 (0,40 m) | Cl ⁻ | 6 | 8 | 31/01/2018 | 5 | 16/02/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 23 | 30 | 31/01/2018 | 17 | 22/03/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 17 | 27 | 31/01/2018 | 9 | 22/03/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 7 | 8 | 22/03/2018 | 6 | 16/02/2018 |
| L5 (2,65 m) | Cl ⁻ | 32 | 40 | 25/02/2019 | 27 | 03/07/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 86 | 144 | 14/06/2018 | 58 | 03/07/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 152 | 230 | 25/02/2019 | 84 | 31/01/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 6 | 10 | 31/01/2018 | 5 | 16/02/2018 |
| L6 (4,14 m) | Cl ⁻ | 26 | 39 | 15/01/2019 | 20 | 06/04/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 284 | 616 | 31/01/2018 | 191 | 06/04/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 73 | 106 | 15/01/2019 | 21 | 13/11/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 120 | 347 | 16/02/2018 | 6 | 03/07/2018 |
| L7 (5,63 m) | Cl ⁻ | 20 | 27 | 15/01/2019 | 17 | 22/03/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 705 | 923 | 03/05/2018 | 606 | 10/10/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 85 | 138 | 15/01/2019 | 23 | 13/11/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 997 | 1987 | 15/01/2019 | 8 | 03/07/2018 |
| L8 (7,12 m) | Cl ⁻ | 19 | 26 | 16/02/2018 | 13 | 06/04/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 51 | 100 | 16/02/2018 | 36 | 31/08/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 39 | 61 | 16/02/2018 | 12 | 13/11/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 8 | 10 | 13/11/2018 | 6 | 03/07/2018 |
| L9 (8,60 m) | Cl ⁻ | 10 | 11 | 14/06/2018 | 8 | 16/02/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 21 | 23 | 25/02/2019 | 20 | 06/04/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 45 | 56 | 25/02/2019 | 14 | 13/11/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 6 | 6 | 14/06/2018 | 6 | 03/07/2018 |
| L10 | Cl ⁻ | 10 | 16 | 25/02/2019 | 6 | 13/11/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 30 | 36 | 31/01/2018 | 7 | 13/11/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 12 | 18 | 25/02/2019 | 6 | 13/11/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 6 | 6 | 22/03/2018 | 4 | 16/02/2018 |
| L11 (11,70 m) | Cl ⁻ | 13 | 19 | 31/01/2018 | 5 | 14/06/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 37 | 45 | 06/04/2018 | 7 | 14/06/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 15 | 21 | 15/01/2019 | 6 | 14/06/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 6 | 7 | 31/01/2018 | 6 | 03/07/2018 |
| L12 (13,00 m) | Cl ⁻ | 26 | 100 | 25/02/2019 | 12 | 13/09/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 35 | 73 | 03/05/2018 | 26 | 03/07/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 15 | 25 | 16/02/2018 | 7 | 13/11/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 6 | 6 | 22/03/2018 | 6 | 03/07/2018 |
| L13 (15,80 m) | Cl ⁻ | 22 | 25 | 03/07/2018 | 17 | 13/11/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 32 | 52 | 14/06/2018 | 23 | 25/02/2019 |
| | NO ₃ ⁻ | 20 | 31 | 22/03/2018 | 7 | 13/11/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 6 | 6 | 22/03/2018 | 6 | 03/07/2018 |
| L14 (17,30 m) | Cl ⁻ | 18 | 25 | 25/02/2019 | 13 | 31/01/2018 |
| | SO ₄ ²⁻ | 60 | 113 | 16/02/2018 | 51 | 18/12/2018 |
| | NO ₃ ⁻ | 30 | 50 | 16/02/2018 | 10 | 13/11/2018 |
| | PO ₄ ³⁻ | 6 | 6 | 22/03/2018 | 4 | 16/02/2018 |

D'après le **tableau 3.3**, les différentes espèces anioniques présentent une évolution similaire en fonction de la profondeur. De manière générale, les concentrations ont tendance à augmenter jusqu'à 5,63 m, diminuer ensuite, puis ré-augmenter une seconde fois à partir de 13 m de profondeur. Cette seconde augmentation des concentrations est toujours inférieure à la première.

Cela s'observe facilement via l'évolution des concentrations en SO_4^{3-} , qui est l'espèce anionique présentant le plus de variabilité à travers la ZV (**Fig. 3.5**). Depuis la sonde L1 jusqu'à la sonde L7, les concentrations en SO_4^{3-} sont multipliées par 37 (passant de 19 mg/L à 705 mg/L en moyenne ; **Tab. 3.3**). Les valeurs chutent brutalement au niveau de la sonde L8, où elles sont divisées par 14 (passant de 705 mg/L à 51 mg/L). Elles augmentent de nouveau à 11,70 m et 17,30 m de profondeur où les valeurs sont multipliées par 2 et 3 respectivement par rapport à la sonde L1 (37 mg/L pour L11 et 60 mg/L pour L14 ; **Tab. 3.3**).

Comme pour SO_4^{3-} , les concentrations en PO_4^{3-} s'élèvent de façon anormale à 4,14 m (120 mg/L) et 5,63 m de profondeur (997 mg/L), où les valeurs sont multipliées par 17 et 142 respectivement par rapport à la sonde L1 (7 mg/L ; **Tab. 3.3**).

Les 16/02/18 et 15/01/19, des concentrations très élevées ont été mesurées au niveau des sondes L6 et L7 (à 347 mg/L et 1987 mg/L respectivement). Ces valeurs ne sont pas présentes sur la **figure 3.5** car elles sont trop élevées et empêchent une représentation graphique correcte. Le pic de concentration en PO_4^{3-} le 16/02/18 par la sonde L6 correspond à celui pour SO_4^{3-} mesuré par les sondes L8 et L14.

NO_3^- présente des concentrations hétérogènes le long de la ZV. Proche de la surface, ses valeurs sont mesurées à 11 mg/L et sont multipliées par 14 à 2,65 m de profondeur (152 mg/L ; **Tab. 3.3**). Les valeurs sont multipliées par 8 une deuxième fois à 5,63 m par rapport à la sonde L1 (85 mg/L). Les valeurs sont ensuite variables jusqu'à 17,30 m de profondeur, et restent inférieures aux valeurs mesurées avant la sonde L7.

Enfin, les concentrations en Cl^- semblent évoluer de façon opposée à celles des autres anions. Depuis la surface du sol jusqu'à la sonde L10, ses concentrations diminuent progressivement et sont divisées par 3 (passant de 34 mg/L pour la sonde L1 à 10 mg/L pour la sonde L10) ; puis les valeurs augmentent légèrement et sont multipliées par 3 (26 mg/L pour la sonde L12 contre 10 mg/L pour la sonde L10) à 13 m de profondeur (**Tab. 3.3**).

D'après la **figure 3.5**, les concentrations anioniques présentent globalement peu de variation au cours du temps : les valeurs mesurées pour chaque sonde évoluent de façon similaire, indépendamment de la date de prélèvement. Cela se voit à travers les graphiques de la **figure 3.5** où les résultats pour chaque date sont quasiment superposés les uns aux autres.

Cependant, une exception pourrait être faite pour les dates du 31/01/18, 16/02/18 et 14/06/18 où les concentrations semblent être légèrement plus élevées que celles mesurées aux autres dates.

3.1.3 Conclusions générales sur l'évolution des concentrations en éléments majeurs en fonction du temps et de la profondeur

La profondeur de prélèvement des échantillons d'eau reflète les variations des concentrations en éléments majeurs à travers le massif carbonaté.

Plus une sonde se situe près de la surface du sol, plus les teneurs sont variables et élevées. Lorsque les sondes sont proches de la surface (tel que les sondes L1 et L2), celles-ci sont davantage soumises aux variations élevées de température et de saturation en eau. Les valeurs de concentration qui y sont mesurées sont donc plus variables qu'en profondeur, et sont fortement influencées par l'activité biologique.

A partir de 2,65 m de profondeur, les variations de la composition géochimique des échantillons d'eau sont uniquement liées aux paramètres pétrophysiques du massif carbonaté (porosité et perméabilité).

Des valeurs élevées de concentration à 5,63 m de profondeur ont été mesurées à la fois chez les anions (à l'exception de Cl⁻) et les cations (à l'exception de Na⁺) : ces augmentations semblent être anormales.

Sur une année, les analyses géochimiques ont montré que les concentrations en cations et anions restent globalement constantes.

3.2 Évolution des concentrations ioniques de la zone vadose en fonction des précipitations efficaces et de la teneur en eau le long du massif carbonaté

L'objectif de cette partie est de faire le lien entre les concentrations ioniques mesurées, les variations de la teneur en eau et les précipitations efficaces (P_{eff}) de l'hydrosystème carbonaté en fonction du mois de l'année 2018 étudié.

La **figure 3.6** compare les données de concentration (mg/L) en Ca^{2+} , K^+ et SO_4^{2-} en fonction de l'altitude (m NGF) mesurées au cours d'une année avec :

- i) les P_{eff} (en mm ; **Fig. 3.6A**) ; celles-ci sont déterminées à partir de la formule :

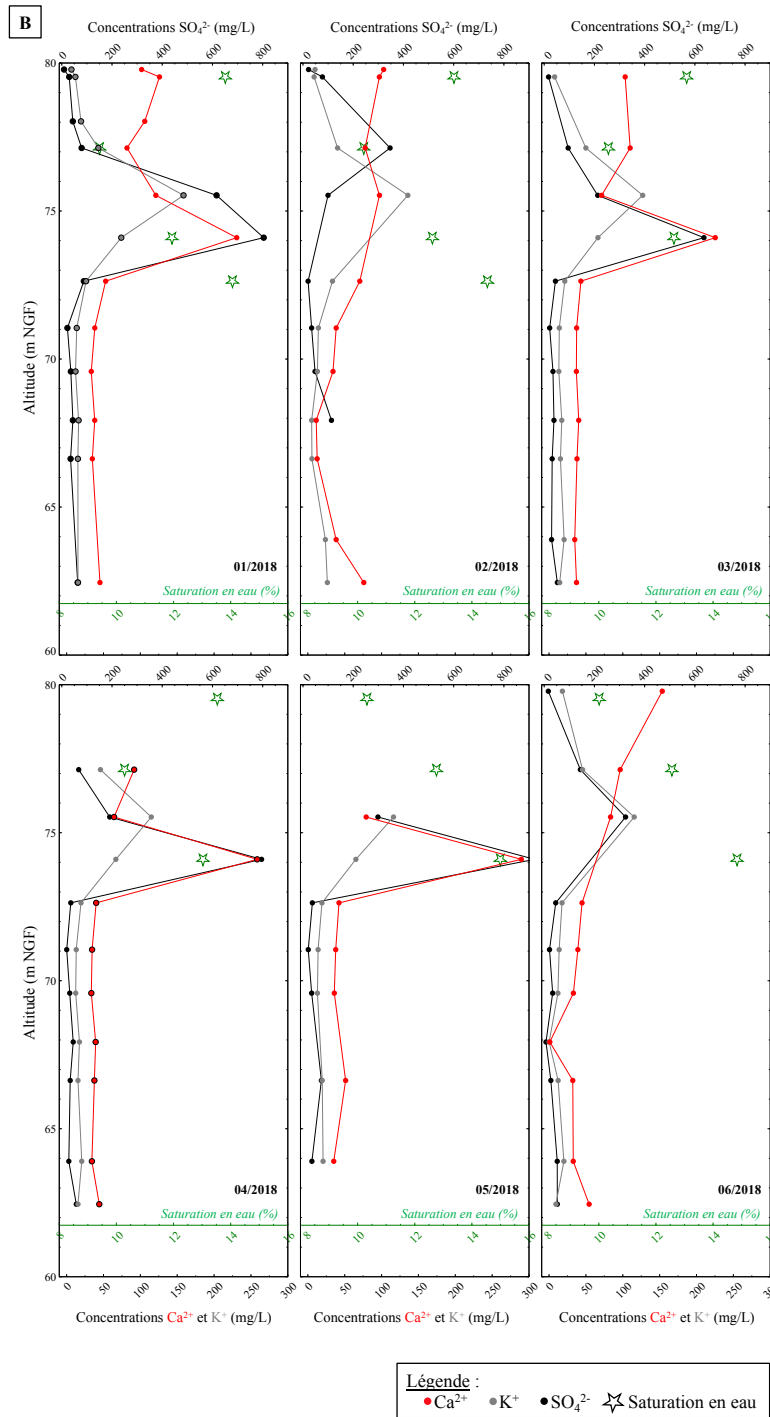
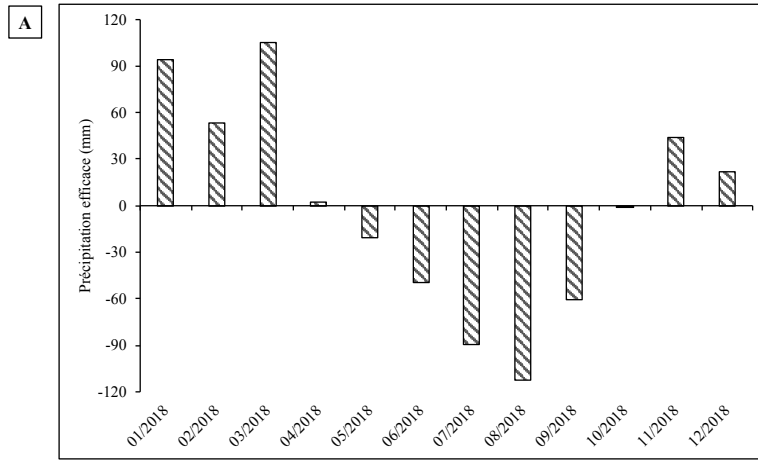
$$P = E_{Tr} + (I + R + \Delta Ru)$$

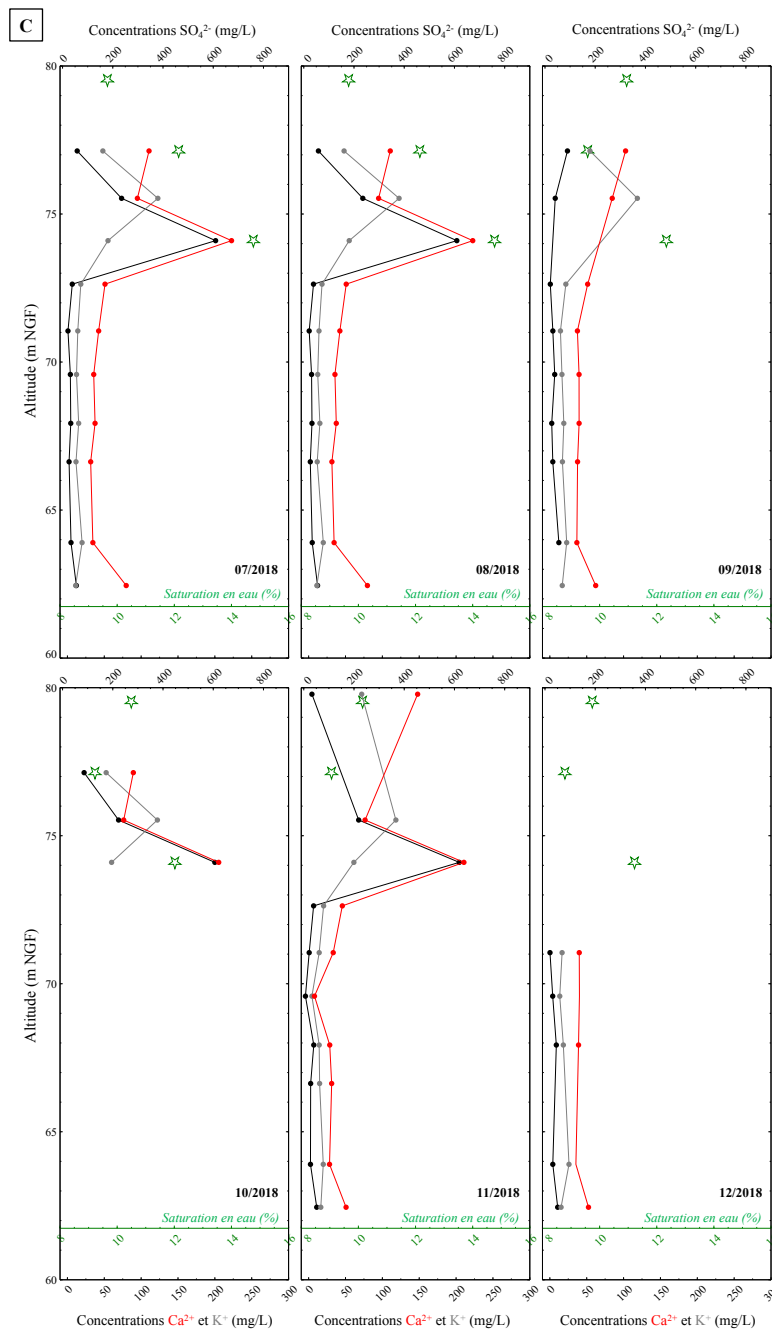
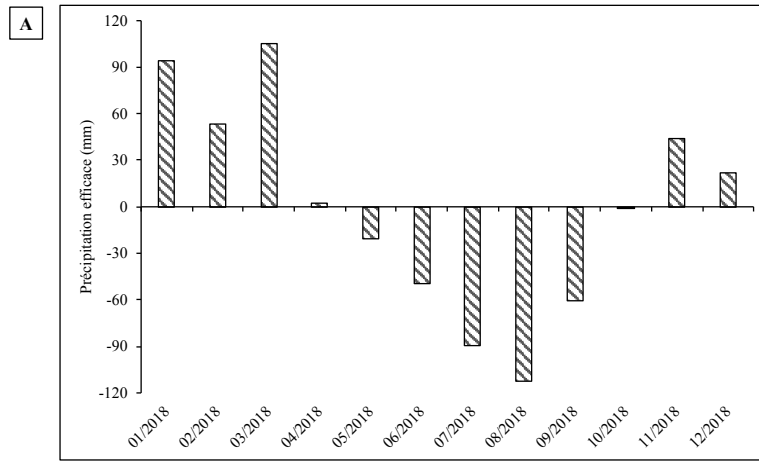
avec E_{Tr} l'évapotranspiration réelle ; I l'infiltration ; R le ruissellement et ΔRu la variation de la réserve utile. Les paramètres R et ΔRu peuvent être négligés, d'où $P_{\text{eff}} = P - E_{Tr}$ car $P \geq E_{Tp}$ (l'évapotranspiration potentielle) et $Ru = R_{\text{max}}$ (la réserve d'eau maximale du sol ; **Daum et al., 1996**) ;

et

- ii) les valeurs de saturation en eau (%) mesurées par les sondes TDR à différentes altitudes et représentées par des étoiles (**Fig. 3.6B** et **3.6C**). Ces dernières sont égales aux données mesurées le jour où les prélèvements des échantillons ont eu lieu.

Les données de P_{eff} et de saturation en eau (mesurées par les TDR 1, 3, 5 et 6) sont celles reportées dans l'article cité dans la **section 2**. La variation de la saturation en eau en fonction de la profondeur n'est représentée que par peu de résultats à cause d'une défaillance des sondes entraînant des résultats erronés et/ou le non enregistrement des données (voir les explications fournies dans l'article présenté dans la **section 2**).





Légende :
 • Ca²⁺ • K⁺ • SO₄²⁻ ☆ Saturation en eau

Figure 3.6 (page précédente) : Comparaison de l'évolution des concentrations en Ca^{2+} , K^+ et SO_4^{2-} (mg/L) avec les précipitations efficaces (mm) et les valeurs de saturation en eau (%). **Fig. 3.6A** : Evolution des précipitations efficaces (mm) au cours du temps ; **Fig. 3.6B** : Evolution des concentrations en Ca^{2+} , K^+ et SO_4^{2-} (mg/L) en fonction de l'altitude (m NGF) comparée aux valeurs de saturation en eau (% ; représentées par des étoiles) entre janvier 2018 et juin 2018 ; **Fig. 3.6C** : Evolution des concentrations en Ca^{2+} , K^+ et SO_4^{2-} (mg/L) en fonction de l'altitude (m NGF) comparée aux valeurs de saturation en eau (% ; représentées par des étoiles) entre juillet 2018 et décembre 2018.

La **figure 3.6A** indique des P_{eff} élevées pour les mois de Janvier et Mars 2018, mesurées à 94 mm et 106 mm respectivement. Entre Avril et Novembre 2018, les P_{eff} sont négatives liées à l'évaporation (notamment en Aout où elles sont mesurées à -112 mm).

De manière générale, les **figures 3.6B** et **3.6C** montrent une augmentation des concentrations entre 0 m et 5,63 m de profondeur (sonde L7), suivi par une diminution de 5,63 m à 13 m (sonde L12). Jusqu'à 17,30 m (sonde L14), une légère augmentation des concentrations est notable. En Décembre 2018, aucun échantillon d'eau n'a été prélevé pour des profondeurs inférieures à 8,60 m.

Selon les résultats présentés dans l'article de la **section 2**, lorsqu'une précipitation a lieu, celle-ci se ressent quasiment immédiatement sur les sondes TDR (1 et 2) placées dans les premiers centimètres du sol et qui mesurent une augmentation des saturations en eau. Le front d'humidité migre ensuite à travers le massif carbonaté et est mesuré par chaque sonde TDR, avec un temps de propagation de plus en plus important au fur et à mesure que la profondeur augmente (le déphasage augmente). En parallèle, ce signal est de plus en plus faible pour aller de la TDR 1 vers la TDR 12 (l'amplitude diminue). Cependant, le peu de valeurs de teneur en eau représentées par la **figure 3.6** pour les dates et altitudes étudiées ne permettent pas d'établir un lien de façon évidente avec les concentrations en éléments majeurs ; d'autant que ces dernières semblent évoluer quasiment de la même façon au cours d'une année (**Figs. 3.3** et **3.5**).

La relation attendue entre les paramètres P_{eff} , saturation en eau et concentrations en éléments majeurs devrait être la suivante : une précipitation élevée à un instant t engendre une forte saturation en eau dans les premiers centimètres de la ZV (dont le signal s'atténue et est de plus en plus déphasé au fur et à mesure que la profondeur augmente), qui se matérialise par une diminution des concentrations en éléments majeurs proches de la surface (lié à un effet de dilution). Les quantités de P_{eff} plus ou moins importantes (en fonction des paramètres climatiques) transitent ensuite le long de la ZV, et impactent directement la recharge de l'aquifère. Cela provoque des répercussions sur les concentrations mesurées localement en éléments majeurs qui devraient diminuer (mais dans des proportions de plus en plus faibles) au fur et à mesure de la migration des P_{eff} .

3.3 Calculs de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite et des concentrations en CO₂ au cours du temps par le logiciel géochimique PhreeqC

Pour calculer l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite (ISC) et les concentrations en CO₂ au cours du temps, une modélisation dite « inverse » est réalisée à partir du logiciel géochimique PhreeqC en utilisant les concentrations ioniques mesurées dans chaque sonde. Les concentrations en cations et anions (mg/L) sont définies comme paramètres entrants, associées aux valeurs de pH et de température correspondantes.

Comme l'alcalinité n'a pas été mesurée avant l'analyse des échantillons en chromatographie ionique, une incertitude est à prendre en considération vis-à-vis du calcul de la balance ionique. Ainsi, afin que toutes les espèces chimiques soient présentes pour ce calcul, les ions HCO₃⁻ ont été estimés en supposant qu'il s'agit de la seule espèce manquante et que les ions CO₃²⁻ sont toujours égaux à 1 (comme le milieu est saturé vis-à-vis de la calcite) :

$$[HCO_3^-] = \left(\frac{\sum[cations] - \sum[anions]}{\sum[cations] + \sum[anions]} \right) \times 100$$

Ces concentrations correspondent également aux paramètres entrants dans le logiciel PhreeqC.

En fonction des résultats obtenus après modélisation inverse, les valeurs de l'ISC indiquent si la calcite précipite, se dissout, ou est à l'équilibre. Cet indice dépend principalement de l'activité ionique des espèces chimiques présentes (Plummer et al., 1979 ; Sigg et al., 2014) mais aussi des conditions de température et de pression du milieu. Ainsi, l'état de saturation d'une solution est défini par :

$$ISC = \log \frac{Q}{K_s} = \log \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{K_s}$$

où *ISC* correspond à l'indice de saturation de la calcite, *Q* est le produit ionique de la solution, *K_s* est le coefficient de solubilité de la calcite et *a_i* le coefficient d'activité ionique des espèces *i* (Ca²⁺ et CO₃²⁻ dans ce cas). Si *ISC* = 0 (avec *a_{Ca²⁺}* × *a_{CO₃²⁻}* = *K_s*), le soluté est en équilibre avec la calcite. Si *ISC* < 0, la solution est sous-saturée et la calcite se dissout. Si *ISC* > 0, la solution est sursaturée et la calcite précipite.

PhreeqC permet également de calculer les concentrations en CO₂ (%) à partir de l'indice de saturation en CO₂ (g) (pour la phase pure en phase aqueuse) qui correspond au logarithme décimal de la pression partielle du composant gazeux exprimée en atmosphère (Thiéry, 2015).

La **figure 3.7** représente l'évolution de l'ISC et des concentrations en CO₂ (%) au cours du temps pour les toutes sondes de prélèvement (à l'exception des sondes L3 et L4).

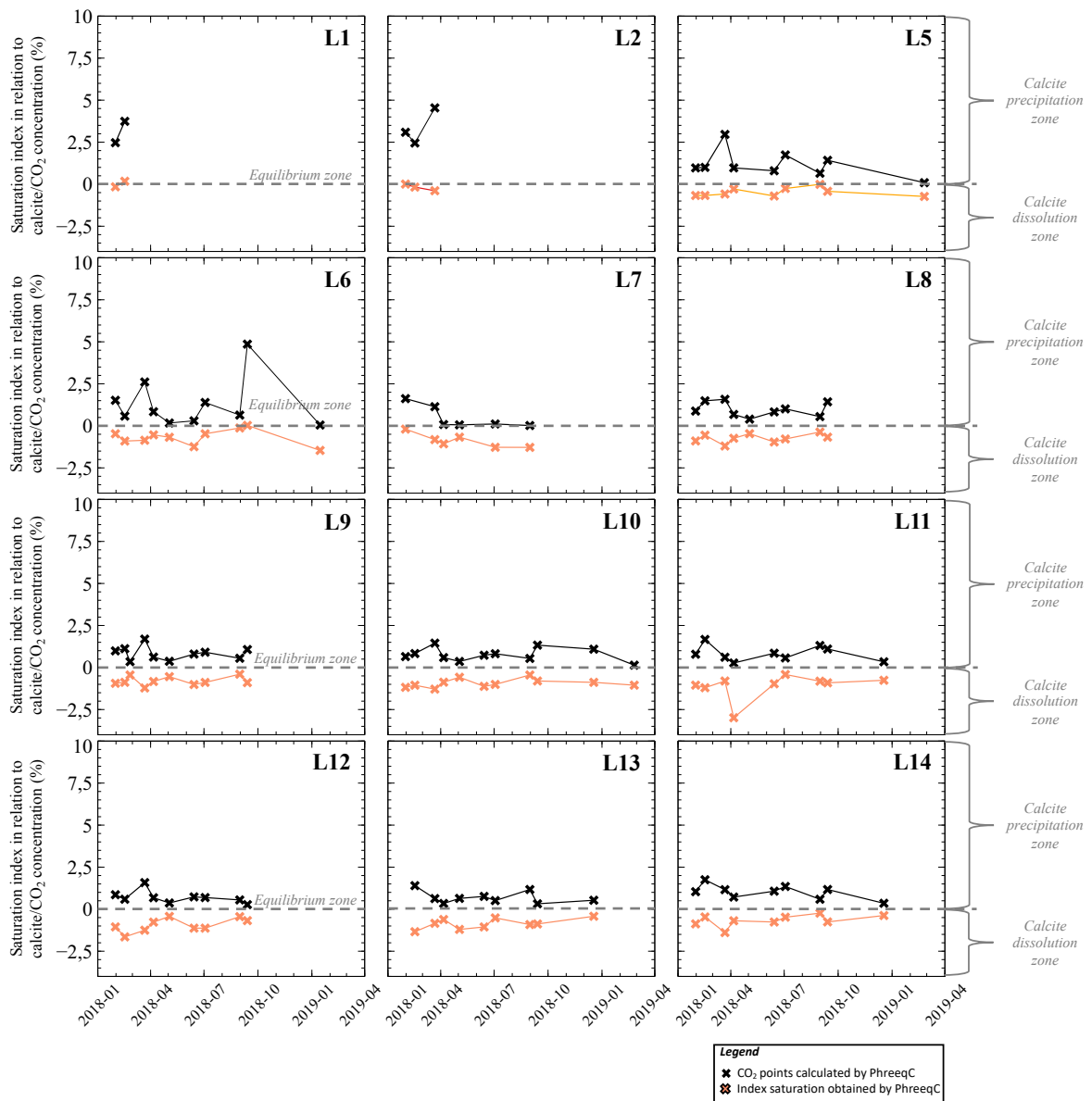


Figure 3.7 : Evolution de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite (ISC) et des concentrations en CO₂ (%) au cours du temps, déterminés à partir du logiciel de calculs géochimiques PhreeqC pour les toutes les sondes de prélèvement (à l'exception des sondes L3 et L4). Les résultats d'analyse représentés possèdent un pourcentage d'erreur inférieur à 1 %. Des valeurs d'ISC inférieures à 0 indiquent un processus de dissolution vis-à-vis de la calcite, contrairement à un processus de précipitation caractérisé par un ISC supérieur à 0.

La ligne en tirets représente la zone à l'équilibre vis-à-vis de la calcite : des valeurs supérieures à 0 montrent que la calcite précipite tandis que des valeurs inférieures à 0 indiquent sa dissolution (croix oranges). Pour les sondes situées proches de la surface du sol (de L1 à L6), le système carbonaté est à l'équilibre vis-à-vis de la calcite avec un indice de saturation égal à 0. A partir de la sonde L7, le système tend vers une légère dissolution de la calcite : l'indice de saturation est compris entre -0,2 et -1,64. Une plus forte dissolution est notable pour la sonde L11 (ISC = -2,99).

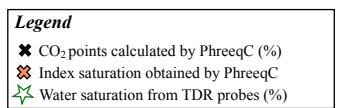
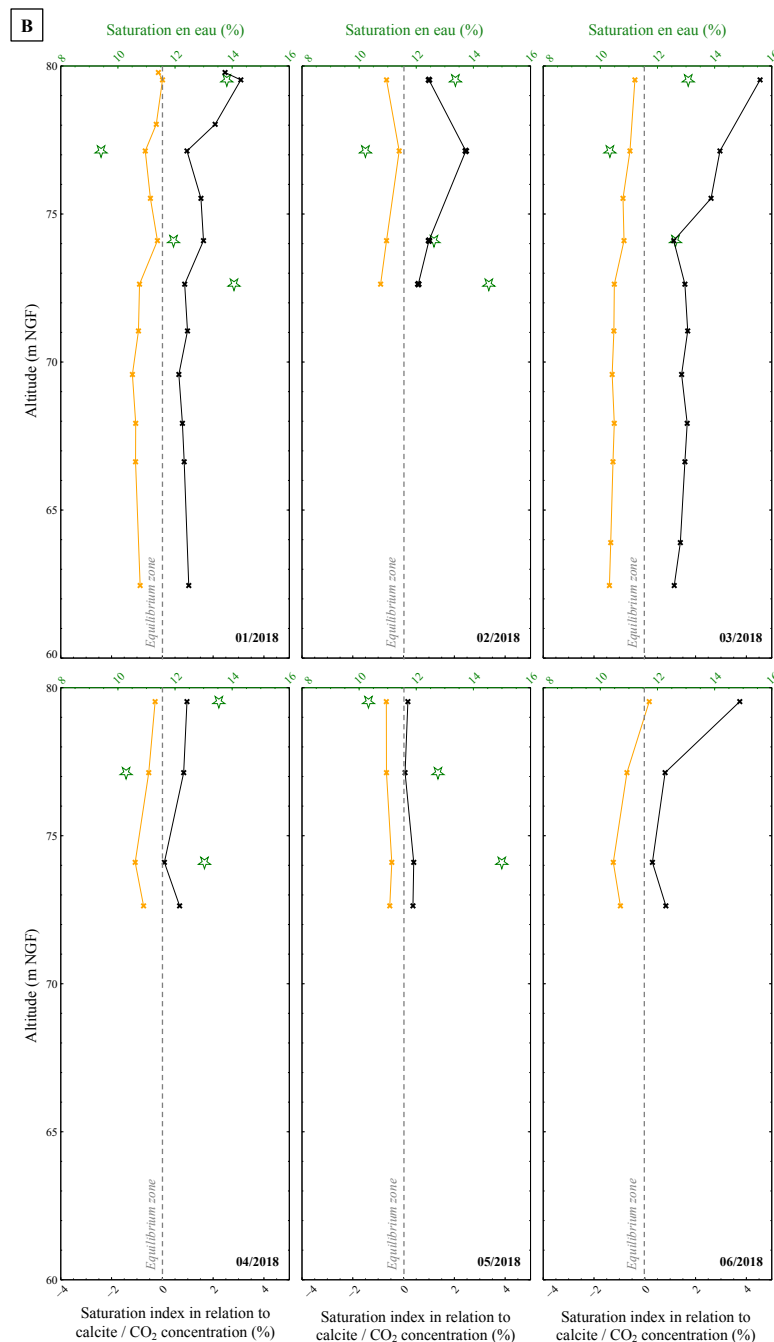
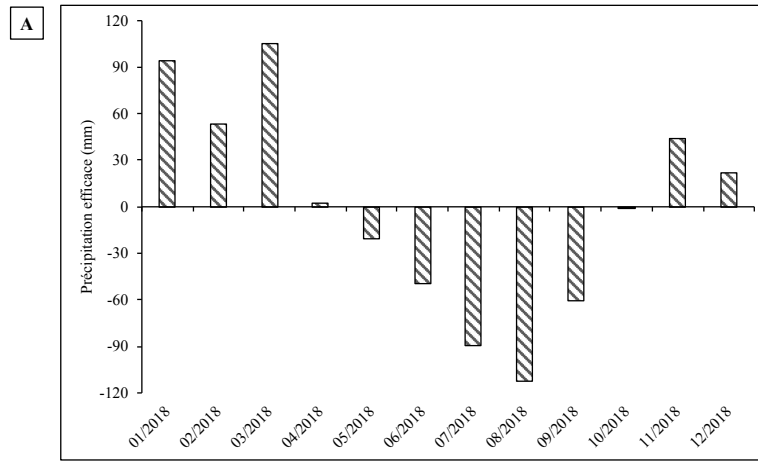
Les concentrations en CO₂ (croix noires) sont plus élevées pour les sondes situées proches de la surface du sol (de L1 à L6). Pour les sondes L1 et L2, les concentrations maximales sont de 3,74 % et 4,54 % respectivement et ne sont pas inférieures à 2,45 %. La concentration la plus élevée a été mesurée pour la sonde L6 et vaut 4,86 %. Les teneurs en CO₂ plus élevées pour les sondes proches de la surface du sol sont directement liées à l'activité biologique du sol expliquée précédemment, et sont influencées par la rétention hétérotrophique ainsi qu'à la respiration autotrophique (Russell, 1988). Au-delà de la sonde L6, les concentrations sont stables et sont comprises entre 0,3 % et 1,5 %.

Au cours d'une année, l'hydrosystème est donc considéré à l'équilibre vis-à-vis de la calcite et les concentrations en CO₂ restent inférieures à 1,5 % à partir de 7,30 m de profondeur.

La **figure 3.8** représente l'évolution de l'ISC et des concentrations en CO₂ (%) mesurés au cours d'une année en fonction de l'altitude (m NGF). Ces résultats sont comparés avec les données de P_{eff}(mm ; **Fig. 3.8A**) et de saturation en eau (%) ; **Fig. 3.8B** et **3.8C**), afin d'observer l'influence de ces paramètres sur la signature géochimique de la ZV.

Les valeurs de saturation en eau (représentées par des étoiles) correspondent aux résultats mesurés à la date où le prélèvement d'échantillon a été effectué et sont associées aux valeurs de P_{eff} mesurées pour le même mois.

Les résultats des analyses du mois d'octobre ne sont pas représentés à cause de problèmes analytiques.



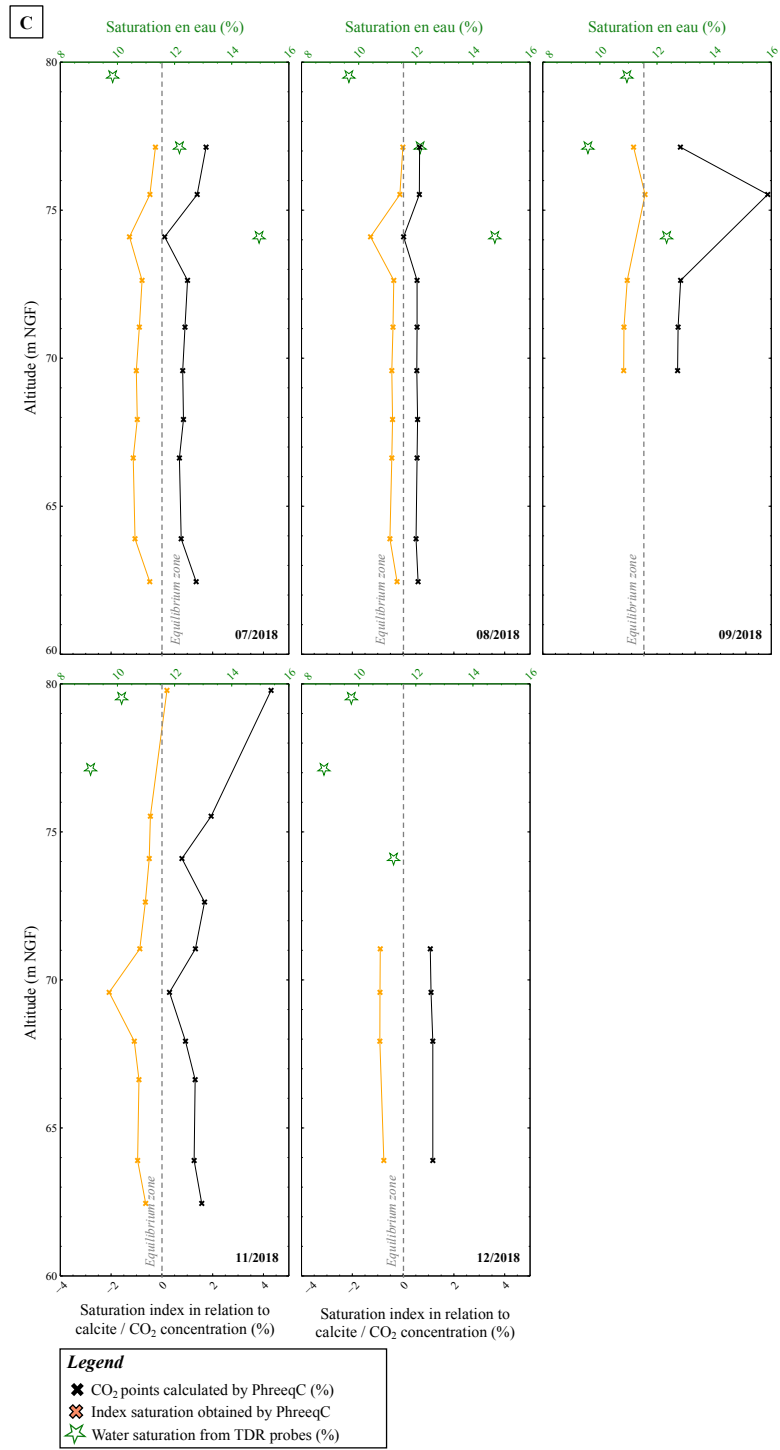
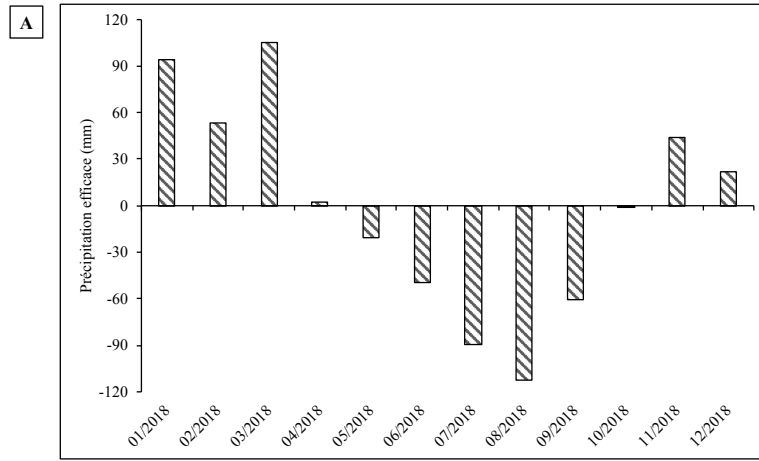


Figure 3.8 (page précédente) : Evolution de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite (ISC) et des concentrations en CO₂ (%) au cours du temps, déterminés à partir du logiciel de calculs géochimiques PhreeqC pour les sondes. Ces résultats sont comparés avec les précipitations efficaces (mm ; Fig. 3.8A) et les valeurs de saturation en eau (%) ; Figs. 3.8B et 3.8C).

Malgré les P_{eff} élevées mesurées pour les mois de Janvier, Février et Mars 2018, les résultats d'ISC et de concentrations en CO₂ ne présentent peu voire pas de variation. Pour ces dates, les paramètres géochimiques devraient tout d'abord évoluer dans les premiers centimètres du sol. Ce signal serait ensuite atténué et déphasé dans le temps au fur et à mesure que la profondeur augmente. Ainsi, des variations des valeurs devraient être mesurées en profondeur pour les mois de Juin 2018 par exemple. Néanmoins, les résultats d'ISC et de concentrations en CO₂ restent stables tout au long de l'année, peu importe l'altitude.

Les valeurs de saturation du mois de Février par exemple évoluent de façon aléatoire alors qu'elles devraient être élevées pour les sondes proches de la surface (au regard des P_{eff} mesurées) et de plus en plus faibles pour celles situées plus en profondeur.

Le manque de données de saturation en eau à différentes altitudes ne permet pas de mettre en évidence la propagation du front d'humidité et son impact sur les paramètres géochimiques.

Comme pour les éléments majeurs, aucune relation distincte ne peut être établie entre les P_{eff} , les valeurs de saturation en eau et les résultats d'ISC et de concentrations en CO₂ au regard de nos résultats. Il serait intéressant de disposer davantage de sondes TDR afin d'observer la propagation du front d'humidité à travers le massif carbonaté au cours d'une année pour mieux définir son impact sur les paramètres géochimiques associés. Néanmoins, peu de variation sont attendues puisque les phases aqueuse, gazeuse et minérale cherchent toujours à rester à l'équilibre.

4. Conclusions partielles

Dans ce chapitre, la ligne de base des concentrations en CO₂ a été déterminée au cours d'un cycle hydrogéologique à travers la zone vadose. Les teneurs en CO₂ ont pu être déterminées à différentes profondeurs grâce à une modélisation inverse réalisée à partir des valeurs des concentrations en éléments majeurs. Un lien a tenté d'être établi entre les teneurs en CO₂, les précipitations efficaces et les valeurs de saturation en eau (paramètres caractérisés dans l'article de la **section 2**).

Sur une année, les analyses géochimiques ont montré que les concentrations en cations et anions restent globalement constantes. Leur variabilité n'est fonction que de la profondeur de

prélèvement, avec des variations et des concentrations plus élevées pour des mesures réalisées proches de la surface du sol, liées à l'activité biologique. Les calculs réalisés par le logiciel PhreeqC ont indiqué que l'hydrosystème est à l'équilibre vis-à-vis de la calcite et que les concentrations naturelles en CO_2 sont toujours inférieures à 1,5 %.

Afin de lier les précipitations efficaces, les données de teneurs en eau et les concentrations en CO_2 , il serait intéressant de disposer davantage de sondes de prélèvement et de sondes TDR à travers le massif carbonaté. Cela permettrait de suivre la propagation du front d'humidité au cours du temps à différentes altitudes en fonction de l'intensité des précipitations, et de mettre en évidence une éventuelle diminution des concentrations en éléments majeurs liée à un processus de dilution.

Il serait également plus pratique d'installer des sondes mesurant directement les concentrations en CO_2 .

Les données de précipitations efficaces et de teneur en eau sont issues de l'article présenté dans la **section 2**. Les expériences géoélectriques réalisées sur le terrain et en laboratoire ont étudié la dynamique naturelle des transferts d'eau le long de la formation carbonatée. Ainsi, ce temps de transfert à travers la zone vadose est de douze mois et semble présenter une hystérèse. Le modèle déterminé dans l'article montre que la propagation du front de teneur en eau est fortement dépendant des propriétés physiques du milieu : porosité, perméabilité effective et saturation en eau. Ces trois paramètres contrôlent le transport par diffusivité dans la zone vadose et permettent d'expliquer la recharge de l'aquifère.

5. Bibliographie

- Aharoni**, I., Siebner, H., Dahan, O. (2017). Application of vadose-zone monitoring system for real-time characterization of leachate percolation in and under a municipal landfill. *Waste Management*, 67, 203-213.
- Binley**, A., Winship, P., Middleton, R. (2001). High-resolution characterization of unsaturated zone dynamics using cross-borehole radar. *Water Resource Research*, 37(11), 2639-2652.
- Cerepi**, A., Loisy, C., Burlot, R. (2009). Monitoring of water and heat transfer in the vadose zone of a carbonate formation: An example of an underground quarry in Gironde, France. *Comptes Rendus Géoscience*, 341(6), 473-485.
- Cohen**, G., Loisy, C., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Garcia, B., Cerepi, A. (2013). The CO₂-Vadose project: Experimental study and modelling of CO₂ induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 128-140.
- Daniels**, J.J., Allred, B., Binley, A., Labrecque, D., Alumbaugh, D. (2005). Hydrogeophysical case studies in the unsaturated zone. *Hydrogeophysics*, 413-440.
- Daum**, J.R., Desprats, J.F., Durand, F. (1996). Précipitations efficaces moyennes annuelles en France (1965-1994). Rapport BRGM 38975, 17.
- Lehikoinen**, A., Finsterle, S., Voutilainen, A., Kowalsky, M.B., Kaipio, J.P. (2009). Dynamical inversion of geophysical ERT data: state estimation in the vadose zone. *Inverse Problems in Science and Engineering*, 17(6), 715-736.
- Liu**, S., Yeh, T. C. J. (2004). An integrative approach for monitoring water movement in the vadose zone. *Vadose Zone Journal*, 3(2), 681-692.
- Plummer**, L. N., Parkhurst, D. L., Wigley, T. M. L. (1979). Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation.

Rhino, K. (2017). Caractérisation, quantification et modélisation des processus de transfert et des interactions CO₂-eau-roche en milieu poreux non saturé en contexte de forage lors d'un stockage géologique. (Doctoral dissertation, Université Bordeaux III).

Russell, E. J. (1988). Russell's Soil Conditions and Plant Growth, 11th ed., edited by Wild, A., 991, John Wiley, New York.

Sigg, L., Behra, P., Stumm, W. (2014). Chimie des milieux aquatiques-5^e édition : Cours et exercices corrigés. Dunod.

Zhou, X., Lakkaraju, V. R., Apple, M., Dobeck, L. M., Gullickson, K., Shaw, J. A., Cunningham, A. B., Wielopolski, L., Spangler, L. H. (2012). Experimental observation of signature changes in bulk soil electrical conductivity in response to engineered surface CO₂ leakage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 20-29.

Chapitre 4

Caractérisation de l'extension d'une fuite provoquée de CO₂ dans l'aquifère carbonaté peu profond de Saint-Emilion en contexte de puits de forage

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, la ligne de base naturelle des concentrations en CO₂ à travers la zone vadose a été définie au cours d'un cycle hydrogéologique. Dans ce chapitre, l'impact d'une fuite provoquée de CO₂ sur les paramètres physicochimiques de l'eau de la nappe est étudié grâce à une expérience d'injection réalisée directement dans l'aquifère carbonaté du site pilote. Les résultats issus de cette expérience mettent en évidence des indicateurs permettant la surveillance et la détection d'une fuite de CO₂ en contexte de stockage géologique.

Plus précisément, dans la **section 2** de ce chapitre, la caractérisation physicochimique des paramètres de l'aquifère (pH, conductivité électrique, concentrations en CO₂ dissous et en éléments majeurs) permet : i) de suivre à la fois spatialement et temporellement le panache de gaz dissous, et ii) de quantifier son extension à travers l'hydrosystème.

L'ensemble de ces résultats fait l'objet d'un article accepté dans *International Journal of Greenhouse Gas Control*.

Dans la **section 3**, la modélisation géochimique inverse (via PhreeqC), réalisée à partir des résultats obtenus sur le site pilote en éléments majeurs, compare les données expérimentales avec les données modélisées afin de comprendre les paramètres qui influencent le transport et la diffusion de ces éléments après injection de CO₂ dans l'aquifère.

Pour rappel, en décembre 2018, huit forages ont été réalisés au second niveau de la carrière depuis la surface du sol jusqu'à la zone saturée (voir le **Chapitre 2, section 2.5**). En mars 2019, une expérience de traçage au sel a permis de vérifier la connectivité entre les puits grâce à des mesures de conductivité électrique réalisées sur vingt jours à travers les différents forages. En juillet 2019, l'injection de CO₂ a eu lieu dans le puits situé le plus en amont, et l'évolution des différents paramètres physicochimiques a été étudiée à travers les sept puits d'observation pendant un mois.

2. Aquifer CO₂-leak project: Physicochemical characterization of the CO₂ leakage impact on a carbonate shallow freshwater aquifer

Cette partie du **chapitre 4** présente l'article intitulé « Aquifer CO₂-leak project: Physicochemical characterization of the CO₂ leakage impact on a carbonate shallow freshwater aquifer » soumis dans *International Journal of Greenhouse Gas Control*. L'objectif principal

est de caractériser l'impact que provoque une fuite de CO_2 sur la qualité de l'eau d'un aquifère carbonaté et d'étudier les interactions régissant le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$.

Pour cela, une eau chargée en CO_2 dissous a été injectée dans l'aquifère à travers un forage. En aval de celui-ci, sept autres puits ont été équipés de différentes sondes afin de mesurer automatiquement et continuellement les paramètres physicochimiques (pH, concentrations en CO_2 , conductivité électrique). Des échantillonnages périodiques de l'eau dans tous les puits ont été réalisés afin de déterminer les concentrations en éléments majeurs par chromatographie ionique.

La propagation du CO_2 à travers l'aquifère a ainsi été suivie temporellement et spatialement, et influence fortement les paramètres physicochimiques. Au regard de nos résultats, cinq de ces paramètres (la conductivité électrique, le pH, les concentrations en Ca^{2+} et HCO_3^- et CO_2 (aq)) se sont avérés être d'excellents indicateurs pour surveiller un panache de gaz en contexte de stockage géologique.

Aquifer-CO₂ Leak project: Physicochemical characterization of the CO₂ leakage impact on a carbonate shallow freshwater aquifer

Anélia PETIT^a, Adrian CEREP^a, Corinne LOISY^a, Olivier LE ROUX^a, Léna ROSSI^a,
Audrey ESTUBLIER^b, Julien GANCE^c, Bruno GARCIA^b, Benoit HAUTEFEUILLE^d,
Bernard LAVIELLE^e, Thomas BRICHART^d, Sonia NOIREZ^b, Frédéric MARTIN^b, Benoit
TEXIER^c, Sean KENNEDY^a, Aïcha EL KHAMLICHI^f

^a, EA 4592 Georessources et Environnement, ENSEGID-Bordeaux INP, avenue des Facultés,
33400 Talence, France

^b, IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois Preau, 92852 Rueil-Malmaison, France

^c, IRIS Instruments, 1 avenue Buffon, 45100 Orléans, France

^d, GLINCS S.A.S-L'Atrium, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne, France

^e, CENBG-IN2P3, 19 rue du Solarium, 33170 Gradignan, France

^f, ADEME, 20 avenue du Grésillé, 49000 Angers, France

*e-mail: anelia.petit@ensegid.fr

Abstract

This work is part of the *Aquifer CO₂-Leak project* and aims to understand, quantify and model the environmental impact of a CO₂ leak on water quality in the carbonate freshwater aquifer as well as CO₂-water-carbonate interactions. The experiment has been performed within an Oligocene carbonate underground quarry located in Saint-Emilion (France).

A water charged with dissolved CO₂ was injected in the aquifer through a borehole. Downstream, seven wells were fitted with in-situ probes which automatically measured physicochemical parameters. Periodic water samplings in all wells have been undertaken to determine the elemental concentrations by ion chromatography.

The spread of CO₂ in the groundwater was monitored as a function of time and was observed to influence the various physicochemical parameters. Five parameters seem to be excellent indicators for monitoring a gas plume during CO₂ geological storage in regard to our results: electrical conductivity and pH, and Ca²⁺, HCO₃⁻, and CO_{2(aq)} concentrations.

The interaction between CO₂ and limestone is highlighted by a saturation index (SI) calculated with PhreeqC software. It shows (i) a slight trend to dissolution of calcite in the injection well (SI<0) linked to the reaction process between CO₂-H₂O-CaCO₃ and (ii) a transport process via diffusion for the observation wells with a SI≈0.

The evolution of physicochemical signatures in the aquifer allows us to understand the reactive and transport processes that occur during the migration of a gasified water plume in the context of leakage from a geological storage reservoir. Our results will make possible to model a leakage in a complex natural reservoir.

Keywords: CO₂ leakage monitoring – Shallow carbonate freshwater aquifer - CO₂-rock-water interactions – Field experiment – CO₂ geological storage

1. Introduction

Since the pre-industrial era, carbon dioxide (CO₂) concentrations have continually increased, with a notable growth of more than 70% (IPCC, 2014). This gas is one of the primary causes of global warming (Albritton and Meira Filho, 2001), mainly related to human activities (fossil fuel consumption, industrial processes, bioenergy, etc.; e.g., IPCC, 1997; Roberts et al., 2018). Carbon Capture and Storage (CCS) is one of the solutions proposed to significantly reduce CO₂ emissions (IPCC, 2005; Bachu, 2008). This is thanks to geological sequestration (e.g. Holloway, 1997; Gale, 2004; Hepple and Benson, 2005) which can be done in aquifers in three phases: trapping of residual gases, trapping by solubility and trapping by mineralization (Roberts et al., 2018). The CO₂ injection is occurring in saline reservoirs that are overlain by freshwater aquifers. These latter must imperatively be protected against a potential leak of CO₂ because of their direct link with human activity (Lee et al., 2016).

Assessing the impacts of CO₂ leakage on shallow aquifers has only received significant attention over the last ten years, Myers et al. (2018) have determined how tracers (CH₄ in this case) can be used to identify and quantify a rate of CO₂ leakage in an aqueous environment through benchtop experiments. Recently, Ju et al. (2020) carried out a CO₂ injection experiment in a shallow aquifer. They used the tracers of noble gases to follow its migration and determine the mass balance of the plume that leaked (especially with Kr having the highest signal).

One of the projects addressing these different issues is the multidisciplinary research project *ZERT* (Zero Emission Research and Technology), which has given rise to numerous publications (Ambats et al., 2009; Strazisar et al., 2009; Kharaka et al., 2010; Oldenburg et al., 2010; Zheng et al., 2012). To do this, 300 kg/day of food-grade CO₂ was injected between July 9 to August 7, 2008 into a horizontal perforated pipe placed below the water table in Bozeman, Montana (Zheng et al., 2012). The main objective of this project was to assess monitoring techniques (via the detection, location and quantification of potential CO₂ leaks) of geological CO₂ storage sites. Different aspects helping to understand the CO₂ migration pathways were studied. Kharaka et al. (2010) studied the chemical changes linked to the CO₂ injection on the quality of groundwater, via the quantification of major, minor and trace inorganic and organic compounds. The latter evaluated the detection of a CO₂ leak, based in particular on measurements of pH, alkalinity, electrical conductivity. The authors have thus shown that pH is an excellent early indicator of the intrusion of CO₂ into the aquifer.

Other sites have also studied the physico-geochemical impact of CO₂ injection. For example, the Frio pilot site (operated by the Bureau of Economic Geology of the University of Texas), where

a small volume of CO₂ (1600 t) was injected at 1500 m into a brine containing sandstone (Hovorka et al., 2006). Among other things, the changes in pH and alkalinity values observed have been attributed to carbonates dissolution (Kharaka et al., 2006). The Weyburn oil field (Saskatchewan, Canada), corresponds to the first large CO₂-EOR injection project where Encana Corporation introduces 5000 t/day of CO₂ since 2000 (Gaus, 2010). This project studies variations in pH and bicarbonates by carbonate dissolution. The CO₂ injection site in Nagaoka (Japan) operated by the Research Institute of Innovative Technology for the Earth, shows that one year after stopping the injection, high levels of bicarbonate and calcium were still recorded (Gaus, 2010). At Sleipner site (North Sea, Norway, operated by Statoil), 1 Mt of CO₂ per year has been injected into a deep aquifer since 1996 (Holloway et al., 2007). According to this same authors, time-lapse seismic surveys show that no leakage from the storage reservoir has taken place. Lindeberg and Bergmo (2003) explain that the absence of leak is linked to the dissolution of CO₂ into the surrounding pore waters which is more important over time.

These different pilot and commercial CO₂ storage projects allow us to better understand, interpret and compare some of our results.

The results presented for each study cited above can help in understanding a CO₂ leak through a carbonate shallow freshwater aquifer, however there are differences depending on the site studied. According to Keating et al. (2013), the real response of an aquifer will depend on both hydrological (flow in a heterogeneous medium) and geochemical processes (CO₂-water-rock interactions), variable in time and space. Changes in water formation are the main issue of storing CO₂ in shallow aquifers, as a small amount of CO₂ is enough to have a significant impact (Gaus, 2010). In addition, the intrusion of CO₂ will cause chemical imbalances and trigger various chemical reactions (Czernichowski-Lauriol et al., 2006). The spatial and temporal development of a gas plume will be a function of several spontaneous processes such as the solubility of CO₂, the leakage flux, the flow of groundwater (Carroll et al., 2009, 2014).

Thus, it is essential to monitor the geochemistry of shallow aquifers where CO₂ is sequestered and potentially leaked. According to Carroll et al. (2009), a successful surveillance program includes sampling before and after the injection. For this, one of the most widely used strategies is to analyze water quality (alkalinity, temperature, pH, etc.) and collect mineralogy data from aquifer sediments. As demonstrated in Lee et al. (2016) work, these different monitoring tools make it possible to monitor the distribution, both spatial and temporal, of a CO₂ plume that leaks in a shallow freshwater aquifer. The use of noble gases can also be useful for monitoring a site as shown by the works of Cohen et al. (2013), Rillard et al. (2015) and Rhino et al. (2016). The latter monitored the spatiotemporal distribution of a gas plume while the CO₂ (g) was

injected into the vadose zone. For example, following an injection test, [Cohen et al. \(2013\)](#) used noble gases (He, Ne) to define preferential path of CO₂ migration through the vadose zone. [Ju et al. \(2020\)](#) stress the importance of continuous monitoring in the vadose zone to characterize the “vertical” migration of degassed budget. A CO₂ leak and associated risks can be identified in relation to the baseline measurements. It is essential to determine how much CO₂ degassed around a leak point and understand how the groundwater flow can influence its propagation ([Ju et al., 2020](#)).

This study (being part of the *Aquifer-CO₂ leak project*) aims to understand, quantify and model the environmental impact of an induced CO₂ leak on water quality in the carbonate freshwater aquifer and understand the CO₂-water-carbonate interactions on the pilot site of Saint-Emilion (Gironde, France). There are few examples of CO₂ leakage into shallow aquifers but we did not find CO₂ leakage study made into carbonate aquifer. In this work the CO₂ leakage is caused in a carbonate aquifer, unlike the studies carried out on the Bozeman and Frio sites. The aquifer studied is very shallow: the water table is about 21 m deep ([Loisy et al., 2013](#)). It is subject to its own hydrological characteristics and allows rapid hydrogeochemical reactions between CO₂, water and rock. Its high heterogeneous petrophysical properties over a short distance allow multiple propagation pathways for the CO₂ plume, with a high porosity values ranging between 20% to 43% and a high permeability values varying between 1 and 26 D.

During the injection experiment, the impact of CO₂ on the water geochemistry and physicochemical parameters of the aquifer was studied. Through the different wells, this characterization enabled us to follow both spatially and temporally the dissolved gas plume migration, and to quantify its extent across the hydrosystem.

A presentation of the carbonate hydrosystem is shown initially. The experiment set-up and a preliminary salt experiment (performed before CO₂ injection) are explained in a second step. The results obtained in the field, in the laboratory and by modeling are then presented, interpreted and discussed.

2. Underground natural site setting

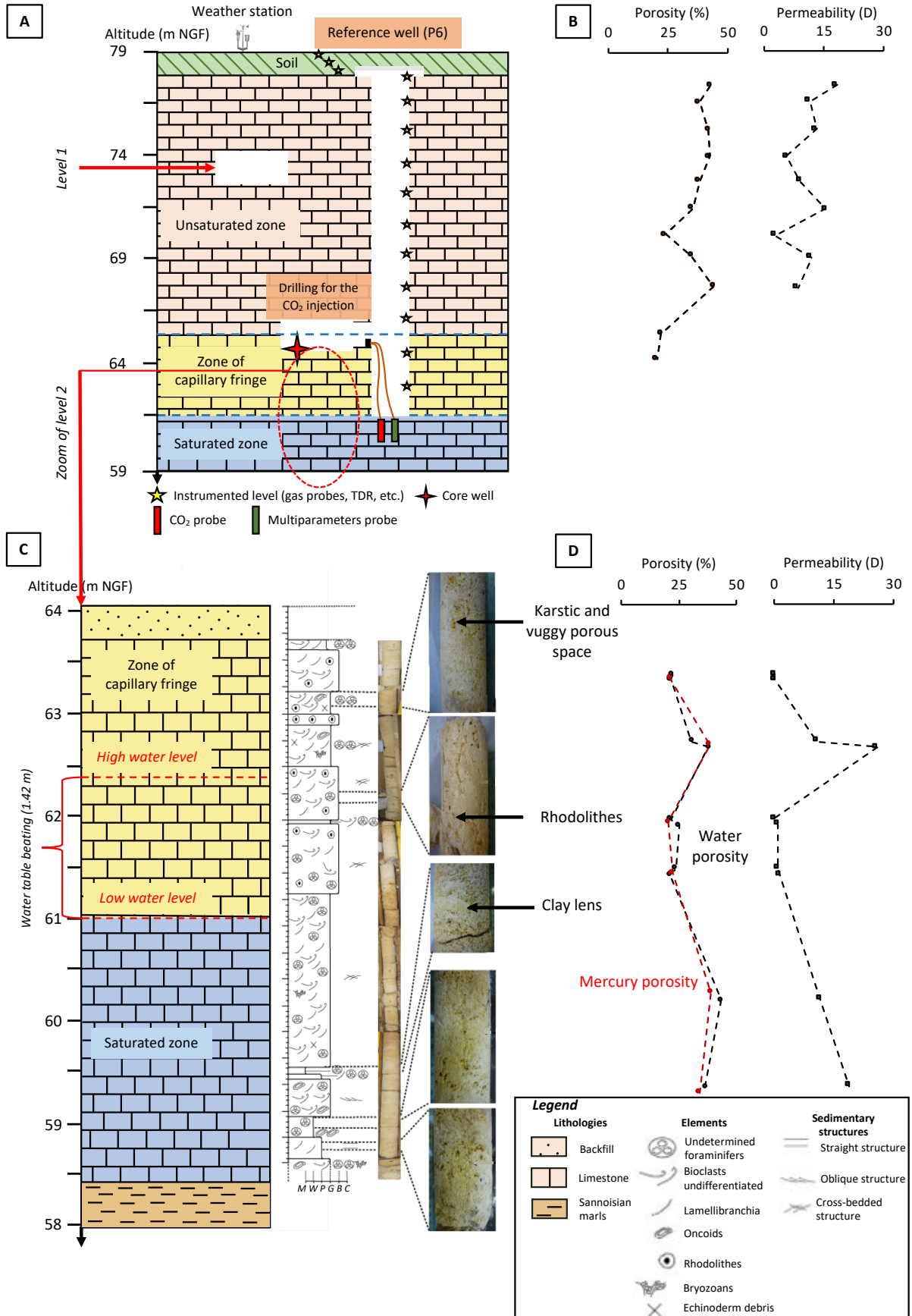
2.1 Geographical, geological and hydrological context

The experimental site is located in the south-west of France, in the Nouvelle-Aquitaine region, in the village of Saint-Emilion, Gironde (**Fig. 1**). The experimental site is located in the abandoned limestone underground quarry, exploited according to the “rooms and pillars” method. It was previously exploited on two levels (to 8 m and 16 m deep on average) which serve as an underground laboratory (**Fig. 2.A**). Our experiments are at level 2 (**Fig. 2**). The limestones of the underground quarry (our zone about 20 m thickness) is dated from the Upper 1b Oligocene (Stampien; 28-30 Ma). The facies vary from wackestone to grainstone, and are associated with high values of porosity (ranging from 20 to 45%) and permeability (between 2 and 18 D; **Figs. 2.B** and **2.D**). Petrophysical parameters where the experiment took place in the saturated zone are ranging from 20 to 43 % for the porosity and from 1 to 26 D for the permeability (**Fig. 2.D**). Oligocene limestones have their fractures filled by impermeable red clays. Thereby, the porosity is only represented by a matrix pore network (Cerepi et al., 1998), where the variation in space can be explained by its heterogeneity and/or the alteration of rock (Rillard et al., 2015). Calcimetry measurements show that the CaCO_3 content of the limestones is about $98 \pm 2\%$.



Figure 1: Geographical location of the experimental site. **Fig. 1.A:** Location of Saint-Emilion in France. **Fig. 1.B:** Location of the experimental site in the town of Saint-Emilion.

Figure 2 (next page): Cross-section of the underground quarry. **Fig. 2.A:** Cross-section from the surface to the saturated zone. The reference well P6 is equipped with multiple probes and sensors at different altitudes. The injection and observation wells are located at approximately about 64 m NGF. **Fig. 2.B:** Evolution of porosity (%) and permeability (D) from the surface to the aquifer. **Fig. 2.C:** Zoom of the figure 2.A. Cross-section of the capillary fringe zone and saturated zone, in the level 2, with the corresponding stratigraphic log and associated facies. **Fig. 2.D:** Evolution of porosity (%) and permeability (D) by Hg-injection and variable head air permeameter methods respectively, from 63.5 m to 59.5 m NGF, throughout the capillary fringe and saturated zone.



This hydrogeological system (**Fig. 2**) is composed (from the surface to the aquifer) of i) 0.30 m of soils (Cambisol calcaric type; IUSS Working Group WRB, 2007), approximately ii) 18 m of unsaturated oligocene limestones, and iii) the saturated zone (with a thickness of approximately 3 m depending on the aquifer recharge). The entirety of this formation covers a layer of green sannoisian marls. The unsaturated zone is composed by the evapotranspiration zone and the transition zone (comprising the capillary fringe). We consider that it is the lower limit of the capillary fringe which marks the beginning of the saturated zone. The water saturation of the unsaturated zone seasonally ranges from 15 and 50% (Cohen et al., 2013; Loisy et al., 2013). The reference well (called P6 in the figure) crosses the unsaturated and saturated zones, and allows the collection of water samples directly from the aquifer. The water table flows from NW to SE (**Fig. 3.A**), with a hydraulic gradient ranging from 2% (lowest water table elevation) to 5% (highest water table elevation). The level of the water table oscillates between 61 and 62.4 m NGF.

At the time of the CO₂ injection experiment (July, 2019), the water table level was at its lowest, with a hydraulic gradient of 2% and a water table elevation of 61.4 m NGF.

2.2 Characteristics of the experiment and tools used

Field and laboratory measurements

To carry out the CO₂ injection experiment in the carbonate shallow freshwater aquifer, eight wells were drilled: an injection well (named F1) and seven observation wells (named from F2 to F8; **Fig. 3**). These drillings are between 5 and 6 m long, with an 8 cm diameter. According to the same figure, the wells are arranged according to the flow of the aquifer. Using a single plane for reference, the distances from F1 to each well are as follows: 0.93 m for F2-F1; 2.50 m for F3-F1; 3.57 m for F4-F1; 2.56 m for F5-F1; 3.86 m for F6-F1; 5.30 m for F7-F1 and 7.10 m for F8-F1 (**Tab. 1**). Wells F1, F2, F3, F6, F7 and F8 are arranged on the same axis and wells F4 and F5 are lateral. In addition, well F2 is slightly shifted to the NE (**Fig. 3**).

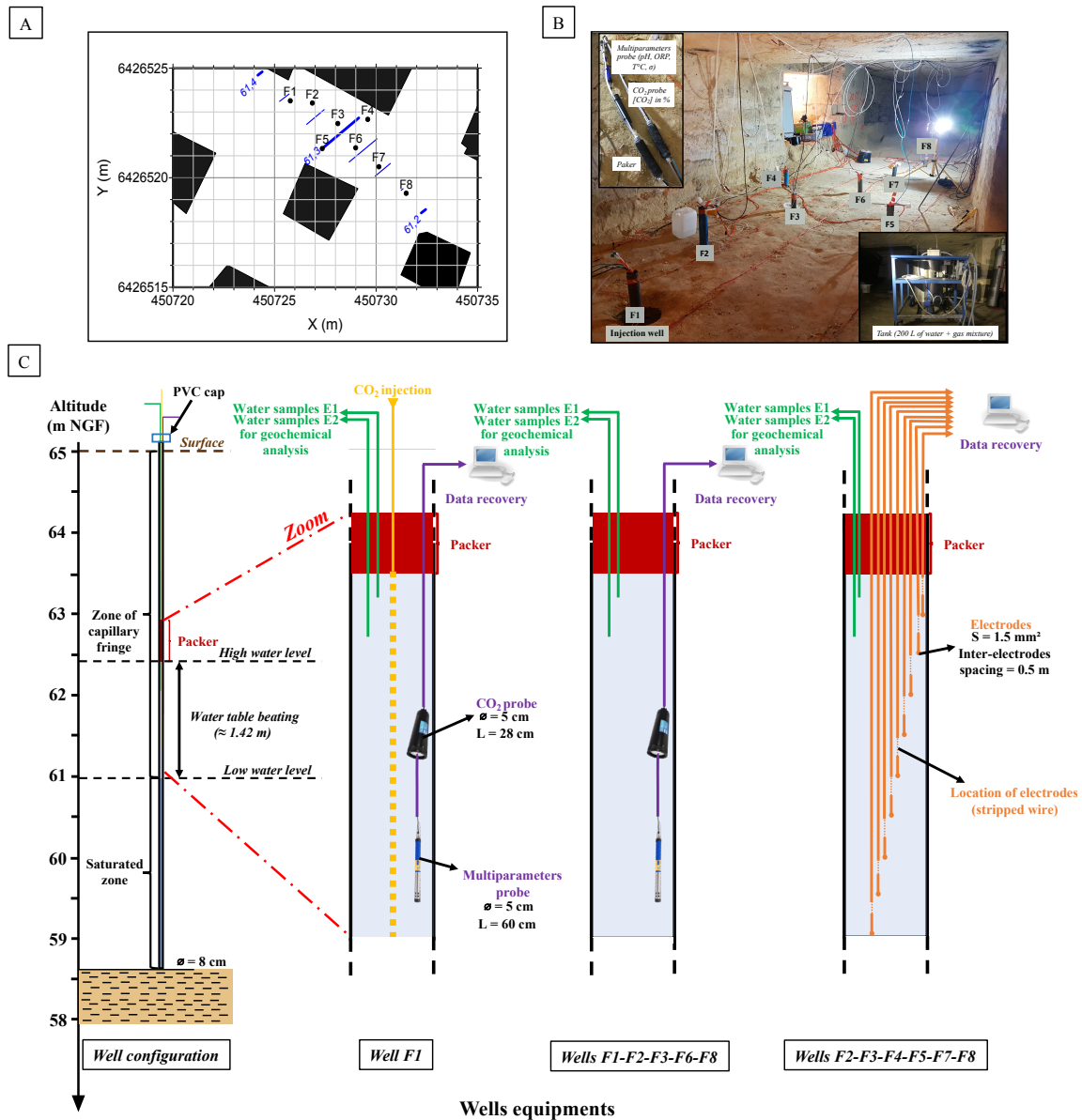


Figure 3: Location and equipment of wells. **Fig. 3.A:** Level 2 location plan and position of the 8 wells (Lambert II coordinates). The blue dotted lines indicate the isopiestic line of the aquifer in July 8, 2019. The black squares correspond to quarry's pillars. The white background is the surface of the ground. **Fig. 3.B:** Level 2 photograph. The wells are numbered from 1 to 8 and are arranged in the direction of flow of the groundwater, F1 being the most upstream well where the CO₂ injection took place. The photograph in the square at the top left shows the multiparameters and CO₂ probes (measuring the physico-geochemical parameters of the aquifer), arranged in certain wells and immersed in the water table. The photograph in the square at the bottom right shows the tank containing 200 L of water where a gas composed of 90% CO₂, 9% He and 1% Kr have been dissolved and mixed until homogenized before being injected into well F1. **Fig. 3.C:** Schematic representation of well equipment, across the capillary fringe and the saturated zones. All boreholes are equipped with packers, allowing the well to be sealed, as well as tubings enabling the recovery of water samples for geochemical analyzes. Well F1 has a supplementary tubing permitting the injection of gas. A multiparameters probe is placed in wells F1, F3, F6, F8. A CO₂ probe is present in wells F1, F2, F3 and F8. These are connected to a computer allowing data recovery. The wells F2, F3, F4, F5, F7 and F8 are additionally equipped with 9 electrodes immersed in the aquifer, making it possible to perform electrical resistivity tomography measurements. These results will be the subject of another study.

Table 1: Velocity of NaCl and gasified water plumes (m/day), calculated from the maximum recorded electrical conductivity values and the distance between wells. The recording of maximum conductivity in each well can be compared with others geochemical parameters as CO₂ concentration, pH and ORP.

| | Distance between wells (m) | F1-F2 | F1-F3 | F1-F4 | F1-F6 | F2-F3 | F3-F6 | F6-F8 | F1-F8 |
|----------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0.93 | 2.50 | 3.57 | 3.86 | 1.57 | 1.36 | 3.23 | 7.10 |
| NaCl experiment | Recording of maximum conductivity (day) | 1.87 | 2.18 | 6.31 | 4.02 | 0.31 | 1.84 | 8.75 | 12.77 |
| | Velocity of the conductivity peak (m/day) | 0.50 | 1.15 | 0.57 | 0.96 | 5.07 | 0.74 | 0.37 | 0.56 |
| | Conductivity rate (%) between two wells | - | 74.77 | - | - | - | 31.53 | 1.31 | - |
| CO₂ experiment | Recording of maximum conductivity (day) (Fig 5.b) | - | 2.45 | - | 5.46 | - | 3.01 | 8.05 | 13.50 |
| | Velocity of the conductivity peak (m/day) | - | 1.02 | - | 0.71 | - | 0.45 | 0.40 | 0.53 |
| | Conductivity rate (%) between two wells | - | 52.99 | - | - | - | 1.78 | -8.38 | - |
| | Recording of maximum CO ₂ concentration (day) (Fig 5.a) | 1.36 | 2.75 | - | - | - | - | - | - |
| | Recording of maximum pH (day) (Fig 5.c) | - | 2.85 | - | 5.67 | - | 2.82 | 7.89 | 14 |
| | Recording of maximum ORP (day) (Fig5.d) | - | - | - | - | - | - | - | - |

Wells F1-F2-F3-F6-F8 are equipped with two types of probes (**Fig. 3.C**): i) a multiparameter probe (Aqua Troll 600, In-Situ) that is immersed continuously in the aquifer, and carries out physicochemical intermittent measurements every 30 min (electrical conductivity ($\pm 0.5\%$ of reading plus $1.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), pH (± 0.1 pH units) and oxidation-reduction potential (ORP, ± 5.0 mV); ii) a probe (InPro 5000i, Mettler Toledo), also immersed in the aquifer, measures dissolved CO₂ concentrations in water ($\pm 10\%$ (pCO₂ 10-900 mbar)) at an identical time rate. The measurement range of the CO₂ probe varies between 0 and 20%. Beyond 20%, the recorded values are “saturated” and indicate a ceiling value. Some wells are also equipped with 9 electrodes immersed at different depths in the water table, making it possible to carry out electrical resistivity tomography measurements (this will be the subject of another study). To allow the device to be sealed, a packer (or inflatable stoppers) is placed above the water table in each well, forcing the injected dissolved gas plume to flow into the carbonate freshwater aquifer. This avoids any degassing to the atmosphere.

All wells are equipped with tubing, allowing water sampling for geochemical analyses. Samples are taken at two different depths, 25 cm (series samples E1) and 70 cm (series samples E2) below the level of the water table. Samples are taken with a syringe and filtered (Minisart, 0.2 µm). In the laboratory, they are analyzed by ion chromatography (DIONEX IC-25, DIONEX SA, France) in order to quantify the cations and the anions (mg.L⁻¹, ± 5%). Simultaneously, the water alkalinity is measured, using a pH-meter (Consort, ± 0.2%). The titration solution corresponds to 0.1 L hydrochloric acid.

The CO₂ injection started on July 9, 2019 at 10 am and finished at 11:30 am. This corresponds to the time t_0 of the experiment, which will be taken as a reference to describe the different results. The gas bottle of 50 L (including a mixture of 90% of CO₂, 9% of He and 1% of Kr) was bubbled into a tank containing 200 L of aquifer water (the results of these rare gases will be the subject of another article comparing different tracers between them). A stirring blade inside the tank helped the dissolution of the gas in the water before the start of the injection. A valve allowed the flow regulation, and a manometer made it possible to control the flow continuously. The water/dissolved gas mixture was then injected over 1 h 30 min into well F1, using a flow of approximately 2.20 L/min. The physicochemical parameters of the tank are: i) before adding the gas mixture to the 200 L of water: pH = 7.27 and conductivity = 649 µs.cm⁻¹; ii) 200 L of water with the dissolved gas: pH = 5.45 and conductivity = 645 µs.cm⁻¹ (**Tab. 2**).

Hydrodynamic and geochemical characterization of the carbonate freshwater aquifer: tracing with salt

A preliminary experiment which took place on March 29, 2019 verified the connectivity between the wells of the carbonate freshwater aquifer. For this, 200 L of a concentrated solution of 2 g/L of NaCl was injected directly into the aquifer from F1 at 4.20 L/min, and the electrical conductivity was measured in the various boreholes over time. The measurements were carried out with a multiparameter probe (submerged in well F1) and CTD-divers (~ 1-100 µS.cm⁻¹), placed in the other wells.

First, we can note that the baseline value of electrical conductivity is variable in the aquifer. Thus, the initial electrical conductivity is 652 µS.cm⁻¹ for well F1, 591 µS.cm⁻¹ for well F2, and 656 µS.cm⁻¹ and 543 µS.cm⁻¹ for wells F3 and F4. The baseline value of electrical conductivity is significantly higher in well F8 and should be around 718 µS.cm⁻¹.

Well F1 recorded the maximum electrical conductivity (4400 µS.cm⁻¹), only few minutes after injection (**Fig. 4** and **Tab. 1**). Wells F2, F3, F4, F6, F7 and F8 recorded maximum electrical

conductivity values of 735, 1119, 559, 764, 686 and 753 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectively (**Fig. 4** and **Tab. 1**). Well F2 registered a maximum conductivity lower than that measured in well F3. This may be related to the position of the well F2 on the axis F1-F8 which is slightly offset, and therefore does not lie in the main flow direction of the water table.

In the well F4, the electrical conductivity was practically not influenced by the NaCl injection: in fact, the further the wells are from the injection point, the weaker is the recorded signal (large amplitude). Therefore, the CO₂ plume would not flow laterally due to sufficient hydraulic gradient.

According to **figure 4**, the shape of the electrical conductivity curve for wells F1, F2, F3 and F6 shows a shoulder, of a slight increase in the electrical conductivity values. This second growth is probably related to the complexity of the porous medium in terms of porosity (see section 3.1). This could explain variable water circulation velocity along the F1-F8 axis. Wells F7 and F8, located further from the injection site, have a much more spread signal and this shoulder is much less visible. This could be masked by the homogenization and dissipation of the signal in time and space. Therefore, the longitudinal CO₂ plume dispersion is significant between wells F1 to F6, i.e. up to a distance of 3.86 m.

The velocity flow of the water (**Tab. 1**) calculated between each well over the distance F1-F8 is not constant: the NaCl plume spread at 0.50 m/day to cover the distance F1-F2, 1.15 m/day for the distance F1-F3, 0.57 m/day and 0.96 m/day for the distance F1-F4 and F1-F6 respectively, and finally 0.56 m/day to realize the distance F1-F8.

Therefore, this preliminary experience characterizes the advection of our carbonate freshwater aquifer.

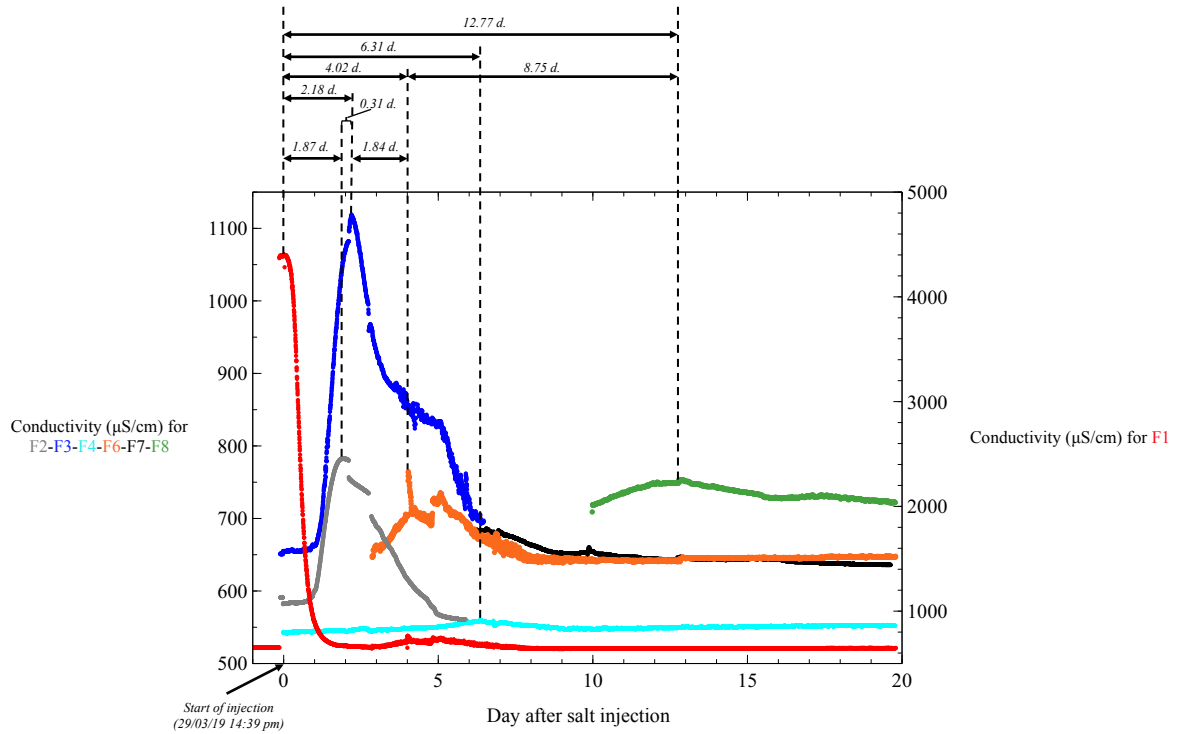


Figure 4: Evolution of electrical conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) for the wells F1, F2, F3, F4, F6, F7 and F8 after injection of a saline solution (2 g/L) into the well F1 the March 29, 2019. The velocity (m/day) of the injected solution through the carbonate freshwater aquifer is calculated in the table 1.

3. Results

3.1 Dynamics of gasified water plume from evolution of physicochemical parameters in carbonate freshwater aquifer

The evolution of the physicochemical parameters of the gasified water plume are monitored and described from July 8, 2019 for wells F1, F2, F3, F6 and F8. They are represented in **figure 5**. The physicochemical parameters recorded before injection (baseline) are shown in **table 2** for wells F1, F2, F3, F6 and F8. The maximum value reached for each physicochemical parameter during the injection experiment is also reported in **table 2** for the same wells.

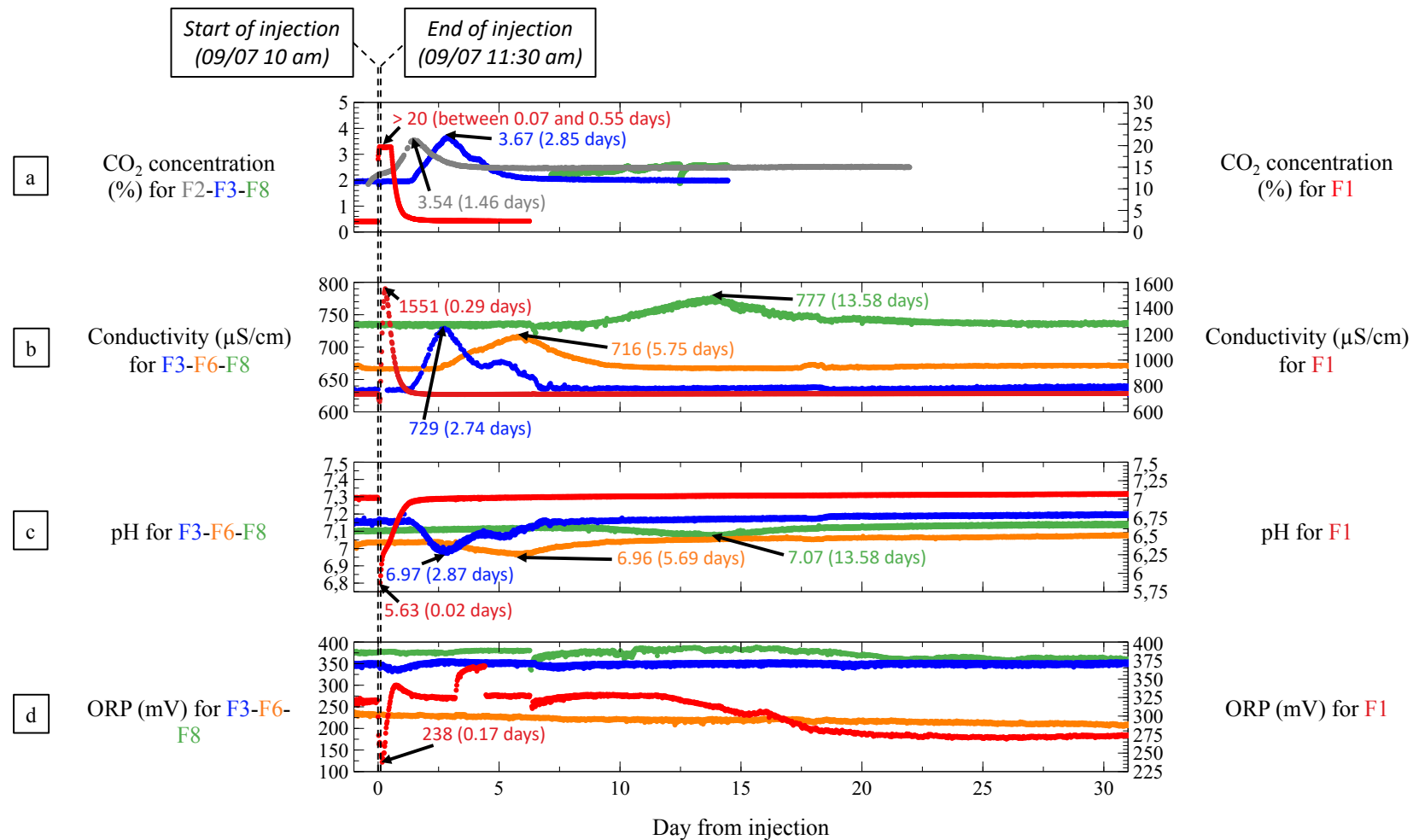


Figure 5: Evolution and comparison of the different physicochemical parameters measured by the CO₂ and multiparameter probes for the wells F1, F2, F3, F6 and F8 after CO₂ injection in the well F1 the July 09, 2019 10 am: a) CO₂ concentration ($\pm 5\%$) over time; b) electrical conductivity ($\pm 0.5\%$ of reading plus $1.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) over time; c) pH (± 0.1 pH units) over time; and d) ORP (± 5.0 mV) over time. The maximums for each parameter (with value and number of days to reach the maximum value from the date of injection) are indicated, as well as the start and end of the CO₂ injection.

Table 2: Physicochemical parameters of the tank and carbonate freshwater aquifer measured during the baseline and the CO₂ injection experiment. 1) For baseline values: a) the 2nd and 3rd lines show the pH and electrical conductivity ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) measured by conductivity and pH-meter before and after addition of a gas mixture (90% of CO₂, 9% of He, and 1% of Kr) in the tank; b) the other lines show the carbonate freshwater aquifer baseline of the different physico-geochemical parameters (electrical conductivity ($\mu\text{S.cm}^{-1}$), pH, ORP (mV), CO₂ concentration (%)) measured before CO₂ injection by the multiparameter et CO₂ probes on the wells F1, F2, F3, F6 and F8. 2) For CO₂ experience values: the data correspond to the maximum values reached during the injection experiment measured by the multiparameter et CO₂ probes on the wells F1, F2, F3, F6 and F8.

| | | Water tank (before addition of gas mixture) | Well F1 | Well F2 | Well F3 | Well F6 | Well F8 |
|--|---|---|--|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Baseline values | Electrical conductivity ($\pm 0.5\%$ of reading plus $1.0 \mu\text{S.cm}^{-1}$) | 649.00 | 738.48 | - | 631.98 | 668.17 |
| pH | | 7.27 ($\pm 0.2\%$) | 7.02(± 0.1 pH units) | - | 7.15 (± 0.1 pH units) | 7.03 (± 0.1 pH units) | 7.10 (± 0.1 pH units) |
| ORP (± 5 mV) | | - | 320.90 | - | 348.69 | 233.22 | 375.58 |
| [CO ₂] (mg/L $\pm 5\%$) | | - | 2.46 | 1.84 | 1.95 | - | 2.26 |
| [Ca ²⁺] (mg/L ($\pm 5\%$)) | | - | 156 | 123 | 120 | 124 | 129 |
| [HCO ₃ ⁻] (mg/L $\pm 5\%$) | | - | 317 | 310 | 306 | 325 | 322 |
| [Na ⁺] (mg/L $\pm 5\%$) | | - | 9 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| [Mg ²⁺] (mg/L $\pm 5\%$) | | - | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| [K ⁺] (mg/L $\pm 5\%$) | | - | 1 | 1 | - | - | - |
| [SO ₄ ²⁻] (mg/L $\pm 5\%$) | | - | 39 | 48 | 53 | 53 | 53 |
| [NO ₃ ⁻] (mg/L $\pm 5\%$) | | - | 20 | 20 | 22 | 23 | 23 |
| [Cl ⁻] (mg/L $\pm 5\%$) | | - | 19 | 16 | 18 | 18 | 18 |
| CO ₂ experience | | | Water tank (after addition of gas mixture) | Well F1 | Well F2 | Well F3 | Well F6 |
| | Electrical conductivity ($\pm 0.5\%$ of reading plus $1.0 \mu\text{S.cm}^{-1}$) | 645.00 | 1551 | - | 729 | 716 | 777 |
| | pH | 5.45 ($\pm 0.2\%$) | 5.63 (± 0.1) | - | 6.97 (± 0.1) | 6.96 (± 0.1) | 7.07 (± 0.1) |
| | ORP (± 5 mV) | - | 238 | - | - | - | - |
| | [CO ₂] ($\pm 5\%$) | - | > 20 | 3.54 | 3.67 | - | 2.42 |

The physicochemical parameters of the baseline highlight a very small heterogeneity of the carbonate freshwater aquifer. Initially, according to **table 2**, the pH varies in the range between 7.02 for well F1 and 7.15 for well F3. Before injection, the initial CO₂ concentrations were relatively close, between 1.84% for well F2 and 2.46% for well F1. The ORP measurement was variable from one well to another, and ranged from 233 mV for well F6 to 376 mV for well F8. These two ORP values vary in opposite directions. This heterogeneity can be explained by different microbiological activities between the wells. Moreover, according to **table 2**, the well F1 is the one which recorded the highest baseline values in terms of electrical conductivity. The electrical conductivity was the parameter with the most disparity: between 632 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for well F3 to 738 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ to well F1.

The **figure 5.A** shows the evolution of CO₂ concentrations in the carbonate freshwater aquifer over time for wells F1, F2, F3, F6 and F8. After the CO₂ injection, the CO₂ concentrations in well F1 increased sharply, until the probe was saturated at 20% of CO₂ (a plateau is reached). The CO₂ concentrations in well F1 undoubtedly reached greater than 19.7% but couldn't be effectively measured: it should be recorded between 0.07 days and 0.55 days after t_0 . The CO₂ probe in well F2 recorded a maximum CO₂ concentration 3.54%, 1.36 days after F1. The CO₂ concentration in well F3, reached 3.67%, 2.75 days after F1 (**Tab. 1**). The well F8 gave a very weak response with a maximum concentration of CO₂ not detectable.

The other physicochemical parameters measured reacted synchronously to the increase of CO₂ concentrations in the carbonate freshwater aquifer. According to the **figure 5.B**, in well F1, the maximum electrical conductivity, of 1551 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, is recorded only 7 hours after t_0 . Respectively, in the well F3, F6 and F8 (**Tab. 1**), the maximum electrical conductivity was 729 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 2.45 days after F1, 716 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 5.46 days after F1, and 777 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 13.50 days after well F1.

In the wells F1, F3, F6 and F8 (**Tab. 1**), the minimum pH values were recorded synchronously with the maximum values of electrical conductivity (**Fig. 5.C**). The probe of well F1 measured a minimum pH value 5.63 just 30 minutes after t_0 . In the F3 well, probe registered a minimum pH value 6.97, just 2.85 days after F1. F6 reported a maximum decrease 5.67 days after well F1 (pH = 6.96). Finally, the probe in well F8 recorded a minimum pH value 7.07, 14 days after well F1.

The **figure 5.D** shows the evolution of the ORP over time for the same wells. The minimal value of the ORP was recorded in the well F1 at 238 mV, 0.17 days after t_0 . The probes of the other wells did not record a significant variation in the ORP values.

During the CO₂ experiment, the heterogeneous nature of the carbonate system was further highlighted by the measurements in well F3, which presents a double pulse: two increases in electrical conductivity and two drops in pH values associated with two increases of CO₂ concentrations (**Fig. 5**). This could be explained by the heterogeneity in terms of permeability of the carbonate system which is very important over a short distance: more than one water propagation path can be used to reach a well. In fact, the examples cited in the work of [Smith et al. \(2017\)](#) show that new pore spaces are created via preferential dissolution pathways after a CO₂ injection into a carbonate formation, leading to changes in permeability. In this same article, these authors discuss the evolution of carbonate permeability as a function of their physical and chemical heterogeneity (ie.: particle size distribution, pore connectivity, mineralogy, etc.). The works of [Rhino \(2017\)](#) has revealed two types of porosity (micro- and macro-porosity) using mercury porosimetry for Saint-Emilion limestone. The macro-porosity would feed the first arrival of water caused by the permeability, while the micro-porosity would cause a second arrival linked to the water trapped in the porous space. [Cohen et al. \(2013\)](#) also demonstrated the heterogeneity of the carbonate formation with preferential pathways for CO₂ and different tracer gases (Ar and He).

Compared to wells F1 and F3, well F6 shows a very slow rise in the recording of the maximum electrical conductivity and the minimum value of pH (about 3 days). This peak is spread over time and takes 6.06 days to return to its electrical conductivity baseline values and 3.48 days to return to pH baseline values.

Well F8 takes the longest to record a maximum value of electrical conductivity and to return to baseline values. This is also related to the fact that it is the well furthest from the injection point.

Thanks to the monitoring of the physicochemical parameters, the migration of the gasified water plume injected into well F1 could be followed-up, propagating first in well F2, then well F3 and well F6 and finally in well F8, following the hydraulic gradient of the carbonate freshwater aquifer. As the distance from well F1 increases, the greater the time lag to record these maximums increases. According to **table 1**, the velocity of the gasified water plume is

not constant over the F1-F8 axis. In fact, it takes 1.02 days to cover the distance F1-F3, 0.71 days for F1-F6 and 0.53 days for F1-F8.

In addition, proportionally the physicochemical parameters showed different ranges of attenuation in the recording signal depending on wells. The growth in CO₂ concentrations and electrical conductivity and the decline in pH values were less strong as the distance to the injection well increased. According to **figure 5**, the growth in CO₂ concentrations in well F1 was at least 88%, and was 48% for well F2 and 47% for well F3. Electrical conductivity increased by 52% in well F1, 13% in well F3, 7% in well F6 and 5% in well F8. Finally, pH values have decreased by 20% in well F1, 2% in well F3, 1% in well F6 and 0.4% in well F8.

In conclusion, for all wells, the parameter that caused the largest increase in signal corresponds proportionally to the CO₂ concentrations followed by the electrical conductivity and the pH values. Thus, the in-situ measurement of CO₂ concentrations seems to be the most effective to detect a CO₂ leak.

Moreover, the time to return to baseline values increased as the distance from well F1 increased and is not synchronous for a same well according to the physicochemical parameter measured. For CO₂ concentrations, it took 2 and 6 days for wells F1 and F3 to return to baseline values. This cannot be calculated for the well F2 as there were no baseline concentrations. For electrical conductivity, well F1 took 2 days to return to baseline values, 4 days for well F3 and 6 days for well F6. Finally, it took 3 days for wells F1 and F6 to return to pH baseline values and 4 days for well F3.

The time to return to baseline values is faster when a well is located near the injection point and for each physicochemical parameter, this return time to the baseline is correlated with the amplitude variation of the measured signal. For the well F1 for example, the parameter which returns most quickly to the baseline values corresponds to the CO₂ concentrations followed closely by the electrical conductivity and finally by the pH values.

To conclude, the injection of CO₂ into the carbonate freshwater aquifer strongly modifies the physicochemical parameters in particular through the CO₂ concentrations where the measured signal has the highest amplitude and attenuation. To a lesser extent, the electrical conductivity and the values of pH were also impacted. The disturbance is greatest near injection and the time

for dissipation of the disturbance caused by the CO₂ intrusion is increasingly important as the distance from the injection well increases.

Thus, pH is an excellent direct indicator of gasified water plume into groundwater (Rillard et al., 2014) as well as the dissolved CO₂ concentrations (Yang et al., 2014).

3.2 Impacts of the CO₂ leakage on geochemistry of the carbonate freshwater aquifer

The CO₂ injection in well F1 on July 9 caused a rapid change in the geochemistry of the carbonate freshwater aquifer. In three wells (F1, F2 and F3), a significant growth in cation and anion concentrations were recorded.

The different water geochemistry analysis show that the concentrations of cations and anions found in E1 are identical to those measured in E2. The **figure 6** points out an example of this calcium concentrations evolution for well F1. The small volume of the well should lead to a very rapid chemical homogenization of the water. Thus, a possible geochemical stratification of the waters was not observed.

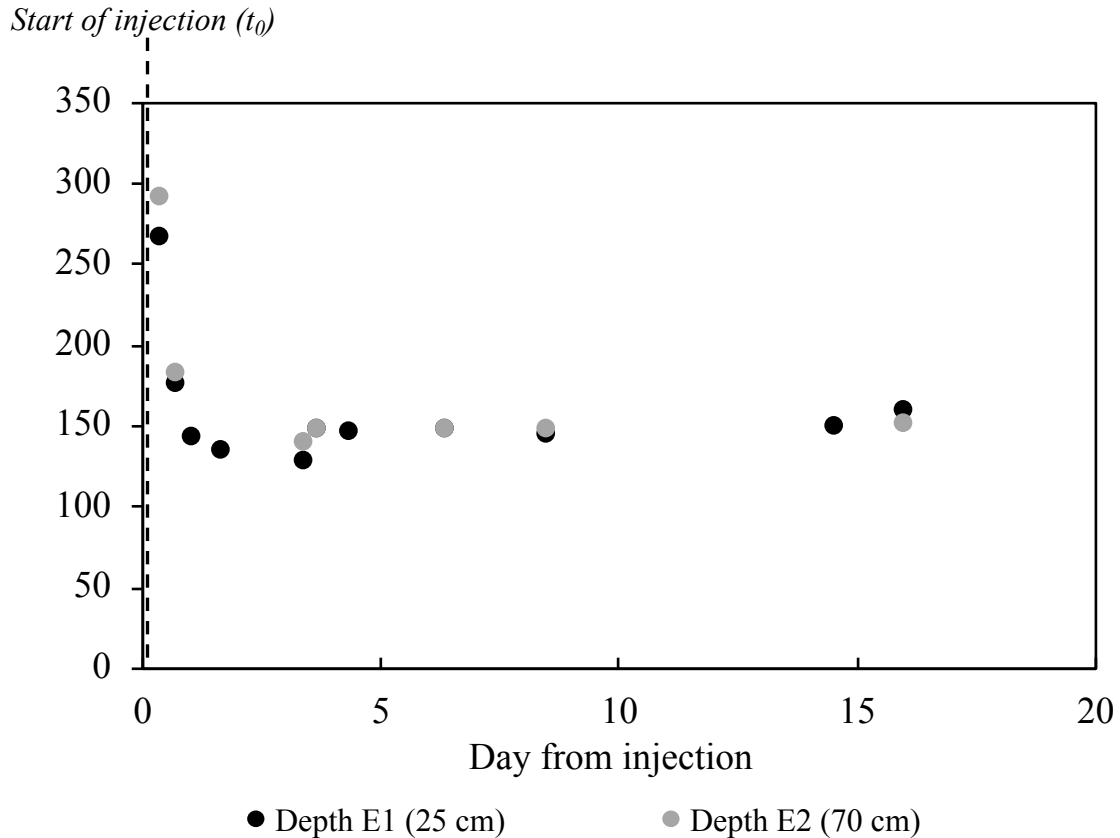


Figure 6: Evolution of Ca^{2+} concentrations (mg/L) from July 4 to 31, 2019 for well F1. The concentrations were obtained at two different depths: E1 (black dots) at 25 cm and E2 (gray dots) at 70 cm below the water table level.

Figure 7 shows the evolution of the concentrations (mg/L \pm 5%) of cations and anions over time, for the injection well F1 and the observation wells F2 and F3. The results start from July 8, 2019 and are presented for a period of 20 days. In the **table 3**, the baseline concentrations for the cations and anions and the time of the recording of the maximum concentrations are presented for wells F1, F2 and F3. The results are not presented for wells ranging from F4 to F8 as no variation in ionic concentrations was measured in the time. Therefore, given the parameters of our experience, the geochemical influence of our CO_2 injection is not observed beyond well F3 (2.5 m long) (see the graphs of well F8 on **figure 7**).

Figure 7 (next page): Evolution of the concentrations of the cations and the anions (mg/L) over time for wells F1, F2, F3, F6 and F8, after the CO_2 injection in well F1 the July 09, 2019. The horizontal dotted lines represent the initial concentrations of the different ionic species, measured before the injection of CO_2 .

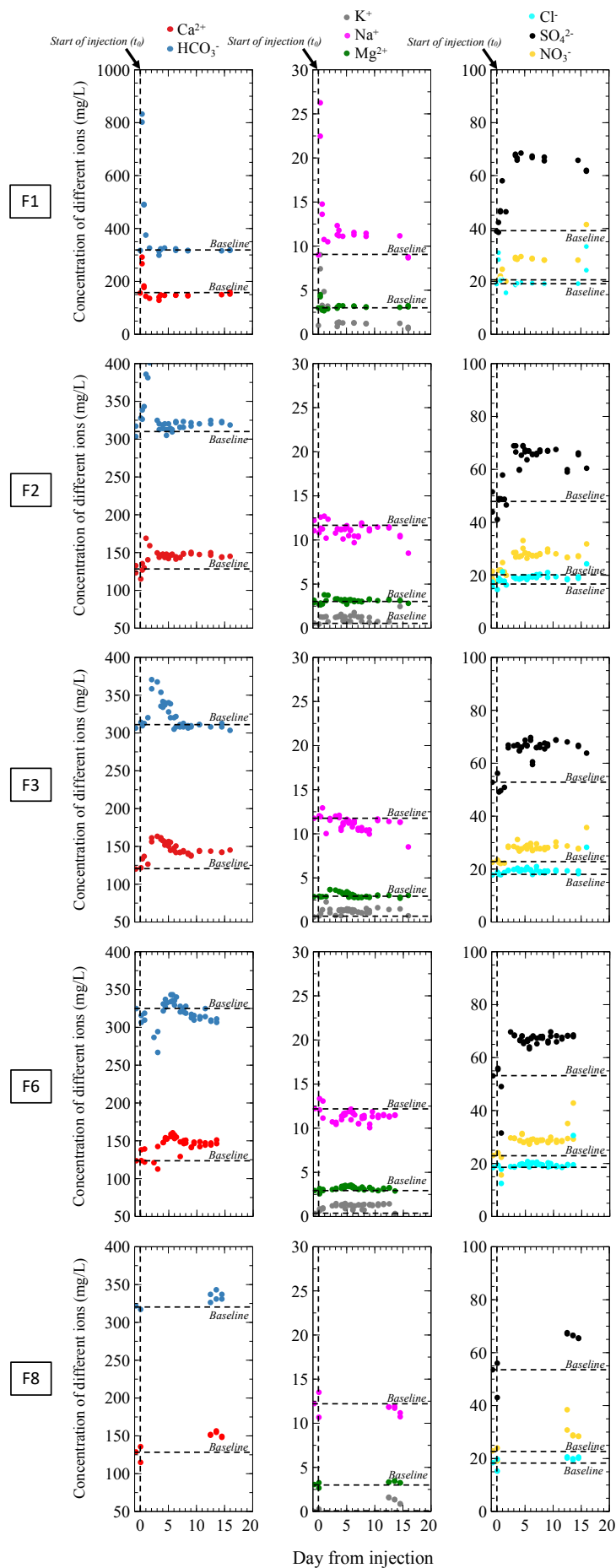


Table 3: Concentrations of the different cations and anions (mg/L) for wells F1, F2 and F3, measured before the CO₂ injection (ie., the baseline) by ion chromatography. In the second column are reported the maximum concentrations reached after CO₂ intrusion, and the associated dates and times (third column). The fourth column shows the increase in concentrations compared to baseline value (%). The five indicates the time to return to equilibrium values (in days). The time to return to equilibrium values is not indicated for SO₄²⁻, NO₃⁻ and Cl⁻ because these species undergo a second increase or decrease in concentrations 14.5 days after injection.

| F1 | Natural concentration (baseline) ± 5% | Maximum concentration (mg/L) ± 5% | Day after injection | Increase in concentration compared to baseline value (%) | Time to return to plateau values or baseline (days) after reaching maximum concentration |
|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|--|--|
| Ca ²⁺ | 156 | 292 | 0.33 | 47 | 0.67 |
| HCO ₃ ⁻ | 317 | 833 | 0.33 | 62 | 1.33 |
| Na ⁺ | 9 | 26 | 0.33 | 65 | 0.67 |
| Mg ²⁺ | 3 | 4 | 0.33 | 25 | 0.34 |
| K ⁺ | 1 | 9 | 0.33 | 89 | 3.02 |
| SO ₄ ²⁻ | 39 | 67 | 3.35 | 43 | - |
| NO ₃ ⁻ | 20 | 29 | 3.35 | 31 | - |
| Cl ⁻ | 19 | 31 | 0.33 | 39 | - |

| F2 | Natural concentration (baseline) ± 5% | Maximum concentration (mg/L) ± 5% | Day after injection | Increase in concentration compared to baseline value (%) | Time to return to plateau values or baseline (days) after reaching maximum concentration |
|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|--|--|
| Ca ²⁺ | 123 | 169 | 1.01 | 27 | 2.35 |
| HCO ₃ ⁻ | 310 | 401 | 1.67 | 23 | 2.32 |
| Na ⁺ | 12 | 13 | 1.01 | 8 | 2.35 |
| Mg ²⁺ | 3 | 4 | 1.01 | 25 | 3.64 |
| K ⁺ | 1 | 3 | 1.67 | 67 | 2.68 |
| SO ₄ ²⁻ | 48 | 69 | 3.01 | 30 | - |
| NO ₃ ⁻ | 20 | 33 | 4.65 | 39 | - |
| Cl ⁻ | 16 | 21 | 1.01 | 24 | - |

| F3 | Natural concentration (baseline) ± 5% | Maximum concentration (mg/L) ± 5% | Day after injection | Increase in concentration compared to baseline value (%) | Time to return to plateau values or baseline (days) after reaching maximum concentration |
|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|--|--|
| Ca ²⁺ | 120 | 163 | 3.02 | 26 | 2.35 |
| HCO ₃ ⁻ | 306 | 371 | 2.02 | 18 | 5.03 |
| Na ⁺ | 12 | 13 | 0.69 | 8 | 3.68 |
| Mg ²⁺ | 3 | 4 | 2.02 | 25 | 3.98 |
| K ⁺ | x | 2 | 1.35 | 68 | 6.31 |
| SO ₄ ²⁻ | 53 | 69 | 6.00 | 23 | - |
| NO ₃ ⁻ | 22 | 31 | 3.66 | 29 | - |
| Cl ⁻ | 18 | 21 | 7.05 | 14 | - |

According to the **figure 7** and the **table 3**, once the injection was complete, the CO₂ reacted very quickly with the carbonate freshwater aquifer. All ionic species recorded maximum concentration values then return to their baseline value or reach a plateau which may be higher or lower than the baseline. The first maximum value of concentrations is recorded in the well F1. Wells F2 and F3 reacted similarly to the injection well but with a mitigated signal. According to the **table 3**, ionic concentrations in wells F2 and F3 increased in the same way, but less strongly than in well F1. Indeed, an attenuation of the maximum concentration peak is measured progressively as the distance from the injection point increases. In the same way, this peak is recorded in a time-shifted manner. In addition, in the well F3, the maximum ionic concentrations were more spread successively over time. Depending on the ionic species, certain maximums occurred before or after those of well F2.

For well F1, Ca²⁺ recorded maximum concentration values 0.33 days after t₀, with a 47% increase in concentrations. After this maximal peak, Ca²⁺ return to its baseline value and remain constant. For this, it took 0.67 days. For wells F2, F3 and F8, 1.01, 3.02 and 13.53 days after t₀, Ca²⁺ concentrations increased by 27%, 26% and 17% respectively.

HCO₃⁻ recorded maximum concentration values 0.33 days after t₀ in well F1, with an increase of 62%. After this first maximal peak, it took 1.33 days for HCO₃⁻ to recover a stabilization. 14.5 days after t₀, the concentrations remain constant. For wells F2, F3 and F8, HCO₃⁻ recorded a maximum concentration 1.67, 2.02 and 13.53 days after CO₂ injection and increased by 23%, 18% and 6% respectively.

For well F1, Na⁺ recorded maximum concentration values 0.33 days after t₀ with an increase in concentrations of 65%. After this maximal peak, it took 0.67 days for Na⁺ to recover a stabilization. 14.5 days after t₀, a new variation of concentrations is measured with a decrease from 11 mg/L to 9 mg/L (decrease of 22%). For well F2, 1.01 days after t₀, Na⁺ concentrations increased by 8%. For well F3, 0.69 days after t₀, its concentrations increased by 8%: same increase as for well F2 but 0.32 days earlier. 14.5 days after t₀, the concentrations decreased by 25% for well F2 and by 38% for well F3. In well F8, the Na⁺ concentrations decrease by 3%, 12.49 days after injection.

For well F1, Mg²⁺ recorded maximum concentration values 0.33 days after t₀ and increase by 25%. It has proportionally to the other ionic species little increased. It took 0.34 days for Mg²⁺ to recover a stabilization. 14.5 days after t₀ its concentrations remain constant. For wells F2 and

F3, 1.01 and 2.02 days after t_0 respectively, Mg^{2+} concentrations increased by 25%. Finally, 12.49 days after t_0 , the concentrations increased by 12% in well F8.

K^+ recorded maximum concentration values 0.33 days after t_0 in well F1 with an increase of 89%. K^+ has proportionally to the other ionic species little increased. Then, it took 3.02 days to recover a stabilization. 14.5 days after t_0 , K^+ decreased from 1.2 mg/L to 0.8 mg/L (decrease of 50%). K^+ recorded a maximum concentration 1.67 days after CO_2 injection and increased by 67% in well F2. 1.35 days after t_0 , its concentrations increased up to 68% in well F3: same increase but 0.32 days earlier than well F2. 12.49 days after t_0 , the concentrations of K^+ increased until 1.62 mg/L in well F8.

The maximum concentrations of SO_4^{2-} was recorded 3.35 days after t_0 in well F1, with an increase of 43%. Then, it took 3.35 days for SO_4^{2-} to reach a stabilization of concentrations. 14.5 days after t_0 , its concentrations decreased from 67 mg/L to 62 mg/L (decrease of 8%). For well F2, 3.01 after t_0 , SO_4^{2-} concentrations reached a level and increased by 30%. In well F3, its concentrations increased by 23% 6 days after t_0 . 14.5 days after t_0 , the SO_4^{2-} concentrations decreased by 10% and 3% for wells F2 and F3 respectively. In well F8, 12.49 days after t_0 , concentrations increased by 20%.

The maximum concentrations of NO_3^- was recorded 3.35 days after t_0 in well F1, with an increase of 31%. Then, it took 3.35 days for NO_3^- to reach a stabilization of concentrations. 14.5 days after t_0 , its concentrations increased from 28 mg/L to 41 mg/L (increase of 32%). In wells F2 and F3, 4.65 and 3.66 days after CO_2 injection, NO_3^- concentrations increased gradually by 39% and 29% respectively. 14.5 days after t_0 , its concentrations increased by 16% and 22% for wells F2 and F3. In well F8, 12.49 days after t_0 , the concentrations of NO_3^- increased by 40%.

Cl^- recorded maximum concentration values only 0.33 days after t_0 in well F1, with an increase of 39%. Then, it took 3.35 days for Cl^- to reach a stabilization of concentrations. 14.5 days after t_0 , its concentrations increased from 19 mg/L to 33 mg/L (increase of 42%). For wells F2 and F3, 1.01 and 7.05 days after t_0 , Cl^- concentrations increased by 24% and 14% respectively. 14.5 days after t_0 , its concentrations increased by 21% for well F2 and by 36% and for well F3. In well F8, 12.49 days after t_0 , the concentrations of Cl^- increased by 9%.

To conclude, the further the distance to the injection point, the greater the respective arrival times of the maximum ion concentrations. Thus, for well F1, the maximum concentrations arrive over two periods and are recorded at 0.33 days (for Ca²⁺, HCO₃⁻, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ and Cl⁻) and at 3.35 days (for SO₄²⁻ et NO₃⁻). For well F2, these arrive over four periods: at 1.01 days (for Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ and Cl⁻), 1.67 days (for HCO₃⁻ and K⁺), 3.01 days (for SO₄²⁻) and at 4.65 days (for NO₃⁻). Finally, for well F3, the maximum concentrations arrive over seven periods: at 0.69 days (for Na⁺), 1.35 days (for K⁺), 2.02 days (for Mg²⁺ and HCO₃⁻), 3 days (for Ca²⁺), 3.66 days (for NO₃⁻), 6 days (for SO₄²⁻), and at 7.05 days (for Cl⁻).

The time to return to baseline or plateau values is variable depending on the well F2 and F3 (**Fig. 7** and **Tab. 3**). After recording a maximum concentration value, it took 2.32 days for HCO₃⁻ for well F2 against 5.03 days for well F3. Ca²⁺ concentrations took 2.35 days to return to plateau values over the baseline for the two wells, whereas Na⁺ took 2.35 days for well F2 against 3.68 in well F3 to return to plateau values under the baseline. K⁺ took 2.68 days to return to plateau values over the baseline for well F2 and 6.31 days for well F3. Finally, Mg²⁺ took 3.64 days for well F2 to return to baseline and 3.98 days for well F3. Note that for wells F1, F2 and F3 the order of return of the ions to baseline or plateau values is not identical. In addition, the baseline has not the value place for the same species on different wells (**Fig. 7** and **Tab. 3**). According to [Kharaka et al. \(2010\)](#), variations in ionic concentrations can highlight local variations in the mineral composition of soils and sediments.

According to **figures 5** and **7**, the massive influx of CO₂ into well F1 lead to the rapid increase in concentrations of Ca²⁺, HCO₃⁻, K⁺, Na⁺, Mg²⁺ and Cl⁻. This release in the aqueous phase caused a rapid decrease in pH values resulting to the acidification of the water. In addition, these concentrations have varied almost synchronously with increasing values of electrical conductivity and ORP. NO₃⁻ and SO₄²⁻ concentrations increased more gradually compared to others ions, offset from the CO₂ injection. Moreover, 14.5 days after t₀, the low increase of NO₃⁻ and Cl⁻ concentrations was not recorded by the physicochemical parameters.

The maximum ionic concentrations recorded for well F2 and F3 are synchronous with the growth in CO₂ concentrations measured in both wells. As for the injection well and only measured for the well F3, the ions dissolution and the acidification of the water caused by the injection are accompanied by an increase in the electrical conductivity and a decrease in the pH values. The ORP measurement was not sensitive enough to detect these variations in concentration. The increase of Cl⁻ and NO₃⁻, 14.5 days after the injection, was not recorded by the physicochemical parameters.

For well F8, as the increases in concentrations remain very small and close to the baseline values, these are not significant unlike wells F1, F2 and F3 (with the exception of concentrations of NO_3^- and SO_4^{2-}).

As the distance to the injection well increases, the time to record the peak concentration rises (delay) and there is an attenuation of the signal. Moreover, the time to return to the baseline also increases. This shows a certain inertia of the system (**Figs. 5** and **7**). However, this is not valid for Na^+ and SO_4^{2-} (and in a lesser degree K^+) whose concentrations increased even 14.5 days after injection, and for Cl^- and NO_3^- whose concentrations continued to grow.

In the conditions of our experiment, the increase in CO_2 concentrations in the injection well significantly modified the physicochemical parameters of the carbonate freshwater aquifer (**Fig. 5** and **Tab. 2**), especially through the evolution of cation-anion concentrations. Thanks to the recording of the maximum concentration peak, the gasified water plume could be monitored in time and space, within a radius of influence of around 7.1 m. Indeed, the geochemical impact of the CO_2 intrusion was felt up to well F8, with an increasingly low concentration of cations and anions. To conclude, the propagation of the CO_2 plume takes place only longitudinally thanks to the hydraulic gradient of the water table. The monitoring of the different physicochemical parameters (**Fig. 5**) indicates that values increased and/or decreased over a period of two weeks. The concentration of major elements evolves in the same way (**Fig. 7**).

4. Interpretations and discussion

Comparison of salt tracing and CO_2 experiments

According to **figures 4** and **5**, in the NaCl and CO_2 injection experiments, the electrical conductivity curve have the same shape, with a shift and attenuation of the signal over time as the distance from the injection point increases. Between the wells, the curves show differences: a peak for F1, a peak followed of a shoulder for F3, a small shoulder followed of a sprawled peak for F6 and large and low peak for F8.

According to **figure 8**, for both experiences, the velocity decreased when the distance increased and gradually reflects the velocity of the water table at high scale (in well F8). Thus, NaCl and gasified water plumes propagated at a same range of velocity but with a faster velocity measured for the NaCl tracing. The slight differences in velocity between the two experiences

could be related to the reaction of NaCl and CO₂ with the rock, modifying the permeability of the porous structure in both cases but in a different way (Peysson et al., 2011). The slowdown velocity for the gasified water plume is probably related to its reaction with water which would modify the thermodynamic equilibrium and cause dissolution of CO₂ as suggested by Cohen et al. (2013).

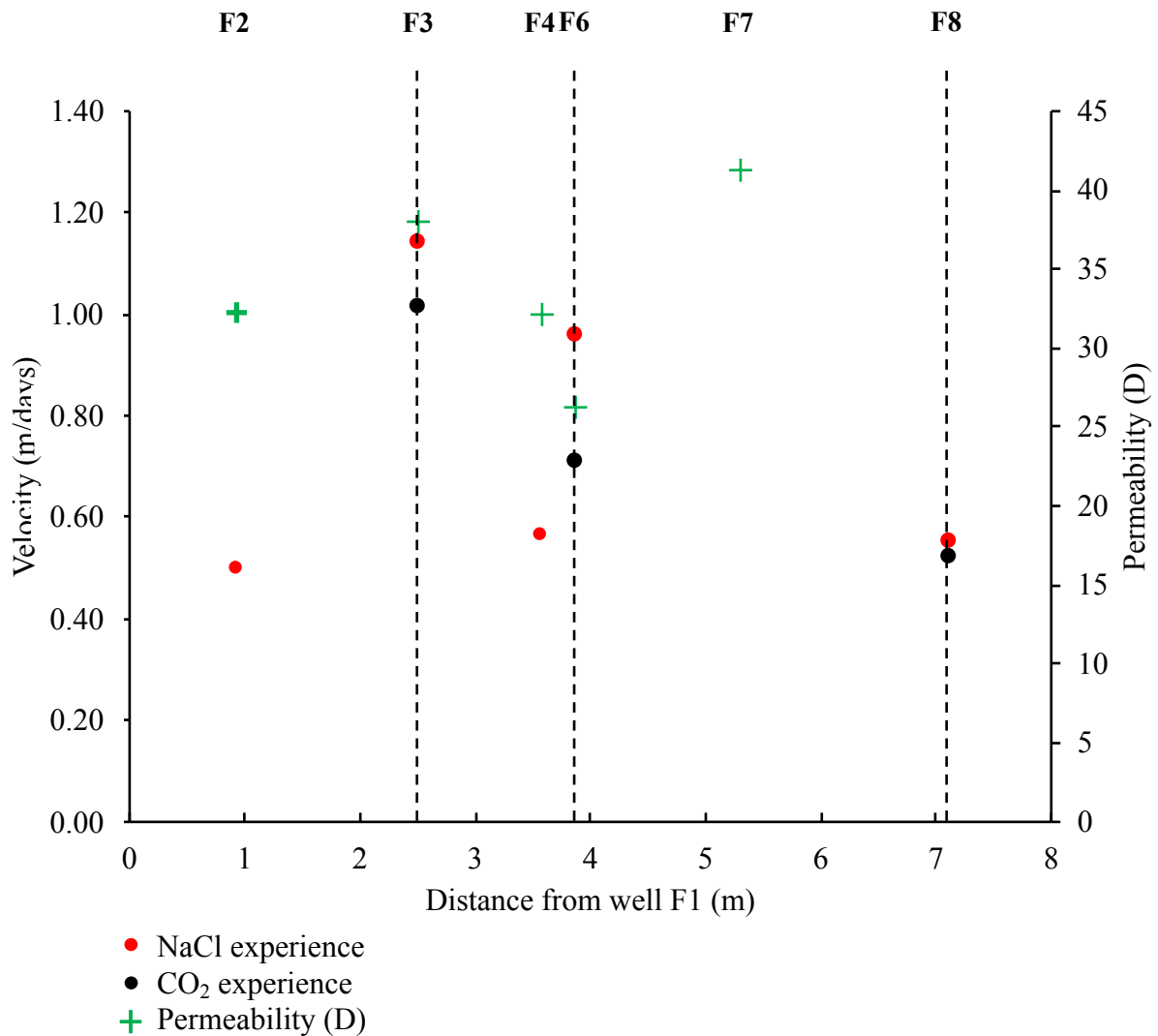


Figure 8: Evolution of the conductivity velocity peak as a function of the distance (in m) from well F1 for NaCl and CO₂ injection (red and black dots respectively); and associated permeability values (in Darcy; green cross).

The transmissivities of the aquifer have been obtained from well pumping tests on different wells (wells F2 to F7). This resulted in calculation of permeabilities in the experimental area. These results are shown in **figure 8**. Permeability values are very high and varies between 26 D for well F6 to 41 D for well F7 with an average around of 33 D. Then, at this scale, the carbonate hydrosystem shows a certain physical heterogeneity. The flows through the carbonate

freshwater aquifer doesn't only seem to be control by well permeabilities but sometimes by preferential circulations. Preferential propagation pathways linked to limestone anisotropy have also been demonstrated in the works of [Cohen et al. \(2013\)](#) and [Rhino et al. \(2016\)](#) in comparison to the preliminary numerical simulations performed by [Garcia et al. \(2013\)](#). [Bevc and Morrison \(1991\)](#) carried out a salt injection experience in a freshwater aquifer. They highlighted the spread of the salt plume thanks to variations in electrical resistivity using a multi-channel borehole-to-surface system. The results have shown that it propagates according to high bulk transmissivity values and suggest strong channel flow paths.

In addition, have a look on the impact caused by the injection conditions. The injection creates a change in the instantaneous velocity field. Two phenomena occur during injection: a mass transfer which corresponds to the physical displacement of the injected fluid and a pressure transfer which causes a modification of the piezometric surface more or less marked according to the hydrodynamic properties of the water table.

In the case of the salt tracing experiment, the estimate of the disturbance associated with the mass transfer corresponds to a radius of 0.56 m with an actual circulation speed linked to injection into the well F1 of 1.94 m/days. The estimate of the overload at the injection well F1, associated with the pressure transfer corresponds to an increase in the dimension of the piezometric surface of 1.65 cm in well F1, 1.28 cm in well F6, 0.89 cm in well F7 and 0.56 cm in well F8. This is equivalent to an increase in the hydraulic gradient of 0.23%. In the case of the gasified water experiment, the estimate of the disturbance associated with the mass transfer corresponds to a radius of 0.51 m with a real speed of circulation linked to the injection into the well F1 of 0.88 m/days. The estimate of the overload at the injection well F1, associated with the pressure transfer corresponds to an increase in the dimension of the piezometric surface of 0.75 cm in well F1, 0.57 cm in well F6, 0.41 cm in well F7 and 0, 25 cm in well F8. This is equivalent to an increase in the hydraulic gradient of 0.11%. All these calculations therefore show that the injection conditions have a very small radius of action and impact which decreases very quickly after the end of the injection.

The transport of our plume in the aquifer from well F1 to well F8 is carried out by advection (mean hydraulic gradient of the water table) and by diffusion due to chemical modifications resulting from our injection. Therefore, with regard to the physical properties of the medium, the experimental injection conditions, the speed of the slower conductivity peak of the CO₂ experiment is simply explained by much greater conductivity gradients between the wells in the case of salt experience.

In the salt tracing experiment, the conductivity is related to the transport of the plume in the aquifer. In the gasified water experiment, the conductivity reflects the transport of the plume in the aquifer plus the reactive part of the plume with the carbonate reservoir.

Table 1 shows that along the F1-F8 axis, the conductivity rate calculated step by step between two wells does not keep the same changes in the two experiments. Between wells F1 and F3, the less significant variation in the conductivity rate in the case of the CO₂ experiment would be explained by the dissolution of the carbonates causing a brake on the decrease in the conductivity. Then beyond well F3, the conductivity rate is very low due to the return to conductivities very close to the baseline. Then, it becomes difficult to determine the share of transport and reaction. In the salt experiment, due to the higher initial conductivities, the conductivity rate becomes lower between wells F6 and F8 where we find the conductivities close to the baseline. Furthermore, the negative conductivity rate between wells F6 and F8 in the CO₂ experiment is linked to the natural conductivity of well F8 which is much higher than that measured in well F6.

Reverse modeling of gasified water plume from ionic concentrations and calculation of the calcite saturation index

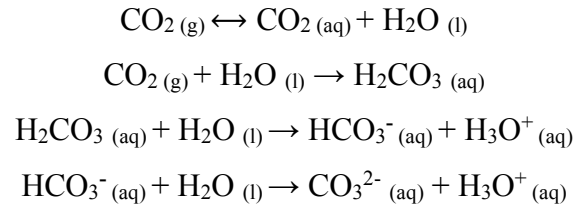
In this section, the experimental results from the CO₂ injection will be compared to calculated data with geochemical simulation software.

In our study, the water chemistry is mainly be influenced by ion exchange and mineral dissolution mostly controlled by pH values. Initially, the water is in equilibrium with the reactive mineral phases present in the aquifer. The sharp increase in CO₂ concentration linked to its injection allows the CaCO₃-CO₂-H₂O reactions. This can be defined for wells F1, F2 and F3 thanks to pH and CO₂ concentrations measurements (**Fig. 5**). Beyond well F3, these reactions are difficult to determine because the measurements are within the detection limit of the multiparameter probe. Once injected in the well F1, the CO₂ (aq) is able to propagate in the aquifer thanks to the hydraulic gradient, locally modifying the physicochemical parameters measured in the others observation wells.

According to [Dalton's law](#), the high CO₂ concentrations recorded after injection increase the CO₂ partial pressure (P_{CO_2}) which will considerably and instantly modify the equilibria of the calco-carbonic system. The P_{CO_2} is the main parameter controlling the groundwater pH, through the dissolution of gas phase CO₂. In addition, the depth location of an aquifer will also play a role on the P_{CO_2} . In fact, this latter is higher for shallow aquifers, oscillating from 10^{-3} to 10^{-2}

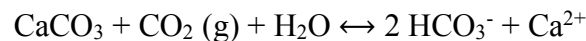
atm (Appelo and Postma, 2005). During a leakage, it can vary between 10^0 and $10^{2.5}$ atm, playing a major role on groundwater acidification (Cahill, 2013).

In our experience, during gasification of water before injection, the P_{CO_2} is strong enough to cause a succession of chemical reactions in the carbonate system. In groundwater, the dissolution of CO_2 promotes a series of reactions:



Each time, the double dissociation of H_2CO_3 (aq) will release an H^+ ion (deprotonation reaction) further lowering the pH values of the solution. As the pH decreases, the concentrations of HCO_3^- (aq) decrease and those of CO_2 (aq) increase.

Moreover, if calcite is sufficiently present in the aquifer (even in excess), the CO_2 dissolution leads to calcite dissolution. After some time, although there is still dissolved CO_2 and solid $CaCO_3$, a physicochemical equilibrium occurs:



Calcite dissolution can be highlighted by calculating the calcite saturation index (CSI) determined by PhreeqC. This index depends mainly on the ionic activity of the present chemical species (Plummer et al., 1978; Sigg et al., 2014) but also the temperature and pressure conditions of the medium. Thus, the saturation state of a solution is defined by:

$$CSI = \log \frac{Q}{K_s} = \log \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{K_s}$$

where CSI is the calcite saturation index, Q the ionic product of the solution, K_s the solubility coefficient of calcite and a_i the ionic activity coefficient of species i (Ca^{2+} and CO_3^{2-} in this case). If $CSI = 0$ (with $a_{Ca^{2+}} \times a_{CO_3^{2-}} = K_s$), the solute is in equilibrium with calcite. If $CSI < 0$, the solution is undersaturated and the calcite dissolves. If $CSI > 0$, the solution is supersaturated and calcite precipitates.

With PhreeqC, it is possible to recalculate the CO_2 concentrations (%) from the CO_2 saturation index (g) (for the pure phase in the aqueous phase) which corresponds to the decimal logarithm

of the partial pressure of the gas component expressed in atmosphere (Thiéry, 2015). This calculated concentration will be directly compared to experimental results.

To calculate these two indexes, the PhreeqC inputs correspond to the experimental concentrations of anions and cations (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺; in mg/L) measured in each well associated with temperature and pH values (measured by the multiparameter probe).

Figure 9 presents the results of the CO₂ concentrations over time measured in the aquifer and recalculated by PhreeqC (from the CO₂ saturation index (g)), as well as the evolution of the CSI for wells F1, F2, F3 and F8. The curves correspond to the measurements made by the probe in each well, and the crosses correspond to the values calculated by PhreeqC.

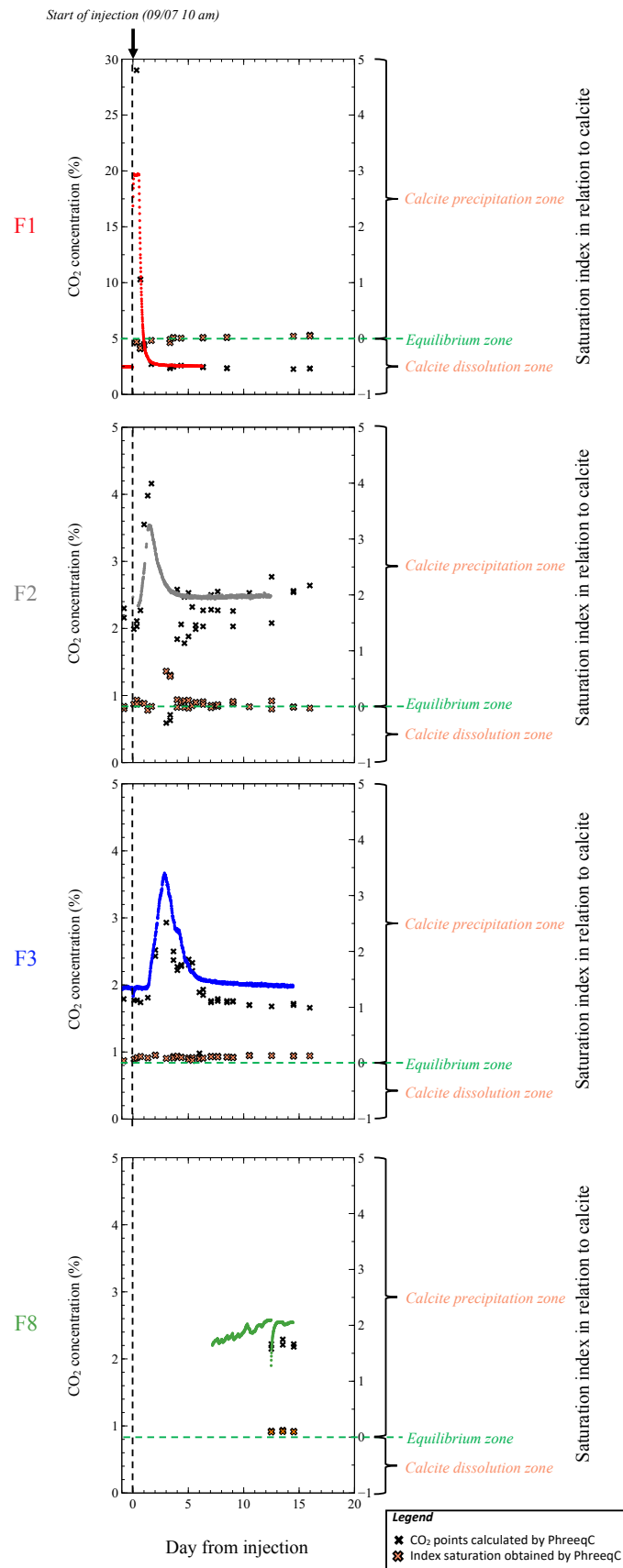


Figure 9: Evolution of the CO₂ concentrations measured by the CO₂ probe (%) immersed in the water table in wells F1, F2, F3 and F8 compared to the concentrations calculated with the PhreeqC software (%) (black crosses) over time. These evolutions are superimposed with the calculation of calcite saturation index (orange crosses) obtained with the same software. The vertical dotted line corresponds to the time of injection (July 09, 2019 at 10 am); the horizontal dotted line indicates the equilibrium zone of the calcite, separating the calcite precipitation and dissolution zone.

First, the saturation index values calculated (**Fig. 9**) are not really significant to assert that the dissolution or precipitation of calcite are massive phenomena in the experiment because the values don't overstep 0.5 or -0.5. The CSI variations can only show an evolution tendency to dissolution or precipitation of calcite.

For the well F1, the measured and calculated CO₂ concentrations coincide perfectly: thus, the measurements performed by the probe may be utilized with confidence. As discussed in section 3.1, the growth in CO₂ concentrations in the carbonate freshwater aquifer during the injection was so high that the probe was saturated, failing to record the real maximum CO₂ concentrations values in well F1. The concordance of measured and calculated points shows a maximum concentration of almost 30% in CO₂ in the injection well. Following this, the CSI rapidly decreased to -0.18, 0.67 days after CO₂ injection, showing a tendency to calcite dissolution. From 0.67 days to 3.65 days, the CSI values gradually rise, until equilibrium values are reached (CSI = 0.02). Then, the values remain in equilibrium and increase very slightly until 0.06. The sharp increase in CO₂ concentrations (up to 30%) at 0.33 days after injection is synchronous with the fall in CSI values (around -0.2). Similarly, the values of the CO₂ concentrations gradually return to equilibrium values as do the CSI values too.

In well F2, the CO₂ peak concentration calculated (2.93%) is lower than that measured (3.70%). Furthermore, the calculated CO₂ concentrations show a very unsettled evolution. The increase in CO₂ concentrations (from 2.27% to 4.16%) is accompanied by a drop in CSI values (from 0.06 to -0.06) from 0.68 days to 1.67 days after injection. Between 3.01 and 3.36 days, a drop in CO₂ concentrations is measured, with concentrations equal to 0.63%. In parallel, the CSI values increase to 0.63. From 3.35 days, the CO₂ concentrations increase in a chaotic trend and return to pre-injection values of around 2.5%.

In well F3, the CO₂ peak concentration calculated (4.20%) is higher than that measured (3.60%).

At 3.02 days, the increase in CO₂ concentrations calculated after injection (from 1.80% to 2.93%) causes a slight decrease in CSI values (from 0.10 to 0.08). The results showing a shoulder in values of electrical conductivity with a second increase (described in part 2.2) is also present for the CO₂ concentration values calculated by PhreeqC (which increase up to 2.33% between 5.03 and 5.36 days), accompanied by a very small decrease in CSI values (which decrease to 0.05). After 5.36 days, the CO₂ concentrations return to equilibrium values (to 1.7%) like the CSI values which are equal to 0.1.

The shoulder of the values described above could be linked to the water saturation in the limestone. The pores of the limestone rock can be blocked by this saturation preventing the diffusion of the gas for a certain time then release it later in a ventilation process (Cuezva et al., 2011). Depending on the solubility coefficients and diffusion phenomena in water, the gas transfer would be modified (Cohen et al., 2013).

Well F8 has a CO₂ concentration of around 2.5% and does not record a concentration peak. The associated CSI is equal to 0.

Modification of physicochemical parameters by spread of gasified water plume: reactions and/or transport process

These last results show that the main dissolution phenomenon takes place at the injection point consuming a large part of the dissolved CO₂: the CO₂ concentrations drop from 30% to 4% in 2.5 m.

In well F1, the lowest pH measured of a value of 5.63 led to the almost instantaneous dissolution of the limestones releasing Ca²⁺ and raised the pH. This leads to under saturation conditions only valid for pH below 6.3 in accord with the equilibrium in the calcocarbonic system. A similar case has been observed in the work of Zheng et al. (2012), where high levels of dissolved CO₂ did not cause a large decrease in pH values due to the buffering capacity of the aquifer and to the dissolution of calcite. The higher the sediment/water ratio is, the more the buffer capacity increases (Cahill, 2013). In our study, the buffering capacity of the carbonate hydrosystem is very fast because the CaCO₃ content of the limestones is about 98 ± 2%. This buffering capacity of the carbonate formation has also been demonstrated by Cohen et al. (2013). Following the injection of tracer gas (Ar, Ne, He) and CO₂ into limestone cavity, these authors have shown that the tracers can propagate in the vadose zone and reach the surface which is not the case with CO₂ due to its dissolution and reaction with carbonate.

According to Thordsen (2011), the transport of dissolved CO₂ and the rapid flow of groundwater will cause high CO₂ concentrations and changes in water quality as for the works of Kharaka et al. (2010) for example. These authors also studied changes in groundwater quality following the controlled release of CO₂ by analyzing water samples taken before, during and after injection. In 2014, Carroll et al. showed that variations in pH values are strongly influenced by the lithology of the aquifer studied and depend on the transport of CO₂ by chemical solubility though it. In the case of deep CO₂ storage reservoir, these same authors have noticed that the contact between the rock of the aquifer and the wet supercritical CO₂ causes an

increase in cation concentrations during batch experiments (Carroll et al., 2009). Other laboratory experiments have also observed these same phenomena (McGrath et al., 2007; Smyth et al., 2009; Lu et al., 2010; Little and Jackson, 2010). In our case, the release of ions in solution and the variations of the physicochemical parameters seen previously highlight the change in the type of water facies for wells F1, F2 and F3 (Fig. 10). Wells F1 and F3 have the same water evolution with a lower range for F3. Before injection and according to the baseline concentrations of cations and anions, the water is of the bi-carbonate calcium and magnesium type with HCO₃⁻ the dominant anion. Gradually, after CO₂ injection in the carbonate freshwater aquifer, the water facies moves toward the bi-carbonated calcium pole with a maximum at the peak of concentration. Afterwards, the facies gradually migrate in the opposite direction to the chlorinated-sulphated calcium pole. There is no return to the initial geochemical signature. The final facies is more chlorinated-sulphated calcium pole than the baseline facies. For well F2, the evolution of the facies is slightly different due to the continuation of the displacement of the facies towards the bicarbonated calcium pole. It is only after that the facies moves towards the chlorinated-sulphated calcium pole and exceeds the facies of the baseline.

For the other CO₂ injection experiment from Kharaka et al. (2010) and Zheng et al. (2012), rapid and systematic changes in various physicochemical parameters (pH, alkalinity, electrical conductivity, etc.) were also reported after injection.

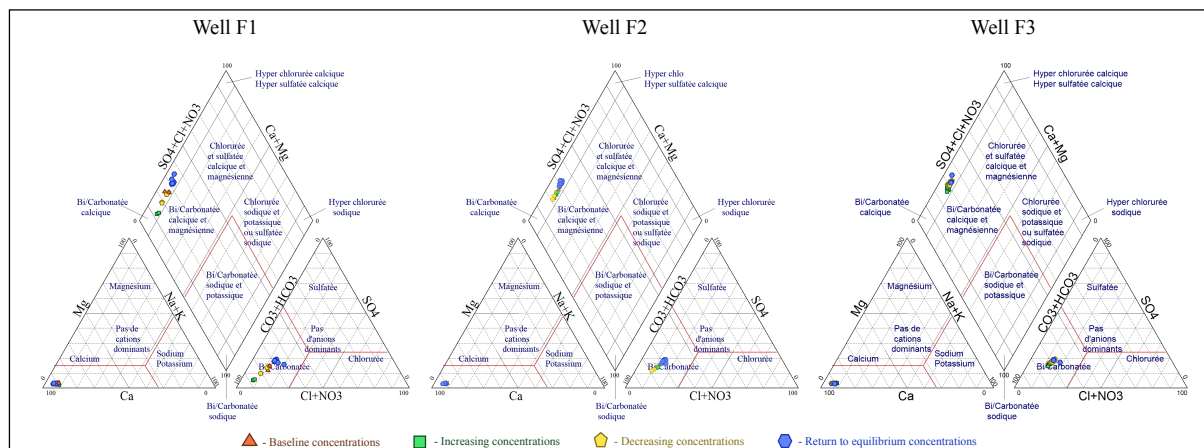


Figure 10: Piper diagram: Evolution of the water facies for wells F1, F2 and F3 before, during and after CO₂ injection. According to the baseline concentrations of cations and anions, the water is initially of calcium and magnesium bi-carbonated type. After injection, the water facies moves toward the bi-carbonated calcium pole. After that, the facies gradually migrate in the opposite direction to the chlorinated-sulphated calcium pole.

How can we explain that we do not get back the facies of the baseline and concentrations after the peak higher than the baseline as for SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Cl^- and K^+ or lower for Na^+ (Figs. 7 and 10)?

In well F2, the higher concentrations of HCO_3^- based on the calculation thanks to the measurement of alkalinity are undoubtedly due to the proximity between wells F1 and F2 and a slight influence of the dissolved CO_2 would still be present. In well F3 more distant from well F1, this influence would no longer take place.

In wells F2, F3 and F6, the ion concentration peaks would correspond to the phenomenon of advection (Fig. 7). The non-return to the baseline concentration values would be explained by the slowness of the diffusion phenomena of part of the blocked fluid in a very complex porous medium. The return to equilibrium state depends on the chemical species and on several factors such as the distance from the injection point, the progressively diminution of CO_2 (aq) solubility, the pH buffering, and the groundwater flow which allows to progressively return to baseline values (Smyth et al., 2009). A longer geochemical monitoring through the various wells would allow to see if the initial concentrations can be getting back or if the stabilized values of the concentrations suggests that their mobilization is finished and the system has reached an approximate new equilibrium (Lu et al., 2010).

Furthermore at 14.5 days after CO_2 injection, the concentrations of NO_3^- and Cl^- brusquely increase and the concentrations of SO_4^{2-} and K^+ decrease. A variation in the redox potential could lead of this evolution (Rillard et al., 2014). Perhaps further geochemical modeling in transport-reaction could answer all these questions, as its been done in the work of Wang and Jaffe (2004), Carroll et al. (2009), Apps et al. (2010) and Wilkin and Digiulio (2010). Indeed, as the work of Carroll et al. (2014) suggests, groundwater chemistry can be impacted over several years, even if small amounts of CO_2 are injected.

Finally, electrical conductivity measurements are a useful tool to detect a CO_2 leak thanks to its synchronous variations with ionic and CO_2 concentrations as well as pH values. Indeed, it show a similar trend of bicarbonate ions and is very well correlated with calcium concentrations and perfectly anti-correlated with pH measurements (Fig. 5). In our case, electrical conductivity increased due to a growth in total dissolved solids (Cahill, 2013) linked to the dissolution of limestone, increasing ionic concentration of the aqueous solution (especially Ca^{2+} and HCO_3^-). Any variations of electrical conductivity indicate changes in geophysical properties and chemical composition. This physicochemical parameter seems to be sensitive to the intrusion of CO_2 into a carbonate freshwater aquifer, making it a good marker in a leakage context.

5. Conclusion

A CO₂ leakage experiment in a shallow freshwater carbonate aquifer was carried out on July 9, 2019 in order to assess the potential impact of CO₂ on the groundwater chemistry. These results highlight different physicochemical tools that allow the detection and the monitoring of a gasified water plume through the hydrosystem, thanks to eight wells (one for injection, seven for observation).

We can conclude that, in our experimental conditions, five physicochemical parameters made it possible to predict and monitor the spread of a gasified water plume through a carbonate freshwater aquifer. Thus, the CO₂ (aq), the Ca²⁺ and HCO₃⁻ concentrations, the pH, and the electrical conductivity are considered as good markers, sufficiently sensitive and reactive, which can be used on CO₂ storage site in order to follow any physicochemical disturbance of a shallow carbonate freshwater aquifer.

The buffering capacity of a carbonate hydrosystem plays a key role in mitigating a CO₂ leak. A high buffering capacity will make it possible to reduce excessive acidification: the amount of reactive buffer carbonate minerals present is therefore an essential parameter to prevent a CO₂ leakage.

The reaction rates of these five physicochemical parameters cited above vary over time as a function of the distance between the monitoring wells and the injection point. The closer a monitoring well is to the injection well, the faster the physicochemical parameters will react to the intrusion of CO₂. This highlights the hydraulic gradient of the water table, which allows the gas plume to diffuse and flow through the hydrosystem. Sometimes, the heterogeneity of the carbonate massif in terms of petrophysical properties allows the gas to migrate through several different propagation paths, more or less quickly over a short distance.

The diminution of pH values caused by the increase in CO₂ concentrations (aq) lead to calcite dissolution, and generate calcium ions in solution, modifying the aqueous chemical response (Wang and Jaffe, 2004 and Cahill, 2013). Therefore, CO₂ (aq) will have a strong influence on the carbonate system and on water-rock interactions in shallow and potable aquifer systems (Cahill, 2013). This phenomenon takes the form of a decrease in pH values (up to 5.63) and an increase in bicarbonate ions (up to 350 mg/L), by increasing the partial pressure of CO₂. In addition, these chemical processes require significant ion exchanges recorded by electrical conductivity which systematically increases when a maximum of CO₂ (aq) is recorded.

However, the calcite saturation index shows that the system is in equilibrium (except for the injection well F1). This implies that the calcite dissolution caused by the reaction of CO₂-CaCO₃-H₂O system takes place only in well F1: chemical reactions have a relatively rapid kinetics. The variations of the different physicochemical parameters in the others wells are only related to the transport of CO₂ (aq) by advection and diffusion thanks to the groundwater flow.

This also highlights the strong buffering capacity of the carbonate hydrosystem which makes it possible to minimize the propagation of CO₂. For this experiment, these reaction processes occurred mainly after the injection. In this well buffered carbonate hydrosystem, the gas plume may reach very high levels in some places, due to geological heterogeneity, hydrodynamic factors and/or spatial variations in the flow of CO₂ (Keating et al., 2010). High buffering aquifers are therefore the most effective systems for mitigating the negative effects of CO₂ intrusions (Wang and Jaffe, 2004).

In term of recommendations, in order to acquire the maximum information related to the spatial propagation of a gas plume, it is necessary to install several observation wells located near the injection point, especially if the volume of gas injected is not very high. Indeed, the physicochemical reactions occur very quickly after the CO₂ injection and the signals are rapidly attenuated due to the buffering capacity of the carbonate hydrosystem. Also, it is essential to use uninterrupted automated monitoring tools with the aim of recording each variation of the different physicochemical parameters. Indeed, unexpected values can be measured due to the petrophysical properties of the rock for example. Measurements that require laboratory treatment such as analyzes of major elements must be carried out as quickly as possible in order to avoid (i) possible degassing and (ii) the contact between the water sample and the atmosphere.

Addressing the challenges that storage sites face is complex. Considering the results presented in this study and the previous recommendations, there is a real challenge on a commercial scale for CCS sites. Monitoring shallow groundwater may not be the best approach to detect possible CO₂ leak from CCS reservoirs.

To maximize the chances of detecting a leak, it is essential to carry out interdisciplinary research, both fundamental and applied, covering the whole range of relevant scales (Jun et al., 2013). Field observations, laboratory demonstrations, and modeling would assess potential CO₂ leakage rates from a site, in order to obtain a permit where CO₂ injection should take place in reservoirs covered by potable aquifers (Gaus, 2010).

Aknowlegements

This research was conducted within the Aquifer-CO₂ Leak project and we thank the entire Aquifer-CO₂ Leak project team. This project is funded by ADEME and more particularly Aïcha El Khamlichi and the Nouvelle-Aquitaine Region, France. The authors are grateful to the IFP-EN and research unit EA 4592 “Géoressources et Environnement” – ENSEGID, Bordeaux INP for creating a supportive and exciting research environment.

Bibliography

1. **Albritton**, D.L., Meira Filho, L.G. (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis; Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change - Technical Summary*. Geneva: IPCC.
2. **Ambats**, G., Apps, J.A., Beers, S., Birkholzer, J.T., Gullickson, K.S., Herkelrath, W.N., Kakouros, E., Kharaka, Y.K., Spangler, Y.K., Spycher, L.H., Thordsen, J., Zheng, L. (2009). *Groundwater chemistry changes as a result of CO₂ injection at the ZERT field site in Bozeman, Montana*. Lawrence Berkeley National Laboratory. Project Report LBN, L-2931.
3. **Appelo**, C., Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, Second Edition (Taylor & Francis).
4. **Apps**, J.A., Zheng, L., Spycher, N., Birkholzer, J.T., Kharaka, Y., Thordsen, J., Kakouros, E., Trautz, R. (2011). *Transient changes in shallow groundwater chemistry during the MSU ZERT CO₂ injection experiment*. *Energy Procedia* 4, 3231–3238.
5. **Bachu**, S. (2008). *CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment*. *Progress in Energy and Combustion Sciences* 34, 254-273.
6. **Bevc**, D., Morrison, H.F. (1991). *Borehole-to-surface electrical resistivity monitoring of a salt water injection experiment*. *Geophysics*, vol. 56, No. 6, 769-777.
7. **Cahill**, A.G. (2013). *Hydrogeochemical impact of CO₂ leakage from geological sequestration on shallow potable aquifers*. Kgs. Lyngby: DTU Environment.
8. **Carroll**, S.A. (2009). *Trace metal release from Frio Sandstone reacted with CO₂ and 1.5N NaCl brine at 60°C*. Eighth Annual Carbon Capture & Sequestration Conference, May 4-7, Pittsburgh, PA.
9. **Carroll**, S.A., Keating, E., Mansoor, K., Dai, Z., Sun, Y., Trainor-Guitton, W., Brown, C., Bacon, D. (2014). *Key factors for determining groundwater impacts due to leakage from geologic carbon sequestration reservoirs*. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 29, 153-168.
10. **Cerepi**, A., Humbert, L., Burlot, R., Pouchan, P. (1998). *Détermination de la teneur en eau d'un milieu poreux non saturé en utilisant Time Domain Reflectometry*. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 57, 69–78.
11. **Cohen**, G., Loisy, C., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Garcia, B., Cerepi, A. (2013). *The CO₂-Vadose project: Experimental study and modelling of CO₂ induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone*. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 14, 128-140.

12. **Cuezva**, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente, D., Serrano-Ortiz, P., Kowalski, A., Sanchez-Moral, S. (2011). Short-term CO₂ (g) exchange between a shallow karstic cavity and the external atmosphere during summer: role of the subsurface soil layer. *Atmospheric Environment* 45, 1418-1427.
13. **Czernichowski-Lauriol**, I., Rochelle, C., Gaus, I., Azaroual, M., Pearce, J., Durst, P. (2006). Geochemical interactions between CO₂, pore-waters and reservoir rocks. In: *Advances in the geological storage of carbon dioxide*. Springer, Dordrecht, 157-174.
14. **Gale**, J. (2004). Geological storage of CO₂: what do we know, where are the gaps and what more needs to be done? *Energy* 9-10 29, 1330-1338.
15. **Gaus**, I. (2010). Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 73-89.
16. **Hepple**, R.P., Benson, S.M. (2005). Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: performance requirements and the implications of surface seepage. *Environmental Geology*, 576-585.
17. **Holloway**, S. (1997a). An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* 38 (SS), S193-S198.
18. **Holloway**, S. (1997b). Safety of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* 38 (SS), S241-S245.
19. **Holloway**, S., Pearce, J.M., Hards, V.L., Ohsumi, T., Gale, J. (2007). Natural emissions of CO₂ from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy* 32, 1194-1201.
20. **Hovorka**, S.D., Benson, S.M., Doughty, C., Freifeld, B.M., Sakurai, S., Daley, T.M., Kharaka, Y.K., Holtz, M.H., Trautz, R.C., Seay Nance, H., Myer, L.R., Knauss, K.G. (2006). Measuring permanence of CO₂ storage in saline formations: the Frio experiment. *Environmental Geosciences* 13 (2), 105-121.
21. **IPCC** (1997). Stabilisation des gaz atmosphériques à effet de serre : conséquences physiques, biologiques et socio-économiques. Document technique III du GIEC.
22. **IPCC** (2005). *Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, New York, U.S.A.
23. **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.
24. **Ju**, Y., Gilfillan, S., Lee, S.S., Kaown, D., Hahm, D., Lee, S., Park, I.W., Ha, S.W., Park, K., Do, H.K., Yun, S.T., Lee, K.K. (2020). Application of noble gas tracers to

- identify the retention mechanisms of CO₂ migrated from a deep reservoir into shallow groundwater. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 97, 103041.
25. **Jun**, Y.S., Giammar, D.E., Werth, C.J. (2013). Impacts of geochemical reactions on geologic carbon sequestration.
 26. **Kharaka**, Y.K., Cole, D.R., Hovorka, S.D., Gunter, W.D., Knauss, K.G., Freifeld, B.M. (2006). Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection: implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology* 34, 577-580.
 27. **Kharaka**, Y.K., Yousif, K., Thordsen, J.J., Kakouros, E., Ambats, G., Herkelrath, W.N., Beers, S.R., Birkholzer, J.T., Apps, J.A., Spycher, N.F., Zheng, L., Trautz, R.C., Rauch, H.W., Gullickson, K.S. (2010). Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO₂ at the ZERT field site, Bozeman, Montana. *Environmental Earth Sciences*, vol. 60, No. 2, 273-284.
 28. **Keating**, E.H., Fessenden, J., Kanjorski, N., Koning, D.J., Pawar, R. (2010). The Impact of CO₂ on Shallow Groundwater Chemistry: Observations at a Natural Analog Site and Implications for Carbon Sequestration. *Environmental Earth Sciences* 60:521-536.
 29. **Keating**, E.H., Hakala, J.A., Viswanathan, H., Carey, J.W., Pawar, R., Guthrie, G.D., Fessenden-Rahn, J. (2013). CO₂ leakage impacts on shallow groundwater: Field-scale reactive-transport simulations informed by observations at a natural analog site. *Applied geochemistry*, 2013, vol. 30, 136-147.
 30. **Lee**, K.K., Lee, S.H., Yun, S.T., Jeon, S.W. (2016). Shallow groundwater system monitoring on controlled CO₂ release sites: a review on field experimental methods and efforts for CO₂ leakage detection. *Geosciences Journal* vol. 20 (4), 569-583.
 31. **Lewicki**, J.L., Birkholzer, J.T., Tsang, C.F. (2007). Natural and industrial analogues for leakage of CO₂ from storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned. *Environmental Geology*, 52:457-467.
 32. **Lindeberg**, E., Bergmo, P. (2003). The long-term fate of CO₂ injected into an aquifer. In: Gale, K., Kaya, Y., editors. *Greenhouse Gas Control Technologies*, vol. 1, 489-494.
 33. **Little**, M.G., Jackson, R.B. (2010). Potential impacts of leakage from deep CO₂ geosequestration on overlying freshwater aquifers. *Environmental Science and Technology* 44 (23), 9225-9232.
 34. **Loisy**, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., et Garcia, B. (2013). The CO₂-Vadose Project: Dynamics of the natural CO₂ in a carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 14, 97-112.

35. **Lu**, J.M., Partin, J.W., Hovorka, S.D., Wong, C. (2010). Potential risks to freshwater resources as a result of leakage from CO₂ geological storage: a batch-reaction experiment. *Environmental Earth Sciences* 60:335-348.
36. **McGrath**, A.E., Upson, G.L., Caldwell, M.D. (2007). Evaluation and mitigation of landfill gas impacts on cadmium leaching from native soils. *Ground Water Monitoring Remediation* 27, 99-109.
37. **Myers**, M., Roberts, J.J., White, C., Stalker, L. (2019). The impact of water on CO₂ leak rate measurements for CCS projects. In: 14th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Melbourne, Australia, 21-26 October 2018.
38. **Oldenburg**, C., Lewicki, J., Dobeck, L., Spangler, L. (2010). Modeling gas transport in the shallow subsurface during the ZERT CO₂ release test. *Transport Porous Media* 82 (1), 77-92.
39. **Plummer**, L.N., Wigley, T.M., Parkhurst, D.L. (1978). Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation.
40. **Rhino**, K., Loisy, C., Cerepi, A., Le Roux, O., Garcia, B., Rouchon, V., Noirez, S., Le Gallo, C., Delaplace, P., Willequet, O., Bertrand, C., El Khamlichi, A. (2016). The Demo-CO₂ project: Monitoring and comparison of two shallow subsurface CO₂ leakage experiments with gas tracer associated in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 53, 207-221.
41. **Rhino**, K. (2017). Caractérisation, quantification et modélisation des processus de transfert et des interactions CO₂-eau-roche en milieu poreux non saturé en contexte de forage lors d'un stockage géologique. Thèse de l'université de Bordeaux 3 - Michel de Montaigne.
42. **Rillard**, J., Gombert, P., Toulhoat, P., Zuddas, P. (2014). Geochemical assessment of CO₂ perturbation in a shallow aquifer evaluated by a push-pull field experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 21, 23-32.
43. **Rillard**, J., Loisy, C., Le Roux, O., Cerepi, A., Garcia, B., Noirez, S., Rouchon, V., Delaplace, P., Willequet, O., Bertrand, C. (2015). The Demo-CO₂ Project: A unsaturated zone CO₂ and tracer leakage field experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 39, 302-317.
44. **Roberts**, J.J., Stalker, L., Shipton, Z.K., Burnside, N.M. (2019). What have we learnt about CO₂ leakage in the context of commercial-scale CCS? In: 14th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Melbourne, Australia, 21-26 October 2018.

45. **Sigg**, L., Behra, P., Stumm, W., Amatore, C. (2014). Chimie des milieux aquatiques.
46. **Smith**, M.M., Hao, Y., Carroll, S.A. (2017). Development and calibration of a reactive transport model for carbonate reservoir porosity and permeability changes based on CO₂ core-flood experiments. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 57, 73-88.
47. **Smyth**, R.C., Hovorka, W.D., Lu, J., Romanak, K.D., Partin, J.W.C., Yang, W.C. (2009). Assessing risk to fresh water resources from long term CO₂ injection-laboratory and field studies. *Energy Procedia* 1:1957-1964.
48. **Strazisar**, B.R., Wells, A.W., Diehl, J.R., Hammack, R.W., Veloski, G.A. (2009). Near-surface monitoring for the ZERT shallow CO₂ injection project. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3 (6), 736-744.
49. **Thiéry**, D. (2015). Modélisation 3D du Transport Réactif avec le code de calcul MARTHE v7.5 couplé aux modules géochimiques de PHREEQC. Rapport BRGM/RP-65010-FR, 167-188.
50. **Thordsen**, J. (2011). Personal communication in Zheng et al. (2012).
51. Wang, S., Jaffe, P.R. (2004). Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO₂ releases from deep formations: effect of dissolution kinetics. *Energy Conversion and Management* 45 (18-19), 2833-2848.
52. **Wilkin**, R.T., DiGiulio, D.C. (2010). Geochemical impacts to groundwater from geologic carbon sequestration: controls on pH and inorganic carbon concentrations from reaction path and kinetic modeling. *Environmental Science & Technology* 44 (12), 4821-4827.
53. **Yang**, C., Delgado-Alonsob, J., Hovorka, S.D., Mickler, P., Trevino, R.H., Phillips, S. (2014). Monitoring dissolved CO₂ in groundwater for CO₂ leakage detection in aquifer. *Energy Procedia* 63, 4209-4215.
54. **Zheng**, L., Apps, J.A., Spycher, N., Birkholzer, J.T., Kharaka, Y.K., Thordsen, J., Beers, S.R., Herkelrath, W.N., Kakouros, E., Trautz, R.C. (2012). *International Journal of Greenhouse Gas Control* 7, 202-217.

3. Comparaisons entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés obtenus via modélisation inverse par le logiciel PhreeqC

Afin d'acquérir une meilleure compréhension sur les résultats des concentrations en éléments majeurs obtenus expérimentalement au cours du temps dans les sept puits d'observation, l'évolution de ces concentrations est comparée avec celle calculée via PhreeqC (réalisation d'une modélisation dite « inverse »). Les caractéristiques de ce logiciel de calculs géochimiques sont présentées par [Parkhurst et Appelo \(2013\)](#), et les cinétiques des réactions chimiques suivent le mode de calculs de [Plummer et al. \(1979\)](#). Ainsi, en couplant à la fois les processus chimiques et les processus de transport (advection et/ou diffusion), PhreeqC permet de simuler la migration d'une espèce ionique à travers un modèle de transport réactif le long d'une colonne de simulation 1D. Pour cela, le logiciel utilise la méthode des différences finies explicite afin de résoudre numériquement l'équation d'advection-dispersion, associée à des conditions initiales et limites spécifiques ([Parkhurst et Appelo, 1999](#)).

La modélisation géochimique a été réalisée pour les ions Ca^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- et SO_4^{2-} entre les puits F1-F3, F1-F6 et F1-F7 (forages se situant sur le même axe). Les données expérimentales entrées dans le logiciel correspondent aux valeurs de concentration maximales du puits d'injection F1 après ajout de CO_2 , aux valeurs de concentration naturelles (avant injection) du puits considéré, et aux valeurs de pH et de température associées.

Le script de modélisation écrit sous PhreeqC comprend deux blocs de simulation distincts : la **simulation 1** permet de modéliser l'arrivée d'une eau chargée (solution du puits F1 après injection de CO_2 dont les concentrations ioniques sont les plus fortes) vers une eau beaucoup moins chargée et à l'équilibre d'un puits plus en aval (solution du puits F3 avant injection par exemple). Les concentrations du puits en aval vont augmenter au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur maximale, puis diminuer progressivement vers des valeurs de concentrations ioniques naturelles. Cette partie correspond à la **simulation 2** du script.

Les courbes issues de la modélisation sont ensuite comparées avec les mesures issues de l'expérience réalisée sur le site pilote. Ce travail est réalisé pour chaque ion pour trois distances considérées par rapport au puits d'injection F1.

L’ensemble des paramètres entrés dans PhreeqC (Cells, Shifts, Time_step, Boundary_conditions, Lengths et Dispersivities) pour chaque espèce ionique et chaque distance considérée est représenté dans le **tableau 4.1**.

Tableau 4.1 : Valeurs des différents paramètres inscrits dans PhreeqC pour réaliser les deux simulations numériques le long de la colonne de simulation 1D.

| | | | Cells | Shifts | Time_step (day) | Boundary_conditions (entrée - sortie de colonne) | Lengths (m) | Dispersivities (m) | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------|--------------|-----------------|---|-------------|--------------------|--------|------------|--------|------|
| F1-F3 | Ca ²⁺ | Simulation 1 | 50 | 50 | 0,049 | cst - flux | 0,05 | 1,02 | | | | |
| | | Simulation 2 | | 255 | | cst - cst | | 0,04 | | | | |
| | HCO ₃ ⁻ | Simulation 1 | | 50 | | cst - flux | | 1 | | | | |
| | | Simulation 2 | | 300 | | cst - cst | | 0,02 | | | | |
| | NO ₃ ⁻ | Simulation 1 | | 50 | | cst - flux | | 2,5 | | | | |
| | | Simulation 2 | | 255 | | cst - cst | | 0,8 | | | | |
| | SO ₄ ²⁻ | Simulation 1 | | 50 | | cst - flux | | 2,9 | | | | |
| | | Simulation 2 | | 255 | | cst - cst | | 1 | | | | |
| | F1-F6 | Ca ²⁺ | | Simulation 1 | | 50 | | 50 | 0,1092 | cst - flux | 0,0772 | 1 |
| | | | | Simulation 2 | | | | 150 | | cst - cst | | 0,06 |
| HCO ₃ ⁻ | | Simulation 1 | 50 | cst - flux | 0,4 | | | | | | | |
| | | Simulation 2 | 100 | cst - cst | 0,02 | | | | | | | |
| NO ₃ ⁻ | | Simulation 1 | 50 | cst - flux | 1,2 | | | | | | | |
| | | Simulation 2 | 100 | cst - cst | 0,7 | | | | | | | |
| SO ₄ ²⁻ | | Simulation 1 | 50 | cst - flux | 2,8 | | | | | | | |
| | | Simulation 2 | 100 | cst - cst | 1,05 | | | | | | | |
| F1-F7 | | Ca ²⁺ | Simulation 1 | 50 | 50 | | 0,134 | cst - flux | | 0,106 | | 0,9 |
| | | | Simulation 2 | | 80 | | | cst - cst | | | | 0,07 |
| | HCO ₃ ⁻ | Simulation 1 | 50 | | cst - flux | 0,8 | | | | | | |
| | | Simulation 2 | 100 | | cst - cst | 0,04 | | | | | | |
| | NO ₃ ⁻ | Simulation 1 | 50 | | cst - flux | 2,5 | | | | | | |
| | | Simulation 2 | 80 | | cst - cst | 0,2 | | | | | | |
| | SO ₄ ²⁻ | Simulation 1 | 50 | | cst - flux | 2,9 | | | | | | |
| | | Simulation 2 | 100 | | cst - cst | 0,1 | | | | | | |

Le paramètre **Cells** correspond au nombre total de cellules ayant le même volume de pore et constituant la colonne de simulation 1D. Il a été choisi par rapport à la distance entre les puits F1 et F3 (2 m 50 sur le site expérimental sont représentés par 50 cellules dans PhreeqC), et change en fonction de la distance étudiée.

Le paramètre **Shifts** correspond au pas de temps utilisé. Dans une simulation, le Shifts est égal au nombre de fois où la solution dans chaque cellule est décalée vers la cellule $n+1$. Dans un système à n cellules, il faut donc n shifts pour remplacer la vitesse des pores dans la colonne de simulation 1D. Il s’exprime suivant la formule :

$$\text{Pas de temps (shift)} = \frac{\text{Durée totale de la simulation}}{\text{Temps de séjour (time_step)}}$$

La durée totale de la simulation a été choisie en fonction des résultats expérimentaux. En effet, grâce aux valeurs de conductivité électrique maximales mesurées sur le terrain, il est possible de calculer le temps d’arrivée du signal d’un puits à l’autre. Ainsi, pour les puits F1 et F3 par exemple, il faut 2,45 jours pour réaliser 2,50 m de distance.

Le **Time_step** (en jour) correspond au temps de séjour dans chaque cellule (ie. : temps nécessaire pour qu'un volume poreux se déplace à travers chaque cellule), calculé à partir de la longueur de la cellule et de la vitesse volumique du pore.

Le paramètre **Boundary_conditions** correspond aux limites à l'entrée (cellule 1) et à la sortie (dernière cellule) de la colonne de simulation de simulation 1D. Cette limite peut être fermée, constante, ou peut fluer. Ainsi, si la limite est « constante » (noté « cst » dans le [tableau 4.1](#)), les concentrations à la frontière sont égales à la solution 0 ; si les limites sont « en flux », les concentrations à la frontière sont inférieures à la solution 0.

Le paramètre **Lengths** (en m) correspond à la longueur d'une cellule. Pour la distance entre les puits F1 et F3, 2,50 m sont représentés par 50 cellules : 1 cellule fait donc 0,05 m de longueur. Ce paramètre dépend directement du nombre de cellules choisi pour représenter la colonne de simulation 1D.

Enfin, le paramètre **Dispersivities** (en m) correspond au coefficient de dispersivité et est fonction de l'espèce ionique observée et de la distance entre les puits étudiée. Il est donc à ajuster pour chaque bloc de simulation afin d'obtenir la meilleure concordance possible entre les courbes modélisées et les courbes issues de l'expérience de terrain.

L'ensemble des paramètres ci-dessus sont présentés et décrits dans [Parkhurst et Appelo \(2013\)](#).

3.1 Évolution des éléments majeurs au cours du temps pour la distance F1-F3

La [figure 4.1](#) compare les résultats modélisés avec les données expérimentales de l'évolution des ions Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et NO_3^- au cours du temps pour la distance F1-F3 (soit 2,50 m de distance). Les résultats de l'expérience réalisée sur le site pilote sont représentés par des croix en rouge, et ceux issus des **simulations 1** et **2** correspondent aux cercles bleus et verts respectivement.

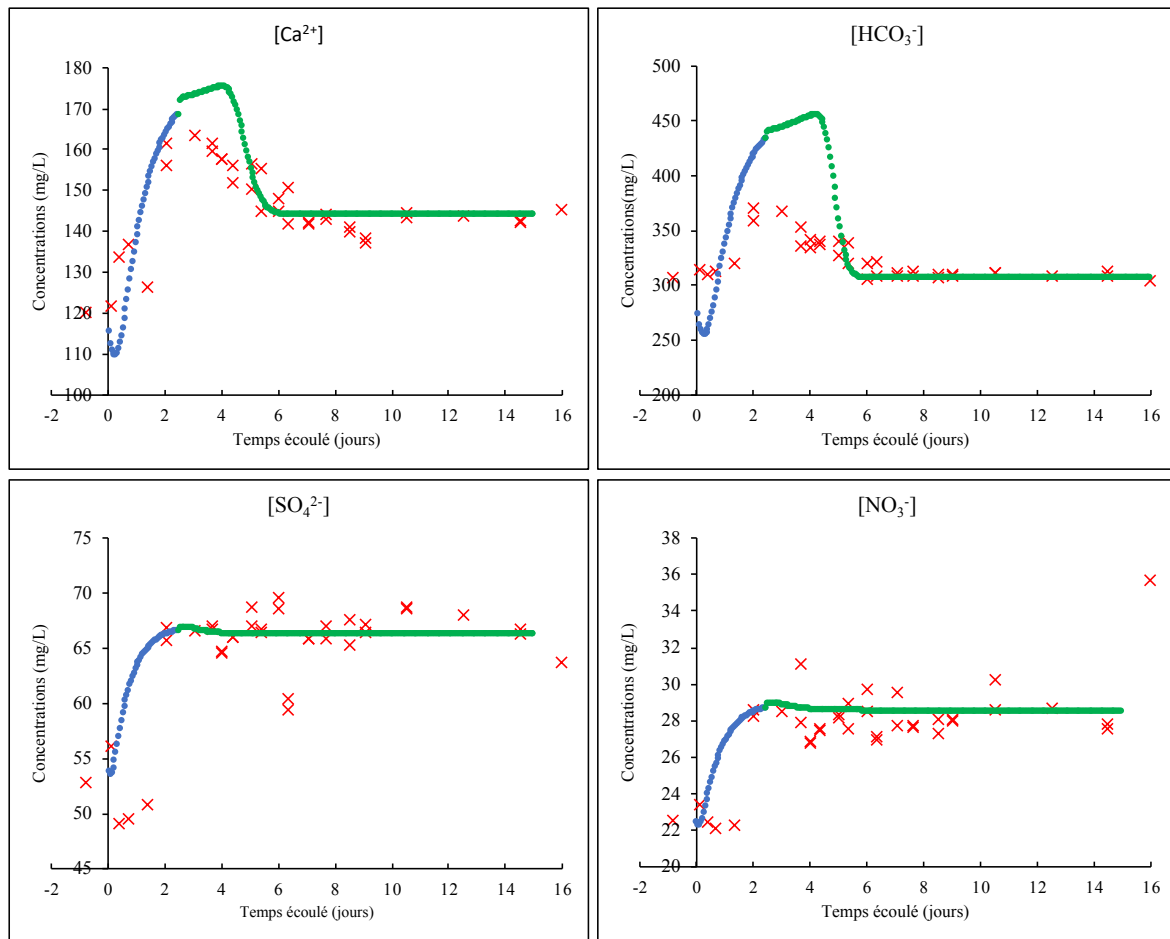


Figure 4.1 : Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations en Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et NO_3^- entre les résultats modélisés et les données expérimentales pour la distance F1-F3 (soit 2,50 m).

De manière générale, les résultats simulés correspondent bien aux données expérimentales, notamment pour les ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} et NO_3^- .

Pour Ca^{2+} , les données expérimentales présentent une valeur maximale de 163 mg/L mesurée 3,02 jours après le début de l'injection dans le puits F1 (noté également t_0), tandis que les résultats de la **simulation 2** indiquent une valeur maximale de 175 mg/L atteinte 3,97 jours après t_0 .

Cette différence peut s'expliquer par une plus faible dissolution (et donc un effet tampon moins important) dans le cas des résultats issus de l'expérience de terrain. A l'échelle du site pilote, après injection de CO₂, une quantité inférieure en ions Ca^{2+} serait libérée dans la phase aqueuse grâce à la présence des minéraux carbonatés, empêchant la forte dissolution du carbonate : cela permettrait à l'eau de l'aquifère de perdre rapidement son caractère agressif. Cela n'a lieu que sur un court intervalle de temps, en raison de la présence de minéraux carbonatés qui permettent de tamponner (et donc de diminuer) l'intensité de cette réaction chimique. Les valeurs des

concentrations en Ca^{2+} modélisées sont donc supérieures à celles obtenues expérimentalement. La différence entre les résultats simulés et ceux issus de l'expérience de terrain est donc principalement liée au pouvoir tampon du massif carbonaté qui empêche la forte libération des ions Ca^{2+} dans la phase aqueuse.

D'après le **tableau 4.1**, les deux coefficients de dispersivité différents déterminés pour les deux simulations pour l'ion Ca^{2+} permettraient d'expliquer un ralentissement de la dispersion hydrodynamique de l'ion au cours du temps, probablement lié à l'hétérogénéité du massif carbonaté en termes de propriétés pétrophysiques (Cohen et al., 2013 ; Rillard et al., 2015 ; Rhino, 2017). Cette hétérogénéité est davantage accentuée par la dissolution de la calcite, qui permet de modifier la géométrie des fractures et donc les propriétés hydrauliques et de transport (Noiriel et al., 2013). Ainsi, sous certaines conditions d'écoulement et de réactivité, la rétroaction entre l'écoulement des fluides, le transport du soluté et la dissolution des minéraux peut mener à la création de chemins d'écoulement préférentiels (Szymczak et Ladd, 2009). Le développement de ces derniers induit également une hétérogénéité dans le transport des solutés à travers le milieu poreux, et influencent significativement les résultats expérimentaux (Lewis et Sjöstrom, 2010).

Au cours de la **simulation 1**, la géométrie des pores change en raison de la dissolution de la calcite, permettant d'augmenter rapidement les concentrations en Ca^{2+} dans la phase aqueuse et de créer des chemins préférentiels d'écoulement. Le coefficient de dispersivité est donc plus élevé que celui de la **simulation 2**, où il n'y a plus de dissolution et où les concentrations en Ca^{2+} diminuent progressivement jusqu'à atteindre un pallier (**Fig. 4.1**).

Pour rappel, la dispersion hydrodynamique dans les milieux poreux (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) résulte de la dispersion mécanique et de la diffusion moléculaire, phénomènes décrits par la loi de Fick (1855). Malgré que ces deux mécanismes agissent ensemble (Bear, 1972), le coefficient de dispersion des solutés transportés est paramétré comme une contribution supplémentaire d'un terme de diffusion interstitielle (qui est indépendant de la vitesse) et d'un terme de dispersion mécanique (lui-même indépendant de la diffusion ; Rolle et al., 2012). Ainsi, selon les études de Chiogna et al. (2011) et Cirpka et al. (2011), afin de représenter correctement la variabilité spatiale du coefficient de dispersion, le diamètre des grains doit être pris en considération, notamment pour les formations hétérogènes.

Réaliser un modèle de transport sous PhreeqC est donc complexe en raison de la présence de chemins préférentiels d'écoulement et des paramètres d'entrée nécessaires pour décrire ce processus (Kim et al., 2005).

Les résultats de l'évolution de l'ion HCO_3^- au cours du temps sont ceux qui présentent le plus de disparités. Les données expérimentales présentent une valeur maximale de 371 mg/L mesurée 2,02 jours après le début de l'injection dans le puits F1, tandis que les résultats de la **simulation 2** indiquent une valeur maximale de 456 mg/L atteinte 4,16 jours après t_0 .

L'agressivité moins forte de l'eau de l'aquifère (liée à l'équilibre entre la calcite et l'eau de la nappe) et donc la dissolution plus faible des carbonates, permettraient également d'expliquer les valeurs inférieures des concentrations issues de l'expérience sur le site pilote.

D'après le **tableau 4.1**, HCO_3^- possède deux coefficients de dispersivité différents et aurait tendance à réagir de la même façon que l'ion Ca^{2+} (ralentissement de la dispersion hydrodynamique au cours du temps).

Les ions SO_4^{2-} et NO_3^- présentent des courbes expérimentales ayant la même allure, avec une augmentation des concentrations jusqu'à une valeur maximale, suivit par une très légère diminution et un palier mesuré sur plus de dix jours.

Pour les deux espèces ioniques, la courbe simulée correspond bien avec la courbe expérimentale. Cela est principalement lié au fait que ces deux ions n'interviennent pas lors des interactions chimiques du système $\text{CO}_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, et ne sont pas impliqués pour réaliser le pouvoir tampon. PhreeqC est ainsi capable de modéliser et de reproduire numériquement les résultats issus de l'expérience de terrain.

Les deux coefficients de dispersivité différents pour les deux ions permettent d'expliquer les variations de concentration au cours du temps (**Tab. 4.1**). Grâce à la valeur de leur coefficient, les simulations sous PhreeqC mettraient en évidence le comportement hydrodynamique équivalent de ces deux ions face au réseau poreux, qui serait ralenti au cours du temps dans les deux cas. Au cours de la **simulation 1**, SO_4^{2-} et NO_3^- emprunteraient les chemins d'écoulement créés lors de la dissolution de la calcite, d'où des coefficients de dispersivité plus élevés que lors de la **simulation 2** où ce processus n'a plus lieu.

3.2 Évolution des éléments majeurs au cours du temps pour la distance F1-F6

La **figure 4.2** compare les résultats simulés avec les données expérimentales de l'évolution des ions Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et NO_3^- au cours du temps pour la distance F1-F6 (soit 3,86 m de distance). Les résultats obtenus lors de l'expérience réalisée sur le site pilote sont représentés par des croix en rouge, et ceux issus des **simulations 1** et **2** correspondent aux cercles bleus et verts respectivement.

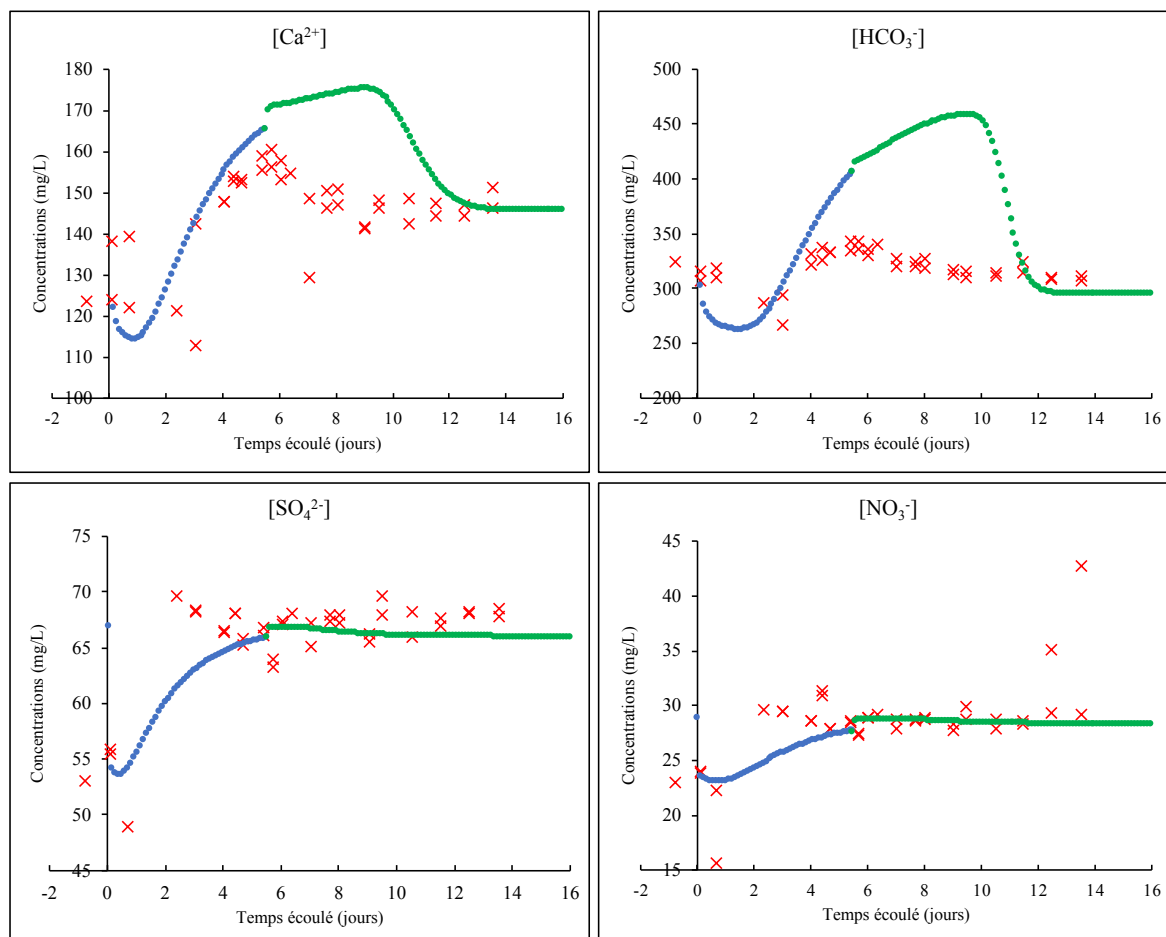


Figure 4.2 : Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations en Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et NO_3^- entre les résultats modélisés et les données expérimentales pour la distance F1-F6 (soit 3,86 m).

D'après la **figure 4.2**, les résultats simulés correspondent bien aux données expérimentales pour SO_4^{2-} et NO_3^- . Davantage de disparités entre ces résultats sont à noter pour représenter l'évolution des concentrations en Ca^{2+} . Les résultats simulés sont très différents des données expérimentales pour l'ion HCO_3^- .

Comme pour la distance F1-F3, les ions SO_4^{2-} et NO_3^- présentent des courbes expérimentales ayant la même allure, et possèdent deux coefficients de dispersivité différents mettant en évidence un ralentissement de la dispersion hydrodynamique au cours du temps (**Tab. 4.1**).

Pour Ca^{2+} , les données expérimentales indiquent une valeur maximale de concentration de 161 mg/L mesurée 5,70 jours après le début de l'injection dans le puits F1, tandis que les résultats de la **simulation 2** indiquent une valeur maximale de 174 mg/L atteinte 9,61 jours après t_0 . Comme pour la distance entre les puits F1 et F3, les concentrations simulées sont supérieures à celles issues de l'expérience sur le site pilote, probablement liées à un processus de dissolution plus fort ayant lieu le long de la colonne de simulation 1D.

La diminution du coefficient de dispersivité au cours du temps (**Tab. 4.1**) montre que la dispersion hydrodynamique de l'ion Ca²⁺ a été ralentie, probablement à cause de l'hétérogénéité du massif carbonaté en termes de porosité.

L'écart plus important entre les données simulées et les données expérimentales peut s'expliquer par les processus de réaction et de transport du CO₂ à travers l'hydrosystème carbonaté. Dans l'article présenté dans la **section 2** de ce chapitre, il a été montré que la dissolution de la calcite engendrée par les réactions entre le système CO₂-CaCO₃-H₂O se déroule uniquement dans le puits d'injection F1 ; les réactions chimiques étant très rapides d'un point de vue cinétique. L'effet tampon des minéraux carbonatés n'a donc lieu qu'au niveau du puits F1. Pour tous les autres puits, l'augmentation des concentrations ioniques est uniquement liée au phénomène d'advection.

PhreeqC ne peut prendre en considération l'effet tampon des minéraux carbonatés se déroulant quasiment instantanément après injection de CO₂ et pour un faible rayon autour du puits d'injection. De plus, comme la répartition de l'eau à travers le massif carbonaté est hétérogène (liée aux propriétés pétrophysiques très variables du milieu), la dissolution du CO₂ dans la phase aqueuse et le pouvoir tampon le sont également (comme le souligne [Rhino, 2017](#)). Il est donc plus difficile de faire correspondre les concentrations simulées avec les résultats obtenus expérimentalement. Néanmoins, les concentrations simulées supérieures aux valeurs expérimentales suggèrent que ce pouvoir tampon serait plus accentué dans le cas de la modélisation à cause d'une eau plus agressive.

De plus, si seul le transport par diffusion est appliqué pour réaliser la simulation, aucune réaction n'a lieu et les courbes simulées et expérimentales ne peuvent se superposer. L'intégralité du CO₂ ne serait pas dissoute et pourrait être transportée sous forme de microbulles qui passeraient progressivement en phase aqueuse. De même, en raison de la complexité du milieu poreux, une partie du fluide pourrait être bloquée et réagir dans un second temps. Ainsi, les hétérogénéités pétrophysiques du milieu carbonaté conditionnent la consommation du CO₂ dissous. Cette réactivité est donc différente en fonction du contact entre le fluide et de la catégorie de pores rencontrée (macro- ou micropores, de surfaces spécifiques différentes ; [Rhino, 2017](#)).

Enfin, les paramètres pétrophysiques, notamment la taille des pores, influencent fortement le transport par diffusion. La surface spécifique est donc un paramètre non négligeable à prendre en compte lors du transport réactif, comme le montrent l'étude de [Garcia-Rios et al. \(2015\)](#). Néanmoins, ces derniers ne peuvent être intégrés à la simulation. Comme la distance entre les puits F1 et F6 est supérieure à celle entre les puits F1 et F3, l'incertitude sur l'hétérogénéité du

massif carbonaté à travers les valeurs de porosité et de perméabilité augmente nécessairement. L'écart entre les courbes simulée et expérimentale est donc forcément plus grand pour une distance de 3,86 m plutôt que pour une distance de 2,50 m.

L'ion HCO_3^- est celui dont la courbe simulée est la plus éloignée de la courbe de l'expérience réalisée sur le site pilote, principalement à cause du processus de dissolution des carbonates qui serait plus faible à l'échelle de terrain. De même, la diminution du coefficient de dispersivité au cours du temps indique un ralentissement de la dispersion hydrodynamique.

D'après le **tableau 4.1** et les résultats présentés ci-dessus, pour la distance F1-F6, les valeurs du coefficient de dispersivité de la **simulation 1** (représentant uniquement l'augmentation des concentrations) ont diminué pour toutes les espèces ioniques par rapport à la distance F1-F3. La dispersion hydrodynamique est donc plus faible pour 3,86 m de distance plutôt que pour 2,50 m, et est donc ralentie au cours du temps. Ce phénomène s'explique par l'hétérogénéité du massif carbonaté : la distribution de la vitesse à l'intérieur des pores, l'hétérogénéité de la taille des pores et la variation de direction d'écoulement étant les paramètres principaux influençant directement la dispersion mécanique (et donc la dispersion hydrodynamique) dans un milieu poreux (Lu, 2013). Cette hétérogénéité est donc de plus en plus importante au fur et à mesure que la distance par rapport au puits d'injection augmente.

3.3 Évolution des éléments majeurs au cours du temps pour la distance F1-F7

La **figure 4.3** compare les résultats modélisés avec les données expérimentales de l'évolution des ions Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et NO_3^- au cours du temps pour la distance F1-F7 (soit 5,30 m de distance) obtenus à partir de la modélisation inverse. Les résultats obtenus expérimentalement sur le site pilote sont représentés par des croix en rouge, et ceux issus des **simulations 1 et 2** correspondent aux cercles bleus et verts respectivement.

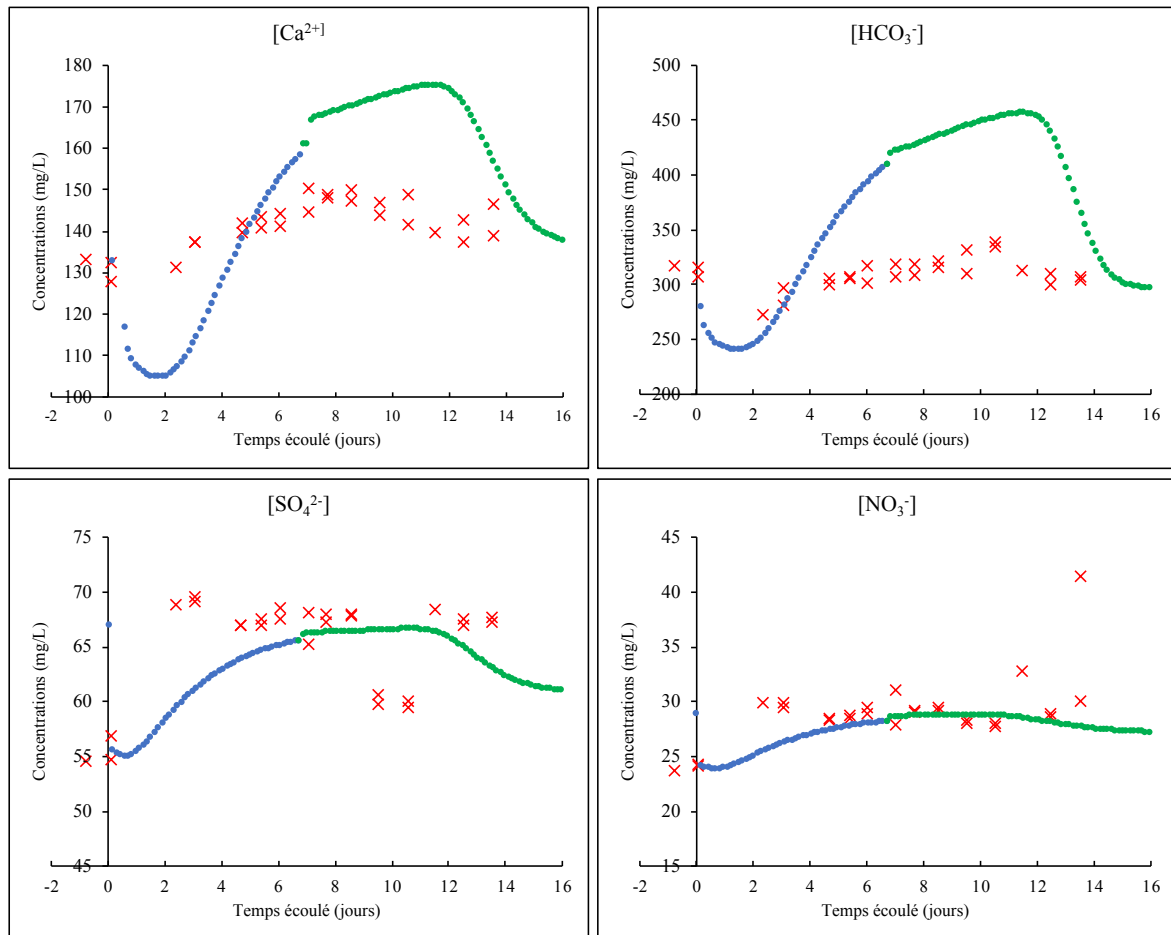


Figure 4.3 : Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations en Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et NO_3^- entre les résultats modélisés et les données expérimentales pour la distance F1-F7 (soit 5,30 m).

D'après la **figure 4.3**, il est plus difficile de faire correspondre les courbes simulées avec les courbes expérimentales, notamment pour les ions Ca^{2+} et HCO_3^- . La courbe simulée de l'ion SO_4^{2-} tend à se rapprocher de la courbe de l'expérience réalisée sur le site pilote, et ces deux courbes correspondent bien pour l'ion NO_3^- .

Les arguments fournis précédemment pour les ions Ca^{2+} et HCO_3^- (sections 3.1. et 3.2.) et expliquant l'écart entre la courbe simulée et la courbe expérimentale s'appliquent également pour la distance F1-F7. Cet écart est davantage amplifié comme la distance par rapport au puits d'injection est plus grande (5,30 m).

Pour les deux espèces ioniques, deux coefficients de dispersivité différents ont été déterminés (**Tab. 4.1**) et mettent en évidence un ralentissement de la dispersion hydrodynamique au cours du temps.

Les coefficients de dispersivité des ions SO_4^{2-} et NO_3^- mettent également en évidence ce ralentissement (**Tab. 4.1**) d'après les valeurs de leurs coefficients.

3.4 Conclusions sur les résultats obtenus et sur les limites du modèle géochimique

D'après le **tableau 4.1**, les valeurs du coefficient de dispersivité de la **simulation 1** depuis le puits d'injection F1 jusqu'au puits d'observation F7 indiquent que :

- la dispersion hydrodynamique de Ca^{2+} est ralentie au cours du temps au fur et à mesure de la propagation de l'ion à travers le massif carbonaté (le coefficient de dispersivité diminue progressivement). Cela est dû aux hétérogénéités pétrophysiques de l'hydrosystème très variables provoquant ce ralentissement (Cohen et al., 2013 ; Rillard et al., 2015 ; Rhino, 2017). La perméabilité plus faible par endroit induit la migration de l'ion *via* des chemins de propagation plus longs dans le milieu poreux, comme le suggèrent les études de Harrison et al. (2016) ;
- l'ion HCO_3^- se propage moins rapidement que l'ion Ca^{2+} à travers l'hydrosystème avec des coefficients qui restent inférieures à ce dernier. Cela est probablement lié à sa masse molaire qui est supérieure à celle de Ca^{2+} . Ainsi, d'après les modélisations réalisées, le pic de concentration en HCO_3^- arrive légèrement après celui de Ca^{2+} ;
- l'ion NO_3^- a des coefficients de dispersivité toujours plus importants que l'ion Ca^{2+} (voire deux fois plus élevés pour les distance F1-F3 et F1-F7). Ainsi, les courbes simulées montrent que la concentration maximale de l'ion NO_3^- arrive avant celle de Ca^{2+} , malgré que sa masse molaire soit supérieure. Cela est lié aux interactions chimiques du système $\text{CO}_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ qui ont lieu immédiatement après le début de l'injection : le « retard » dans la migration de l'ion Ca^{2+} étant lié à sa libération dans la phase aqueuse au cours de la dissolution de la calcite qui se fait de façon plus ou moins immédiate après l'injection de CO_2 ;
- la migration de l'ion SO_4^{2-} est très peu ralentie à travers le massif carbonaté. Les valeurs du coefficient de dispersivité sont toujours trois fois supérieures à celles de Ca^{2+} . Les raisons permettant d'expliquer sa migration plus rapide sont les mêmes que celles fournies pour l'ion NO_3^- .

Les différentes valeurs des coefficients de dispersivité des ions reflètent les processus de réaction et de transport qui ont lieu le long du massif carbonaté. Les coefficients moins élevés et de plus en plus faibles lorsque la distance augmente (par rapport au puits d'injection) sont attribués aux espèces ioniques impliquées dans l'équilibre du système calco-carbonique (à savoir Ca^{2+} et HCO_3^-) ; tandis que des coefficients plus élevés et stables (peu importe la

distance) mettent en évidence le transport des ions le long du massif carbonaté grâce au gradient hydraulique de l'aquifère (tels que SO₄²⁻ et NO₃⁻).

Les propriétés diffusives et donc le transport de composés sont différents au sein du même milieu poreux. Ces phénomènes sont également retrouvés dans les travaux de [Rolle et al. \(2012\)](#) qui étudient entre autres le transport réactif d'un contaminant organique et d'un accepteur d'électrons soluble.

De plus, comme la répartition de la teneur en eau à travers le massif carbonaté est hétérogène ([Rhino, 2017](#)), celle-ci peut considérablement influencer les mécanismes de transport des solutés : les vitesses et le régime d'écoulement ainsi que l'accessibilité des sites de surface des minéraux vont donc être variables au sein du milieu poreux ([Lu, 2013](#)).

Du fait de la bonne correspondance entre les courbes obtenues numériquement et après l'expérience de terrain, les ions SO₄²⁻ et NO₃⁻ pourraient être utilisés en tant que traceurs spatio-temporels naturels puisqu'il s'agit de solutés non-réactifs qui ne sont pas impliqués dans le système calco-carbonique. Du fait de leur migration plus rapide à travers l'hydrosystème carbonaté (d'après leurs coefficients de dispersivité élevés), l'augmentation des concentrations de ces deux ions permettrait de prévenir l'arrivée (et donc l'élévation des teneurs) de Ca²⁺ liée à sa libération après dissolution de la calcite.

Après simulation, certaines concentrations ioniques peuvent être surestimées ou à l'inverse sous-estimées par le modèle, probablement lié à un effet cinétique. En effet, les valeurs de concentrations entrées pour les solutions du script de PhreeqC correspondent à des valeurs mesurées à l'échelle macroscopique et non pas à l'échelle du pore. De plus, il a été démontré dans le chapitre précédent et par d'autres études ([Cohen et al., 2013](#) ; [Rillard et al., 2015](#) ; [Rhino, 2017](#)) que l'hydrosystème carbonaté de Saint-Emilion est très hétérogène d'un point de vue pétrophysique même sur une faible distance, alors que la modélisation géochimique ne prend pas en compte les effets de porosité et de perméabilité. [Rhino \(2017\)](#) précise qu'en fonction du débit d'injection, certaines particules peuvent se décrocher de la phase carbonatée et être transportées dans le milieu poreux : l'expérience elle-même est donc capable de modifier la géométrie du réseau poreux. [Garcia-Rios et al. \(2015](#) ; et références associées) mettent également en avant l'influence du débit d'injection sur l'évolution de la géométrie des fractures (et donc des volumes des pores) en fonction de la dissolution de la calcite. La dissolution ne serait donc pas l'unique processus permettant d'attaquer la phase carbonatée, et cet aspect ne peut être pris en compte dans le logiciel.

Ainsi, le transport d'un soluté est grandement influencé par cette hétérogénéité et des différences plus ou moins importantes entre les résultats sont donc inévitables. La géométrie des fractures est donc un paramètre clé pour modéliser le transport et l'écoulement (Luquot et Gouze, 2009 ; Szymczak et Ladd, 2009).

Dans ce modèle, les vitesses de réaction chimique peuvent parfois être surévaluées en raison du mode de calculs de Plummer et al. (1979) et des équations associées utilisées. Ces auteurs suggèrent que certaines réactions chimiques (telles que la dissolution de la calcite et du CO₂ par exemple) sont quasiment instantanées, alors que d'autres tels que Stumm et Morgan (1970) précisent que ces réactions nécessitent quelques minutes avant d'atteindre un équilibre chimique.

De plus, la vitesse de dissolution du CO₂ peut être fonction de la présence d'autres espèces ioniques comme le montrent les modèles de Hamrouni et Dhahbi (2003). Ces derniers mettent en avant les modifications des équilibres et des cinétiques chimiques induits par la présence d'ions secondaires (tels que CaSO₄, MgSO₄, etc.), espèces ioniques qui pourraient également être rencontrées dans notre étude. Cette réactivité ne peut être considérée par PhreeqC.

4. Conclusions partielles

Dans ce chapitre, l'impact d'une fuite de CO₂ sur les paramètres physicochimiques (pH, conductivité électrique, concentrations en éléments majeurs) d'un aquifère carbonaté a été étudié grâce à une expérience d'injection réalisée sur le site pilote de Saint-Emilion. Grâce à la modélisation géochimique inverse réalisée sous PhreeqC, les processus de réaction et de transport des éléments majeurs ont été mis en évidence.

Au regard de nos résultats, cinq paramètres sont capables de détecter et de suivre une fuite potentielle de CO₂, à savoir : les concentrations en CO₂ (dissous), les concentrations en Ca²⁺ et HCO₃⁻, le pH et la conductivité électrique. Ces derniers sont suffisamment sensibles et réactifs, et peuvent être utilisés sur un site de stockage de CO₂ afin de suivre toute perturbation physicochimique dans un aquifère carbonaté peu profond. Les vitesses de réaction de ces cinq paramètres varient dans le temps en fonction de la distance entre le puits d'injection et les puits d'observation.

Ces paramètres ont également mis en avant l'hétérogénéité de l'hydrosystème carbonaté en termes de propriétés pétrophysiques, qui permet au CO₂ de migrer plus ou moins rapidement et d'emprunter plusieurs chemins de propagation.

L'étude des processus de réaction et de transport réalisée par modélisation inverse met également en évidence cette hétérogénéité, notamment pour les ions impliqués dans l'équilibre du système calco-carbonique, à savoir Ca²⁺ et HCO₃⁻. Les variations de porosité et perméabilité ainsi que les interactions du système CO₂-CaCO₃-H₂O entraînent un ralentissement de la dispersion hydrodynamique pour ces deux espèces ioniques. De plus, le modèle surestime les concentrations en Ca²⁺ et HCO₃⁻ : cela mettrait en évidence le caractère agressif de l'eau qui serait plus faible à l'échelle de terrain plutôt que le long de la colonne de simulation 1D. La dissolution des carbonates serait donc plus faible à l'échelle du site pilote de Saint-Emilion.

De même, les résultats modélisés suggèrent qu'une partie du CO₂ ne se dissout pas complètement et serait probablement piégée (sous forme de microbulles par exemple) en raison de la complexité du milieu poreux. Ces microbulles de gaz passeraient ensuite progressivement dans la phase aqueuse. Ainsi, les hétérogénéités pétrophysiques du milieu carbonaté conditionnent la consommation du CO₂ dissous.

Les résultats de la modélisation inverse ont montré une meilleure correspondance entre les courbes simulées et expérimentales lorsque la distance par rapport au puits d'injection est faible. Cela est principalement lié aux propriétés pétrophysiques de l'hydrosystème carbonaté qui ne sont pas prises en compte dans les simulations, et qui provoquent des différences de plus en plus importantes lorsque cette distance augmente.

De manière générale, le suivi de l'évolution des concentrations en éléments majeurs reflète de façon indirecte la propagation du panache de CO₂ à travers l'hydrosystème carbonaté.

5. Bibliographie

Appelo, C. A. J., Postma, D. (1994). Geochemistry, groundwater and pollution: Balkema, Rotterdam, 526 p. 1st edition.

Appelo, C. A. J., Postma, D. (2004). Geochemistry, groundwater and pollution. CRC press. 2nd edition.

Bear, J. (1972). Dynamics of fluids in porous media. Elsevier, New-York.

Chiogna, G., Cirpka, O. A., Grathwohl, P., Rolle, M. (2011). Relevance of local compound-specific transverse dispersion for conservative and reactive mixing in heterogeneous porous media. *Water Resources Research*, 47(7).

Cirpka, O. A., De Barros, F. P., Chiogna, G., Rolle, M., Nowak, W. (2011). Stochastic flux-related analysis of transverse mixing in two-dimensional heterogeneous porous media. *Water Resources Research*, 47(6).

Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Garcia, B., Cerepi, A. (2013). The CO₂-Vadose project: Experimental study and modelling of CO₂ induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 128-140.

Davis, J. A., James, R. O., Leckie, J. O. (1978). *Journal of Colloid and Interface Science*, 63, 480.

Davis, J. A., Leckie, J. O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 67(1), 90-107.

Garcia-Rios, M., Luquot, L., Soler, J. M., Cama, J. (2015). Influence of the flow rate on dissolution and precipitation features during percolation of CO₂-rich sulfate solutions through fractured limestone samples. *Chemical Geology*, 414, 95-108.

Hamrouni, B., Dhahbi, M. (2003). Calco-carbonic equilibrium calculation. *Desalination*, 152 (1-3), 167-174.

Harrison, A. L., Dipple, G. M., Power, I.M., 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.

Kim, Y. J., Darnault, C. J., Bailey, N. O., Parlange, J. Y., Steenhuis, T. S. (2005). Equation for describing solute transport in field soils with preferential flow paths. *Soil Science Society of America Journal*, 69(2), 291-300.

Lewis, J., Sjöstrom, J. (2010). Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 115(1-4), 1-13.

Lu, J. (2013). Développement de modèles prédictifs décrivant le couplage chimie-transport dans les sédiments naturels (Doctoral dissertation, Université de Poitiers).

Luquot, L., Gouze, P. (2009). Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. *Chemical Geology*, 265(1-2), 148-159.

Noiriel, C., Gouze, P., Made, B. (2013). 3D analysis of geometry and flow changes in a limestone fracture during dissolution. *Journal of Hydrology*, 486, 211-223.

Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. (1999). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. USGS report.

Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (No. 6-A43). US Geological Survey.

Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Wigley, T. M. L. (1979). Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation.

Stumm, K., Morgan, J. J. (1970). *Aquatic chemistry; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.*

Szymczak, P., Ladd, A. J. C. (2009). Wormhole formation in dissolving fractures. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 114(B6).

Rhino, K. (2017). Caractérisation, quantification et modélisation des processus de transfert et des interactions CO₂-eau-roche en milieu poreux non saturé en contexte de forage lors d'un stockage géologique. (Doctoral dissertation, Université Bordeaux III).

Rillard, J., Loisy, C., Le Roux, O., Cerepi, A., Garcia, B., Noirez, S., Rouchon, V., Delaplace, P., Willequet, O., Bertrand, C. (2015). The DEMO-CO₂ project: A vadose zone CO₂ and tracer leakage field experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 39, 302-317.

Rolle, M., Hochstetler, D. L., Chiogna, G., Kitanidis, P. K., Grathwohl, P. (2012). Experimental investigation and pore-scale modeling interpretation of compound-specific transverse dispersion in porous media. *Transport in Porous Media*, 93(3), 347-362.

Rolle, M., Chiogna, G., Hochstetler, D. L., Kitanidis, P. K. (2013). On the importance of diffusion and compound-specific mixing for groundwater transport: An investigation from pore to field scale. *Journal of Contaminant Hydrology*, 153, 51-68.

Chapitre 5

Observation et quantification de l'impact du CO₂ sur les propriétés électriques des roches carbonatées

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de définir davantage la relation entre les concentrations en CO₂, la conductivité électrique (σ) et le pH pour le système CO₂-CaCO₃-H₂O ; indicateurs robustes pour la détection d'une fuite potentielle sur un site de stockage (d'après le chapitre précédent). Plus précisément, l'objectif de ce travail est de comprendre comment les concentrations en CO₂ dissous influencent la σ et le pH en fonction des propriétés pétrophysiques du milieu, et d'en déduire une relation entre ces trois paramètres.

Grâce à des outils géoélectriques couplés à des analyses géochimiques, les résultats permettent de faire le lien entre l'échelle de terrain et l'échelle du laboratoire. Cela permet : i) de mieux comprendre les processus d'écoulement et les paramètres *in-situ* (pression capillaire, porosité, etc.) contrôlant la propagation du panache de gaz à travers un aquifère carbonaté ; et ii) de caractériser les facteurs qui influencent la réponse géochimique des eaux souterraines face à une fuite de CO₂.

L'ensemble de ces résultats fait l'objet d'un article soumis dans *Journal of Colloid and Interface Science*.

La troisième partie de ce chapitre apporte des résultats géochimiques complémentaires sur l'évolution des concentrations en éléments majeurs au cours du temps et obtenus après injection de CO₂. Ces derniers soulignent l'importance de réaliser des analyses en laboratoire le plus tôt possible après prélèvement.

2. CO₂ effects on an unsaturated and saturated carbonate reservoir from geoelectric-geochemical coupling

Cette partie du **chapitre 5** présente l'article intitulé « CO₂ effects on an unsaturated and saturated carbonate reservoir from geoelectric-geochemical coupling » soumis dans *Journal of Colloid and Interface Science*. L'objectif principal de ce travail est de comprendre et de caractériser l'impact des concentrations en CO₂ dissous sur les paramètres physicochimiques (la σ et le pH) pour le système CO₂-CaCO₃-H₂O.

Les observations de terrain développées dans le chapitre précédent sont reproduites à l'échelle du laboratoire par des expériences en batch et sur la cellule Hassler afin de faire le lien entre les résultats géophysicochimiques (σ , pH, concentration en CO₂ (aq)) et les propriétés

électriques (indice de résistivité électrique) de la roche carbonatée en fonction de son état de saturation.

CO₂ effects on an unsaturated and saturated carbonate reservoir from geoelectric-geochemical coupling

Anélia PETIT^a, Olivier LE ROUX^a, Adrian CEREP^a, Corinne LOISY^a

^a, *EA 4592 Georessources et Environnement, ENSEGID-Bordeaux INP, avenue des Facultés, Talence 33400, France*

**e-mail : anelia.petit@ensegid.fr*

Highlights

- 1) The impacts of dissolved CO₂ on the electrical behavior of a carbonate rock are studied via variations in the electrical resistivity index for different saturation states.
- 2) Laboratory experiments using batches and measurements on the Hassler cell are carried out in order to reproduce results obtained experimentally at the field scale.
- 3) A calibration line linking the dissolved CO₂, the pH and the electrical conductivity is highlighted, in order to find the CO₂ concentrations or electrical resistivity values by knowing the pH and one of these two parameters.
- 4) This line is only valid for the limestones studied because it turns out to be dependent on the petrophysics properties of the medium.
- 5) This allows to pass from the laboratory scale to the field scale and *vice versa*.

Abstract

The objective of this work is to understand and characterize how dissolved CO₂ concentrations can influence physicochemical parameters, in particular the electrical conductivity and pH.

In previous work, a CO₂ injection experiment was carried out directly in a freshwater aquifer within an Oligocene carbonate underground quarry located in Saint-Emilion (Gironde, France). Different parameters emerged as excellent indicators for monitoring a gas plume during CO₂ geological storage, especially the electrical conductivity and pH.

We tried to reproduce field observations on a laboratory scale by batch experiments and measurements on Hassler cell, and to make the link between the geochemical results (electrical conductivity, pH, CO₂ concentrations) and the electrical properties (electrical resistivity index) depending on the saturation state of the carbonate rock.

A calibration line has been highlighted, making it possible to link the relation between electrical conductivity-CO₂-pH. This line is only valid for Saint-Emilion limestones because it is dependent on the petrophysical properties of the environment.

As field observations are reproducible in the laboratory, this calibration line allows to pass from one scale to another by combining different results, and estimate the CO₂ concentrations obtained for such values of electrical conductivity and pH.

Key-words: CO₂ leakage monitoring - CO₂-CaCO₃-H₂O interactions - Electrical conductivity-pH-CO₂ concentrations relation - Fluid saturation - Batch experiments - Archie's equation

1. Introduction

Carbon dioxide (CO₂) is a greenhouse gas that actively contribute to global warming. Since the pre-industrial era, CO₂ concentrations have continually increased with a notable growth of more than 70 % (IPCC, 2014). Carbon Capture and Storage (CCS) is one of the solutions proposed to significantly reduce CO₂ emissions (IPCC, 2005; Bachu, 2008). This is thanks to geological sequestration (e.g. Holloway, 1997; Gale, 2004; Hepple and Benson, 2005) which can be done in aquifers or in hydrocarbon reservoirs (depleted or active) in deep geological formations. In both cases, the high pressures encountered indicate that they are able to resist to CO₂ injection and trap gas in supercritical form.

Before sequestering CO₂ in these sites, it is necessary to evaluate the associated risks, including transport and containment mechanisms, which govern the long-term fate of the injected CO₂ (Pini and Benson, 2013). Indeed, several factors such as the hydraulic gradient of the fluid, the buoyancy and the trapping and reaction mechanisms can influence the flux and transport of CO₂ (Brandvoll et al., 2009). According to Keating et al. (2010), the main difficulty (and one of the major objectives) of any storage sites is to predict the potential impact of the CO₂ release (during or after sequestration operations), because CO₂ leakage into the atmosphere is considered inevitable in the long-term (Hepple and Benson, 2003). Therefore, it is essential to study fluid-solid interactions to select a storage site (Brandvoll et al., 2009).

Saline aquifers would represent 90 % of the total potential storage volume (Michael et al., 2010). In this case, CO₂ is initially injected into the porous formation where it accumulates under the cap rock (Farajzadeh et al., 2007). Then, as this gas is very soluble in water (Börner et al., 2017), the injected CO₂ partly dissolves in the aqueous phase in pore water (Bachu et al., 1994; Lin et al., 2008) by molecular diffusion (Lindeberg and Wessel-Berg, 1997) with a small diffusion coefficient ($\sim 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; Cadogan et al. (2014)), subsequently resulting in a decrease in pH (Qafoku et al., 2015). This causes a gradual increase in the density of the water (Teng and Yamasaki, 1998), thus suppressing the buoyancy forces of the free phase CO₂ and reducing the risk of leakage (Gilmore et al., 2020). According to Liu (2013), if the aquifer contains carbonate, it has the ability to react with the saturated brine solution and the injected CO₂ in order to precipitate carbonate minerals and ultimately eliminate the potential for leakage. According to Marini et al. (2006), this leads to modifications of the geometry of the pore space in a relatively short time, depending on the partial pressure of CO₂, the composition of the minerals and the pressure and temperature conditions. Then, the chemistry of the surface

layer is modified, causing changes in the wettability and relative permeability parameters (Busch et al., 2008). Therefore, this variation in permeability is dependent on several factors such as pressure, temperature, CO₂ mass flow rate and the properties of the pore space (porosity, connectivity and shape of the pores; Börner et al., 2017).

Thus, CO₂ can be permanently contained via different trapping mechanisms, allowing to increase the capacity and security of a storage site (Bachu, 2008; Liu, 2013; Zhang and Song, 2014): structural or stratigraphic trapping, solubility trapping, residual trapping, capillary trapping and mineral trapping.

Several researches approach make it possible to understand these trapping processes in order to model the migration of a CO₂ plume in the porous medium of the aquifer as a function of flow, gravity and capillarity (Liu, 2013): i) numerical simulation at reservoir scale model, core scale model and pore network models; and ii) experimental approaches. In both cases, the petrophysical properties are analyzed, in particular through the study of porosity, permeability and capillary pressure; parameters controlling the transport of CO₂ in porous media and governing the capillary trapping. In fact, the injection of CO₂ causes changes in petrophysical parameters and causes chemo-mechanical alterations in the host rock as shown in Vanorio et al. (2011). According to Perrin et al. (2009), at the macroscopic scale, only saturation influences the capillary pressure: it decreases when the saturation of the wetting fluid increases (which can correspond to water for example; Szymkiewicz et al., 2011). However, at the pore scale, frontal flows, fluid properties and pore conditions cause the capillary pressure to increase. This is also a function of the interfacial tension, the contact angle and the granulometry of the rock. Thus, according to Kim et al. (2012), the dissolution of CO₂ in water causes the decrease in capillary pressure linked to the increase in contact angles. This is common when it is a heterogeneous porous rock with mixed pore size and low vertical permeability (Liu, 2013). In this way, the CO₂ tend to migrate preferentially upwards, to areas with high permeability thanks to gravity and buoyancy forces (Kuuskraa et al., 2009).

Today, geophysical tools are well known and used to image the flow of fluids in deep or shallow formations for monitoring concerns, such as electrical conductivity/resistivity method (Zhou et al., 2012; Le Roux et al., 2013; Cherubini et al., 2019). In fact, as the CO₂ saturation increases, the electrical resistivity of the geological formation decreases (Adebayo and Mahmoud, 2015). This was highlighted by Zhou et al. (2012), in agreement with Strazisar et al. (2009) for the ZERT project. Conversely, the work carried out by the CO₂SINK project (Giese et al., 2009; Kiessling et al., 2010; Schmidt-Hattenberger et al., 2012 and 2013; Würdemann et al., 2010)

showed opposite results (the CO₂ injection caused an increase of the electrical resistivity of about 100 %, with a bulk CO₂ saturation of 50 %). In the first case, the soil bulk resistivity decreases due to the CO₂ dissolution in the soil water in the vadose zone, while in the second case, it is the replacement of the saline brine the rock matrix by the CO₂ plume which causes the apparent resistivity to increase (the CO₂ is not dissolved in water). Thus, the injection conditions greatly influence the geoelectric properties.

Electrical tools prove to be robust, largely automated, the spatial resolution is relatively high, measurements are reliable, repeatable and sufficiently sensitive to electrical changes caused by geochemistry, allowing monitoring and detection remotely of a potential CO₂ leak (Dafflon et al., 2013; Auken et al., 2014). In addition, it is important to adapt the geometry of the acquisition device in the case that the plume of CO₂ migrates according to the hydrological gradient of the aquifer for example (Dafflon et al., 2013). Thus, the propagation of CO₂ in formation can be achieved via (Lewicki et al., 2007; Strazisar et al., 2009): i) the dissociation of it in pore water causing the increase in electrical conductivity σ (Dreybrodt et al., 1997; Lide, 2003); ii) the dissolution of calcite caused by increasing CO₂ concentrations, leading to an increase in the ionic strength of the pore water. Many studies use σ to visualize the flow of CO₂ in porous media: Hovorka et al., 2006 and 2011; Giese et al., 2009; Kiessling et al., 2010; Schmidt-Hattenberger et al., 2012 and 2013; Strazisar et al., 2009; Würdemann et al., 2010; Dafflon et al., 2013; Zhou et al., 2012. Few studies investigate the electrical response of CO₂ in shallow aquifer: Strazisar et al., 2009; Lamert et al., 2012; Dafflon et al., 2013; Auken et al., 2014. Conversely, the σ of pore water can decrease due to a decrease in water saturation. Cahill and Jakobsen (2013) for example have shown that the rise in dissolved CO₂ concentrations has caused a marked decrease in the electrical resistivity of water (around 30 %). However, the geochemical processes described above (dissociation of CO₂ in water and dissolution of carbonate) can compensate the saturation effect resulting in an increase in the conductivity of the mixture (Le Roux et al., 2013). The work of Cherubini et al. (2019) for example, highlights the dependence of conductivity on water saturation by a power law in nitrogenous conditions.

According to Petit et al. (2020; *in prep.*), σ is one of the potential physicochemical indicators capable to detect and monitor a CO₂ leak within a shallow freshwater aquifer thanks to its high reactivity. For Cahill and Jakobsen (2013) the σ is the most stable indicator to monitor the migration of the CO₂ plume. This has also been studied in the works of Kharaka et al. (2009) who were able to detect a CO₂ leak thanks to physicochemical indicators. Other studies use geophysical methods to monitor geochemical impacts caused by dissolved CO₂ as Dafflon et al. (2013). Indeed, the sharp increase in CO₂ concentrations in a carbonated system leads to

calcite dissolution processes, promoting ion exchange. The dissolution of calcite would correspond to the main process allowing to buffer the pH and the release of Ca^{2+} and other cations caused by exchange reactions by the Ca^{2+} (Yang et al., 2014). Thus, a growth in CO_2 concentrations will be systematically accompanied by an increase in the σ values associated with a decrease in pH. It is difficult to constrain the dissolution of CO_2 in the context of injection determined by CO_2 -brine interactions (Gilmore et al., 2020). According to these same authors, these are controlled by heterogeneities (porosity, saturation, etc.) which are variable at all scales and therefore difficult to reproduce experimentally. In addition, in porous media, different pathways can be taken by the moving particles. Therefore, all do not follow the same pathway because they are dispersed due to variations in speed (Mahmoodpour et al., 2020 and associated references). Flow phenomena in a porous medium are controlled by viscous, gravitational and capillary forces (Stephen et al. 2001; Jonoud et Jackson; 2008; Szymkiewicz et al., 2011).

In this work, various laboratory experiments on Hassler cell and batch experiments are carried out in order to reproduce and better define the results obtained previously during a field CO_2 injection experiment in a freshwater aquifer (see Petit et al., 2020; *in prep*). The comparison of Petit et al.'s work (2020, *in prep.*) and this study allows us to make the link between the two scales thanks to geoelectric tools coupled with geochemical analyzes. This led to better understand the flow processes and *in-situ* parameters (capillary pressure, porosity, etc.) that control the propagation of the gas plume through a carbonate freshwater aquifer. It also improves understanding of the factors that control the response of groundwater chemistry to a CO_2 leak. More precisely, the main objective of this work is to understand how the dissolved CO_2 concentrations influence the σ depending on the petrophysical parameters of the medium, and to tweak the relationship between $[\text{CO}_2]$ - σ -pH.

First, the materials and methods used are explained followed by the results and interpretations obtained for each experiment. The link with field experiment is made in parallel.

2. Experimental setting, materials and methods used

At the laboratory scale, two types of experiment have been executed: 1) batch experiments simulating a saturated condition using an identical grain size and different granulometry; and 2) an experiment in unsaturated condition, carried out using the Hassler cell coupled with "porous-plate" method. The first type of experiment study the variations in water σ as a function of the saturated medium (using only H_2O , H_2O and SiO_2 , or H_2O and CaCO_3 ; when $S_w = 1$),

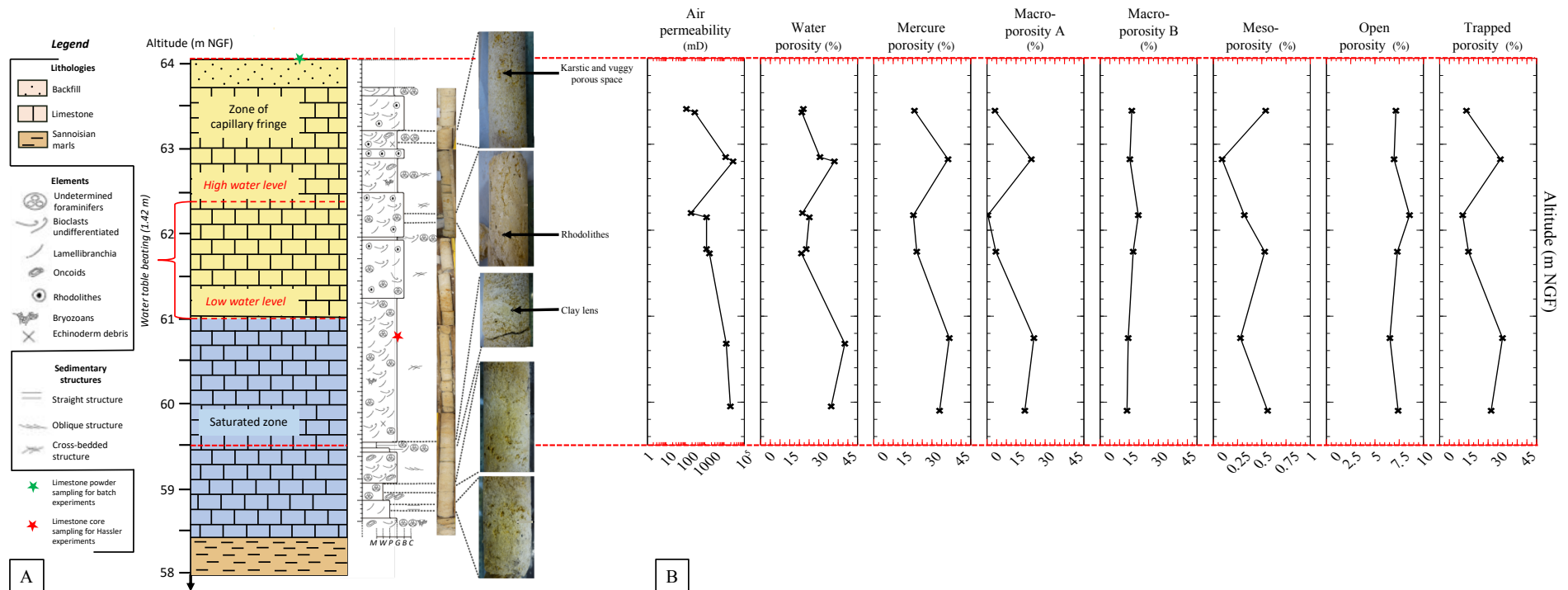
depending on the CO₂ and N₂ concentrations injected. Thanks to these results and to Archie's law (1942), it is possible to link the electrical resistivity of the rock to the σ of the water. The second type of experiment makes it possible to study the evolution of water saturation (S_w) as a function of the carrier gas used. Indeed, two inert gases (N₂ and He) and a reactive gas (CO₂) were compared in order to study the electrical resistivity index of the rock (IR) as a function of the variations of the S_w (when $S_w < 1$) for each gas used. In parallel to all these experiments, analyzes by ion chromatography have been realized to determine the ionic concentrations of major elements. The PhreeqC geochemical software (USGS, 2016) allows to model the σ values and CO₂ concentrations and to carry out semi-quantitative measurements by estimating the dissolution and/or precipitation processes of calcite.

Carbonate materials for experiments

The limestone powder used for the batch experiments and the core analyzed by the Hassler cell come from the limestone rock located in the unsaturated zone of the underground quarries of Saint-Emilion (Gironde, France). The main advantages of using powders are that the destruction of the pore space is heterogenous (porosity is controlled), the interfaces for geochemical interactions are widened and the permeability is increased (Börner et al., 2017). Below is the saturated zone, whose water taken from the aquifer is used to saturate the batch experiments and the core in the Hassler cell (Fig. 1.A).

This limestone is dated from the Upper 1b Oligocene (Stampien; 28-30 Ma). The facies vary from wackestone to grainstone and are associated with high values of porosity (ranging from 20 to 45%) and permeability (between 2 and 18 D; Fig. 1.B). Calcimetry measurements show that the CaCO₃ content of the limestones is about $98 \pm 2\%$. More details are described in Loisy et al. (2013) and Petit et al. (2020, *in prep.*).

Figure 1: Cross-section of the underground quarry. **Fig. 1.A:** Cross-section from the surface to the saturated zone, with the corresponding stratigraphic log and associated facies. The green and red stars represent the limestone powder sampling for batch experiments and the limestone core sampling for Hassler experiments respectively. **Fig. 1.B:** Petrophysical characterization of the different facies located at different depths, from the surface to the aquifer (air permeability (mD), water porosity (%), mercure porosity (%), macro-porosity A (%), macro-porosity B (%), meso-porosity (%), open porosity (%), trapped porosity (%)) from 63.5 m to 59.5 m NGF, throughout the capillary fringe and saturated zone.



The thin section figures (**Fig. 2**) show a strong accumulation of bioclasts (oncoliths, echinoderms, benthic foraminifera) and a few rare grains of quartz. These elements are more or less linked together by micritic mud (packstone facies) or by often dissolved microsparitic to sparitic cements (grainstone facies; **Fig. 2.B**). **Figure 2.C** shows a benthic foraminiferous wackstone and **figure 2.D** shows an algal boundstone.

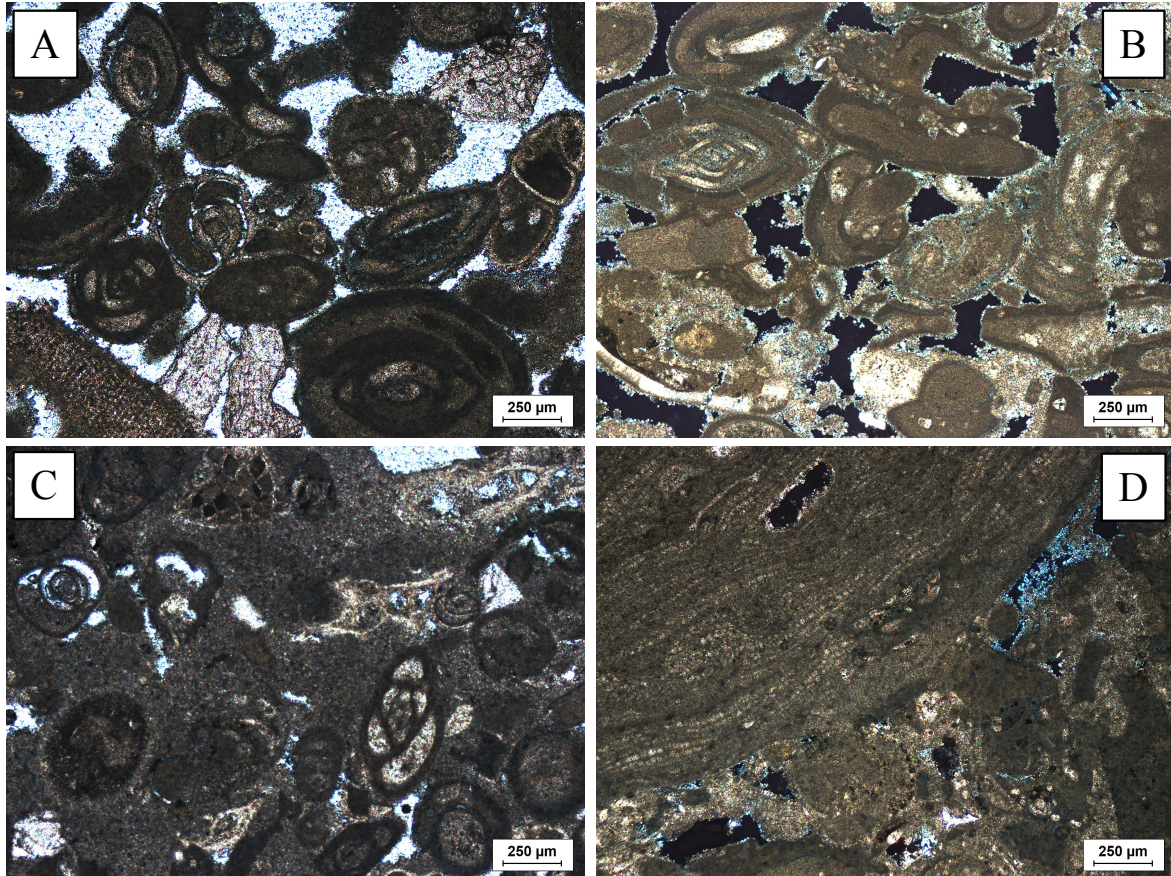


Figure 2: Photos of thin sections taken under an optical microscope (Figs. A, B, C and D) in i) unanalyzed polarized light (**Fig. A**), and ii) analyzed polarized light (**Fig. B**). Saint-Emilion carbonate presents a well-sorted bioclastic grainstone-type facies, essentially made up of benthic foraminifera and red algae. Figure B shows a dissolution phase of a microsparitic cement. Thus, the calcite dissolves leave an open porosity (corresponding to the black spaces in figure B). **Figure C** shows a benthic foraminiferous wackstone and **figure D** shows an algal boundstone.

The petrophysical properties are variable depending on the sedimentary facies encountered (**Fig. 1.B** and **Tab. 1**). The air permeability, water porosity, mercury porosity, macro-porosity A and trapped porosity show an increase in values at about 61.25 m NGF and 63 m NGF, where the grainstone facies is found. The boundstone facies is the one with the lowest petrophysics values.

Table 1: Petrophysical values obtained for sedimentary facies (boundstone and grainstone), located at different depths.

| | Depth (m) | Air permeability (mD) | Porosity (%) | Depth (m) | Mercre porosity (%) | Macro-porosity A (%) | Macro-porosity B (%) | Meso-porosity (%) | Open porosity (%) | Trapped porosity (%) |
|------------|-----------|-----------------------|--------------|-----------|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| Boundstone | 0.59 | 102.32 | 22.05 | 0.610 | 20.97 | 4.1 | 16.33 | 0.54 | 7.16 | 13.81 |
| Boundstone | 0.63 | 275.33 | 21.25 | | | | | | | |
| Grainstone | 1.15 | 10837.78 | 30.61 | 1.175 | 38.3 | 22.89 | 15.32 | 0.09 | 6.97 | 31.33 |
| Grainstone | 1.2 | 26088.65 | 38.06 | | | | | | | |
| Boundstone | 1.8 | 177.40 | 21.59 | 1.825 | 20.43 | 0.44 | 19.68 | 0.32 | 8.57 | 11.86 |
| Boundstone | 1.85 | 1118.00 | 25.12 | | | | | | | |
| Boundstone | 2.22 | 1116.38 | 23.52 | 2.250 | 22.15 | 4.58 | 17.03 | 0.53 | 7.31 | 14.84 |
| Boundstone | 2.27 | 1575.12 | 21.06 | | | | | | | |
| Grainstone | 3.32 | 11644.61 | 43.44 | - | - | - | - | - | - | - |
| Grainstone | 4.05 | 19053.57 | 36.40 | - | - | - | - | - | - | - |

Figure 3 represents the distribution of the volumes of the pores as a function of their diameter measured by injection of mercury for the different sedimentary facies. Grainstone-type facies (graphs B, E and F) have a bimodal structure with a peak measured for a diameter of 1.000.000 Å in the MA macropore class. This class represents 23 % of the total porosity of the sample (**Tab. 1**). The second intrusion peak is in the interval of MB macropores with a diameter of 4.000 Å and is equal to 15 % of the total porosity of the rock. The mesoporosity is low and does not present an intrusion peak. Note that the sample E corresponds to the facies studied for the batch experiments and the measurements on the Hassler cell. Boundstone-type facies (graphs A, C and D) present unimodal distribution with a peak measured at 3.000 Å, representing the MB macropore class, and up to 20 % of the total porosity of the rock. Finally, the open porosity is higher for the grainstone facies than for the boundstone facies (31 % against 13 %; **Tab. 1**).

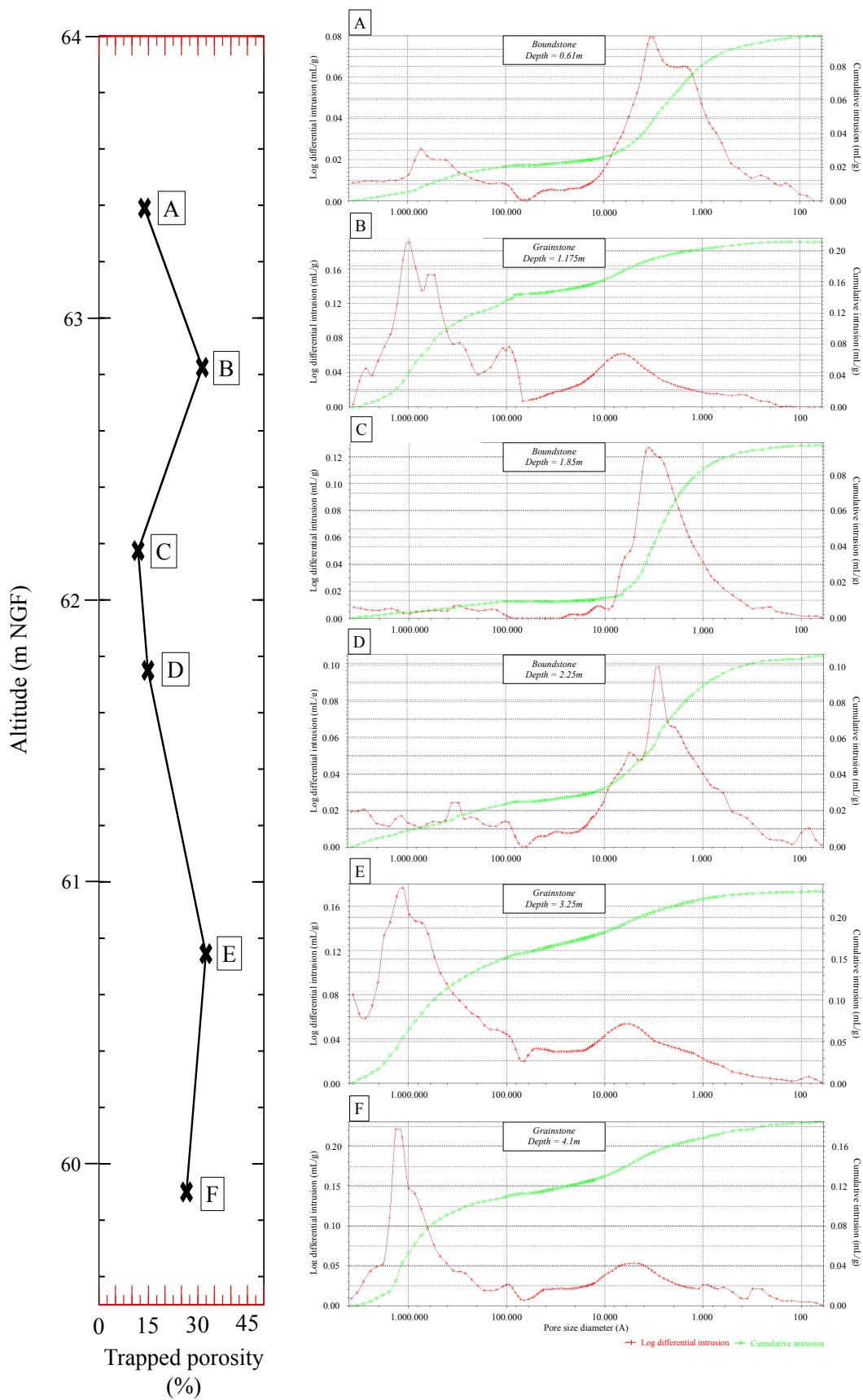
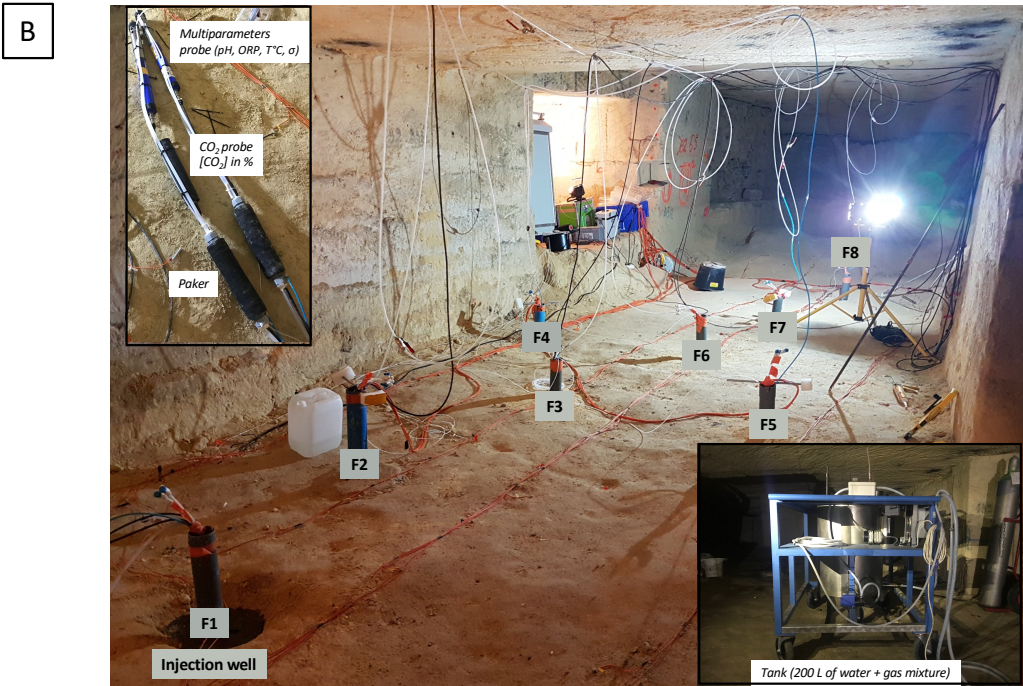
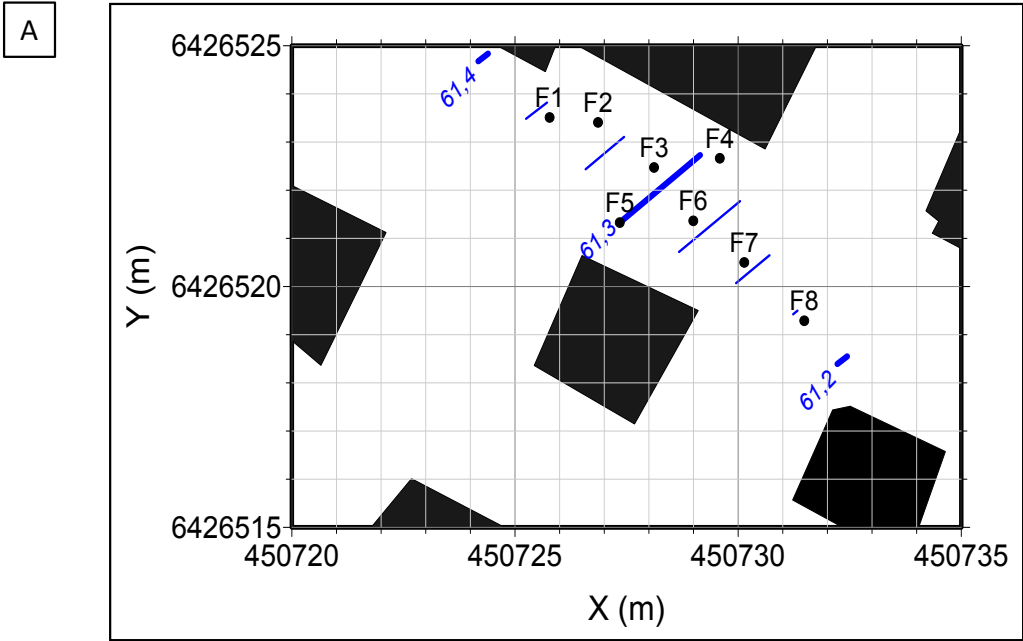


Figure 3: Evolution of the trapped porosity (%) measured for different sedimentary facies as a function of altitude (m NGF), and associated mercure-porosity curves (graph. A to F). Note that the sample E corresponds to the facies studied for the batch experiments and the measurements on the Hassler cell.

Experimental setting at the field scale

In the underground quarries, eight wells were drilled at a depth of around 16 m (Figs. 4.A and 4.B). Previously, they have been used to monitor the migration of a gas plume (composed of CO₂, He and Kr) in the unsaturated and saturated zones (see the work of Petit et al., 2020; *in prep*). The gas injection was carried out directly in the freshwater aquifer in the well named F1. This serves as a reference well in this study, in order to monitor and measure the evolution of the physicochemical parameters (pH, σ and CO₂ concentrations) over time following the CO₂ injection in saturated zone. Well F1 is equipped with two types of probes (Fig. 4.C) making it possible to record: i) physicochemical intermittent measurements every 30 min (σ ($\pm 0.5\%$ of reading plus $1.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), pH (± 0.1 pH units) and oxidation-reduction potential (ORP, ± 5.0 mV)) thanks to a multiparameters probe (Aqua Troll 600, In-Situ) immersed continuously in the aquifer; ii) dissolved CO₂ concentrations in water ($\pm 2\%$ of maximum range) at an identical time rate thanks to a CO₂ probe (Mini-Pro CO₂, ProOceanus) also immersed in the aquifer. The measurement range of the CO₂ probe varies between 0 and 20%. Beyond 20%, the recorded values are “saturated” and indicate a ceiling value. The physicochemical parameters of well F3 located 2.50 m away from well F1 are also studied.



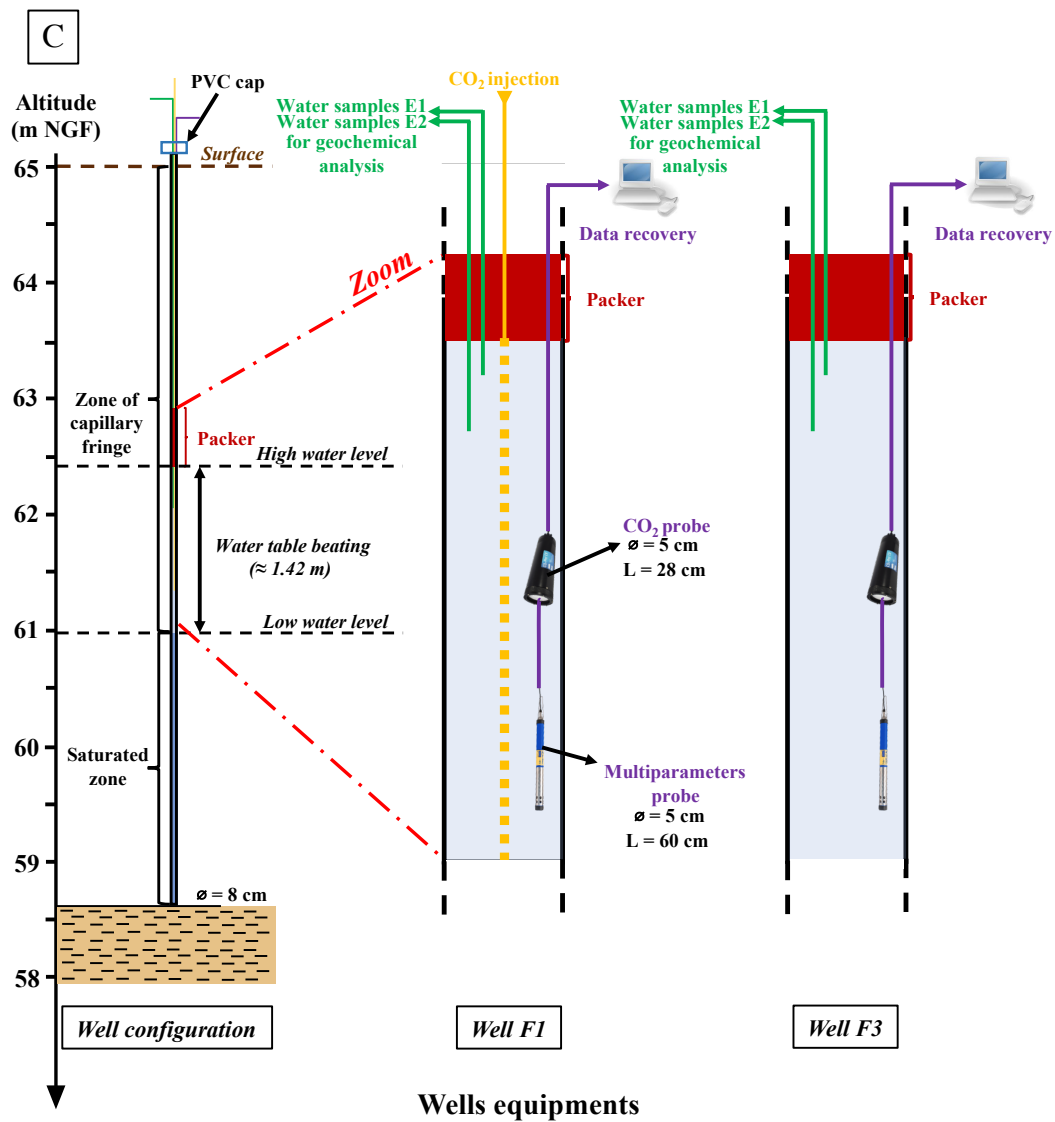


Figure 4: Location and equipment of wells. **Fig. 4.A:** Level 2 location plan and position of the 8 wells (Lambert II coordinates). The blue dotted lines indicate the isopiestic line of the aquifer in July 8, 2019. The black squares correspond to quarry's pillars. The white background is the surface of the ground. **Fig. 4.B:** Level 2 photograph. The wells are numbered from 1 to 8 and are arranged in the direction of flow of the groundwater, F1 being the most upstream well where the CO₂ injection took place. The photograph in the square at the top left shows the multiparameters and CO₂ probes (measuring the physicochemical parameters of the aquifer), arranged in certain wells and immersed in the water table. The photograph in the square at the bottom right shows the tank containing 200 L of water where a gas composed of 90% CO₂, 9% He and 1% Kr have been dissolved and mixed until homogenized before being injected into well F1. **Fig. 4.C:** Schematic representation of well equipment, across the capillary fringe and the saturated zones. All boreholes are equipped with packers, allowing the well to be sealed, as well as tubings enabling the recovery of water samples for geochemical analyzes. Well F1 has a supplementary tubing permitting the injection of gas. A multiparameters and CO₂ probes are placed in wells F1 and F3. These are connected to a computer allowing data recovery.

From the results obtained experimentally and field experiments reproducible in the laboratory, it is possible to link the physicochemical parameters with the CO₂ concentrations by a calibration line determined for the limestone of Saint-Emilion.

Figure 5.A shows the evolution of the specific σ as a function of the pH for wells F1 and F3 measure using the multiparameters probes places in the freshwater aquifer in each well. Once the CO₂ has been injected into the aquifer in well F1, the σ increases until reaches a maximum value of 1551 $\mu\text{S}/\text{cm}$. In parallel and simultaneously, the pH values drop and fall to a value of 6.31. Well F3 evolves in the same way as well as well F1 but records its maximum σ and minimum pH values later than well F1. In addition, the signal recorded in well F3 is more attenuated, with a maximum value of σ measured at 729 $\mu\text{S}/\text{cm}$, for a pH equal to 6,97.

The same observation was made by [Dafflon et al. \(2013\)](#) where the CO₂ plume had more impact on the well closest to the injection point. According to these same authors, this is linked to the process of dispersion as well as to the heterogeneity of the formation. Same observation for the work of [Schmidt-Hattenberger et al. \(2013\)](#) who showed that the CO₂ plume develops very quickly in the area near the wellbore. [Auken et al. \(2014\)](#) studies also show a rapid response in σ following the injection of the CO₂ plume on day 0, which propagates according to the flow of groundwater.

In the same way, **figure 5.B** represents the evolution of the CO₂ concentrations as a function of the pH for these same two wells. The yellow crosses represent the CO₂ concentrations calculated by PhreeqC for the well F1. Before injection of CO₂, the natural concentrations of the freshwater aquifer in well F1 are 2.45% and 1.95% for well F3. Once the CO₂ is added, the concentrations rise to 20% in well F1 (the maximum measurement of the dissolved CO₂ concentration of the probe has been reached: presence of a level on the graph) against only 3.7% in well F3.

The trend curve plotted for the series of well F1 makes it possible to obtain a calibration line, which allows to find a σ value by knowing beforehand the CO₂ concentrations values and *vice versa*, related to pH. This one is of the form: $y = ax^2 - bx + c$. This calibration line is only applicable for Saint-Emilion limestones (and for a pH between 7 and 6.5), because this relationship is dependent on the petrophysical intrinsic properties of the environment studied.

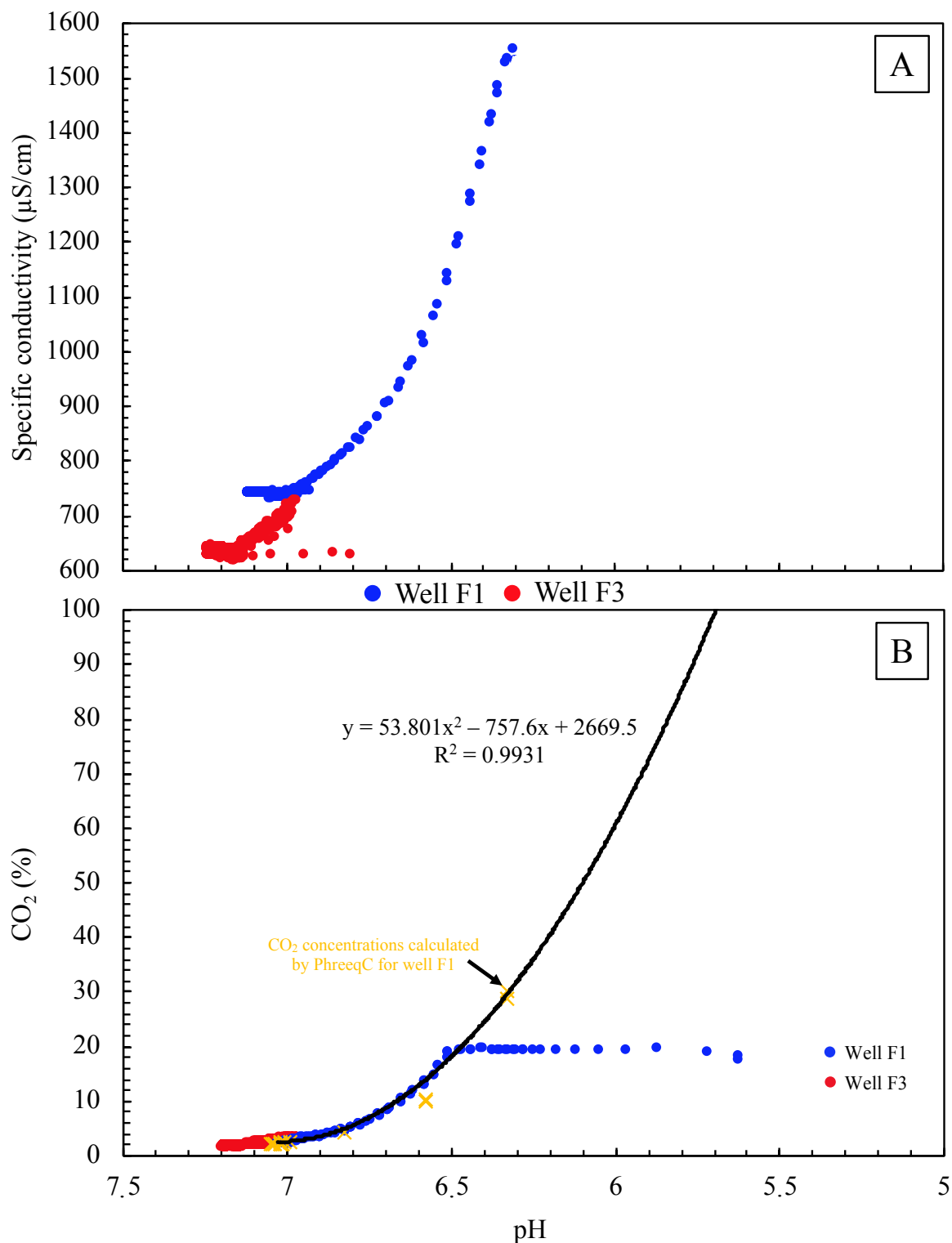


Figure 5: Evolution of specific conductivity and CO₂ concentrations depending on pH. **Fig. 5.A:** Specific conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) as a function of pH for wells F1 (blue dots) and F3 (red dots) measured in the field. **Fig. 5.B:** CO₂ concentrations (%) as a function of pH for wells F1 (blue dots) and F3 (red dots) measured in the field. The yellow crosses represent the CO₂ concentrations calculated by PhreeqC for the well F1. The results of the F1 series make it possible to obtain the calibration line of the type $ax^2 - bx + c$, only applicable for Saint-Emilion limestones for a pH between 7 and 6.5. This line allows to pass from the field scale to the laboratory scale by combining different geochemical results.

As field experiments are reproducible in the laboratory and conversely (see the **section 2.1**), this relationship can be used by combining data from two different scales and to study the influence of CO₂ concentrations on the physicochemical properties of a medium saturated with water.

Therefore, σ is a good marker making it possible to follow the migration of the gas plume, and its variations systematically induce changes in the pH values (Kharaka et al., 2010; Zheng et al., 2012). Thanks to the established calibration curve, measuring the pH allows the CO₂ concentrations to be determined indirectly.

Experimental setting at the batch scale

Various batch experiments, subjected to a certain injected amount of CO₂ and N₂ (the flow cannot be controlled), were carried out in order to follow the evolution of physicochemical parameters (σ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), pH, temperature ($^{\circ}\text{C}$)) of water. This was done with a conductivity-meter (Consort, $\pm 1\%$) and a pH-meter (Consort, $\pm 0.2\%$) (**Fig. 6**). A beaker is filled with a certain amount of carbonate powder which is then covered with water. The gas is injected into this water section and the measurements of the physicochemical parameters are carried out in parallel.

Thanks to batch experiments, the influence of CO₂ on the σ of rocks in the presence of carbonate is studied. Silica powder is also used to observe the non-reaction of CO₂ in presence of siliceous minerals.

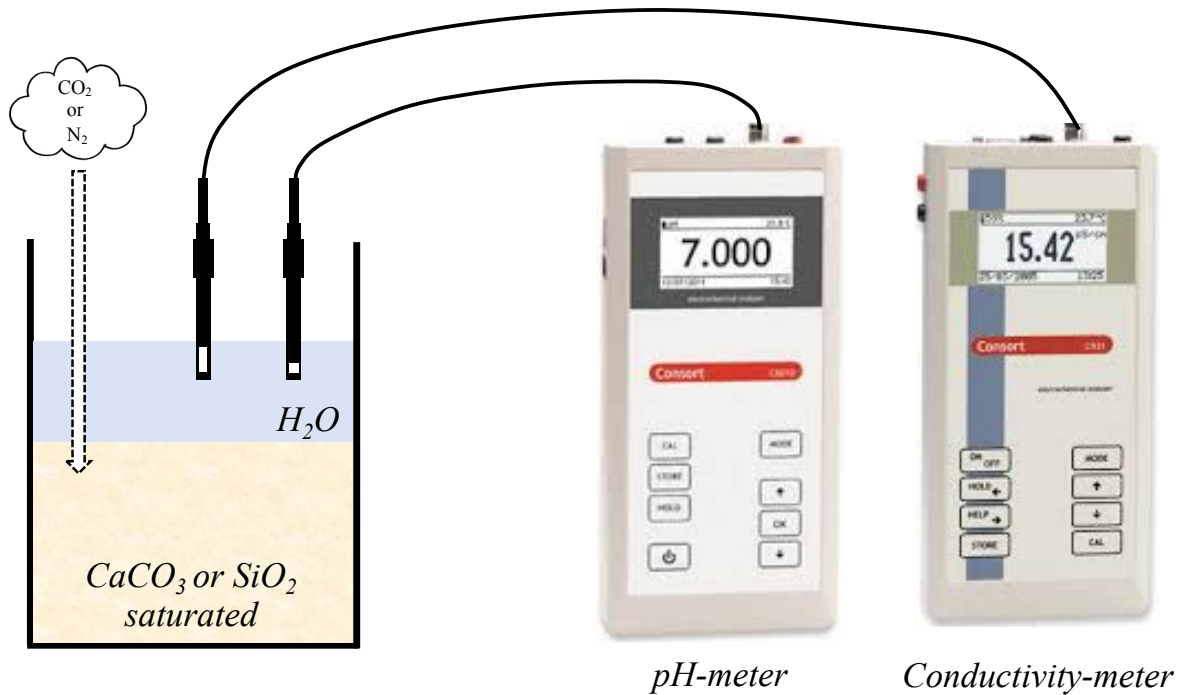


Figure 6: Schematic representation of a batch experiment

In a first time, the influence of lithology on these physicochemical parameters has been studied. These experiments are as follows: 1st experiment $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (150 mL); 2nd experiment $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (40 g) + SiO_2 (170 g); 3rd experiment $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (40 g) + CaCO_3 (120 g); 4th experiment $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (25 g) + CaCO_3 (125 g). For all these experiments, the grain size is less than 1 mm.

Secondly, different granulometries of limestone powder were studied in order to understand the influence of pore areas on the evolution of physicochemical parameters. In this case, only the CO_2 was injected. The different diameters of the grains studied are between: 180 μm and 500 μm for 44 g of H_2O and 120 g of CaCO_3 (for the 5th exp.); 710 μm and 1 mm for 38 g of H_2O and 120 g of CaCO_3 (for the 6th exp.); 2 mm and 2.8 mm for 39 g of H_2O and 120 g of CaCO_3 (for the 7th exp.).

The proportions of H_2O , SiO_2 and CaCO_3 have been calculated to achieving a porosity of approximately 35% (porosity of Saint-Emilion carbonate describe previously). The limestone powder corresponds to the crushed rocks of the experimental site, the water comes from the in-situ freshwater aquifer and the SiO_2 powder corresponds to pure silica.

Several water samples were taken during these experiments in order to be analyzed by ion chromatography (DIONEX IC-25, DIONEX SA, France) to study the evolution of cations and

anions (mg/L, $\pm 5\%$) as a function of the gas injected, the σ and the pH. Beforehand, samples are filtered (Minisart, 2 μm) and placed in vials (5 mL).

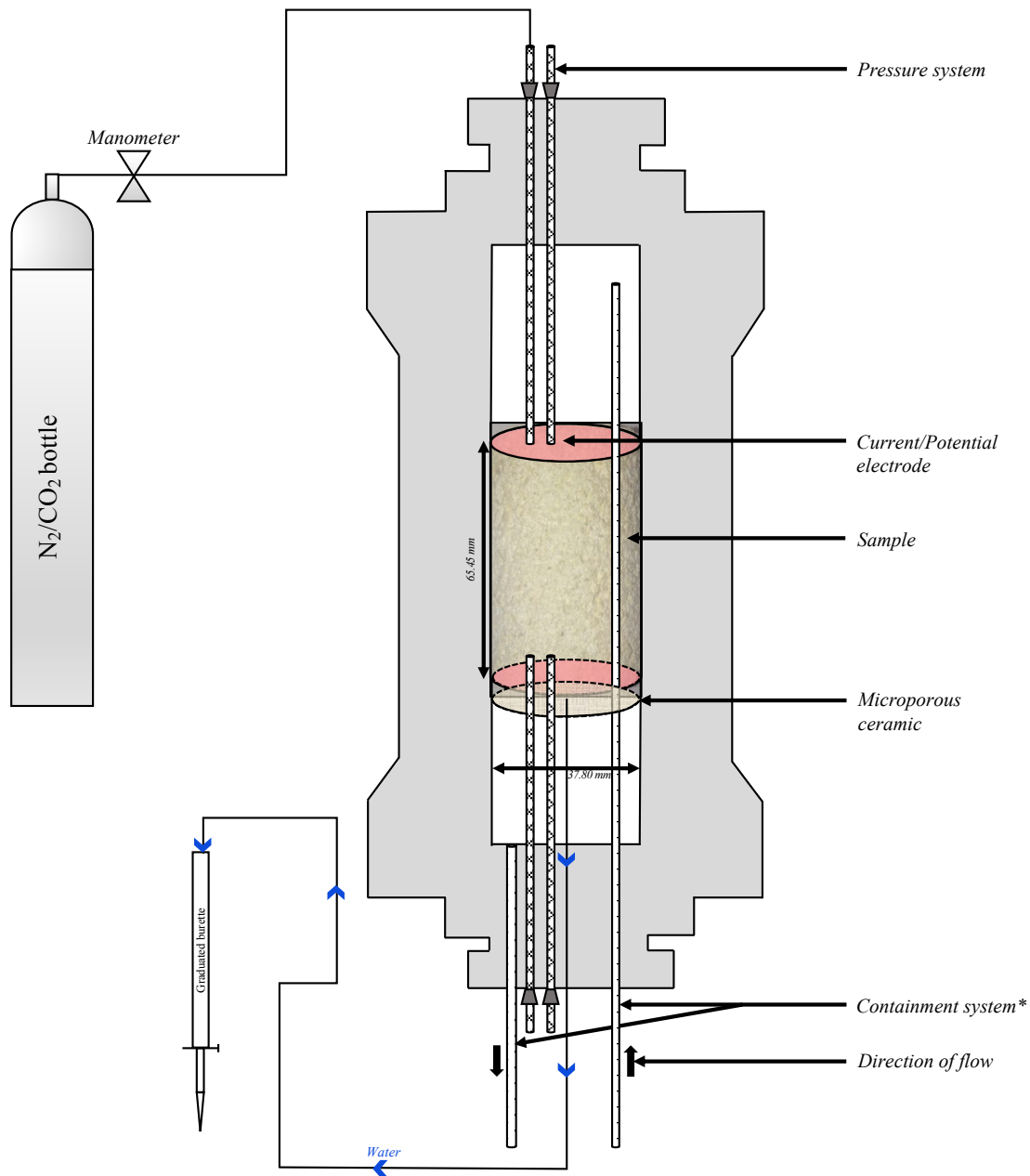
Once the concentrations of the major elements are known (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) as well as the associated temperature and pH values, the results are modeled in the PhreeqC geochemical software. PhreeqC can determine: i) the CO_2 concentrations (%) which come from the CO_2 saturation index (g) (for the pure phase in the aqueous phase) and corresponds to the decimal logarithm of the partial pressure of the gas component expressed in atmosphere (Thiéry, 2015); ii) the Calcite Saturation Index (CSI), which depends mainly on the ionic activity of the present chemical species (Plummer et al., 1979; Sigg et al., 2014) but also the temperature and pressure conditions of the medium. Thus, the saturation state of a solution is defined by:

$$(I) \text{CSI} = \log \frac{Q}{K_s} = \log \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_s}$$

where CSI is the calcite saturation index, Q the ionic product of the solution, K_s the solubility coefficient of calcite and a_i the ionic activity coefficient of species i (Ca^{2+} and CO_3^{2-} in this case). If $\text{CSI} = 0$ (with $a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{CO}_3^{2-}} = K_s$), the solute is in equilibrium with calcite. If $\text{CSI} < 0$, the solution is undersaturated and the calcite dissolves. If $\text{CSI} > 0$, the solution is supersaturated and calcite precipitates.

Experimental setting at the core sample scale

The limestone core sample studied has a length of 65.45 mm and a diameter of 37.80 mm. Before being analyzed by the Hassler cell, the core must be dried for 48h at 45°C, placed under vacuum in a vacuum desiccator at 10^{-3} mbar and saturated with the Saint-Emilion freshwater aquifer for 24h. The core and pins electrodes are then placed in the cell, where the maximum confining pressure is 1.07 MPa. The mass of the core is measured when dry, then saturated, and finally weighed at the end of the experiment. This allows to follow the porosity evolution, which can vary during the experiment. Then, the core is placed in the Hassler cell, whose inner edges are covered by a sheath, forcing the saturated water to cross the core (Fig. 7). For this, four experiments were carried out with two inert gas (N_2 and He; pore pressure (P_p) = 1 bar) compared to a reactive gas (CO_2 ; at $P_p = 1$ and 2 bar). The same core sample is used for all experiments.



Containment system* : Oil bath with manual pump pressurization system

Figure 7: Schematic representation of Hassler cell experiment.

The experiment allows the calculation of the rock resistivity ρ_r as a function of the imbibition water ρ_w ($\Omega \cdot \text{m}^{-1}$), the water porosity Φ , the cementing m and the saturation n exponents, the water saturation S_w ; parameters used in the Archie's law (1942):

$$(2) \rho_r = \rho_w a \Phi^{-m} S_w^{-n}$$

with ρ_w ($\Omega \cdot \text{m}$) the resistivity of the water. The three fitting coefficients are a , m and n : a is a factor that depends on lithology (ie.; texture and mineralogy).

Resistivity measurements are made using two potential and two current/potential electrodes located at the ends of the sample respectively (**Fig. 7**). The measure is done by an impedance meter with a frequency equal to 1 kHz.

The principle of this experiment is based on the “porous-plate” method: progressively, the sample is desaturated through a semipermeable capillary diaphragms (ie., ceramic membrane), which make it possible to measure the electrical resistivity. Thanks to this technique, the capillarity effects are reduced and the saturation is relatively uniform along the sample (Cerepi, 2004; Revil and Cerepi, 2004). When the sample is completely desaturated, the irreducible saturation (S_{wi}) is reached: electrical resistivity values stabilize and cease to decrease further.

In order to know the *RI* resistivity index at 1 kHz, the resistivity measurements were made at different saturations, linked by the equation:

$$(3) RI = \frac{\rho(S_r)}{\rho(1)}$$

where ρ_{S_r} ($\Omega \cdot m^{-1}$) is the resistivity at saturation S_r , S_r being the saturation index (with $S_r = 1$ when the media is saturated).

During these different experiments, water samples were taken at different saturations in order to see the evolution of the concentrations of cations and anions. Unfortunately, the samples could not be analyzed quickly by ion chromatography. Therefore, the results obtained cannot be used and are not presented in this work.

3. Results and interpretations

3.1 Effects of lithologies, grain size and injection gases on the physicochemical parameters of water by batch experiments: comparison with field experiment

During the various batch experiments, the σ and the pH are monitored before and during the injection of N_2 or CO_2 . As these parameters are anti-correlated, it is then possible to graphically represent the results obtained for σ as a function of pH. This is shown in **figure 8**, whose results presented have a grain size less than 1 mm (1st (blue crosses), 2nd (orange crosses), 3rd (green crosses) and 4th (black crosses)) exps. and are directly compared with those obtained experimentally in the field for well F1 (blue dots). The determined calibration line seen in **figure 5.B** makes it possible to represent the evolution of σ as a function of CO_2 concentrations

(%) for the well F1. All the results described below are also presented in **figure 9.A**, where the data measured in the laboratory are compared with those calculated by PhreeqC.

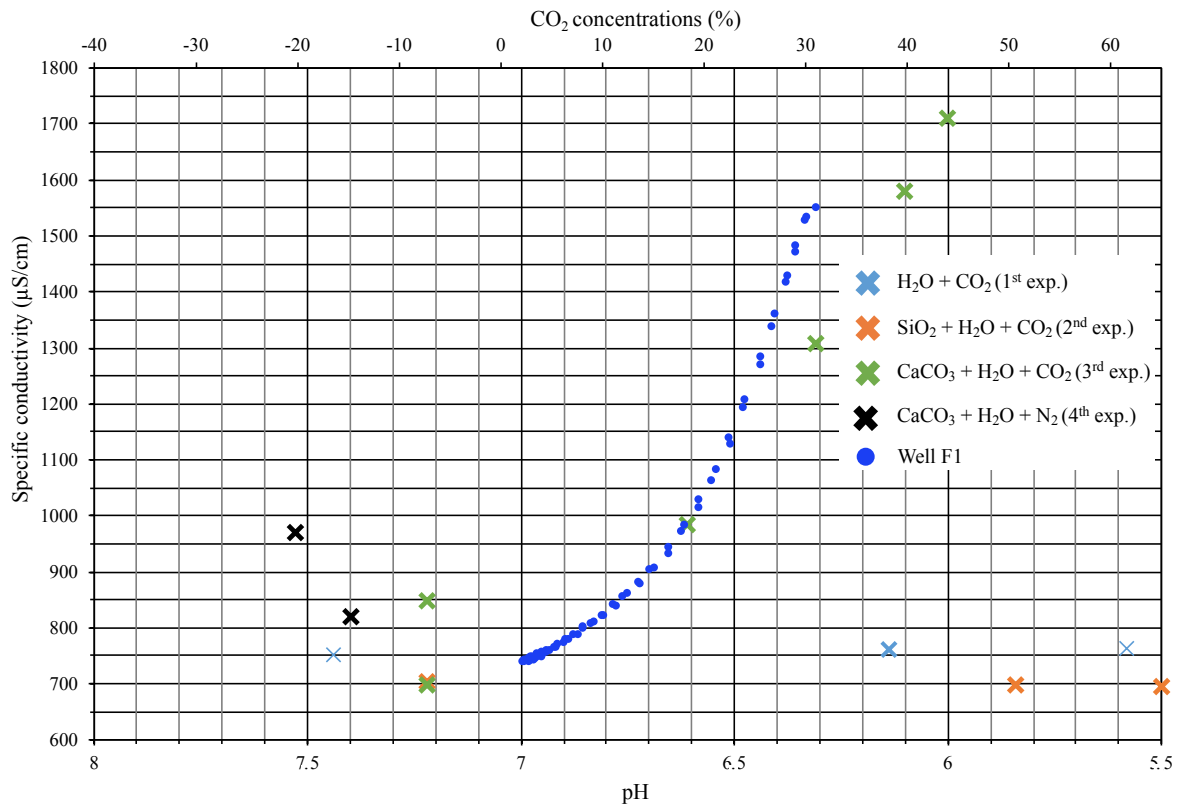


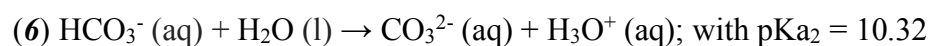
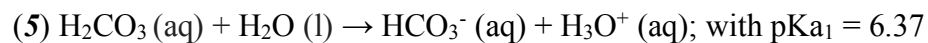
Figure 8: Specific conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) as a function of pH for batch experiments 1 ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$; blue crosses), 2 ($\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$; orange crosses), 3 ($\text{CaCO}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$; green crosses) and 4 ($\text{CaCO}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$; black crosses). Comparison with the results obtained experimentally in the field for the reference well F1 (blue dots). Specific conductivity as a function of CO₂ concentrations (according to the calibration line of Saint-Emilion limestone) is also represented for the well F1.

When injecting CO₂ into a medium containing only H₂O or H₂O + SiO₂, there is no variation in σ , despite increasing amounts of CO₂. Indeed, the σ values remain stable: $759 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for the 1st exp. and $700 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for the 2nd exp. However, the CO₂ intrusion will cause a drop in pH values: from 7.44 to 5.58 for the 1st exp. and from 7.22 to 5.50 for the 2nd exp.

In the case of the reaction $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$, CO₂ is transformed into H₂CO₃(aq), allowing it to pass from the gaseous to the solvated state (solvation reaction); with:

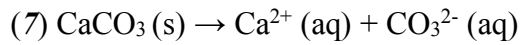
$$(4) [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_2] \approx 1.70 \cdot 10^{-3}$$

This is the carbonation reaction of CO₂ in water. However, carbonic acid is not stable in pure water and will therefore react to form the hydrogen carbonate ion and a solvated proton. As H₂CO₃ is a diacid, it dissociates twice in water (deprotonation reaction) according to the reactions (according to the theory of Kauffman, 1988):



This considerably increases the solubility of CO₂.

Conversely, just the presence of CaCO₃ powder in contact with H₂O makes it possible to raise the σ (from 700 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ to 850 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), even before there is an intrusion of CO₂. This is linked to the solubility of limestone, which dissociates and forms ions in the presence of pure water:



However, this solubility remains very low. Indeed, according to the law of mass action:

$$(8) ([\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]) / [\text{CaCO}_3] \approx 10^{-8}$$

Once the CO₂ is added to the medium, the limestone dissolves much more easily, allowing the σ to increase as the pH decreases (σ equals to 985 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and pH equals to 6.61; just after CO₂ injection), depending on the reaction:



At the end of the experiment, σ equals to 1710 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and pH equals to 6. If CO₂ continues to be injected, the σ values will not go beyond 1710 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and the pH will not drop above 6. This is related to the buffering capacity of carbonate minerals (see the section below) which further prevents the dissolution of CO₂ in water, followed by the degassing of CO₂ in the atmosphere (the gas can no longer dissolve in water).

For the field curve of well F1, once the gas mixture has been injected into the aquifer, the pH and the σ changes progressively and in the same way as for the 3rd exp., going from 7 to 6.3 for the pH and from 740 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ to 1551 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for the σ . If we compare the measurements made in the field with laboratory data (3rd exp.), a point coincides perfectly for a σ value of 983 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and a pH of 6.62. This shows that field experiment is reproducible in the laboratory and *vice versa* for the same limestone saturated with the same water.

The difference in initial and final values between the curves of the 3rd exp. and of the well F1 can be explained by the heterogeneity of the carbonate hydrosystem in terms of petrophysical property which is not represented identically in the laboratory. Indeed, variations in porosity and permeability within the same medium can cause different pH and σ values over a short distance as shown by [Petit et al. \(2020; in prep.\)](#). These variations cause a variable CO₂ migration between the two scales, the geochemical transformations associated with the dissolved CO₂ plume are therefore different. As specified by [Börner et al. \(2017\)](#), the very heterogeneous pore space and the reactivity of the carbonate rock pose a great challenge.

Likewise, the propagation of CO₂ affects the petrophysical parameters of the medium in a different way, because the carbonate microstructure at the field scale is not represented identically at the laboratory. Indeed, as [Vanorio et al. \(2011\)](#) explain, the initial microstructure

and heterogeneity strongly control the rock-fluid interaction by affecting both the fluid flow and the reactive surface. Therefore, it is a key parameter that controls changes in transport and elasticity as a function of geochemical processes (such as precipitation and dissolution). Thus, the petrophysical heterogeneity of the formation is a major factor controlling the migration of the gas plume (Dafflon et al., 2013). The work of Auken et al. (2014) also highlighted a preferential flow path of the CO₂ plume, probably linked to zones of lower permeability.

In addition, the buffering capacity of carbonate minerals may be misrepresented in the laboratory as it is encountered in studies of Dafflon et al. (2013).

Moreover, the measurement of the physicochemical parameters for the well F1 takes place directly in the aquifer surrounded by carbonates, while in the laboratory, the measurement takes place in the slice of water located above the limestone powder.

Finally, the measurements of the physicochemical parameters were not carried out with the same probes which can induce variations in the values acquisition.

Before N₂ injection, the contact between the CaCO₃ powder and water also causes an increase in σ from 754 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ to 820 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and pH values do not vary (7.4). After gas intrusion, σ equals to 970 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and pH equals to 7.53 (see Fig. 9.A). As N₂ is a chemically inert gas, it does not cause a chemical reaction. The slight variation in the physicochemical parameters is only linked to the contact between CaCO₃ and H₂O, which causes the release of major elements such as K⁺, Na⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ and NO₃⁻ (see figure 9.E and 9.F). This is related to the passage of gas into the liquid, which causes mixing of the powder, releasing ions in solution.

Therefore, the addition of CO₂ (g) in these different experiments makes it possible to systematically lower the pH values due to the carbonation reaction of CO₂ in H₂O. The growth in the σ (measured only in presence of CaCO₃ (s) in the 3rd exp.) is linked to the reaction of dissolution of the limestone powder causing ions in solution (particularly Ca²⁺ and HCO₃⁻). The CO₂ injection modeling work of Zheng et al. (2012) have shown that the release of Ca²⁺ and HCO₃⁻ ions is linked to the dissolution of calcite. Then, their increase in concentration causes ion exchange reactions in the sediments. Many studies highlight the release of natural ions as well as metallic trace elements associated with a decrease in pH values linked to the increase in dissolved CO₂ concentrations (Kharaka et al., 2009; Little and Jackson, 2010; Peter et al., 2012; Dafflon et al., 2013; Zheng et al., 2012; Navarre-Sitchler et al., 2013; Kirsch et al., 2014; Yang et al., 2015; Bacon et al., 2016; Qafoku et al., 2015). Bacon et al. (2016) specifies that this drop in pH associated with increases in ionic concentrations can reach values higher than those measured naturally and considered beyond regulatory limits.

The analysis of cations and anions of the water samples taken during these experiments and the geochemical simulations with PhreeqC will help us to interpret these results, by recalculating the σ and pH values as well as the final CO₂ concentrations and the precipitation and dissolution index in relation to calcite (**Fig. 9**).

Evolution of physicochemical parameters, major elements concentrations and its geochemical modeling

In this section, the influence of the injected gas (N₂ vs CO₂) on the physicochemical parameters (pH, σ) and the concentrations of major elements is studied on SiO₂ and CaCO₃ powders (whose grain size is less than 1 mm).

Figure 9 represents the evolution of the σ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) as a function of the pH (**Fig. 9.A**) and of the CO₂ concentrations (%; **Fig. 9.B**), as well as the evolution of the CO₂ concentrations and CSI (**Fig. 9.C**) and the concentrations of major elements (mg/L) as a function of the pH (**Figs. 9.D, E and F**) for the same granulometry.

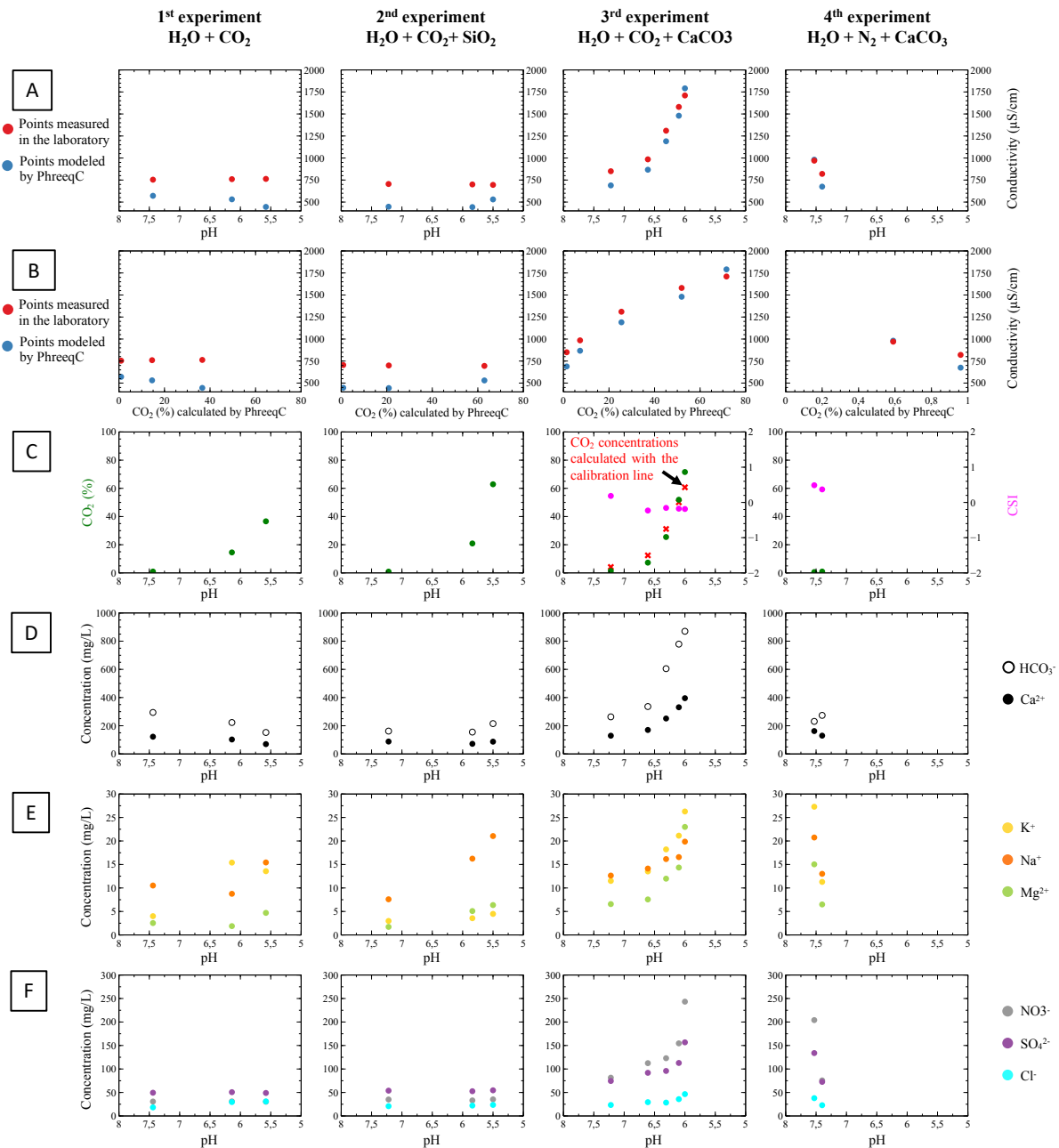


Figure 9: Geochemical results of batch experiments 1 (H₂O+CO₂), 2 (SiO₂+H₂O+CO₂), 3 (CaCO₃+H₂O+CO₂) and 4 (CaCO₃+H₂O+N₂). **Fig. 9.A:** Evolution of electrical conductivity (μS.cm⁻¹) as a function of pH. Red dots correspond to points of electrical conductivity measured experimentally in the laboratory; blue dots correspond to points of electrical conductivity modeled by PhreeqC geochemical software. **Fig. 9.B:** Evolution of electrical conductivity (μS.cm⁻¹) as a function of CO₂ concentrations (%). Red dots correspond to points of electrical conductivity measured experimentally in the laboratory; blue dots correspond to points of electrical conductivity modeled by PhreeqC geochemical software. CO₂ concentrations were calculated by PhreeqC. **Fig. 9.C:** Evolution of CO₂ concentrations (%; green dots) and CSI (Calcite Saturation Index; pink dots) as a function of pH. CO₂ concentrations and CSI values were calculated by PhreeqC. For the 3rd exp., the red crosses correspond to the CO₂ concentrations calculated by the calibration line established for the limestone of Saint-Emilion. **Fig. 9.D:** Evolution of HCO₃⁻ (white dots) and Ca²⁺ (black dots) concentrations (mg/L) as a function of pH. **Fig. 9.E:** Evolution of K⁺ (yellow dots), Na⁺ (orange dots) and Mg²⁺ (green dots) concentrations (mg/L) as a function of pH. **Fig. 9.F:** Evolution of NO₃⁻ (grey dots), SO₄²⁻ (purple dots) and Cl⁻ (cyan dots) concentrations (mg/L) as a function of pH.

Figures 9.A and **9.B** represent, for experiments 1, 2, 3 and 4, the evolution of the σ as a function of the pH and of the CO_2 concentrations and makes it possible to compare the results measured in the laboratory (red dots) with those calculated by PhreeqC (blue dots). Results show the same trend for both types of graph with overestimated measured values for the 1st and 2nd exps. For the 3rd and 4th exps., there is a good correspondence between the measured and modeled results. Respectively for the 1st and 2nd exps. with or without SiO_2 , when CO_2 concentrations increase, the pH decreases but the σ does not vary.

For the 3rd exp. and in the presence of CaCO_3 , when the CO_2 concentrations increase, the σ increases and the pH decreases. This is linked to the increase in the ionic strength of the electrolyte due to the increase in CO_2 concentrations, as encountered in the work of [Cherubini et al. \(2019\)](#). The electrolytic conductivity is itself dependent on the pore space, the saturation and the conductivity of the pore water ([Börner et al., 2017](#)). As the σ of porous fluid is proportional to the variations in ionic strength, it is also with respect to the total dissolved solids ([Visconti et al., 2010](#); [McCleskey et al., 2012](#)). [Hovorka \(2006 and 2011\)](#) also showed that the CO_2 dissolved in the formation of Frio lowered the pH of the brine.

Finally, for the 4th exp., in the presence of CaCO_3 subjected to a flow of N_2 , an increase in σ values is notable associated with a drop in CO_2 concentrations and a slight increase in pH values. In this case, the increase in σ is only related to the contact of water with limestone powder as explained in the **section 2.1**. Globally, no particular evolution is notable.

Figure 9.C shows the evolution of the CO_2 concentrations calculated by PhreeqC (green dots) and the CSI (pink dots) over time.

For the first three experiments, the CO_2 concentrations increase over time with the exception of the last experiment.

For the 3rd exp., at the start of adding CO_2 , the CSI is at 0.18: the water is in equilibrium with respect to the calcite. As the CO_2 concentrations increase, the CSI values become lower than 0 with a calculated minimum value of -0.23, showing a slight tendency to dissolve calcite.

In our case, the formation of H_2CO_3 by carbonation reaction of CO_2 with H_2O is responsible for the dissolution of calcite ([Talman et al., 1990](#)). It is important to note that the CSI values only roughly indicate whether there is precipitation or dissolution, the results do not necessarily imply that the minerals are actually dissolved or precipitated ([Elidemir and Güleç, 2018](#)). However, the kinetic of this reaction is very fast and the CO_2 is very quickly transformed into the aqueous phase and brought into equilibrium with the porous water. The carbonate minerals being in a sufficiently large quantity, these make it possible to limit the chemical impact of the CO_2 on water. Therefore, maximum pH values are lowered to 6. In addition, the decrease in pH

reported in **figure 9.B** is probably responsible for geochemical processes such as mineral precipitation and dissolution linked to the dissolution of CO₂ (Dafflon et al., 2013). Kharaka et al. (2006) also demonstrated the dissolution of calcite associated with a decrease in pH when dissolved CO₂ concentrations increase. Kirsch et al. (2014) have shown that the release of contaminants in their experiment is directly linked to the dissolution of the calcite which is the source.

For this experiment, the CO₂ concentrations calculated from the calibration line (**Fig. 5.B**) are represented by the red crosses. The concentrations determined by PhreeqC and by this line show a good correspondence, highlighting the reliability of this calibration line to predict the evolution of CO₂ concentrations for the limestones of Saint-Emilion depending on pH values. The **4th exp.** shows a slight increase in the CSI value suggesting a slight tendency to calcite precipitation (from 0.37 to 0.49). The small decrease and increase in CSI values in the last two experiments is not sufficient to actually say that the calcite dissolves or precipitates.

Overall, in our experimental conditions, the medium remains in equilibrium with respect to calcite, despite a sharp increase in CO₂ concentrations for the 3rd exp. It is known that the aqueous solubility of CO₂ depends on temperature, pressure and ionic strength. Higher solubility caused at high pressure (Rosenbauer et al., 2005) could have caused further dissolution of calcite, as evidenced in studies of Auffray et al. (2016).

As the physicochemical parameters change over time as the CO₂ concentrations increase in the various media, the concentrations of cations and anions also increase and/or decrease (**Figs. 9.D, 9.E and 9.F**).

The **figure 9.D** shows the evolution of the concentrations for Ca²⁺ and HCO₃⁻ depending on pH for experiments 1, 2, 3 and 4.

For the **1st exp.**, a gradual decrease in concentrations of these two ions is recorded but is not significant to be interpreted.

For the **2nd exp.**, a slight increase in concentrations is measured, but is not significant to be interpreted.

For the **3rd exp.**, CO₂ (g) reacts on contact with CaCO₃ (s) and H₂O (l) and releases Ca²⁺ and HCO₃⁻ in the aqueous phase (as suggested in **section 2.1** by equation 9). The increase in σ for the 3rd exp. (**Fig. 9.B**) is linked to the release of Ca²⁺ and HCO₃⁻ via the dissolution of CO₂ which dissociates in pore water (Lindsay, 1979; Plummer et al., 1979; Rasmuson et al., 1990). This is also observed in the work of Dafflon et al. (2013), Cahill and Jakobsen (2013) and

Elidemir and Güleç (2018) who notice an increasingly important decrease in pH as the CO_2 , Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations increase. In addition, the slight dissolution of calcite (highlighted in **figure 9.C**) can explain the release of Ca^{2+} and HCO_3^- causing their concentration to increase in the aqueous phase and decrease in pH. Therefore, the overall ionic strength of the fluid is increased (Dafflon et al., 2013). Once the Ca^{2+} concentrations are in equilibrium, the σ decreases. Wunsch et al.'s (2013 and 2014) experiments in limestones show that the increase in Ca^{2+} is linked to the increase in pCO_2 .

For the **4th exp.**, no particular change in concentrations is notable.

The **figure 9.E** shows the evolution of the concentrations for Na^+ , Mg^{2+} and K^+ depending on pH.

The concentrations of these ions for the **1st exp.** does not show any particular evolution.

For the **2nd exp.**, an increase of Na^+ concentration is notable, but there is no particular reason to explain this change in concentration.

For the **3rd exp.**, the dissolution of carbonate minerals also explains the increase in Na^+ , Mg^{2+} and K^+ concentrations. This is also observed in the work of Dafflon et al. (2013), Cahill and Jakobsen (2013; increase of Na^+ and Mg^{2+} in this study), Qafoku et al. (2015; associated with an increase in Ca^{2+}), Wunsch et al. (2013 and 2014) and Elidemir and Güleç (2018, increase of Mg^{2+} in both case) who notice an increase in the concentrations of these ions until the decrease in pH is maximum when CO_2 concentrations increase.

Finally, for the **4th exp.**, a release of the ions in the aqueous phase is measured, just as important as the **3rd exp.**: the limestone powder does not dissolve in this case as explained above, but the $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ contact is sufficient to release cations in solution (as N_2 is an inert gas, no reaction should take place).

The **figure 9.F** shows the evolution of the concentrations for Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- depending on pH.

For the **1st and 2nd exps.**, the concentrations of these ions do not change and remains stable.

In the presence of CaCO_3 (**3rd exp.**), the addition of CO_2 in the aqueous phase causes an increase in the concentrations of the various anions. Variations in concentrations of SO_4^{2-} with σ is also observed in the work of Elidemir and Güleç (2018). According to these same authors, a decrease in Ca^{2+} associated with an increase in SO_4^{2-} potentially indicates the precipitation of calcite which consumes the Ca^{2+} ion and which decreases its concentrations. According to the experiments of Wunsch et al. (2013 and 2014), the increase in pCO_2 causes a continual increase in SO_4^{2-} associated with a decrease and then an increase in pH.

For the 4th exp., an increase in concentrations for these three ions is also measured: the reason would be the same as explained above.

To conclude, the most significant change in the concentrations of cations-anions took place in the 3rd exp., when CO₂ is in contact with H₂O and CaCO₃. Despite a significant addition of CO₂ (g) in the medium, a very slight dissolution of the limestone powder is noticeable. This has a rapid reaction kinetic due to a large buffer capacity of the carbonate mineral, limiting the impact of CO₂. However, this process causes the elevation of the σ of the pore water by increasing the overall ionic strength of it, as shown by the work of [Cherubini et al. \(2019\)](#). Thus, the σ increases when the pH decreases, then decreases secondly when the concentrations of the dissociated species decrease (the pH rises); as it is also observed in [Dafflon et al. \(2013\)](#). [Lu et al. \(2010\)](#) distinguished type I (Ca, Mg, Si, K, Sr, Mn, B, Zn) and II (Fe, Al, Mo, U, V, As, Cr, Cs, Rb, Ni, Cu) cations. The first group is controlled by mineral dissolution while the second is controlled by the processes of adsorption and desorption. Group I sees its concentrations increase rapidly and reach stable concentrations, while the second group sees its concentrations increase and then decrease.

The experiment injecting N₂ has confirmed that only contact between CaCO₃ and H₂O is sufficient to change the physicochemical parameters as suggested in **section 2.1**.

Now looking only at the reaction between H₂O-CaCO₃-CO₂ using a different particle size may allow to obtain different results.

Influence of grain size on the physicochemical parameters of water by batch experiments in saturated context

As explained in **section 1**, three different granulometries of Saint-Emilion limestone have been studied in order to see if the grain size plays a role in the evolution of pH, σ , and major elements concentrations (**Fig. 10**). These results cannot be compared directly with those presented in **figure 9** because the experiments were not carried out under the same conditions (new calibration of the σ and pH probes, different laboratory temperature, etc.).

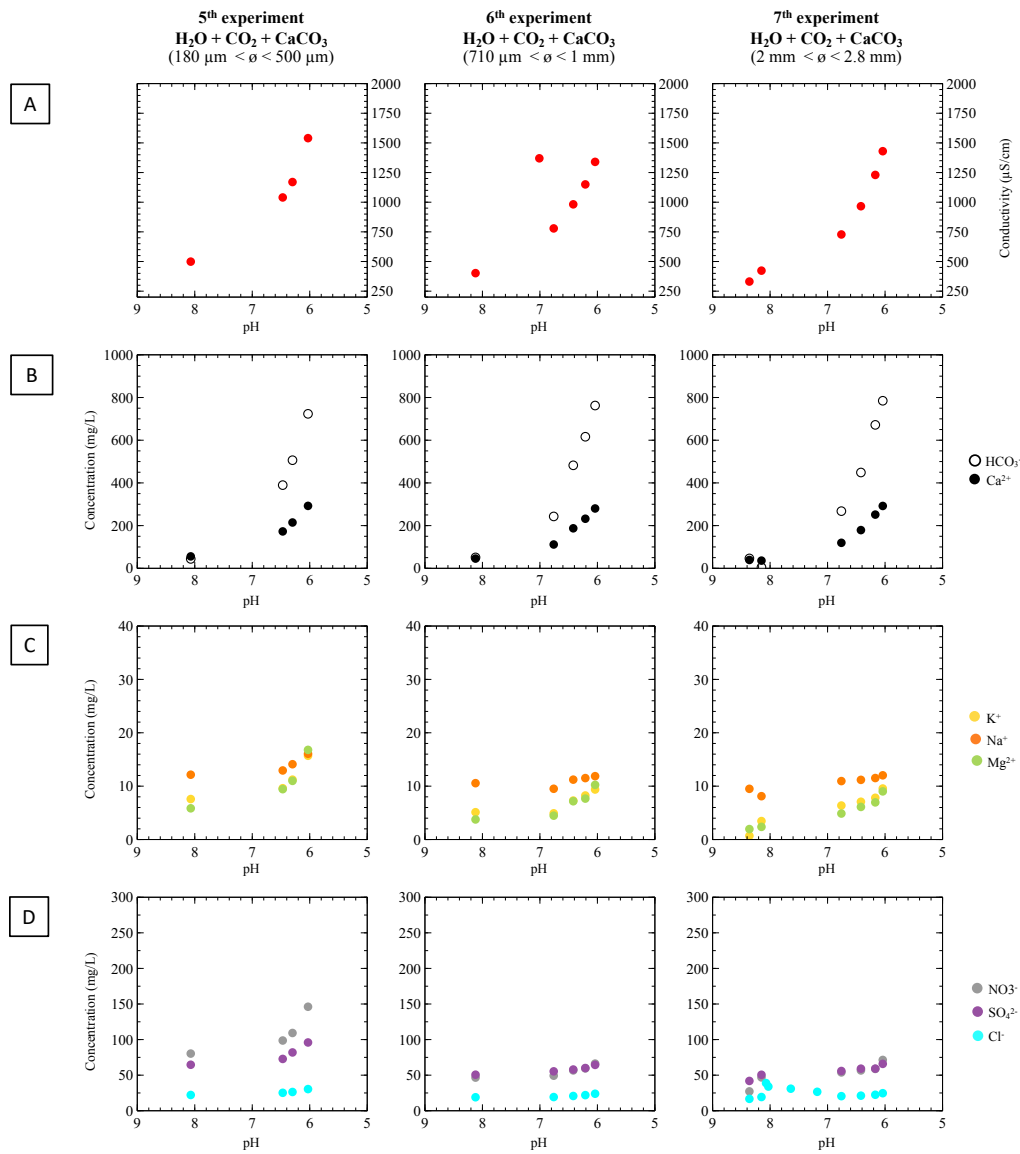


Figure 10: Geochemical results of batch experiments 5, 6 and 7 using different granulometries between: 180 μm and 500 μm , 710 μm and 1 mm, and 2 mm and 2.8 mm respectively; with $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. **Fig. 10.A:** Evolution of electrical conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) as a function of pH. **Fig. 10.B:** Evolution of HCO_3^- (white dots) and Ca^{2+} (black dots) concentrations (mg/L) as a function of pH. **Fig. 10.C:** Evolution of K^+ (yellow dots), Na^+ (orange dots) and Mg^{2+} (green dots) concentrations (mg/L) as a function of pH. **Fig. 10.D:** Evolution of NO_3^- (grey dots), SO_4^{2-} (purple dots) and Cl^- (cyan dots) concentrations (mg/L) as a function of pH.

Figure 10.A shows the evolution of the σ as a function of the pH. For the three experiments, once the CO_2 has been added, concentration increase quickly until they reach a maximum value and the pH decrease, linked to the dissociation of dissolved CO_2 (Börner et al., 2017). This drop in pH also reflects the dissolution of calcite which itself dampens the pH (Elidemir and Güleç, 2018).

The evolution of pH and σ seems to be similar for the three experiments, despite three different grain sizes.

However, the results are expected to be different depending on the particle size and connectivity between the pores, such as reactive surface between the solute (the rock minerals) and the solvent (the aqueous solution rich in CO₂) are different (Vanorio et al., 2011). In fact, the smaller the particle size, the greater the reactive surface (Hodson, 2006). Similarly, Schmidt-Hattenberger et al. (2013) indicates that changes in the petrophysical characteristics of the rock (changes in porosity, type of rock, etc.) modify the elastic properties of this one, and therefore the values of σ (and *vice-versa*).

In our case, the slight differences between the values of the three experiments are not significant enough to assert that the granulometry has an impact on the physicochemical parameters. Moreover, the amount of CO₂ injected is probably different from one experiment to another as the injection rate cannot be controlled. Thus, under our experimental conditions, the different granulometries would have no particular influence on the evolution of the pH and σ .

Several water samples were taken for each experiment in order to observe whether the concentrations of cations and anions follow the same trend as the pH and σ (increasing concentrations after addition of CO₂; Fig. 10.B, 10.C and 10.D). Therefore, experiments 5, 6 and 7 can be described at the same time.

According to figure 10.B, the initial addition of CO₂ causes the increase of Ca²⁺ and HCO₃⁻ up to a maximum value, associated with a decrease in pH. The results are very close whatever the particle size.

In the same way, figure 10.C presents the evolution of the concentrations for Mg²⁺, Na⁺ and K⁺ for the three experiments. These three cations have their concentration which only increases gradually throughout the experiment. After adding CO₂, the pH decreases until reaching a minimum value and the associated concentrations increase. According to Bacon et al. (2016), the release of Ca²⁺ and Mg²⁺ is related to the kinetic dissolution of calcite and dolomite in their studies.

Finally, figure 10.D presents the evolution of the concentrations in NO₃⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻. Just like the three cations previously described, the concentration of these anions only increases during the different experiments.

The results presented here show that a different grain size does not influence the physicochemical measurements and the concentrations of major elements in our case: only the

type of powder and the gas used described in **section 2.1**. have an impact on the results. Similar results were obtained in the work of [Petit et al. \(2020; in prep.\)](#).

Figure 11 represents the ratio of electrical conductivity (measurement at a time t divided by the initial measurement at time t_0) as a function of the CO_2 concentration (%; calculated by PhreeqC) for experimental results obtained in the field (F1 well) and in laboratory (experiments 3, 5, 6 and 7). The results show a linear relationship between the ratio of σ as a function of CO_2 concentrations. This seems to be sensitive to petrophysical properties (type of facies, porosity, permeability) because the slope of the line of the curve of the well F1 is slightly different compare to experiments 3, 5 and 6. Thus, it is possible to switch from σ values to CO_2 concentrations but this remains complicated because the petrophysical parameters must be considered.

The lower σ ratio for the batch experiments 5, 6 and 7 is related to the geochemistry of the water itself because it stagnated longer in the container compared to the 3rd exp.

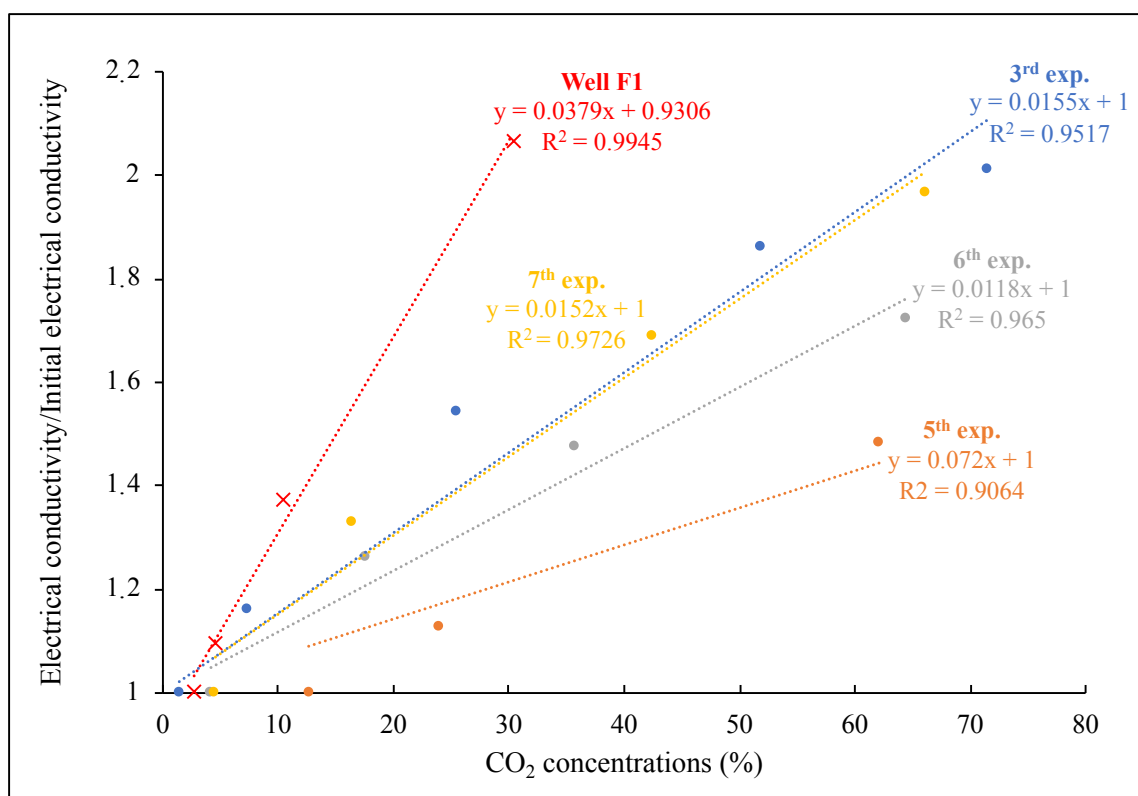


Figure 11: Evolution of the ratio of electrical conductivity (measurement at a time t divided by the initial measurement at time t_0) as a function of the CO_2 concentration (%; calculated by PhreeqC) for experimental results obtained in the field (F1 well) and in laboratory (experiments 3, 5, 6 and 7).

3.2 Effects of CO₂ on the electrical parameter (resistivity index) at the core sample scale and gas-water-saturation

The Hassler cell experiments used the same limestone core, first subjected to He, then N₂ and finally CO₂ (1 bar and 2 bar). After that, the different petrophysical parameters could have been obtained by Archie's law ($\rho_w (\Omega.m^{-1})$; ϕ (%); m and n index). These are shown in **table 2**. **Figure 12** shows the log of RI (the resistivity index) as a function of the log of S_w (the water saturation) for each experiment, as well as the associated trend curves.

Table 2: Petrophysical parameters obtained by Archie's law after experiment on the Hassler cell using three different carrier gases (N₂, He and CO₂); with a pore pressure equals to 1 or 2 bars. $\rho_w (\Omega.m^{-1})$ is the water resistivity, Φ is the water porosity, and m and n are the cementing and the saturation exponents respectively.

| | N ₂ (1 bar) | He (1 bar) | CO ₂ (1 bar) | CO ₂ (2 bars) |
|--------------------------|------------------------|------------------|---|---|
| $\rho_w (\Omega.m^{-1})$ | 18.35 ± 0.05 | 18.38 ± 0.05 | 19.46 ± 0.05 | 13.16 ± 0.05 |
| ϕ (%) | 32.0 ± 0.09 | 31.6 ± 0.7 | 31.2 ± 0.7 | 31.7 ± 0.7 |
| m | 1.92 ± 0.07 | 1.86 ± 0.06 | 1.83 ± 0.06 | 2.07 ± 0.06 |
| n | 1.8 ± 0.09 | 1.8 ± 0.11 | 1.491 ± 0.06 (for $0.5 < \log S_w < 0.08$) | 1.486 ± 0.06 (for $0.5 < \log S_w < 0.08$) |

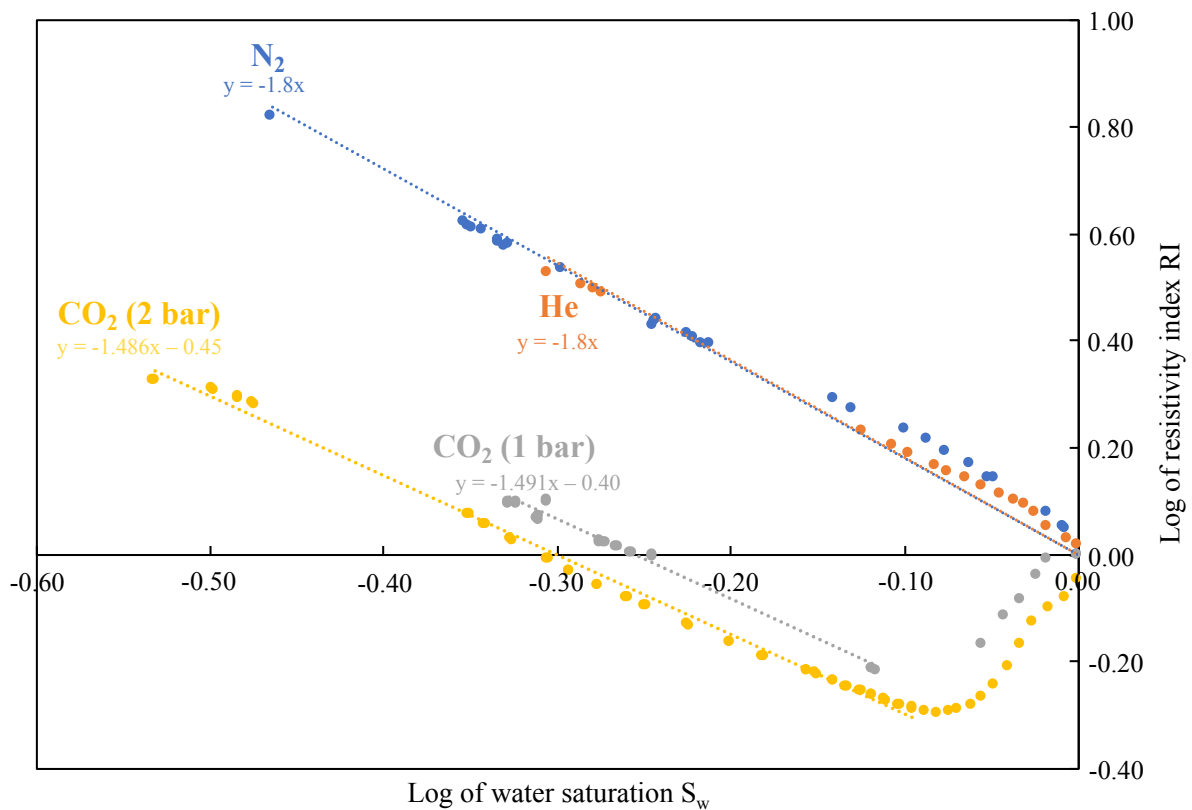


Figure 12: Evolution of the log of resistivity index IR as a function of the log of water saturation S_w obtained after experiment on the Hassler cell. Different carrier gases were used at 1 bar: He (orange dots), N₂ (blue dots) and CO₂ (grey dots). Another 2 bar CO₂ injection experiment was carried out (yellow dots). Associated trend lines are plotted.

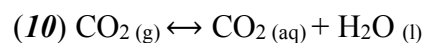
The log of RI increases with respect to desaturation. Experiments using N₂ and He as carrier gas have a log of RI which reacts in the same way, with an associated trend curves of the form $y = -1.8x$ for both experiments respectively. They have no influence on the electrical properties of the rock because they are two chemically inert gases.

The CO₂ carrier gas reacts differently at the start of the experiment: for a P_p of 1 and 2 bar, the log of RI decreases in a first time until log of S_w = -0.08, then gradually increases until the end of the experiment, in the same way as the log of RI obtained by the inert gases.

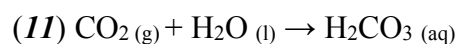
Schmidt-Hattenberger et al. (2013) also interested in establishing a petrophysical relationship between CO₂ saturation and resistivity index variations on sandstone cores. They noticed that the CO₂ saturation values are variable depending on the CO₂ injection. Several other works apply Archie's law to estimate the distribution of CO₂ saturation and demonstrate that variations in electrical resistivity are linked to changes in CO₂ saturation (Kiessling et al., 2010; Nakatsuka et al., 2010; Adebayo and Mahmoud, 2015).

In addition, the P_p seems to be an important parameter in the value of the log of RI obtained because it is low when the applied P_p is high. Indeed, at 1 bar, the maximum value of the log of RI equals -0.21 against -0.29 for the measurement at 2 bars. The CO₂ trend curve when P_p equals 1 and 2 bars follows a gradual increase and is represented by a curve of the form: $y = -1.5x - 0.4$. Thus, the slope of the CO₂ curves is slightly lower than those obtained from the N₂ and He experiments.

For N₂ and He experiments, the gas is in equilibrium with porous water, making it possible to apply Archie's law at any point. This is not valid for CO₂ experiments, which reacts initially with rock minerals (*until log of S_w = -0.08*). The sudden increase in CO₂ concentrations through the core causes the dissolution and transformation of CO₂ (g) into CO₂ (aq):



In contact with H₂O (l), CO₂ (g) can form a carbonic acid molecule H₂CO₃ (aq) according to the carbonation reaction:



As H₂CO₃ (aq) is not stable in water, it will react to form a hydrogenocarbonate ion HCO₃⁻ (aq) and a solvated proton H₃O⁺ (aq) as it was explained in **equations 5 and 6**.

This process is even faster when the P_p applied to the system is high. If calcite is sufficiently present in the aquifer (even in excess), the CO₂ dissolution leads to calcite dissolution. After

some time, although there is still dissolved CO₂ and CaCO₃ (s), a physicochemical equilibrium occurs as shown in **equation 8**.

At the start of experiments injecting CO₂ at 1 and 2 bars, the amount of CO₂ (aq) increases sharply and must be accompanied by a drop in pH values (as seen in **figure 9.A, B and C** for the 3rd exp.).

Indeed, this is linked to the growth of the total concentration of carbonate minerals in the aqueous phase, causing acidification of porous water (Petit et al., 2020; *in prep.* and related references). Thus, Dafflon et al. (2013) indicates that, faced with increases in CO₂ concentrations modifying the geochemistry, the electrical resistivity measurements are reliable with respect to variations in σ of the fluid at the fluid-mineral interface. According to these same authors, the decrease in electrical resistivity values reflects an increase in bicarbonate and dissolved species linked to a progressive increase in dissolved CO₂ concentrations. So, the associated pH is lower and lower.

Therefore, the calcite dissolution in a first time would cause a drop in the values of the log of RI , accentuated if the P_p is strong. This is also reported in the work of Dafflon et al. (2013), who indicates that a low pH is associated with the processes of mineral dissolution and ion exchange.

In addition, carbonated minerals are capable to buffer the CO₂ (aq) effects. In fact, it will then be trapped by reaction between Ca²⁺ and HCO₃⁻. In our case, the buffer capacity generated by carbonate minerals is enough to quickly mitigate the CO₂ (aq) effects, as explained in the previous section. This process is therefore more important when the P_p is the highest. Thanks to this buffering power, CO₂ (aq) is gradually equilibrate with porous water and we can assume that the CSI is back to equilibrium. This will be accompanied by a rise in pH values. These chemical reactions allow the values of the log of RI to increase in a second time. Thus, this process is slightly faster for the experiment injecting CO₂ at 2 bars. Archie's law is therefore applicable from $S_w = -0.08$.

Figure 13 shows the evolution of the log of RI_{N_2} divided by the log of RI_{CO_2} (at 1 and 2 bars) depending on CO₂ saturation ($S_{CO_2} = 1 - S_w$). Thus, the decrease in S_w reflects an increase in CO₂ concentrations. This representation is possible by assuming the constant formation factor F and that the electrical resistivity of water (ρ_w) is equal to the electrical resistivity of N₂ (ρ_{N_2}):

$$(12)RI = \frac{\rho(Sr)}{\rho(1)}$$

where ρ_{S_r} ($\Omega \cdot m^{-1}$) is the resistivity at saturation S_r , S_r being the saturation index (with $S_r = 1$ when the media is saturated);

$$\rho = \rho_{(w)} \cdot F \cdot S^{-n}$$

$$\rho_{N_2} = \rho_{(w)} \cdot F \cdot S^{-n}$$

$$\rho_{CO_2} = \rho_{(w-CO_2)} \cdot F \cdot S^{-n}$$

as F is constant,

$$RI_{CO_2} = \frac{\rho_{(w-CO_2)} \cdot S^{-n}}{\rho_{(w)}}$$

$$(13) \frac{RI_{CO_2}}{RI_{N_2}} = \frac{\rho_{(w-CO_2)}}{\rho_w} (S)$$

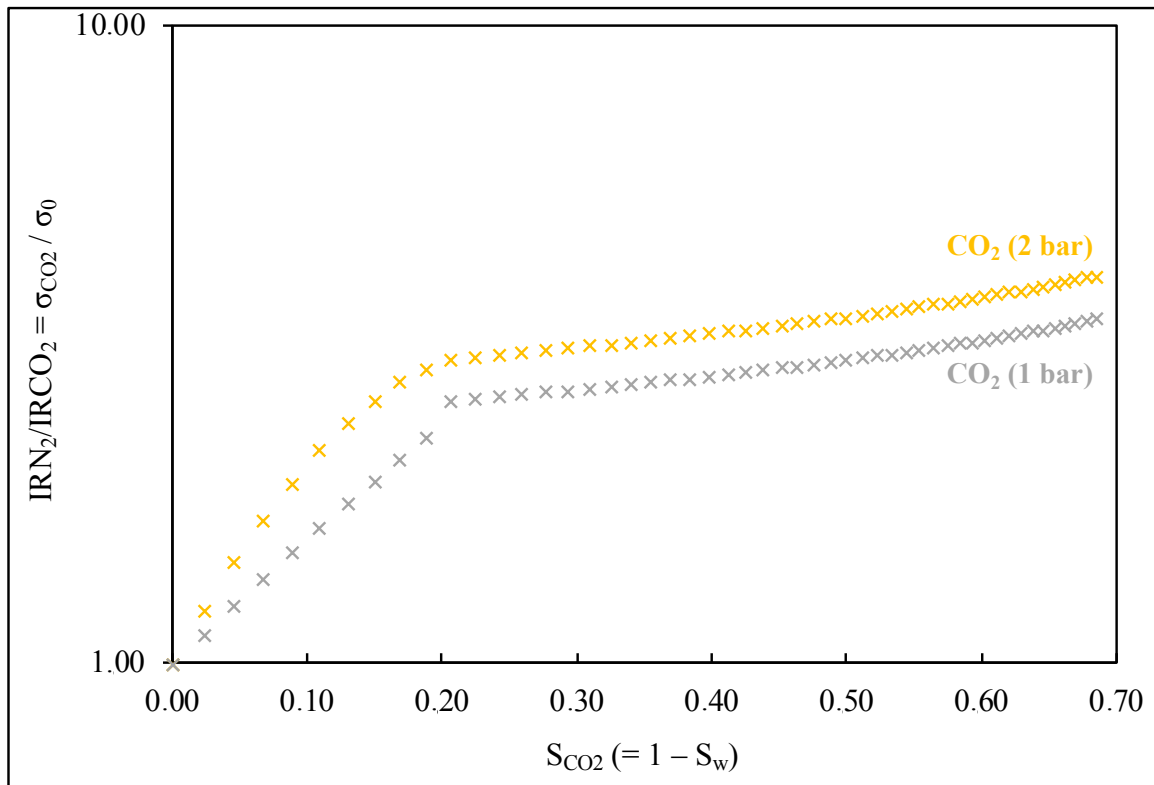


Figure 13: Evolution of the log of RI_{N_2} divided by the log of RI_{CO_2} (at 1 and 2 bars) as a function of the log of CO_2 saturation (S_{CO_2}).

According to the **figure 13**, for a log of S_{CO_2} between 0 and 0.21, the (RI_{N_2}/RI_{CO_2}) ratio increases sharply from 0 to 2.6, then continues to increase gradually. As for **figure 12**, the increase of this ratio in two stages shows the reaction between CO_2 , H_2O and $CaCO_3$ in a first time, then the equilibrium of the gas with the medium. Therefore, the σ values of water are very high in a first time, then continue to increase linearly.

When comparing the CO₂ injection experiments between 1 and 2 bars, the results show that there would be more dissolution when the pressure is higher.

Therefore, **figure 13** reflects the dissolution of CO₂ in water: i) the gas dissolves very quickly initially, causing the log of RI to increase rapidly; ii) the CO₂ dissolves less quickly and the σ of water always increases linearly.

In our study, we only worked with carbonate cores. [Bacon et al. \(2016\)](#) specifies that this buffer effect is less important in the case of a sandstone rock, where the acidification caused by a CO₂ leak would be stronger (the variations in pH would be less damped). Likewise, the pH decreases further when no buffering effect occurs, as shown by the modeling work carried out by [Börner et al. \(2017\)](#). Thus, several studies point to the importance of mineralogy (of the calcite content in particular) in sediments ([Little and Jackson, 2010](#); [Lu et al., 2010](#); [Keating et al., 2010](#); [Frye et al., 2012](#); [Cahill and Jakobsen, 2013](#); [Wunsch et al., 2013 and 2014](#)). Depending on [Frye et al. \(2012\)](#), a reduction in the pH effect can be mitigated by a calcite content as low as 10 %. In order to avoid further drops in pH, studies of [Little and Jackson \(2010\)](#) and [Cahill and Jakobsen \(2013\)](#) show that carbonates are able to buffer the system.

Finally, it would be interesting to analyze water samples taken at different saturations in order to study the evolution of ionic concentrations and of the CSI. This latter would validate the hypothesis of a dissolution process taking place during the first part of the desaturation experiment using CO₂, and to link the 3rd exp. in beaker to electrical measurements on core sample.

This sampling was done, but ion chromatography analyzes were not performed quickly and the concentration values were not interpretable. Therefore, results are not presented in this study. In fact, as shown in **figure 14**, for each batch experiments, all the concentrations of major elements increase instantly following the CO₂ injection (the moment when the CO₂ is injected is called t_0). The maximum peak is reached on the same day as the injection.

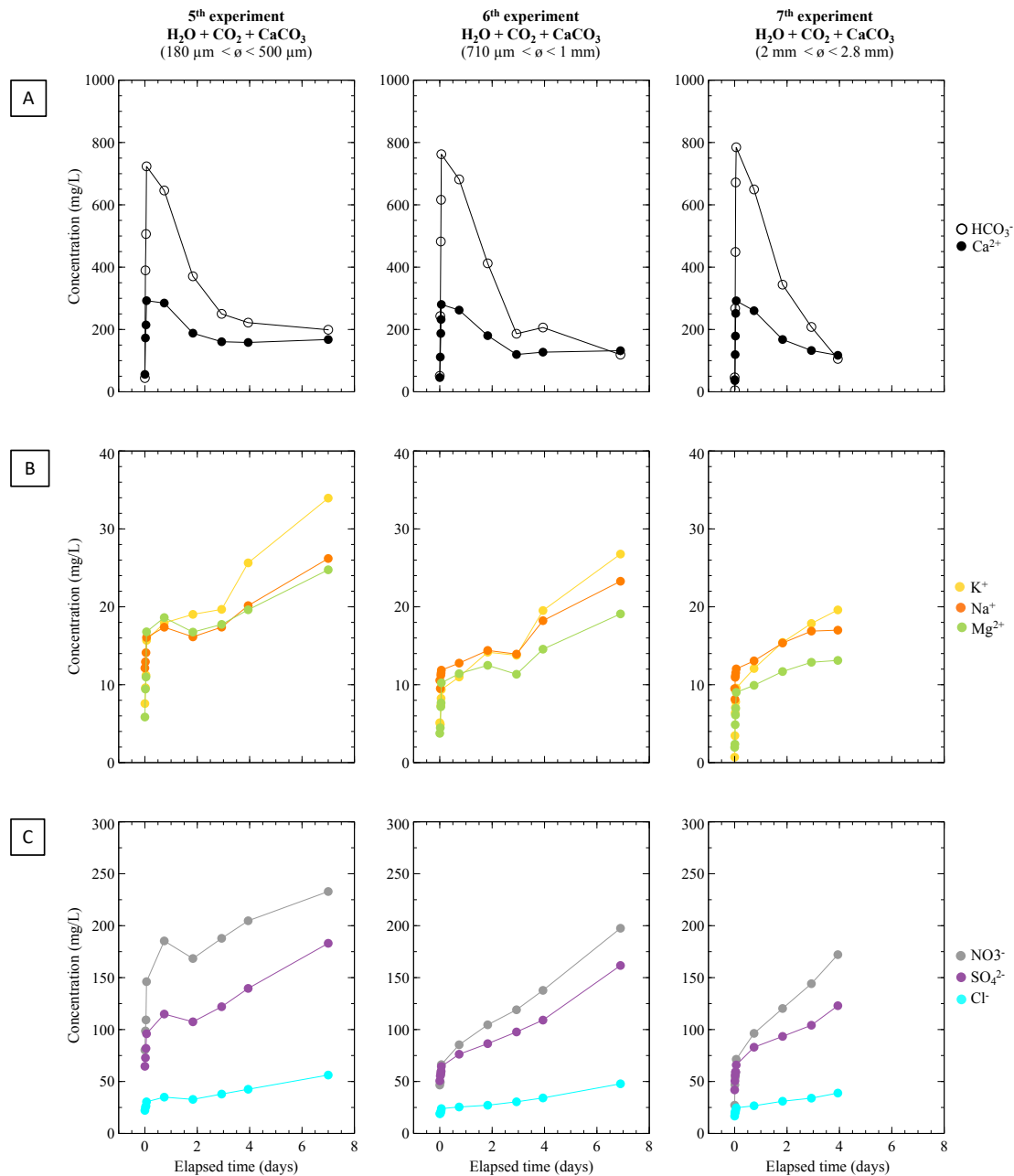


Figure 14: Evolution of major element concentrations (mg/L) over time for batch experiments 5, 6 and 7, after CO₂ injection. **Fig. 14.A:** Evolution of HCO₃⁻ and Ca²⁺ concentrations over time. **Fig. 14.B:** Evolution of K⁺, Mg²⁺ and Na⁺ over time. **Fig. 14.C:** Evolution of NO₃⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻ over time.

More precisely, the Ca²⁺ and HCO₃⁻ ions reach a maximum concentration value 0.06 days after CO₂ injection. From 0.7 days after t₀, the concentrations decrease rapidly and tend to return to the values measured before the injection. From 2.9 days after t₀, the concentrations decrease much more gradually. These results highlight the importance of carrying out ion chromatography analyzes very quickly after sampling because the concentrations return to initial values (measured before injection) occurs very quickly; especially Ca²⁺ and HCO₃⁻ species are the main ions involved in the calco-carbonic system.

The K⁺, Na⁺ and Mg²⁺ ions exhibit concentrations which increase instantaneously after t_0 with a plateau reached 0.06 days after CO₂ injection. The concentrations re-increase in a second step until the end of the sampling.

The NO₃⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻ ions evolve in a similar way to the cations described in the previous paragraph: a strong increase in concentrations is measure immediately after CO₂ injection. From 0.06 days after t_0 , the concentrations continue to increase more gradually.

A long sampling period would see a return of the concentrations to initial values for the six ions described above.

The results presented here make it possible to highlight: i) the rapid return of concentrations to initial values measured before injection for Ca²⁺ and HCO₃⁻ after reaching a maximum concentration value; ii) a rapid and then more gradual increase in the concentrations of K⁺, Na⁺, Mg²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻ until the end of the sampling period (i.e.: seven days after t_0). These results emphasize the importance of performing geochemical analyzes as soon as possible after sampling.

4. Conclusion

The CO₂ concentrations, electrical conductivity and pH are physicochemical parameters dependent on each other. Their relationship can be highlighted thanks to various laboratory experiments. These were carried out in order to reproduce results obtained on a field scale during a CO₂ injection in a freshwater carbonate aquifer (see [Petit et al., 2020](#); *in prep.*).

The first series of batch experiments consisted in studying the influence of a gas (CO₂ vs. N₂) on different powder (CaCO₃ vs. SiO₂) and comparing these results with those obtained in the field. The strongest response in the evolution of physicochemical parameters was measured during the H₂O-CO₂-CaCO₃ interactions. The contact between H₂O and CaCO₃ already makes it possible to vary the electrical conductivity (but not the pH), the addition of CO₂ makes it possible to amplify these results and to decrease the pH to a minimum value.

A correlation could be highlighted between the CO₂ concentrations, the pH and the electrical conductivity allowing to establish a calibration line for Saint-Emilion limestones. As the laboratory results showed the same trend as those in the field, the combination of results from two different scales it possible, making it to determine a CO₂ concentration or an electrical conductivity value by knowing the pH and one of these two parameters. This calibration line is

only valid for the limestone described in this study because it is also dependent on the petrophysical properties of the rock studied.

The second series used different granulometry to observe the influence of grain size on the physicochemical properties of the medium. Whatever the value of this parameter, it did not have a particular influence on the evolution of the physicochemical signal in our case.

Following the addition of CO₂ in the medium, a very weak dissolution of the calcite was noted due to the high buffer capacity of the carbonate minerals.

Finally, CO₂ had a significant impact on the electrical resistivity index of the rock, decreasing it more when the partial pressure is high. The decrease is followed by an increase which could be explained by the dissolution of the calcite which takes place immediately and shortly after adding CO₂ in the core due to the high buffering capacity of carbonate minerals.

Whether at the field or laboratory scale, it could be assumed that an injection of a larger amount of CO₂ and at higher pressure could dissolve the calcite more strongly, further causing an increase in electrical conductivity and ionic concentrations as well as a decrease in pH. In addition, a greater fall in the value of the electrical resistivity index could be expected.

Thereafter, it would be interesting to increase these two parameters and to take water samples during different saturations in order to confirm the fact that the dissolution of calcite is responsible for the drop in the electrical resistivity index.

Before storing CO₂ in a freshwater aquifer, the calibration line obtained in the laboratory could be used in order to highlight a possible pollution of the ground water if a greater amount of CO₂ was injected.

Aknowlegements

This research was conducted within the Aquifer-CO₂ Leak project and we thank the entire Aquifer-CO₂ Leak project team. This project is funded by ADEME and the Nouvelle-Aquitaine Region, France. The authors are grateful to the IFP-EN and research unit EA 4592 “Géoressources et Environnement” – ENSEGID, Bordeaux INP for creating a supportive and exciting research environment.

Bibliography

Adebayo, A., Mahmoud, M. (2014). An experimental study of the effect of rock/fluid interaction on resistivity logs during CO₂ sequestration in carbonate rocks. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 2, 1-7.

Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions of the AIME*, 146(01), 54-62.

Auffray, B., Garcia, B., Lienemann, C. P., Sorbier, L., Cerepi, A. (2016). Zn (II), Mn (II) and Sr (II) behavior in a natural carbonate reservoir system. Part II: Impact of geological CO₂ storage conditions. *Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies nouvelles*, 71(4), 48.

Auken, E., Doetsch, J., Fiandaca, G., Christiansen, A. V., Gazoty, A., Cahill, A. G., Jakobsen, R. (2014). Imaging subsurface migration of dissolved CO₂ in a shallow aquifer using 3-D time-lapse electrical resistivity tomography. *Journal of Applied Geophysics*, 101, 31-41.

Bachu, S., Gunter, W. D., Perkins, E. H. (1994). Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion and Management*, 35(4), 269-279.

Bachu, S. (2008). CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(2), 254-273.

Bacon, D. H., Qafoku, N. P., Dai, Z., Keating, E. H., Brown, C. F. (2016). Modeling the impact of carbon dioxide leakage into an unconfined, oxidizing carbonate aquifer. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 44, 290-299.

Börner, J. H., Herdegen, V., Müller-Huber, E., Spitzer, K. (2017). Impact of CO₂ on the complex electrical conductivity of carbonate rocks under reservoir conditions.

Brandvoll, Ø., Regnault, O., Munz, I. A., Iden, I. K., Johansen, H. (2009). Fluid-solid interactions related to subsurface storage of CO₂ experimental tests of well cement. *Energy Procedia*, 1(1), 3367-3374.

Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst, D. N., Raven, M. D., Stanjek, H., Krooss, B. M. (2008). Carbon dioxide storage potential of shales. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(3), 297-308.

Cadogan, S. P., Maitland, G. C., Trusler, J. M. (2014). Diffusion coefficients of CO₂ and N₂ in water at temperatures between 298.15 K and 423.15 K at pressures up to 45 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59(2), 519-525.

Cahill, A. G., Jakobsen, R. (2013). Hydro-geochemical impact of CO₂ leakage from geological storage on shallow potable aquifers: A field scale pilot experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19, 678-688.

Cerepi, A. (2004). High-characterization of vadose zone dynamics in limestone underground quarries by time domain reflectometry. *Pure and Applied Geophysics*, 161(2), 365-384.

Cherubini, A., Garcia, B., Cerepi, A., Revil, A. (2019). Influence of CO₂ on the electrical conductivity and streaming potential of carbonate rocks. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(10), 10056-10073.

Dafflon, B., Wu, Y., Hubbard, S. S., Birkholzer, J. T., Daley, T. M., Pugh, J. D., Peterson, J. E., Trautz, R. C. (2013). Monitoring CO₂ intrusion and associated geochemical transformations in a shallow groundwater system using complex electrical methods. *Environmental science & technology*, 47(1), 314-321.

Dreybrodt, W., Eisenlohr, L., Madry, B., Ringer, S. (1997). Precipitation kinetics of calcite in the system CaCO₃-H₂O-CO₂: The conversion to CO₂ by the slow process $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$ as a rate limiting step. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(18), 3897-3904.

Elidemir, S., Güleç, N. (2018). Geochemical characterization of geothermal systems in western Anatolia (Turkey): implications for CO₂ trapping mechanisms in prospective CO₂-EGS sites. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 8(1), 63-76.

Farajzadeh, R., Salimi, H., Zitha, P. L., Bruining, H. (2007). Numerical simulation of density-driven natural convection in porous media with application for CO₂ injection projects. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(25-26), 5054-5064.

Frye, E., Bao, C., Li, L., Blumsack, S. (2012). Environmental controls of cadmium desorption during CO₂ leakage. *Environmental science and technology*, 46(8), 4388-4395.

Gale, J. (2004). Geological storage of CO₂: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done? *Energy*, 29(9-10), 1329-1338.

Giese, R., Henniges, J., Lüth, S., Morozova, D., Schmidt-Hattenberger, C., Würdemann, H., Zimmer, M., Cosma, C., Juhlin, C., CO₂SINK Group. (2009). Monitoring at the CO₂ SINK site: A concept integrating geophysics, geochemistry and microbiology. *Energy Procedia*, 1(1), 2251-2259.

Gilmore, K. A., Neufeld, J. A., Bickle, M. J. (2020). CO₂ dissolution trapping rates in heterogeneous porous media. *Geophysical Research Letters*, e2020GL087001.

Heppele, R. P., Benson, S. M. (2003). Implications of surface seepage on the effectiveness of geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy. In *Greenhouse Gas Control Technologies-6th International Conference* (pp. 261-266). Pergamon.

Heppele, R. P., Benson, S. M. (2005). Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: performance requirements and the implications of surface seepage. *Environmental Geology*, 47(4), 576-585.

Hodson, M. E. (2006). Does reactive surface area depend on grain size? Results from pH 3, 25 C far-from-equilibrium flow-through dissolution experiments on anorthite and biotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(7), 1655-1667.

Holloway, S. (1997). An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 38, S193-S198.

Hovorka, S. D., Benson, S. M., Doughty, C., Freifeld, B. M., Sakurai, S., Daley, T. M., Kharaka, Y. K., Holtz, M. H., Trautz, R. C., Seay Nance, H., Myer, L. R., Knauss, K. G. (2006). Measuring permanence of CO₂ storage in saline formations: the Frio experiment. *Environmental Geosciences*, 13(2), 105-121.

Hovorka, S. D., Meckel, T. A., Trevino, R. H., Lu, J., Nicot, J. P., Choi, J. W., Freeman, D., Cook, P., Daley, T. M., Ajo-Franklin, J. B., Freifeild, B. M., Doughty, C., Carrigan, C. R., La Brecque, D., Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Phelps, T. J., Yang, C., Romanak, K. D., Zhang, T., Holt, R. M., Lindler, J. S., Butsch, R. (2011). Monitoring a large volume CO₂ injection: Year two results from SECARB project at Denbury's Cranfield, Mississippi, USA. *Energy Procedia*, 4, 3478-3485.

IPCC (2005) IPCC special report on carbon dioxide capture and storage: Special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, London.

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.

Jonoud, S., Jackson, M. D. (2008). New criteria for the validity of steady-state upscaling. *Transport in porous media*, 71(1), 53-73.

Keating, E. H., Fessenden, J., Kanjorski, N., Koning, D. J., Pawar, R. (2010). The impact of CO₂ on shallow groundwater chemistry: observations at a natural analog site and implications for carbon sequestration. *Environmental Earth Sciences*, 60(3), 521-536.

Kauffman, G. B. (1988). The Bronsted-Lowry acid base concept. *Journal of Chemical Education*, 65(1), 28.

Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Hovorka, S. D., Gunter, W. D., Knauss, K. G., Freifeld, B. M. (2006). Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology*, 34(7), 577-580.

Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Hovorka, S. D., Nance, H. S., Cole, D. R., Phelps, T. J., Knauss, K. G. (2009). Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: Geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. *Applied Geochemistry*, 24(6), 1106-1112.

Kharaka, Y. K., Campbell, P., Thorden, J. J., Thomas, P. B., Cole, D. R., Hovorka, S. D. (2010). Geologic storage of carbon dioxide: Potential environmental impacts of CO₂-organic interactions. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(12), A511-A511.

Kiessling, D., Schmidt-Hattenberger, C., Schuett, H., Schilling, F., Krueger, K., Schoebel, B., Danckwardt, E., Kummerow, J., the CO₂SINK Group. (2010). Geoelectrical methods for monitoring geological CO₂ storage: First results from cross-hole and surface-downhole measurements from the CO₂SINK test site at Ketzin (Germany). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(5), 816-826.

Kim, Y., Wan, J., Kneafsey, T. J., Tokunaga, T. K. (2012). Dewetting of silica surfaces upon reactions with supercritical CO₂ and brine: pore-scale studies in micromodels. *Environmental Science and Technology*, 46(7), 4228-4235.

Kirsch, K., Navarre-Sitchler, A. K., Wunsch, A., McCray, J. E. (2014). Metal release from sandstones under experimentally and numerically simulated CO₂ leakage conditions. *Environmental Science and Technology*, 48(3), 1436-1442.

Kuuskraa, V. A., Koperna, G. J., Riestenberg, D., Esposito, R. (2009). Using reservoir architecture to maximize CO₂ storage capacity. *Energy Procedia*, 1(1), 3063-3070.

Lamert, H., Geistlinger, H., Werban, U., Schütze, C., Peter, A., Hornbruch, G., Schulz, A., Pohlert, M., Kalia, S., Beyer, M., Großmann, J., Dahmke, A., Dietrich, P. (2012). Feasibility of geoelectrical monitoring and multiphase modeling for process understanding of gaseous CO₂ injection into a shallow aquifer. *Environmental Earth Sciences*, 67(2), 447-462.

Le Roux, O., Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., Garcia, B. (2013). The CO₂-Vadose project: Time-lapse geoelectrical monitoring during CO₂ diffusion in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16, 156-166.

Lewicki, J. L., Birkholzer, J., Tsang, C. F. (2007). Natural and industrial analogues for leakage of CO₂ from storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned. *Environmental Geology*, 52(3), 457.

Lide, D. R. (2003). *Handbook of Chemistry and Physics*, (84th ed.). Boca Raton, Florida: CRC Press.

Lin, H., Fujii, T., Takisawa, R., Takahashi, T., Hashida, T. (2008). Experimental evaluation of interactions in supercritical CO₂/water/rock minerals system under geologic CO₂ sequestration conditions. *Journal of Materials Science*, 43(7), 2307-2315.

Lindeberg, E., Wessel-Berg, D. (1997). Vertical convection in an aquifer column under a gas cap of CO₂. *Energy Conversion and management*, 38, S229-S234.

Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. New York: Wiley.

Little, M. G., Jackson, R. B. (2010). Potential impacts of leakage from deep CO₂ geosequestration on overlying freshwater aquifers. *Environmental science & technology*, 44(23), 9225-9232.

Liu, N. (2013). *Supercritical microfluidics for understanding CO₂/water system under pressure and temperature: Application to the sustainable management of the anthropogenic CO₂*. Other. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.

Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., Garcia, B. (2013). The CO₂-Vadose Project: Dynamics of the natural CO₂ in a carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 97-112.

Lu, J., Partin, J. W., Hovorka, S. D., Wong, C. (2010). Potential risks to freshwater resources as a result of leakage from CO₂ geological storage: a batch-reaction experiment. *Environmental Earth Sciences*, 60(2), 335-348.

Mahmoodpour, S., Amooie, M. A., Rostami, B., Bahrami, F. (2020). Effect of gas impurity on the convective dissolution of CO₂ in porous media. *Energy*, 117397.

Marini, L. (2006). *Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling*. Elsevier.

McCleskey, R. B., Nordstrom, D. K., Ryan, J. N., Ball, J. W. (2012). A new method of calculating electrical conductivity with applications to natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 369-382.

Michael, K., Golab, A., Shulakova, V., Ennis-King, J., Allinson, G., Sharma, S., Aiken, T. (2010). Geological storage of CO₂ in saline aquifers-A review of the experience from existing storage operations. *International journal of greenhouse gas control*, 4(4), 659-667.

Nakatsuka, Y., Xue, Z., Garcia, H., Matsuoka, T. (2010). Experimental study on CO₂ monitoring and quantification of stored CO₂ in saline formations using resistivity measurements. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(2), 209-216.

Petit, A., Cerepi, A., Loisy, C., Le Roux, O., Rossi, L., Estublier, A., Gance, J., Garcia, B., Hautefeuille, B., Lavielle, B., Brichtart, T., Noirez, S., Martin, F., Texier, B., Kennedy, S., El Khamlichi, A. (2020). Aquifer-CO₂ leak projet: Physicochemical characterization of the CO₂ leakage impact on a carbonate shallow freshwater aquifer. In prep.

Perrin, J. C., Krause, M., Kuo, C. W., Miljkovic, L., Charoba, E., Benson, S. M. (2009). Core-scale experimental study of relative permeability properties of CO₂ and brine in reservoir rocks. *Energy Procedia*, 1(1), 3515-3522.

Peter, A., Lamert, H., Beyer, M., Hornbruch, G., Heinrich, B., Schulz, A., Geistlinger, H., Schreiber, B., Dietrich, P., Werban U., Vogt, C., Richnow, H. H., Grossman, J., Dahmke, A. (2012). Investigation of the geochemical impact of CO₂ on shallow groundwater: design and implementation of a CO₂ injection test in Northeast Germany. *Environmental Earth Sciences*, 67(2), 335-349.

Pini, R., Benson, S. M. (2013). Simultaneous determination of capillary pressure and relative permeability curves from core-flooding experiments with various fluid pairs. *Water Resources Research*, 49(6), 3516-3530.

Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Wigley, T. M. L. (1979). Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation.

Qafoku, N., Zheng, L., Bacon, D. H., Lawter, A. R., Brown, C. F. (2015). A critical review of the impacts of leaking CO₂ gas and brine on groundwater quality (No. PNNL-24897). Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States).

Rasmuson, A., Gimmi, T., Flühler, H. (1990). Modeling reactive gas uptake, transport, and transformation in aggregated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 54(5), 1206-1213.

Revil, A., Cerepi, A. (2004). Streaming potentials in two-phase flow conditions. *Geophysical research letters*, 31(11).

Rosenbauer, R. J., Koksalan, T., Palandri, J. L. (2005). Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel processing technology*, 86(14-15), 1581-1597.

Schmidt-Hattenberger, C., Bergmann, P., Labitzke, T., Schröder, S., Krüger, K., Rücker, C., Schütt, H. (2012). A modular geoelectrical monitoring system as part of the surveillance concept in CO₂ storage projects. *Energy Procedia*, 23, 400-407.

Schmidt-Hattenberger, C., Bergmann, P., Bösing, D., Labitzke, T., Möller, M., Schröder, S., Wagner, F., Schütt, H. (2013). Electrical resistivity tomography (ERT) for monitoring of CO₂ migration-from tool development to reservoir surveillance at the Ketzin pilot site. *Energy Procedia*, 37, 4268-4275.

Sigg, L., Behra, P., Stumm, W. (2014). *Chimie des milieux aquatiques-5e édition : Cours et exercices corrigés.* Dunod.

Navarre-Sitchler, A. K., Maxwell, R. M., Siirila, E. R., Hammond, G. E., Lichtner, P. C. (2013). Elucidating geochemical response of shallow heterogeneous aquifers to CO₂ leakage using high-performance computing: Implications for monitoring of CO₂ sequestration. *Advances in Water Resources*, 53, 45-55.

Stephen, K. D., Pickup, G. E., Sorbie, K. S. (2001). The local analysis of changing force balances in immiscible incompressible two-phase flow. *Transport in Porous Media*, 45(1), 63-88.

Strazisar, B. R., Wells, A. W., Diehl, J. R., Hammack, R. W., Veloski, G. A. (2009). Near-surface monitoring for the ZERT shallow CO₂ injection project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(6), 736-744

Szymkiewicz, A., Helmig, R., Kuhnke, H. (2011). Two-phase flow in heterogeneous porous media with non-wetting phase trapping. *Transport in porous media*, 86(1), 27-47.

Talman, S. J., Wiwchar, B., Gunter, W. D., Scarge, C. M. (1990). Dissolution kinetics of calcite in the H₂O-CO₂ system along the steam saturation curve to 210°C. *Fluid-Mineral Interactions: A Tribute to HP Eugster*, 41-55.

Teng, H., Yamasaki, A. (1998). Solubility of liquid CO₂ in synthetic sea water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa, and densities of the corresponding aqueous solutions. *Journal of chemical & engineering data*, 43(1), 2-5.

Thiéry, D. (2015). Modélisation 3D du Transport Réactif avec le code de calcul MARTHE v7.5 couplée aux modules géochimiques de PHREEQC. *Rapport BRGM/RP-65010-FR*, 167-188.

USGS. (2016). Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey, 202 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.

Vanorio, T., Nur, A., Ebert, Y. (2011). Rock physics analysis and time-lapse rock imaging of geochemical effects due to the injection of CO₂ into reservoir rocks. *Geophysics*, 76(5), O23-O33.

Visconti, F., De Paz, J. M., Rubio, J. L. (2010). An empirical equation to calculate soil solution electrical conductivity at 25° C from major ion concentrations. *European Journal of Soil Science*, 61(6), 980-993.

Wunsch, A., Navarre-Sitchler, A. K., Moore, J., Ricko, A., McCray, J. E. (2013). Metal release from dolomites at high partial-pressures of CO₂. *Applied geochemistry*, 38, 33-47.

Wunsch, A., Navarre-Sitchler, A. K., Moore, J., McCray, J. E. (2014). Metal release from limestones at high partial-pressures of CO₂. *Chemical Geology*, 363, 40-55.

Würdemann, H., Möller, F., Kühn, M., Heidug, W., Christensen, N. P., Borm, G., Schilling, F. R., the CO₂Sink Group. (2010). CO₂SINK-From site characterization and risk assessment to monitoring and verification: One year of operational experience with the field laboratory for

CO₂ storage at Ketzin, Germany. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(6), 938-951.

Yang, C., Dai, Z., Romanak, K. D., Hovorka, S. D., Treviño, R. H. (2014). Inverse modeling of water-rock-CO₂ batch experiments: Potential impacts on groundwater resources at carbon sequestration sites. *Environmental science & technology*, 48(5), 2798-2806.

Yang, C., Hovorka, S. D., Treviño, R. H., Delgado-Alonso, J. (2015). Integrated framework for assessing impacts of CO₂ leakage on groundwater quality and monitoring-network efficiency: case study at a CO₂ enhanced oil recovery site. *Environmental science & technology*, 49(14), 8887-8898.

Zhang, D., Song, J. (2014). Mechanisms for geological carbon sequestration. *Procedia IUTAm*, 10(0), 319-327.

Zheng, L., Apps, J. A., Spycher, N., Birkholzer, J. T., Kharaka, Y. K., Thordsen, J., Beers, S. R., Herkelrath, W. N., Kakouros, E., Trautz, R. C. (2012). Geochemical modeling of changes in shallow groundwater chemistry observed during the MSU-ZERT CO₂ injection experiment. *International journal of greenhouse gas control*, 7, 202-217.

Zhou, X., Lakkaraju, V. R., Apple, M., Dobeck, L. M., Gullickson, K., Shaw, J. A., Cunningham, A. B., Wielopolski, L., Spangler, L. H. (2012). Experimental observation of signature changes in bulk soil electrical conductivity in response to engineered surface CO₂ leakage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 20-29.

3. Résultats géochimiques complémentaires : évolution des concentrations en éléments majeurs après injection de CO₂

La **figure 5.1** présente les résultats des expériences en batch 5, 6 et 7 sur l'évolution des concentrations en éléments majeurs (HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻ ; en mg/L) au cours du temps. Ces résultats ont été obtenus après prélèvements ponctuels d'échantillons d'eau, lorsque le CO₂ a été injecté dans des béchers contenant de la poudre calcaire (de granulométrie différente pour les trois expériences) et de l'eau (voir la **section 2** de ce chapitre). L'injection de CO₂ correspond au temps t₀.

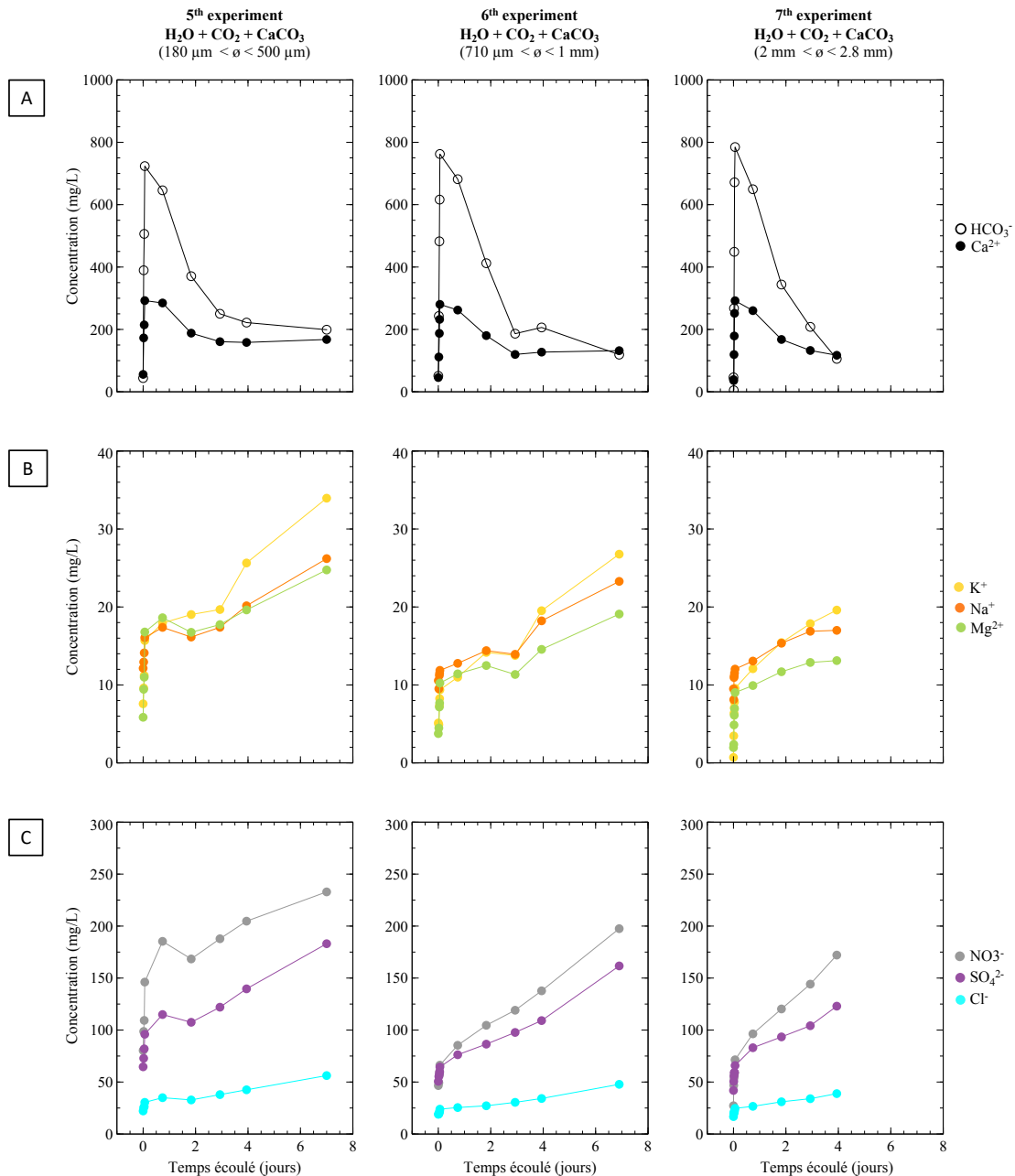


Figure 5.1 : Evolution des concentrations en éléments majeurs (mg/L) au cours du temps pour les expériences en batch 5, 6 et 7. Fig. 5.1A : Evolution des concentrations en HCO₃⁻ et Ca²⁺ au cours du temps. Fig. 5.1B : Evolution des concentrations en K⁺, Na⁺ et Mg²⁺ au cours du temps. Fig. 5.1C : Evolution des concentrations en NO₃⁻, SO₄²⁻ et Cl⁻ au cours du temps.

D'après la figure ci-dessus, pour chaque expérience en batch réalisée, toutes les concentrations en éléments majeurs augmentent de façon instantanée suite à l'injection de CO₂. Le pic maximal de concentration est atteint le même jour que l'injection.

Plus précisément, les ions Ca²⁺ et HCO₃⁻ atteignent une valeur maximale de concentration 0,06 jours après injection de CO₂ (soit 1h30 plus tard) pour les trois expériences. Dès 0,7 jours après t₀ (soit 18h plus tard), les concentrations diminuent rapidement et tendent à revenir vers des

valeurs mesurées avant l'injection. A partir de 2,9 jours après t_0 , les concentrations diminuent de façon beaucoup plus graduelle.

Ces résultats mettent en évidence l'importance de réaliser les analyses en chromatographie ionique très rapidement après le prélèvement des échantillons car le retour des concentrations vers des valeurs initiales d'avant injection s'effectue très vite ; d'autant que les espèces Ca^{2+} et HCO_3^- sont les principaux ions intervenant dans le système calco-carbonique.

Les ions K^+ , Na^+ et Mg^{2+} présentent des concentrations qui augmentent instantanément après t_0 avec un pallier atteint 0,06 jours après injection de CO_2 . Les concentrations ré-augmentent dans un deuxième temps jusqu'à la fin des prélèvements.

Les ions NO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- évoluent de façon similaire aux cations décrits dans le paragraphe précédent : une forte augmentation des concentrations est mesurée immédiatement après injection de CO_2 . A partir de 0,06 jours après t_0 , les concentrations continuent d'augmenter de façon plus graduelle.

Une période d'échantillonnage plus longue permettrait de voir un retour des concentrations vers des valeurs initiales pour les six ions décrits précédemment.

Lors des expériences sur la cellule Hassler (voir l'article présenté dans la **section 2**), des échantillons d'eau ont été prélevés afin d'étudier l'évolution de l'indice de résistivité électrique en fonction de différentes valeurs de saturation. Cependant, pour diverses raisons, les échantillons ont été analysés trop tardivement et les valeurs des concentrations n'étaient pas interprétables.

Les résultats présentés dans cette section permettent de mettre en évidence : i) le retour rapide des concentrations vers des valeurs initiales d'avant injection pour les ions Ca^{2+} et HCO_3^- après avoir atteint une valeur maximale de concentration ; et ii) une augmentation rapide puis plus progressive des concentrations en K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- jusqu'à la fin de la période de prélèvement (soit sept jours après t_0). Ces résultats soulignent l'importance de réaliser les analyses géochimiques le plus tôt possible après prélèvement.

4. Conclusions partielles

La première série d'expériences en batch a consisté à étudier l'influence d'un gaz (CO_2 vs. N_2) sur différentes poudres (CaCO_3 vs. SiO_2) et à comparer ces résultats avec ceux obtenus sur le terrain. La réponse la plus forte dans l'évolution des paramètres physicochimiques a été mesurée

lors des interactions H₂O-CO₂-CaCO₃. Le contact entre H₂O et CaCO₃ permet, dans un premier temps, de faire varier la conductivité électrique (mais pas le pH). L'ajout de CO₂ amplifie ensuite ces résultats, et diminue le pH jusqu'à une valeur minimale.

Une corrélation a été établie entre les concentrations en CO₂, le pH et la conductivité électrique, permettant de définir une droite de calibration pour les calcaires de Saint-Emilion. Les données issues des expériences en laboratoire ont montré la même tendance que celles sur le terrain. La combinaison de l'ensemble de ces résultats permet de déterminer une concentration en CO₂ ou une valeur de conductivité électrique en connaissant le pH et l'un de ces deux paramètres. Cette droite de calibration n'est valable que pour le calcaire décrit dans cette étude car elle dépend également des propriétés pétrophysiques de la roche étudiée.

La deuxième série d'expériences en batch étudie l'influence de la granulométrie sur les propriétés physico-chimiques du milieu. Quelle que soit la valeur de ce paramètre, il n'a pas eu d'influence particulière sur l'évolution du signal physicochimique dans notre cas.

Pour les deux séries d'expérience, après ajout de CO₂ dans le milieu, une très faible dissolution de la calcite a été notée en raison de la capacité tampon élevée des minéraux carbonatés.

Le CO₂ a eu un impact significatif sur l'indice de résistivité électrique de la roche, le diminuant davantage lorsque la pression partielle est élevée. Cette diminution est suivie d'une augmentation, et pourrait s'expliquer par la dissolution de la calcite qui a lieu quasiment immédiatement après l'ajout de CO₂ dans la carotte. Cette dissolution est très rapide en raison du pouvoir tampon élevé des minéraux carbonatés.

Que ce soit à l'échelle du terrain ou du laboratoire, une injection de CO₂ plus importante à une pression plus élevée pourrait dissoudre la calcite plus fortement, entraînant en outre une augmentation de la conductivité électrique et des concentrations ioniques ainsi qu'une diminution du pH. De plus, une baisse plus importante de la valeur de l'indice de résistivité électrique serait attendue.

Par la suite, il serait intéressant d'augmenter ces deux paramètres et de prélever et d'analyser rapidement des échantillons d'eau à différentes saturations afin de confirmer le fait que la dissolution de la calcite est responsable de la baisse de l'indice de résistivité électrique.

Avant de réaliser un stockage géologique de CO₂ dans un aquifère d'eau douce, la droite de calibration déterminée en laboratoire pourrait être utilisée afin de mettre en évidence une éventuelle pollution des eaux souterraines si une plus grande quantité de CO₂ était injectée.

Chapitre 6 Conclusion

Ce travail de thèse s'est intéressé à la caractérisation physicochimique d'une fuite de CO₂ sur les hydrosystèmes proches surface lors d'un stockage géologique. L'évolution spatiale et temporelle du CO₂ dans les zones vadose et saturée est étudiée à travers l'hydrosystème carbonaté de Saint-Emilion, *via* une approche expérimentale *in-situ* et en laboratoire. Cette étude se situe dans la continuité de précédents travaux ayant été entrepris sur ce site pilote, et permet d'apporter une approche expérimentale nouvelle en couplant des méthodes géochimiques et géophysiques.

1. Principaux résultats obtenus

Avant de réaliser une expérience de fuite de CO₂, il est essentiel de définir d'un point de vue physicochimique la ligne de base de ce gaz avant son injection dans l'aquifère carbonaté. La première partie de cette thèse (**Chapitre 3**) a étudié la dynamique naturelle du CO₂ (sans perturbation) à travers la zone vadose au cours d'un cycle hydrogéologique. Les teneurs en CO₂ ont pu être déterminées grâce à une modélisation géochimique inverse réalisée à partir des valeurs des concentrations en éléments majeurs. Un lien a tenté d'être établi entre les teneurs en CO₂, les précipitations efficaces et les valeurs de saturation en eau ; paramètres influençant les transferts d'eau à travers la zone vadose et permettant de comprendre la recharge de l'aquifère.

La deuxième partie de ce travail (**Chapitre 4**) s'est intéressée à caractériser l'impact du CO₂ sur la géochimie de l'eau et sur ses paramètres physicochimiques (pH, conductivité électrique) suite à une fuite réalisée directement dans l'aquifère. Afin d'obtenir une meilleure compréhension sur ces résultats, des modélisations géochimiques inverses ont été réalisées dans le but de comparer les données expérimentales et modélisées. Celles-ci permettent de mettre en évidence les processus de réaction et de transport des éléments majeurs à travers l'aquifère carbonaté, reflétant indirectement la propagation du CO₂.

Enfin, la dernière partie de cette thèse (**Chapitre 5**) s'est concentrée sur le passage de l'échelle de terrain à l'échelle du laboratoire *via* diverses expériences, en définissant davantage la relation entre les concentrations en CO₂, la conductivité électrique et le pH pour le système CO₂-CaCO₃-H₂O ; indicateurs robustes pour la détection d'une fuite potentielle sur un site de stockage.

1.1 Établissement de la ligne de base du CO₂ à travers l'hydrosystème carbonaté : caractérisation hydrogéologique et hydrogéochimique de la zone vadose

La dynamique naturelle du CO₂ à travers la zone vadose a été effectuée au cours d'un cycle hydrogéologique, et son évolution spatiale et temporelle a été déterminée par analyses en chromatographie ionique des éléments majeurs. Ces derniers ont été obtenus par prélèvements périodiques et ponctuels à différentes profondeurs dans la zone vadose. Il s'agit d'une zone hydrogéologique transitoire, caractérisée par des transferts d'eau verticaux et latéraux notamment influencés par les précipitations efficaces et la saturation en eau. Un lien a tenté d'être établi entre ces deux derniers paramètres et l'évolution des teneurs en CO₂ à travers cette zone.

D'après les analyses géochimiques réalisées sur les années 2017-2018 à travers la zone vadose, les concentrations en éléments majeurs restent globalement constantes. Leur principale variabilité est liée à la profondeur de prélèvement, avec des valeurs plus élevées mesurées lorsque les sondes sont proches de la surface, liées à l'activité biologique du sol. L'hydrosystème est à l'équilibre vis-à-vis de la calcite, et les concentrations naturelles en CO₂ restent inférieures à 3 %.

Les expériences géoélectriques ont déterminé un temps de transfert de l'eau de six mois depuis la surface jusqu'à l'aquifère. Les résultats ont mis en évidence l'hétérogénéité pétrophysique de la formation carbonatée, influençant grandement le transport par diffusivité et contrôlant la recharge de l'aquifère.

1.2 Caractérisation de l'extension d'une fuite provoquée de CO₂ dans l'aquifère carbonaté de Saint-Emilion en contexte de puits de forage

L'expérience d'injection de CO₂ directement dans l'aquifère a permis de mettre en évidence cinq paramètres physicochimiques capables de prévenir et de surveiller une fuite potentielle de gaz. Selon nos résultats expérimentaux, il s'agit des concentrations en CO₂ (aq), Ca²⁺ et HCO₃⁻, ainsi que du pH et de la conductivité électrique (l'augmentation de la teneur en CO₂ provoquant une diminution du pH et une augmentation de la conductivité électrique et des concentrations en Ca²⁺ et HCO₃⁻). Dans notre étude, ces paramètres se sont avérés être de bons indicateurs, suffisamment sensibles et réactifs, pouvant être utilisés sur un site de stockage géologique de CO₂ afin de suivre toute perturbation physicochimique. Cependant, pour chaque site où un stockage aurait lieu, il est essentiel de définir leur ligne de base avant injection, étant donné leur dépendance vis-à-vis des propriétés pétrophysiques du milieu considéré.

La quantification de ces marqueurs a également mis en évidence le gradient hydraulique de l'aquifère, paramètre permettant au panache de gaz de migrer selon une direction préférentielle. La propagation de celui-ci a aussi montré l'hétérogénéité pétrophysique de la formation carbonatée, où plusieurs chemins de migration peuvent être empruntés.

La capacité tampon de l'hydrosystème a joué un rôle majeur dans l'atténuation de la fuite de CO_2 , avec une dissolution de la calcite n'ayant lieu qu'au niveau du puits d'injection par réaction géochimique entre le système $\text{CO}_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Une acidification excessive peut ainsi être réduite grâce à un pouvoir tampon élevé.

La modélisation géochimique inverse réalisée à partir des concentrations expérimentales en éléments majeurs a permis de mieux définir les processus de réaction et de transport des ions s'opérant lorsqu'une fuite a lieu dans un aquifère. La dispersion hydrodynamique s'avère être le paramètre principal contrôlant le transport des éléments majeurs par dispersion mécanique et diffusion moléculaire à travers la zone saturée. Ce processus de transport reflète de façon indirecte la migration du CO_2 dans l'aquifère.

1.3 Observation et quantification des effets du CO_2 sur les propriétés électriques des roches carbonatées

Les diverses expériences en batch réalisées en laboratoire ont réussi à reproduire les résultats obtenus sur le terrain. Une corrélation a pu être établie entre les concentrations en CO_2 , le pH et la conductivité électrique, permettant de définir une droite de calibration pour les calcaires de Saint-Emilion. Des valeurs de concentration en CO_2 ou de conductivité électrique peuvent ainsi être estimées en connaissant le pH et l'un de ces deux paramètres.

La granulométrie n'a pas eu d'influence particulière sur l'évolution du signal physicochimique dans notre cas, et une très faible dissolution de la calcite a été notée en raison de la capacité tampon élevée des minéraux carbonatés.

Les expériences sur la cellule Hassler ont révélé l'influence du CO_2 sur l'indice de résistivité électrique de la roche, le diminuant dans un premier temps en raison de la dissolution de la calcite. La capacité tampon élevée des minéraux carbonatés ne provoque cette réaction que sur un court intervalle de temps, permettant ensuite à l'indice de résistivité électrique d'augmenter.

2. Perspectives scientifiques

Les travaux de cette thèse portent sur de nombreuses expériences réalisées à la fois sur le terrain et en laboratoire. L'acquisition des différentes données a nécessité le déploiement de nombreux outils pouvant parfois contraindre les interprétations. L'expérience d'injection de CO₂ dans un aquifère à Saint-Emilion est innovante, et certains aspects peuvent être améliorés pour de futures recherches.

2.1 Perspectives scientifiques sur la caractérisation de la ligne de base des concentrations naturelles en CO₂ à travers la zone vadose

Comme il l'a été précédemment expliqué, la dynamique naturelle du CO₂ a été déterminée par analyses des éléments majeurs grâce à des prélèvements d'échantillons d'eau. Sur ces mêmes échantillons, il serait également intéressant d'étudier la dynamique des concentrations en éléments traces (*via* l'adsorption des métaux à l'état de trace) par analyses en spectrométrie de masse, et de comparer ces résultats avec les concentrations en éléments majeurs. Cela permettrait de définir davantage la relation entre les teneurs en CO₂, l'évolution des éléments majeurs et traces, et l'évolution des teneurs en eau à travers la zone vadose. De même, cela apporterait une meilleure définition des processus de dissolution des carbonates et de la qualité des eaux de l'aquifère.

Il serait également intéressant de disposer des sondes mesurant directement les concentrations en CO₂ à différentes profondeurs dans la zone vadose. Cela permettrait i) de vérifier la fiabilité des résultats obtenus analytiquement ; et ii) d'acquérir des données plus rapidement.

2.2 Perspectives scientifiques sur l'expérience d'injection de CO₂ dans l'aquifère carbonaté de Saint-Emilion

Il serait intéressant d'effectuer une même expérience d'injection de CO₂ lorsque la nappe se situe entre le niveau le plus bas (basses eaux) et le niveau le plus haut (hautes eaux). En effet, une expérience d'injection datant de Juin 2020 et réalisée en hautes eaux a mis en évidence la propagation très rapide du panache de gaz le long des huit puits, se déplaçant du puits F1 au puits F8 en seulement sept jours. Cela permettrait d'étudier la propagation du CO₂ en fonction du gradient hydraulique, lui-même fonction de la précipitation efficace et de l'évolution de la teneur en eau à travers le massif carbonaté.

En comparant l'ensemble des expériences d'injection, cela apporterait une meilleure définition de la migration du CO₂ à travers les zones vadose et saturée carbonatées au cours d'un cycle hydrogéologique pour le site pilote de Saint-Emilion.

2.3 Perspectives scientifiques sur l'impact du CO₂ sur les propriétés électriques des roches carbonatées

Afin de confirmer les interprétations issues des expériences d'injection de CO₂ à travers la carotte calcaire et analysée par la cellule Hassler, il serait intéressant d'analyser des échantillons d'eau prélevés à différentes valeurs de saturation.

Il serait également intéressant d'augmenter la pression de pores de la cellule qui était de 2 bar au maximum pour nos expériences. La dissolution du carbonate pourrait ainsi être davantage mise en évidence avec des valeurs d'indice de résistivité électrique diminuant plus rapidement et fortement.

3. Surveillance des sites de stockage géologique de CO₂

Ce travail de thèse a permis de déployer de nouvelles méthodologies d'évaluation et de prévention des impacts du CO₂ sur les hydrosystèmes proches surface en cas de comportement anormal d'un site de stockage à l'échelle du site pilote de Saint-Emilion.

Dans le cas d'un plan de surveillance d'un site de stockage géologique de CO₂, il est donc essentiel d'utiliser le maximum d'outils automatisés afin de mesurer toute variation physicochimique. Il est important d'utiliser plusieurs puits d'observation, sondes et capteurs, dont les emplacements devront être réfléchis et choisis de façon judicieuse.

Du fait de l'hétérogénéité pétrophysique que pourrait présenter un site de stockage géologique, il serait utile de réaliser plusieurs lignes de base à différents endroits et sur de longs intervalles de temps, afin de discriminer les variations naturelles de celles provoquées. Les tendances à long terme pourraient ainsi être dégagées.

Il est d'un intérêt majeur de perfectionner les méthodes de prélèvement et d'analyse et de les adapter pour chaque site étudié. Un laboratoire permettant les analyses géochimiques directement sur le terrain serait un avantage non négligeable.

La fréquence d'échantillonnage est un paramètre déterminant et doit être aussi élevée que possible afin de mesurer toute perturbation.

Il est important de déterminer les flux en surface d'un site de stockage et les paramètres les contrôlant, car, lorsqu'un panache de gaz est identifié dans un aquifère et/ou dans la zone vadose, celui-ci va inévitablement migrer de façon ascendante (sauf si sa propagation est bloquée par une barrière naturelle, telle qu'une couche d'argile par exemple). Des prévisions pourront alors être envisagées lorsque l'ensemble de ces paramètres seront mieux appréhendés.

Enfin, il est essentiel de mener des recherches interdisciplinaires, fondamentales et appliquées, couvrant l'ensemble des échelles pertinentes. Le couplage des observations sur le terrain, des démonstrations en laboratoire et de la modélisation permet d'évaluer les taux de fuite potentielles de CO₂ sur un site de stockage géologique, afin d'obtenir un permis où l'injection devrait avoir lieu.

En rendant public l'ensemble de ces informations qualitatives et quantitatives, cela pourrait améliorer l'acceptation sociale, indispensable au développement de cette technologie de réduction des émissions anthropiques des gaz à effet de serre.

Annexe

Tests de sensibilité des paramètres entrants du modèle géochimique PhreeqC

Le script utilisé sous PhreeqC (pour la distance entre les puits F1 et F3 par exemple) se présente de la façon suivante :

```

Simulation 1
SOLUTION 0 Solution F1 Concentrations max #solution correspondant aux concentrations maximales du
puits F1 après injection de CO2 pour la cellule 0
  temp      13.573 #température
  pH        6.332 charge
  pe        4
  redox     pe
  units     mg/l
  density   1
  C(4)     833 #concentrations en HCO3-
  Ca        292
  Cl        31
  K         9
  Mg        4
  N(5)     29 as NO3
  Na        26
  S(6)     67 as SO4
  -water   1 # kg

SOLUTION 1-50 Solution F3 Valeurs baseline #solution correspondant aux concentrations naturelles du
puits F3 avant injection de CO2 pour les cellules 1 à 50
  temp      13.09
  pH        7.145 charge
  pe        4
  redox     pe
  units     mg/l
  density   1
  C(4)     306
  Ca        120
  Cl        18
  K         0
  Mg        3
  N(5)     22 as NO3
  Na        12
  S(6)     53 as SO4
  -water   1 # kg

TRANSPORT #caractéristiques pour la simulation du transport réactif
  -cells          50 #le milieu simulé comprend 50 cellules au total
  -shifts         50 #pas de temps de 50
  -time_step     4233.6 # seconds = 0.049 day #temps de séjour dans chaque cellule
(ici : 0,049 jours/cellule)
  -boundary_conditions constant flux #limites à l'entrée et à la sortie de la colonne de simulation 1D
(ici : constant en entrée et flux en sortie)
  -lengths       50*0.05 #longueur d'une cellule (ici : 0,05 m)
  -dispersivities 50*1.02 #coefficient de dispersivité (ici : 1,02 m)
  -correct_disp  true
  -thermal_diffusion 2 3e-010 #valeur par défaut
  -print_cells   50 #caractéristique du fichier de sortie
  -punch_cells   50 #caractéristique du fichier de sortie

EQUILIBRIUM_PHASES 1-50 #phase à l'équilibre vis-à-vis de la calcite pour les cellules 1 à 50
  Calcite      0 10

SELECTED_OUTPUT 1 #caractéristiques du fichier de sortie
  -file         D:\Test 4-selected_output_montee.csv
  -high_precision true
  -reset        false
  -solution     true

```



```

-step                true
-pH                 true
-temperature        true
-charge_balance     true
-percent_error      true
-totals             Ca Mg Na K Cl S(6) N(5)
-molalities         HCO3-
-saturation_indices Calcite CO2(g)

SAVE solution 50

END

Simulation 2
Solution 0 F3 Valeurs baseline #solution correspondant aux concentrations naturelles du puits F3 avant
injection de CO2 pour la cellule 0
temp                13.09
pH                  7.145 charge
pe                  4
redox               pe
units               mg/l
density             1
C(4)                306
Ca                  120
Cl                  18
K                   0
Mg                  3
N(5)                22 as NO3
Na                  12
S(6)                53 as SO4
-water              1 # kg

USE solution 50 #Dernière cellule du Bloc Transport 1 où les valeurs de concentrations du puits F3 sont au maximum
(ie : après que la solution 0 du Bloc Transport 1 soit arrivée dans la cellule 50 de la solution 1-50)

TRANSPORT
-shifts             255
-boundary_conditions constant constant
-lengths             50*0.05
-dispersivities     50*0.04
-print_cells        50
-punch_cells        50

EQUILIBRIUM_PHASES 1-50
Calcite             0 10

SELECTED_OUTPUT 1
-file                D:\Test 4-selected_output_descente.csv
-high_precision      true
-reset               false
-solution            true
-step                true
-pH                  true
-temperature         true
-charge_balance      true
-percent_error        true
-totals              Ca Mg Na K Cl S(6) N(5)
-molalities          HCO3-
-saturation_indices Calcite CO2(g)

END

```

Pour chaque modèle, les solutions utilisées sont les suivantes : pour la **simulation 1**, la SOLUTION 0 correspond aux valeurs de concentrations maximales en éléments majeurs pour le puits d'injection F1 mesurées après ajout de CO₂ ; la SOLUTION 1-50 est égale aux valeurs de

concentration initiales (sans perturbation) du puits d'observation F3. Pour la **simulation 2**, la **SOLUTION 0** correspond aux valeurs initiales du puits F3 mesurées avant injection.

L'évolution des concentrations en Ca^{2+} au cours du temps au niveau du puits F3 est choisie comme exemple. La courbe de l'expérience réalisée sur le site pilote est représentée par des croix rouges, les courbes issues des simulations 1 et 2 correspondent aux cercles bleus et verts respectivement.

- *Effet du nombre de cellules (ou « Cells ») sur la sensibilité du modèle géochimique*

Afin de représenter la distance entre les puits F1 et F3, un nombre de cellules doit être défini, et chaque cellule possède le même volume de pores. Ce nombre ne doit pas être trop grand ni trop petit afin d'obtenir la meilleure résolution possible (**Fig. 1**). Ainsi, le contenu de la cellule $n-1$ est transféré à la cellule n , le contenu de la cellule 0 à la cellule 1, de la cellule 1 à la cellule 2, etc.

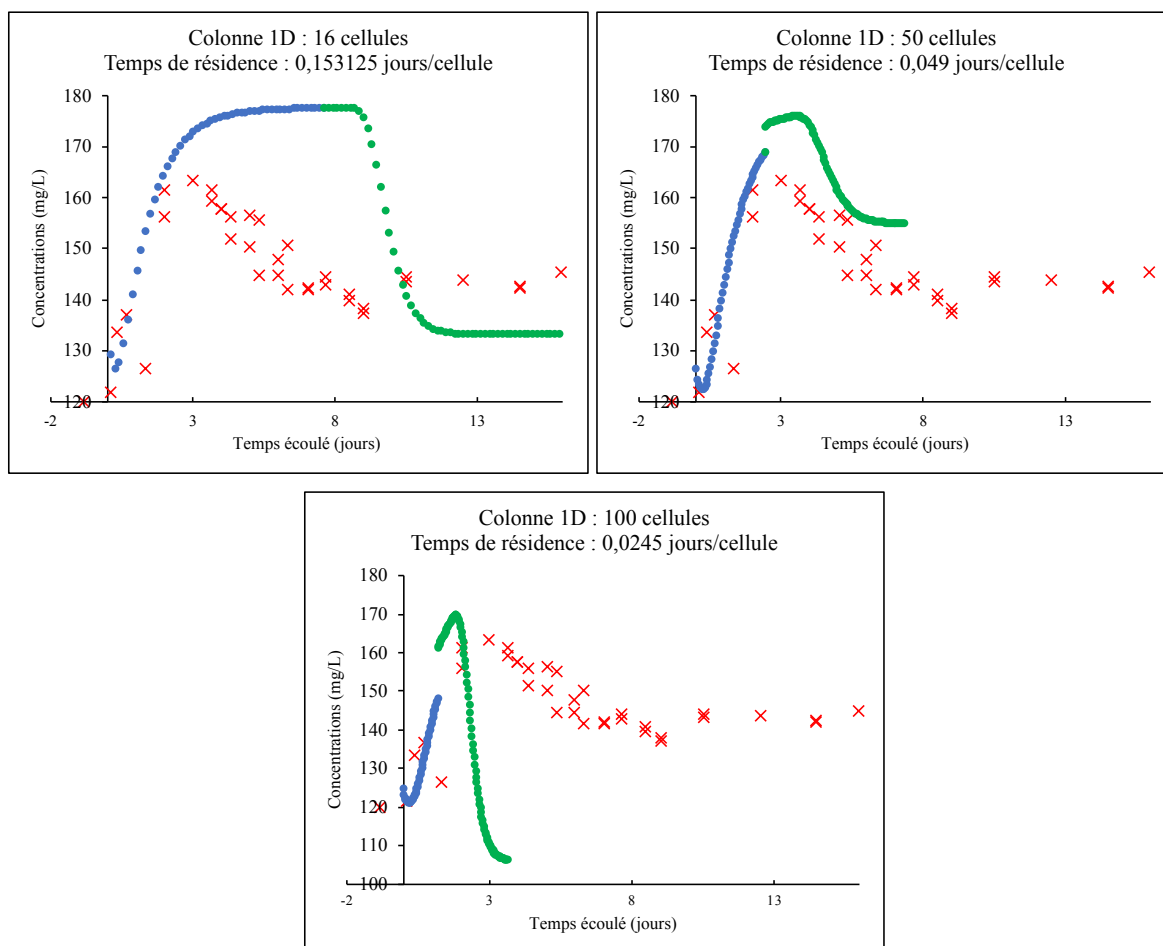


Figure 1 : Influence de la distance entre le puits d'injection F1 et le puits d'observation F3 sur l'évolution des concentrations en Ca^{2+} modélisée au cours du temps. A haut à gauche, la colonne de simulation est représentée par 16 cellules au total. Le temps de résidence dans chaque cellule correspondante vaut 0,153125 jours/cellule. A droite, celle-ci est représentée par 50 cellules au total et le temps de résidence est égal à 0,049 jours/cellule. En bas, la colonne de simulation est représentée par 100 cellules et le temps de résidence dans chaque cellule est égal à 0,0245 jours/cellule. Dans les trois cas, toutes les valeurs des autres paramètres du script de PhreeqC sont identiques, exceptée la taille des cellules (d'où un temps de résidence différent).

D'après l'exemple de la **figure 1**, une colonne de simulation 1D représentée par 50 cellules concorde mieux avec les résultats de l'expérience réalisée sur le site pilote qu'une colonne comprenant 16 ou 100 cellules. Le nombre de cellules est donc à adapter pour chaque simulation (et donc pour chaque distance étudiée) afin d'augmenter la résolution des résultats et représenter au mieux les données expérimentales.

- Définition de la durée totale de la simulation du modèle géochimique

La durée totale de la simulation a été choisie en fonction des résultats expérimentaux. En effet, grâce aux valeurs de conductivité électrique maximales mesurées sur le terrain, il est possible de calculer le temps d'arrivée du signal d'un puits à l'autre. Ainsi, pour les puits F1 et F3, il faut 0,29 jours et 2,74 jours respectivement pour mesurer la valeur maximale de la conductivité

électrique : il faut 2,45 jours pour réaliser 2,50 m de distance. Dans la **simulation 1**, le pas de temps vaut 50 et le temps de séjour est égal à 0,049 jours/cellule : la durée totale de la simulation est donc égale à 2,45 jours. Ainsi, ce paramètre varie en fonction de la distance étudiée entre deux puits.

La durée totale de la simulation se base sur les résultats de conductivité électrique car les mesures ont été réalisées de façon continue, et il a été démontré qu'il s'agit d'un paramètre fiable pour le suivi du panache de CO₂ à travers l'hydrosystème. Cette durée aurait pu correspondre au temps d'arrivée du pic de concentration maximale de l'espèce ionique considérée entre deux puits si les mesures avaient été réalisées sans interruption : il est probable que la « réelle » valeur maximale du pic de concentration mesurée dans la **section 2** du **Chapitre 3** ait été manquée si le temps de prélèvement entre les échantillons était trop important. La valeur du pas de temps serait alors faussée. La comparaison entre les courbes de l'expérience réalisée sur le site pilote et les courbes modélisées va permettre de mieux définir le transport d'un soluté dans la phase aqueuse.

- *Effet du pas de temps (ou « Shifts ») sur la sensibilité du modèle géochimique*

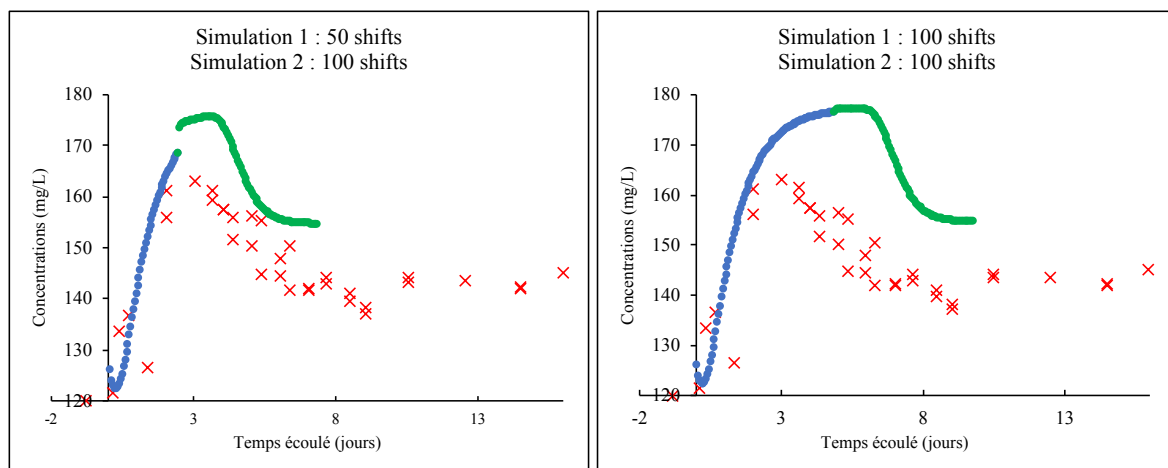


Figure 2 : Influence du pas de temps sur l'évolution de la courbe de concentration en Ca²⁺ modélisée au cours du temps. A gauche, la simulation 1 comprend un pas de temps égal à 50 alors que celle de droite en possède 100. Dans les deux cas, toutes les valeurs des autres paramètres du script de PhreeqC sont identiques.

D'après la **figure 2**, le nombre de pas de temps de la **Simulation 1** va influencer plusieurs paramètres :

- la concentration en Ca^{2+} atteinte est plus élevée lorsque la **Simulation 1** comprend 100 pas de temps plutôt que 50 (177,22 mg/L contre 175,82 mg/L) ;
- la concentration maximale en Ca^{2+} met plus de temps à être atteinte lorsque le pas de temps est grand (5,782 jours pour 100 pas de temps contre 3,577 jours pour 50 pas de temps) ;
- la courbe de la **Simulation 2** s'éloigne des données expérimentales lorsque le pas de temps de la **Simulation 1** est plus élevé, mais s'associe mieux aux résultats de la courbe de la **Simulation 1**.

L'utilisateur doit donc adapter ce paramètre du modèle afin que les résultats simulés correspondent aux données expérimentales. Les résultats de la **Simulation 2** dépendent du nombre de pas de temps inscrits pour la **Simulation 1**, il est donc important d'adapter dans un premier temps la valeur de ce paramètre pour la **Simulation 1**.

- *Effet du temps de séjour (ou « Time_step ») sur la sensibilité du modèle géochimique*

Le temps de séjour (en jours) dans chaque cellule (ie. : temps nécessaire pour qu'un volume poreux se déplace à travers chaque cellule), calculé à partir de la longueur de la cellule et de la vitesse des pores (liée à la durée totale de la simulation) doit également être déterminé. Ce paramètre vaut ici 0,049 jours/cellule car il faut 2,45 jours au total pour enregistrer une valeur maximale de conductivité électrique entre les puits F1 et F3, sachant qu'il y a 50 cellules au total d'une longueur de 0,05 m. La vitesse d'une solution dans chaque cellule est fonction de la longueur de la cellule divisée par le temps de séjour dans chaque cellule. La valeur du temps de séjour augmente nécessairement si le nombre de cellules est réduit (**Fig. 1**).

- *Effet des limites (ou « Boundary_conditions ») à l'entrée et en sortie de la colonne de simulation 1D sur la sensibilité du modèle géochimique*

Les limites à l'entrée (cellule 1) et à la sortie (cellule 50) de la colonne de simulation de simulation 1D doivent être définies. Cette limite peut être fermée, constante, ou peut fluer (**Fig. 3**). Ainsi, si la limite est « constante », les concentrations à la frontière sont égales à la solution 0 ; si les limites sont « en flux », les concentrations à la frontière sont inférieures à la solution 0. La direction du flux se fait vers l'avant, associé à un coefficient de diffusion par défaut de $3\text{e-}010 \text{ m}^2/\text{s}$.

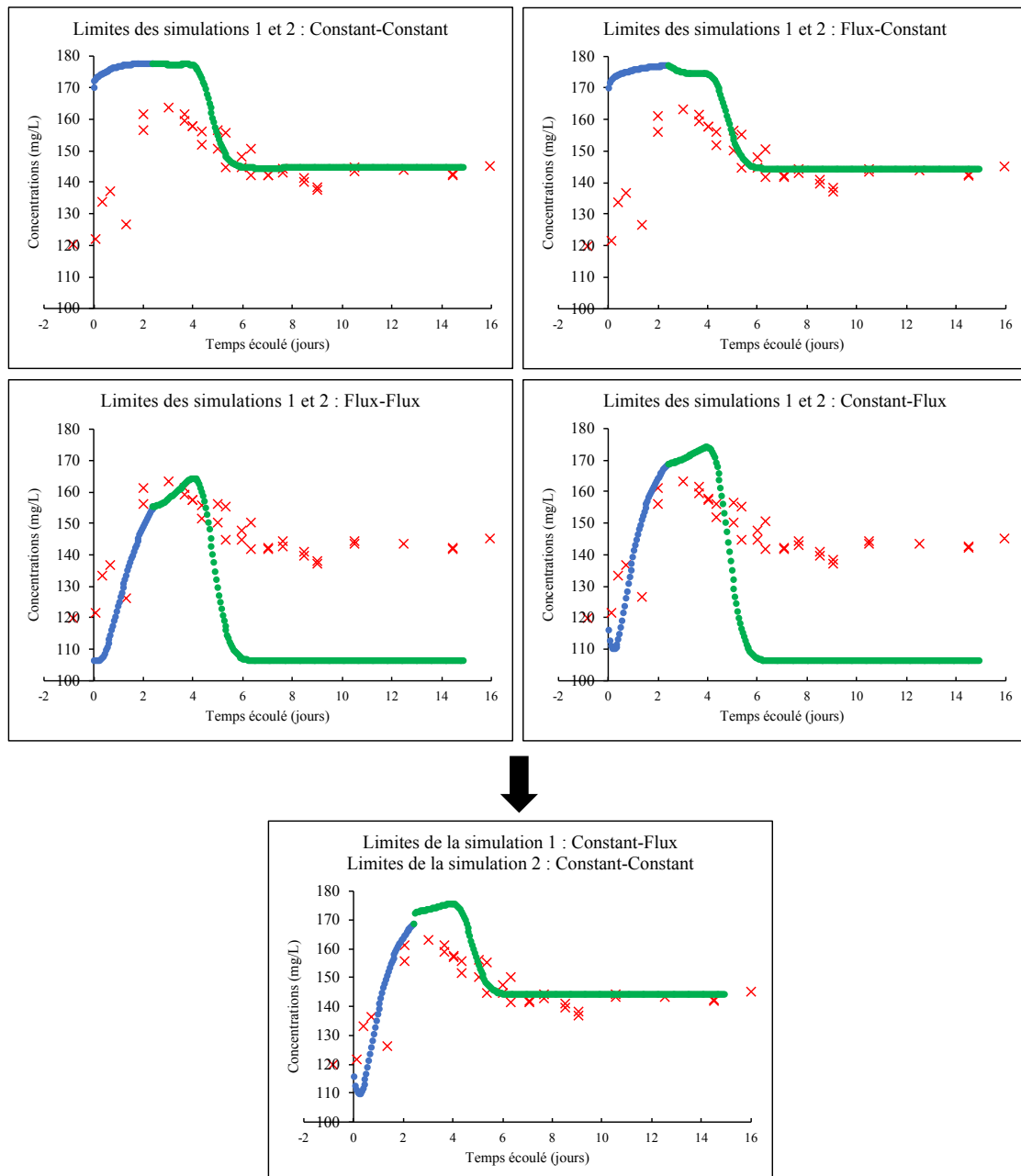


Figure 3 : Influence de la limite de la première et dernière cellule de la colonne de transport 1D sur l'évolution de la courbe de concentration en Ca^{2+} modélisée au cours du temps. Plusieurs limites ont été testées. Les résultats ont montré que des limites à l'entrée et à la sortie de la colonne en « constant » et « flux » et en « constant » et « constant » pour les simulations 1 et 2 permettent d'obtenir le meilleur résultat, avec une courbe simulée se superposant quasiment à la courbe expérimentale.

Les différents tests représentés par la **figure 3** montrent qu'en fonction du type de limite choisi pour la première et dernière cellule de la colonne de simulation 1D, les concentrations en Ca^{2+} simulées peuvent être très variables, correspondant plus ou moins aux valeurs expérimentales. Ainsi, après plusieurs tests, le meilleur choix s'avère être des limites constant et flux pour la première et dernière cellule de la **simulation 1**, et constant pour celles de la **simulation 2**. Cela est appliqué pour toutes les simulations numériques.

- *Définition de la longueur d'une cellule (ou « Lengths ») sur la sensibilité du modèle géochimique*

Afin de représenter les 2,50 m de distance qui séparent les puits F1 et F3, une cellule doit mesurer 0,05 m de longueur (soit 50 cellules au total). Ce paramètre dépend directement du nombre de cellules choisi pour représenter la colonne de simulation 1D. La longueur d'une cellule augmente donc systématiquement si peu de cellules ont été définies (voir la **figure 1**). Une longueur identique doit être gardée pour un même script.

- *Effet du coefficient de dispersivité (ou « Dispersivities ») sur la sensibilité du modèle géochimique*

Un coefficient de dispersivité (en m) doit être déterminé après avoir réalisé différents tests afin de faire correspondre au mieux les résultats simulés avec les données expérimentales. Ici, celui-ci vaut 1,02 m. Ce paramètre est l'un des plus importants pour le calage des courbes simulées avec les courbes de l'expérience réalisée sur le site pilote, et ne doit donc pas être ni trop grand ni trop petit. Il est fonction de l'espèce ionique observée et de la distance entre les puits étudiée. Il est donc à ajuster pour chaque bloc de simulation en fonction des résultats obtenus. La **figure 4** représente l'influence de ce coefficient sur les valeurs de concentrations en Ca^{2+} modélisées pour la **Simulation 1**.

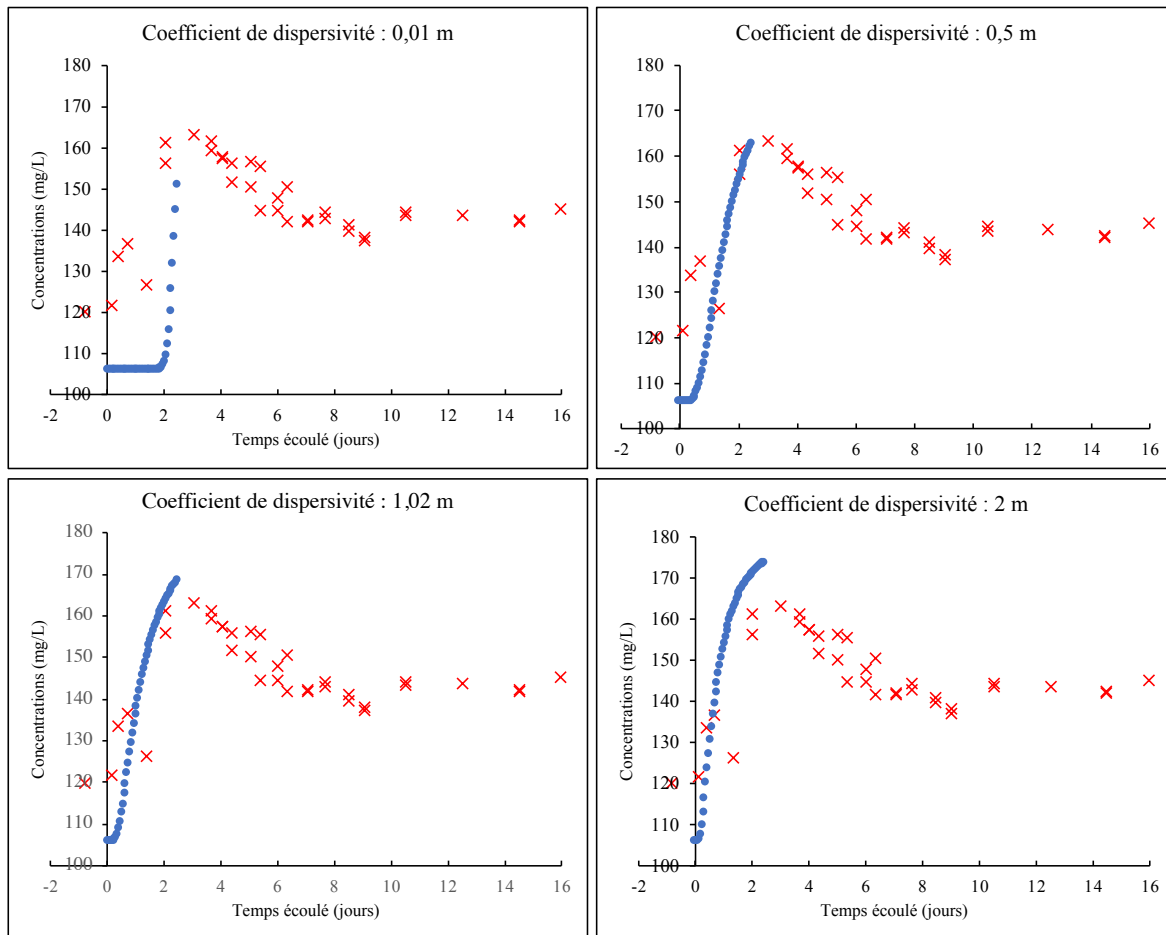


Figure 4 : Influence du coefficient de dispersivité (m) sur l'évolution de la courbe de concentration en Ca^{2+} modélisée au cours du temps. La valeur du coefficient est à ajuster afin que les résultats simulés correspondent au mieux aux données expérimentales.

D'après la **figure 4**, un coefficient de dispersivité trop petit (0,01 m) ne permet pas aux résultats simulés de s'approcher de ceux obtenus expérimentalement. A l'inverse, un coefficient trop élevé (2 m) permet davantage la correspondance entre les résultats, mais la valeur maximale de concentration en Ca^{2+} simulée est supérieure à celle de l'expérience réalisée sur le site pilote. Le coefficient égal à 0,5 m concorde bien avec les données de l'expérience réalisée sur le site pilote mais sa valeur maximale de concentration en Ca^{2+} est inférieure à la valeur expérimentale. 1,02 m est donc la valeur du coefficient la plus concluante, avec des résultats simulés légèrement supérieurs aux données expérimentales.

- *Effet d'une phase mise à l'équilibre (ou « Equilibrium_phases ») sur la sensibilité du modèle géochimique*

Une phase à l'équilibre pour chaque solution aqueuse doit également être définie. Ici, 10 moles de calcite sont disponibles afin d'atteindre cet équilibre ($\text{Calcite } 0 \ 10$) (**Fig. 5**). Les valeurs de ce paramètre sont identiques pour toutes les simulations.

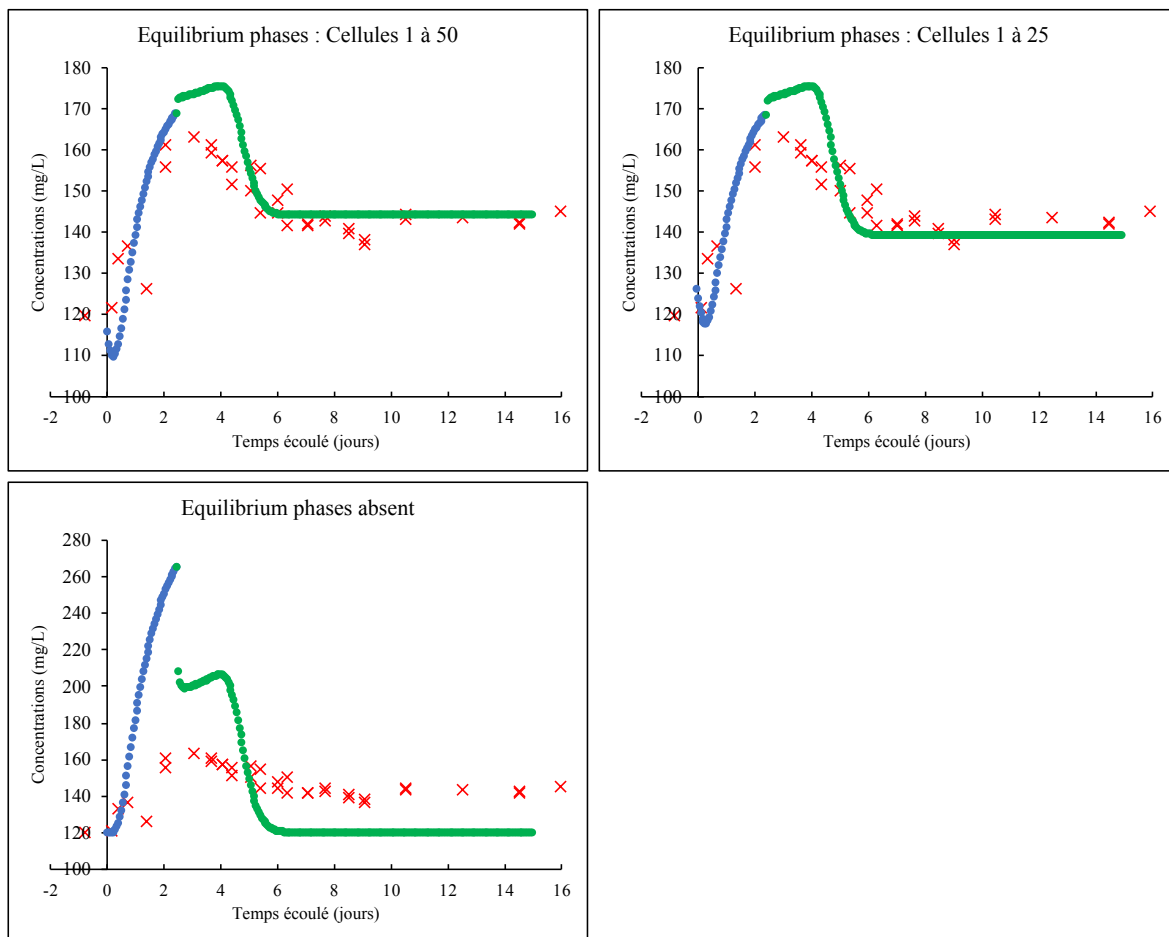


Figure 5 : Influence du paramètre *Equilibrium_phases* sur l'évolution de la courbe de concentration en Ca^{2+} modélisée au cours du temps.

Pour rappel, la colonne de simulation 1D est représentée par cinquante cellules. Pour obliger le modèle à s'équilibrer vis-à-vis de la calcite, il faut donc appliquer une phase à l'équilibre sur toute la distance étudiée afin que les données simulées correspondent aux résultats expérimentaux. En effet, d'après la **figure 5**, si l'effet de ce paramètre n'est appliqué qu'à la moitié des cellules (cellules 1 à 25), cela va diminuer les concentrations de la deuxième simulation. A l'inverse, si ce paramètre est absent du script de PhreeqC, il est impossible que les concentrations des courbes simulées coïncident avec celles de l'expérience réalisée sur le

site pilote, avec des concentrations en Ca^{2+} augmentant très fortement pour la **Simulation 1** et retrouvant des valeurs d'avant injection pour la **Simulation 2**.

Cependant, le fait de ne pas appliquer une phase à l'équilibre permet de démarrer la courbe de la simulation 1 aux valeurs de concentrations initiales des données de l'expérience réalisée sur le site pilote, mais fausse le reste des résultats des simulations.

