



HAL
open science

Traçage des intrusions de CO₂ dans les aquifères d'eau douce par les méthodes multi-isotopiques

Pauline Humez

► **To cite this version:**

Pauline Humez. Traçage des intrusions de CO₂ dans les aquifères d'eau douce par les méthodes multi-isotopiques. Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. Français. NNT : 2012ENMP0049 . pastel-00797525

HAL Id: pastel-00797525

<https://pastel.hal.science/pastel-00797525>

Submitted on 6 Mar 2013

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.

Ecole doctorale n° 398 : Géosciences et Ressources Naturelles

Doctorat ParisTech

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris

Spécialité "Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives "

présentée et soutenue publiquement par

Pauline Humez

Le 20 décembre 2012

Traçage des intrusions de CO₂ dans les aquifères d'eau douce par les méthodes multi-isotopiques

Directeurs de thèse : **Vincent Lagneau et Philippe Négrel**

Jury

M. Pierre AGRINIER, Professeur, Institut de Physique du Globe, Paris
M. Gilles BERGER, Directeur de Recherche, CNRS Université de Toulouse
M. Philippe BODENEZ, Ministère Écologie Développement Durable et Énergie
M. Fabrizio GHERARDI, Chercheur CNR Pise (Italie)
M. Vincent LAGNEAU, Maître de Recherche, MINES ParisTech
M. Philippe NÉGREL, Ingénieur Chercheur, BRGM - HDR
Mme Julie LIONS, Ingénieur Chercheur, BRGM

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invitée

**T
H
E
S
E**



Avant-Propos

Mesdames, Messieurs, Collègues, Amis,

Je tiens d'abord à vous remercier, vous les membres du jury qui avez prêté attention à mon travail.

Je m'adresse à vous, chers encadrants, Julie Lions, Philippe Négrel, Vincent Lagneau pour m'avoir fait confiance, m'avoir accompagnée et offert l'opportunité de m'inscrire dans le monde de la recherche à vos côtés ; j'en suis très fière. Merci pour votre implication très profitable, vos nombreux conseils. C'est très émouvant d'écrire ce que vous m'avez apporté. Je suis à présent convaincue qu'il est possible de conjuguer travail et bonne humeur.

Je vous remercie Pascal Audigane et Julie Lions de m'avoir ouvert la porte du Brgm et initiée à la recherche, il y a quatre ans maintenant.

Bien entendu, il n'aurait été possible d'effectuer ce projet de thèse sans la contribution de la chaire CTSC (Captage, Transport Stockage du CO₂), du Brgm et des MINES Paris Tech ; merci pour votre accueil et votre suivi. Je tiens également à remercier : les sociétés SAUR Nemours et Centre Val de Loire, ANTARTIC, G2H conseils pour m'avoir autorisé l'accès et le prélèvement de l'eau de l'Albien afin d'effectuer mon travail expérimental et de caractérisation, ainsi que les partenaires du projet européen CO₂FIELDLAB pour m'avoir permis d'élargir mon expérience en partant en mission en Norvège.

Parmi les acteurs directs et indirects, je me tourne vers vous, mes chers collègues du Brgm, de l'école des Mines, ma famille et mes amis qui m'avez soutenue et aidée à persévérer dans cet approfondissement et à réaliser ce projet de thèse. Cette thèse est le fruit de la participation d'une centaine de personnes. Ce travail de thèse rassemble un puzzle de disciplines, de rires et de personnalités jamais espéré. Il serait nécessaire à chaque page de ce manuscrit de citer la contribution de chacun au cours de discussions passionnantes.

Vous le comprendrez, je me limite donc aux remerciements de personnes dont les discussions scientifiques (sans les blagues) ont dépassé le seuil des dix fois. Dans ces conditions, j'ai eu l'immense privilège (si, si !) de travailler particulièrement avec Robert Wyns, Nicolas Devau, Martine Audiguier, Arnault Lassin, Marc Parmentier, Wolfram Kloppmann, Catherine Guerrot, Christine Flehoc, Romain Millot, Philippe Blanc, Catherine Lerouge, Laurent André, Marie Pettenati, Hubert Haas, Alain Daune, Frédéric Gal, Michel Brach, Gilles Braibant, Florian Koch, Philippe Leroy, Nolwenn Croiset, Jean-François Vernoux, Eric Proust, Eric Bechu, Guillaume Wille, Delphine Bruyère, Caroline de Dieuleveult, Anne-Marie Gallas etc. Je laisse à chacune de ces personnes repenser à mes multiples questions et incertitudes ainsi qu'aux bons (je l'espère) souvenirs de ces moments

ensembles. D'autres rencontres sur mon chemin ont fait que ce projet de thèse constitue pour moi un merveilleux carnet de voyage, garanti riche en émotion ! Les fruits de ce travail figurent sur l'arbre de la thèse, pages suivantes.

Soyez en tous remerciés ! Grâce à vous, grâce à ce travail, j'espère ainsi avoir contribué, pour ma modeste part, à une nature un peu mieux protégée du CO₂.

Pauline (Paulette ou Paulinette)



Philippe
Blanc

Pascal
Audigane

Julie Lions

Service
D3E

Yves
Barthelemy

Eric
Gaucher

Nadia
Amraoui

Alain
Daune

Ma pelle
et mon
seau

Eric Bechu

Les
membres du
jury

Médard
Thiry

Antonine
Poitevin

Alexis
Gutierrez

Christophe
Rigollet



Philippe
Négre

Christine
Flehoc

Vincent
Lagneau

Nicolas
Devau

Martine
Audiguier

Anne-Marie
Gallas

Ma famille

Les petits
cailloux

Arnault
Lassin

Catherine
Guerrot

Robert
Wyns

Partenaires
CO₂FIELDLAB

Alain
Chevallier

Tom
Bullen

Gael
Bellenfant

Marc
Parmentier

Arnaud
Wuilleumier

David
Widory

Dominique
Guinamant

Laurence
Gourcy

Nolwenn
Croiset

Chaire
CTSC

Thierry
Laurieux

Christophe
Kervevan

Les
vitamines

Eric Proust

Philippe
Leroy

Dominique
Jauffret

Gilles
Braibant

Les
copains &
Les
copines

Frédéric
Dure



Caroline de
Dieuleveult

Florian
Koch

Wolfram
Kloppmann

Hélène
Gailhanou

Elodie
Giuglaris

Michel
Brach

Romain
Millot

La
musique

Hubert
Haas

Christophe
Tournassat

Lise Cary

Catherine
Lerouge

Service
LAB

Olivier
Goyeneche

Christophe
Chiaberge

Elise
Decouchon

Dominique
Thiery

Michaela
Blessing

Anne
Montech

Sébastien
Penz
Claire
Gréau

Michèle
Robert

Noëlia
Carillo

Christophe
Kervevan

Mohamed
Azaroual

Frédéric
Garnier
Jebril Hadi

Olivier Bouc

Guillaume
Wille

Ceux que
j'oublie...
Pardon....

Patrick
Olivier

Frédéric
Gal

Nos
secrétaires
adorées



Stéphanie
Pinson

Sylvain
Grangeon

Marie
Pettenati

Christelle
Castillo

Laurent
André

Thomas
Klinka

Hélène
Pauwels

Géraldine
Picot

La
musique

Thibault
Conte

Delphine
Allier

Delphine
Bruyère

François
Lenain

Pascal
Auger

Marie
Gastine

Jean-
François
Vernoux

Résumé

Cette étude porte sur l'impact des fuites de CO₂ provenant d'un réservoir géologique de stockage de CO₂ sur un aquifère d'eau douce. Elle se distingue des autres études, réalisées sur le même thème, par la recherche et l'application, depuis l'échelle du laboratoire jusqu'à celle d'un site pilote, de nouveaux outils de monitoring et d'approche isotopique destinés à la détection précoce de fuite de CO₂. Afin de tester ces outils, des échantillons solides et liquides provenant de l'aquifère stratégique de l'Albien du Bassin de Paris ont été prélevés, analysés et utilisés pour une étude expérimentale en batch. Cette expérience permet de contraindre et de comprendre précisément les interactions eau-roche-CO₂ et les réponses isotopiques. Une application grandeur nature en Norvège a permis de mettre en place ce programme isotopique et de suivre l'évolution de la composition isotopique en distinguant les processus et phénomènes naturels et les processus reliés à l'injection de CO₂. Ces deux cas d'étude appliqués au contexte de détection de fuite de CO₂ ont permis de choisir les outils isotopiques les meilleurs comme indicateurs indirects de la présence de CO₂, dans le cas particulier des systèmes étudiés. L'efficacité de ces outils isotopiques réside dans l'enregistrement de la trace laissée par la présence de CO₂ au cours d'interactions eau/roche/CO₂. L'utilisation de tels outils nécessite une méthodologie rigoureuse, abordée dans ce manuscrit, et adaptée aux spécificités des sites envisagés.

Mots-clés: stockage géologique du CO₂ • fuite de CO₂ • aquifère d'eau douce • outils de surveillance • indicateurs directs et indirects • approche multi-isotopique

Abstract

This study deals with the impact of CO₂ leakages out of geological storage into overlying freshwater aquifers. Compared to other existing studies, the major added value of this study lies, on the one hand, in the research of new monitoring tools and isotopic approach in the context of CCS aiming at early and sensitive detection of CO₂ leakage and, on the other hand, in the application of these tools at the (limited) laboratory scale as well as at field scale. In order to test these tools, solid and liquid materials were sampled out of the major strategic drinking water Albian aquifer in the Paris Basin (France). We have then precisely characterized and used them within a batch experiment. This experiment yields interesting results which help understanding and constraining precisely the water-rock-CO₂ interactions as well as the isotopic responses. A real scale application of the method was then performed in Norway. It was an opportunity to develop this isotopic program and to track the isotopic evolution composition, while differentiating the natural processes and the system response to the CO₂ injection. When applied to the detection of CO₂ leakage context, the two case studies open the way for choosing the "best" isotopic tools as indirect indicators of CO₂ presence in these specific systems. The efficiency of these isotopic tools comes from the recording of the CO₂ footprint all along the water-rock-CO₂ interactions. Using such tools imposes a rigorous methodology, which is tackled in this manuscript. Furthermore, future application will require adapting to the specifics of a proposed site.

Key words: geological CO₂ storage • CO₂ leakage • fresh groundwater • monitoring tools • direct and indirect detection tools • multi-isotopic approach

Table des matières

Avant-Propos	3
Résumé	13
Abstract	13
Table des matières	15
Table des figures	21
Table des Tableaux	25
Préambule	27
1 Position de l'étude dans la thématique du CSC	29
1.1 CONTEXTE DU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO ₂ : ENJEUX ENERGIE-CLIMAT	29
1.1.1 Description d'une technologie récente.....	29
1.1.2 Notion de piège géologique et mécanismes de piégeage du CO ₂	30
1.1.3 Les composantes principales pour le stockage géologique de CO ₂ et les grands projets CSC	32
1.2 DEMONSTRATION TECHNIQUE POUR ASSURER L'ACCEPTABILITE, LA PERMANENCE ET LA SECURITE DU STOCKAGE DU CO ₂	34
1.2.1 L'évaluation des risques pour le stockage géologique du CO ₂	34
1.2.2 Les enjeux sociaux.....	34
1.2.3 Plan de surveillance et outils de monitoring comme démonstration de la permanence et de la sûreté du stockage géologique du CO ₂	35
1.3 INTRUSION/FUITE DE CO ₂ DANS LES AQUIFERES D'EAU DOUCE : IMPLICATION POUR LE CHOIX D'UNE METHODE DE MONITORING	39
2 Interaction eau-roche-CO₂ dans les aquifères d'eau douce : état de l'art	41
2.1 IMPACT D'UNE FUIITE DE CO ₂ DANS LES AQUIFERES D'EAU DOUCE : DEUX MOTS-CLES : SECURITE DU SITE DE CSC ET QUALITE DE L'EAU (INTRODUCTION)	41
2.1.1 Les interactions eau-roche-CO ₂ dans le cycle de vie d'un stockage	41
2.1.2 L'impact d'une fuite de CO ₂ sur la ressource en eau : les enjeux	41
2.1.3 Etat des connaissances scientifiques sur l'impact des interactions eau-roche-CO ₂ dans les aquifères d'eau douce	42
2.2 THEORIE SUR CERTAINS PROCESSUS GEOCHIMIQUES.....	44
2.2.1 Les processus de dissolution-précipitation	44

2.2.2	Les processus d'adsorption-désorption	47
2.3	LES SYSTEMES EAU-ROCHE-CO ₂ RECONSTITUES OU NATURELS : OBSERVATION DES MECANISMES REACTIONNELS A DIFFERENTES ECHELLES ET NOTION DE TEMPS D'INTERACTION	54
2.3.1	La présence de CO ₂ peut-elle impacter la qualité de l'eau ? Quels sont les processus géochimiques responsables de cette évolution chimique?	54
2.3.2	Quelles sont les vitesses de réaction de ces processus ? En combien de temps l'eau peut être altérée ? Notion primordiale du temps.....	55
2.4	COMMENT EVALUER LES INTERACTIONS EAU-ROCHE-CO ₂ ET QUELS SONT LES OUTILS DE MONITORING GEOCHIMIQUES DISPONIBLES?.....	63
2.4.1	Compréhension du fonctionnement hydrochimique initial d'un aquifère cible	63
2.4.2	La caractérisation minéralogique comme moyen de prédire la réponse géochimique.....	63
2.4.3	Les paramètres directs et indirects de détection du CO ₂ et sensibilité des méthodes	64
2.5	CONTRIBUTION DES ISOTOPES DU CARBONE ET DE L'OXYGENE COMME INDICE SUPPLEMENTAIRE POUR SUIVRE LE CO ₂ : RETOUR D'EXPERIENCE	66
2.5.1	Introduction	66
2.5.2	Principe et fonctionnement	68
2.5.3	Application à différentes échelles de temps, de pression et de température	71
2.5.4	Applicabilité des systématiques isotopiques du carbone et de l'oxygène dans le contexte du CSC	77
2.6	APPORT DES ISOTOPES NON TRADITIONNELS DANS LA THEMATIQUE IMPACT DU CO ₂ SUR LES AQUIFERES D'EAU DOUCE : NOTION DE TRACEUR INDIRECT, DE CONTRAINTES ET D'EMPREINTES SUR LES PROCESSUS GEOCHIMIQUES	78
2.6.1	Préambule	78
2.6.2	Etat des lieux, identification des traceurs géochimiques.....	78
2.6.3	Principe et fonctionnement des systématiques isotopiques	82
2.6.4	Utilisation future et potentielle des isotopes des espèces dissoutes dans la thématique du CSC comme outils de monitoring : objectif de cette étude	89
3	Le système aquifère de l'Albien du Bassin de Paris choisi comme cas d'étude	93
3.1	CONTEXTE GEOLOGIQUE DU BASSIN DE PARIS.....	93
3.2	LA FORMATION DE L'ALBIEN DU CRETACE INFERIEUR.....	95
3.2.1	Litho-stratigraphie du système multicouche de l'aquifère de l'albien	95
3.3	CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE /HYDROCHIMIQUE DE L'ALBIEN	97
3.3.1	Couverture et géométrie de l'aquifère de l'Albien	97

3.3.2	Les paramètres hydrodynamiques et pétrophysiques.....	97
3.3.3	La piézométrie.....	98
3.3.4	Apport des outils de datation et temps de résidence.....	99
3.3.5	Apport de l'hydrochimie des éléments conservatifs	100
3.3.6	Les modèles conceptuels d'écoulement	101
3.4	INVESTIGATION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DE LA GLAUCONITE DES SABLES DE L'ALBIEN.....	105
3.4.1	Un minéral vert	105
3.4.2	Investigations chimiques.....	105
3.4.3	Caractéristiques thermodynamiques.....	106
3.4.4	Comment se forme-t-elle ?	108
3.4.5	Pour aller plus loin, classification des glauconites	109
3.4.6	Relation entre structure, composition chimique et lithologie.....	110
3.4.7	Modélisation d'un scénario de fuite dans l'Albien, Bassin de Paris (France).....	111
4	Méthodes expérimentales	113
4.1	VUE D'ENSEMBLE : EXPERIMENTATIONS ET MOYENS ANALYTIQUES MIS EN JEU	113
4.2	CONCEPTION DE SYSTEME BATCH ET DE PLAN D'EXPERIENCE D'INJECTION DE CO ₂	114
4.3	PRELEVEMENT, CONDITIONNEMENT ET METHODES ANALYTIQUES.....	115
4.3.1	Protocole de prélèvement et de conditionnement du matériel solide et liquide bruts.....	115
4.3.2	Méthodes analytiques chimiques et isotopiques	116
4.4	CARACTERISATION CHIMIQUE, MINERALOGIQUE ET ISOTOPIQUE DE LA PHASE SOLIDE	116
4.4.1	Méthodes physiques d'analyses directes.....	116
4.4.2	Extractions chimiques simples	119
5	Caractérisation des phases solide et liquide de la formation des sables de l'Albien, choisies pour l'étude	121
5.1	CARACTERISATION DES SABLES DE L'ALBIEN	121
5.1.1	Sables obtenus dans les conditions de surface.....	122
5.1.2	Sables de l'Albien obtenus dans les conditions profondes	124
5.1.3	Pré-sélection des échantillons solides	124
5.1.4	Caractérisation de l'échantillon retenu A2_F.....	125
5.2	CARACTERISATION DE L'EAU DE L'ALBIEN	140
5.2.1	Choix de l'ouvrage de prélèvement d'eau	140

5.2.2	Classification des eaux et corrélation inter-éléments.....	141
5.2.3	Choix de l'échantillon et caractérisation chimique et isotopique	149
6	Résultats des interactions eau-roche-CO₂ en batch	153
6.1	SYNTHESE DES ECHANTILLONS DE REFERENCE ET CHOIX DES PARAMETRES DE SUIVI	153
6.1.1	Indicateurs de la phase d'équilibrage	154
6.2	ANALYSE DE LA CHIMIE DE L'EAU ISSUE DE L'INTERACTION EAU-ROCHE-CO ₂	155
6.3	ANALYSE ISOTOPIQUE DES EAUX ISSUES DES INTERACTIONS EAU-ROCHE-CO ₂	160
6.3.1	Evolution de la composition isotopique de l'eau	160
6.3.2	Evolution de la composition isotopique ¹³ C/ ¹² C et du ratio ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr en solution.....	160
6.3.3	Evolution de la composition isotopique en bore et en lithium en solution.....	160
6.4	ANALYSE DE LA PHASE SOLIDE	161
6.4.1	Résultat des phases de lixiviations sur la glauconite	161
6.4.2	Evolution de la phase solide au terme de l'expérimentation CO ₂	163
7	Inteprération sur l'évolution de la chimie et formulation des hypothèses sur les mécanismes en jeu 169	
7.1	EVOLUTION PH ET HYPOTHESES SUR LES PROCESSUS GEOCHIMIQUES RESPONSABLES DE L'EVOLUTION DE LA CHIMIE	169
7.2	COMPARAISON INTER-ELEMENTAIRE	171
7.3	EVOLUTION DES INDICES DE SATURATION	174
7.3.1	Propriétés structurales et thermodynamiques de la glauconite : Estimation du produit de solubilité de la glauconite de l'Albien dans le contexte des expérimentations d'interaction eau-roche-CO ₂	174
7.3.2	Résultats des calculs PHREEQC	176
7.4	APPROCHE PAR BILAN MASSIQUE DES PROCESSUS GEOCHIMIQUE ENGENDRES PAR LA PRESENCE DE CO ₂	177
8	Contrainte et précision isotopique sur les processus géochimiques	179
8.1	SYSTEMATIQUE ISOTOPIQUE DU CARBONE: CONTRIBUTION DANS LES PROCESSUS GEOCHIMIQUES.....	179
8.1.1	Approche par bilan isotopique.....	179
8.1.2	Mise en évidence des interactions avec la matrice	180
8.2	LE BORE ET SES ISOTOPES COMME INDICATEURS DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES D'ALTERATION DES ARGILES SOUS INFLUENCE DU CO ₂ : EXEMPLE DE LA GLAUCONITE	182
8.2.1	L'apport de la géochimie isotopique du bore dans cette étude.....	182
8.2.2	La glauconite : unique source de bore dans le système étudié	183

8.2.3	Fraction mobilisable/structurelle de bore et signature isotopique dans la glauconite.....	183
8.2.4	Implication du bore dans l'interaction eau-CO ₂ -roche	184
8.2.5	Discussion : Fractionnement isotopique du bore et complexes surfaciques en bore	189
8.2.6	Conclusion sur l'utilisation de la systématique isotopique du bore	194
8.3	EVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE LA MOLECULE D'EAU AU COURS DE L'INTERACTION EAU-CO ₂ -ROCHE.....	195
8.3.1	Implication des isotopes de l'eau dans l'interaction eau-CO ₂ -roche	195
8.3.2	Evolution de l'oxygène dans les systèmes H ₂ O-CO ₂ et H ₂ O-argile	197
8.4	COMPLEMENT D'INFORMATION/CONSTRAINTES SUPPLEMENTAIRES SUR LES PROCESSUS MIS EN JEU DANS LE SYSTEME : EAU/ROCHE/CO ₂ : LE STRONTIUM ET LE LITHIUM	201
8.4.1	Apport de la géochimie isotopique du lithium dans cette étude	201
8.4.2	Le strontium	205
8.5	BILAN : QUELS SONT LES « MEILLEURS » OUTILS ISOTOPIQUES INDICATEUR INDIRECT DE LA PRESENCE DE CO ₂ ?	208
9	Analyse thermodynamique des processus géochimiques mis en jeu à l'aide d'un modèle numérique	209
9.1	CONCEPTUALISATION D'UN MODELE MULTI-SITE ET MULTI-MINERAUX	209
9.1.1	Etat de l'art et objectif	209
9.1.2	Modèle conceptuel	211
9.1.3	Paramétrisation.....	216
9.2	RESULTAT ET DISCUSSION	222
9.2.1	Présentation des résultats	222
9.2.2	Comparaison avec les données expérimentales.....	228
9.2.3	Hiérarchisation des processus.....	229
9.2.4	Discussion et limite du modèle	231
10	CO₂FIELDLAB : site expérimental de fuite de CO₂ [article]	233
11	Apport de cette étude à la problématique de monitoring géochimique isotopique	299
11.1	PROBLEMATIQUE SCIENTIFIQUE ET NOUVEL AXE DE RECHERCHE	299
11.2	LES GRANDS RESULTATS OBTENUS PAR L'ETUDE	299
11.2.1	Le cas d'étude au laboratoire : les atouts et les limites.....	299
11.2.2	Le cas d'étude grandeur nature en Norvège: les atouts et les limites.....	301
11.2.3	Complémentarité des deux études.....	302

11.2.4Expérimentations complémentaires à réaliser	303
11.3 APPLICATION DES OUTILS ISOTOPIQUES A PLUS GRANDES ECHELLES?	303
11.3.1Transposition et utilisation des outils géochimiques isotopiques du batch à l'échelle de l'aquifère de l'Albien ?	303
11.3.2Cahier des charges pour l'application du monitoring isotopique pour d'autres sites	304
11.4 CETTE ETUDE OUVRE-T-ELLE DES PERSPECTIVES D'AMELIORATION DE SURVEILLANCE DES CONDITIONS DE STOCKAGE DU CO ₂ ?	306
Bibliographie.....	307
ANNEXE A : Les isotopes	331

Table des figures

Figure 1-1 : Les différents segments/maillons de l'opération du CTSC (Captage Transport et stockage du CO ₂).	30
Figure 1-2 : Illustration des différents mécanismes de piégeage du CO ₂ ; le piégeage résiduel ou capillaire, le piégeage par solubilité et le piégeage minéral.	32
Figure 1-3 : Fiche récapitulative des grands projets CSC dans le monde, construite à partir de la carte du 3ème colloque international organisé par l'ADEME, le BRGM et l'IFP sur le Captage et stockage géologique du CO ₂ , " Accélérer le déploiement " (Paris, 5-6 novembre 2009).	33
Figure 1-4 : Les différents scénarios de remontées de CO ₂ des conditions profondes de stockage vers des conditions de subsurface (Bouc et al., 2009).	35
Figure 2-1 : Différents types de modèle de la double couche : du modèle à capacitance constante au modèle triple couche.	52
Figure 2-2 : Cycle du carbone simplifié modifié d'après Mook (2000), Duplessy et al. (1969) avec les gammes des compositions isotopiques des différents réservoirs de carbone.	67
Figure 2-3 : Proposition de combinaison et de répartition des isotopes pour les espèces carbonatées.	71
Figure 2-4: Relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ et la concentration en CITD (Assayag et al., 2009). Courbe de mélange théorique entre les deux pôles de carbone dans le système étudié et mise en évidence de la réactivité par le décalage des points expérimentaux.	73
Figure 2-5 : Traçage isotopique naturel par les isotopes stables de la molécule d'eau et mise en évidence de la présence de CO ₂ A) from Mook et al., 2000 et B) application dans le cas des sources carbogazeuses (Massif Central France) (Négrel et al., 2004). Dans le cas des eaux, l'étalon de référence représente la composition isotopique moyenne des eaux océaniques : « Standard Mean Ocean Water » ou SMOW (Craig, 1961) intégré dans la notation delta.	75
Figure 2-6 : Variations et déviations isotopiques dans les milieux naturels (Johnson et al., 2004)	79
Figure 2-7 : Tableau de Mendeleïev des principaux éléments chimiques et des rapports isotopiques étudiés (d'après Allègre, 2005 ; Négrel, 2008 ; Bullen, 2011).	81
Figure 2-8 : Variations des compositions isotopiques du bore dans les environnements naturels (Palmer, 1996).	82
Figure 2-9: Schéma d'une smectite (à gauche) et d'une illite (à droite) montrant les sites cristallographiques qui contiennent les éléments bore et lithium (Williams et al., 2005)	85
Figure 3-1 : Récapitulatif de la séquence stratigraphique et lithologique des différentes unités hydrogéologiques (modifié d'après Bonijoly et al., 2003).	94
Figure 3-2: Coupe schématique des variations de faciès de l'Albien selon les affleurements des Ardennes au Berry (Megnier and Megnier, 1980).	95
Figure 3-3: Carte piézométrique de la nappe captive de l'Albien des années 1930 à 1999 (Raoult, 1999).	98
Figure 3-4 : Carte des activités en radiocarbone dans les eaux de l'Albien (Raoult, 1999)	100
Figure 3-5 : Bilan des flux en régime permanent et transitoire d'après les modèles de Raoult (1999) et Hydroexpert (2000).	104
Figure 3-6: Schéma du micro-environnement réducteur (modifié d'après Meunier et al., 2007).	109
Figure 3-7 : Résultats de modélisation de scénario d'injection de CO ₂ dans l'aquifère du Dogger et de fuite dans l'aquifère de l'Albien (échelle des axes en mètre) issus de Humez et al. (2011).	111
Figure 4-1 : Assemblage des méthodes analytiques et des expérimentations dans le cadre de cette étude.	114
Figure 4-2 : Design et dispositif expérimental conçu spécialement dans le cadre de ce projet.	115

Figure 4-3 : Séparateur magnétique isodynamique Frantz pour trier la glauconite du reste de la roche totale.	118
Figure 4-4 : Mode opératoire de séparation minéralogique pour analyse chimique et isotopique de la glauconite.	119
Figure 5-1 : Carte géologique du Bassin de Paris, France et campagne d'échantillonnage des sables de l'Albien ; sables prélevés en surface et sables prélevés en forages.	121
Figure 5-2 : Illustration des minéraux traces dans les cuttings de l'Albien A1_C (Orly, France) Clichés MEB/BSE (minéraux majeurs en gras).	126
Figure 5-3 : Illustration des minéraux traces dans les cuttings de l'Albien A2_C (Yonne, France) ; clichés MEB/BSE (A) aperçu de la diversité minéralogique dans les cuttings Ap. apatite ; Pyr., pyroxène calcique ; Qz, quartz ; Py., pyrite (B) pyrite dans un anneau carbonaté (C) spectre d'un pyroxène calcique.	127
Figure 5-4 : Illustration des minéraux traces dans le cortège minéralogique des sables de surface de l'Albien A2_F (N-E, Bassin Paris) ; Clichés MEB (sur grains) (A) coccolithe fragment de coccosphère (CaCO ₃) ; (B) oxyde de fer (C) carbonate de fer, sidérite ; (D) cliché détaillé de C ; (E) hydroxyapatite ; (F) K-feldspath.	128
Figure 5-5 : Surface de quartz (lavé), cuttings de l'Albien, Orly, France. Clichés MEB (sur grains) ; A) cassures conchoïdales, arêtes vives, aucun indice de polissage ; B) traces de chocs sur la surface plane ; C1) partie émoussée du grain C : traces de choc + figure de desquamation superficielle; C2) traces de chocs et indices de polissage (partie anguleuse du grain C) ; D) traces d'actions mécaniques et chimiques.	130
Figure 5-6 : Surface de quartz, Albien, Bassin de Paris ; Clichés MEB (sur grains) ; B) traces de desquamation (flèche) ; B) C1) C2) phénomène de précipitation sous forme de pellicule orientée, cristallisation du quartz sous forme pseudo-hexagonale (Affleurement Albien, Nord-Est du Bassin de Paris) (C2 détail du cliché C1).	131
Figure 5-7: Morphologie de surface des grains de glauconite (A,B,C) Aspects de différents grains peu évolués à très évolués (Odin and Matter, 1981) ; Clichés MEB (sur poudre) (D,E) microstructure de surface en rosaces montrant des grains très évolués pour à la fois les cuttings profonds : A1_C (E) et l'échantillon de surface A2_F (D) de la formation de l'Albien; (F) Microanalyse X montrant la composition chimiques des minéraux glauconitiques observés dans les échantillons A1_C et A2_F avec des pics identiques (cf. D,E).	132
Figure 5-8 : Morphologie de surface des grains de glauconite ; Clichés MEB (sur grains) ; C) D) E) glauconites de surface (A2_F) (N-E Bassin Paris) F) G) glauconites des cuttings profonds (A1_C) F1) cliché détaillé de F2).	133
Figure 5-9: Microstructure de surface dans les creux des grains de glauconite ; Clichés MEB (sur grains) ; A1) A2) échantillons de cuttings profonds de l'Albien (Orly, France) (A1 zoom de A2) ; B1) B2) échantillons de subsurface A2_F (N-E Bassin Paris) ; flèche (1) enveloppe des pellets, (2) présence d'écailles de quartz et microcristaux de silice.	134
Figure 5-10 : Figure d'altération d'un grain de glauconite provenant de surface (N-E, Bassin de Paris) ; Clichés MEB (sur grains) ; la flèche 2 illustre le reste de l'enveloppe, la flèche 3 une craquelure, la flèche 1 montre l'attaque de l'enveloppe faisant ressortir les feuillettes de la glauconite (vue transversale).	135
Figure 5-11 : (A, B) Diffractogrammes de la glauconite de surface de l'Albien (A2_F) (N-E Bassin de Paris).	136
Figure 5-12 : Localisation des points d'eau de l'Albien échantillonnés dans le cadre de cette étude.	140
Figure 5-13 : Classification des eaux de l'Albien selon le diagramme trinéaire de Piper. Les données chimiques proviennent de la littérature Raoult (1999) et de la base de données sur l'eau ADES ; les points notés « exp » sont issus de la campagne d'échantillon dans le cadre de ce travail.	141
Figure 5-14 : Corrélation calcium versus sodium dans les eaux de l'Albien et mise en évidence des zones d'alimentation et pôle de mélange (notation « exp » correspond aux échantillons analysés pour cette étude).	145

Figure 5-15 : Corrélation élémentaire du sodium vs. Chlorure dans les eaux de l'Albien.	146
Figure 5-16 : Corrélation entre les ions bicarbonates et le ratio Ca/Na dans les eaux de l'Albien (Raoult 1999 ; faciès d'après Meybeck 1986).	147
Figure 5-17 : Corrélation magnésium-calcium et bicarbonate dans les eaux albiennes carbonatées ; droite de dissolution de la dolomite.....	148
Figure 5-18 : Discontinuité de la teneur en fer dans les eaux de l'Albien.	149
Figure 5-19 : Evolution des indices de saturation des minéraux ferreux en fonction du potentiel redox (pe) dans l'eau de l'Albien dans le secteur de Bougligny (pe= 16.38*Eh(V), à 298.15°K) (Humez et al., 2012).....	150
Figure 5-20 : Représentation des valeurs isotopiques en bore, lithium et strontium en fonction de leur teneur chimique en solution de l'eau de l'Albien à Bougligny (77) au cours des campagnes d'échantillonnages 2010-2011 : démonstration d'une stabilité isotopique et chimique.....	150
Figure 6-1: Etape d'équilibration du pH sur une manipulation –test.	154
Figure 6-2: Evolution en continu du pH lors de la phase d'équilibrage et durant l'injection du CO ₂	156
Figure 6-3: Evolution des majeurs et traces au cours de l'interaction eau-roche-CO ₂ avec courbe de tendance en pointillé de type logarithmique.	157
Figure 6-4 : Lixiviation de la glauconite et extraction des traces avec différents réactifs (eau deminéralisée, mannitol, cobalthexammine).....	161
Figure 6-5 : Surface des grains de quartz après interaction-eau-roche-CO ₂ ; résidu solide à 1 mois ; Clichés MEB (sur grains) A)B)C)D) aspects désordonnés et émoussés des microcristaux siliceux C) cassure conchoïdale masquée par les phénomènes de précipitation dus aux propriétés de l'eau interstitielle et aux conditions de surface après déformation tectonique au cours du tertiaire.	163
Figure 6-6 : Trace de dissolution de glauconite. Clichés MEB (sur grains) A1) détail de A2) fraction glauconitique avant contact avec le CO ₂ ; qui montre les multiples feuillets de glauconite. Clichés B1) détail de B2) fraction glauconitique du résidu solide d'interaction eau-roche- CO ₂ de 1mois ; quelques traces de feuillet restant.....	164
Figure 6-7 : Traces de dissolution/altération des glauconites Clichés MEB/BSE (lame mince).	165
Figure 6-8 : Chemin de dissolution sur la surface glauconitique. Clichés MEB (sur grains) Attaque plus en profondeur le long de la craquelure du cliché C vers le cliché D.....	166
Figure 6-9 : Traces de dissolution après interaction eau-roche-CO ₂ ; clichésMEB/BSE ; A) apatite B) oxy-hydroxyde de fer.	166
Figure 7-1 : Minéral phosphaté de l'échantillon A2_F correspondant au spectre n°3 entouré d'un ciment argileux avec les spectres n°2 et 4 et un grain de quartz avec le spectre n°1 (A1) Microphotographie MEB et carte chimique avec les observations MEB/BSE (A2) Vue au microscope optique (lumière polarisée) du même grain phosphaté avec un aspect de coquille sur le bas-côté du grain.	171
Figure 7-2 : Corrélation entre Ca, P,Si, Mg et espèces mineures en solution au cours de l'interaction eau-roche-CO ₂	172
Figure 7-3 : Corrélation inter-élément entre le bore, le lithium, l'aluminium et le calcium lors des expérimentations avec le CO ₂	173
Figure 7-4 : Evolution des indices de saturation au cours de l'expérimentation en batch avec le CO ₂ (l'indice de saturation de la glauconite fait appel au minéral intitulé glauconite_PH(Ca)).....	176
Figure 8-1 : Evolution de la concentration en Ca (mmol.L ⁻¹) vs. δ ¹³ C _{CITD} vs. PDB et la concentration en CITD vs. δ ¹³ C _{DIC} vs. PDB (courbe de mélange théorique) à partir du batch témoin sans CO ₂ jusqu'au terme de l'expérimentation eau-CO ₂ -roche (d'après Humez et al., 2012)	179
Figure 8-2 : Evolution au cours de l'interaction eau-CO ₂ -roche de la signature isotopique du bore dissous et corrélation avec la teneur en bore dissous (µg/L)	185

Figure 8-3 : Evolution de la signature isotopique du bore en solution au cours de l'expérimentation eau-CO ₂ -roche.	186
Figure 8-4 : Etude de Williams et al. (2006) sur les argiles qui montre une signature isotopique en bore du bulk (barre blanche) plus positive que la composition isotopique du bore structural (barre noire) ; mise en évidence des « compartiments » de bore dans les argiles.	187
Figure 8-5 : Corrélation (R ² = 0.94) entre δ ¹³ C _{CITD} et δ ¹¹ B au cours de l'interaction eau-CO ₂ -roche.	189
Figure 8-6 : Schéma conceptuel et superposition de différents paramètres déterminants pour une adsorption maximale du bore sur la surface des phases solides (pH, PZC et les constantes d'équilibre des réactions de protonation et de déprotonation, force ionique, proportion en ion borate et plus largement la CEC pour des argiles).	190
Figure 8-7 : Evolution de la signature isotopique du bore et de la teneur en bore extraite (normalisée par rapport à la glauconite) lors des expérimentations eau-CO ₂ -roche, des lixiviations (eau déminéralisée H ₂ O, mannitol, cobaltihexammine et avec les phosphates AEC_P) et la composition isotopique et chimique en bore de la glauconite(phase solide).	193
Figure 8-8 : Evolution δO-δD en solution durant les campagnes de prélèvement et au cours de l'interaction eau-CO ₂ -roche.	195
Figure 8-9: Evolution isotopique de l'oxygène dans le système en fonction de X _o et ε _{CO₂(g)-H₂O} (Bottinga, 1968); appauvrissement en isotope lourd du compartiment H ₂ O lorsque la contribution en oxygène du CO ₂ augmente dans la phase aqueuse et par compensation enrichissement en isotope lourd dans la phase CO ₂ (g).	198
Figure 8-10 : Evolution isotopique de l'oxygène dans le système H ₂ O-glauconite et gamme de tendance en fonction des signatures isotopiques en oxygène initiales des glauconites (Savin et Epstein, 1970) en fonction de X _{o_glauco} et de ε _{argile-H₂O} (James et Baker, 1976).	200
Figure 8-11 : Evolution de la signature isotopique du lithium en solution vs. la concentration en lithium au cours de l'interaction eau-CO ₂ -roche et lors des manipulations de lixiviation.	202
Figure 8-12 : Corrélation δ ¹³ C _{CITD} vs. δ ⁷ Li au cours de l'interaction eau-CO ₂ -roche.	204
Figure 8-13 : A) Corrélation entre le calcium (mol/l) et le Sr (mol/L) B) le rapport ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs. δ ¹³ C _{CITD} C) rapport vs. rapport Ca/Sr (mol/mol) au cours de l'expérimentation eau-CO ₂ -roche et pôles minéralogiques potentiels (FAP = Fluorapatite ; glauco_X avec X= manni, cobalt, H ₂ O, AEC font références aux lixiviations avec la cobaltihexammine, le mannitol et l'eau déminéralisée ainsi qu'avec la solution saturée en phosphate développée en 8.3) (modifié d'après Humez et al., 2012).	207
Figure 9-1 : Modèle conceptuel des processus de surface considérés pour la glauconite et le quartz. Les microphotographies MEB de ces deux minéraux illustrent la complexité microstructurale pour l'un (glauconite) et les irrégularités de surface sièges de réactions chimiques, pour les deux (quartz et glauconite). Utilisation des modèles TLM (Triple Layer Model) et NEM (Non Electrostatic Model)	213
Figure 9-2 : Microphotographie au MEB d'un grain de quartz de l'échantillon d'étude présentant des irrégularités sur la surface en forme « de marche » favorables aux réactions d'interface solide-liquide.	221
Figure 9-3 : Schéma simplifié de la répartition des espèces de la réserve totale sur la phase solide et aqueuse.	221
Figure 9-4 : Spéciation de surface avec le calcium dans le plan β de la triple couche pour les sites latéraux aluminol/ silanol (>Al_g / >Si_g) et pour les sites basaux (Xa) de la glauconite et du quartz (>Qz).	223
Figure 9-5 : A)B)C)D)E) Résultats de modélisation des processus de surface et évolution des espèces en solution en fonction du pH ; A ₁)B ₁)C ₁)D ₁) E) Evolution des espèces en fonction du temps après ajout du module de dissolution de la glauconite et de la fluorapatite.	227
Figure 9-6 : Evolution au cours de l'expérimentation eau-roche-CO ₂ des teneurs en Si, K, Al, F, P, Fe : résultat des scénarios 2 et 3 (pH imposé sans et avec CO ₂) et des processus de dissolution/précipitation de la glauconite et de la fluorapatite dans le système.	228

Table des Tableaux

Tableau 2-1 : Description, points forts et limitants des différents modèles de la double couche.	53
Tableau 2-2 : Quelques exemples de minéraux vs processus et indicateurs de la présence de CO ₂ (ETM=éléments traces métalliques) (d'après Hem, 1985).	64
Tableau 2-3 : Caractéristiques de certaines systématiques isotopiques et application aux traçages de fuite de CO ₂ et de saumure dans les aquifères d'eau douce.	90
Tableau 3-1 : Différentes formules structurales du minéral glauconitique selon la littérature.	108
Tableau 5-1 : Identification et localisation des échantillons solides durant la campagne de recherche des sables de l'Albien.	122
Tableau 5-2 : Analyse élémentaire de la campagne d'échantillonnage solide. PF= perte au feu à 1000°C ; LQ= limite de quantification ; Ai_F correspondant aux échantillons de subsurface A2_F (en gras l'échantillon sélectionné) ; Ai_C l'échantillon de cuttings profonds (Orly, France) ; G2 fraction de glauconite isolée, provenant de l'échantillon A2_F (Analyse multi-élémentaire par ICP/AES).	137
Tableau 5-3 : Analyse élémentaire (éléments traces) de la campagne d'échantillonnage solide. PF= perte au feu à 1000°C ; LQ= limite de quantification ; Ai_F correspondant aux échantillons de surface ; Ai_C l'échantillon de cuttings profonds (Orly, France) ; G2 fraction de glauconite isolée, provenant de l'échantillon A2_F (Analyse multi-élémentaire par ICP/AES).	138
Tableau 5-4 : Concentration des ions majeurs dans les eaux de l'Albien dans l'ensemble du Bassin, localisation (département) et code BSS associé (donnée source : Raoult 1999, ADES, campagne d'échantillonnage - notation « exp » et surligné en gris- dans le cadre de ce travail) (les cations majeurs sont analysés par ICP/AES, les anions par chromatographie ionique et les traces par ICP/MS).	144
Tableau 5-5 : Récapitulatif des teneurs en éléments traces des eaux de l'Albien prélevées dans le cadre de cette étude (LQ : Limite de Quantification) (les cations majeurs sont analysés par ICP/AES, les anions par chromatographie ionique et les traces par ICP/MS).	144
Tableau 6-1 : Synthèse et résultat des méthodes analytiques employées sur les échantillons d'expérimentation.	153
Tableau 6-2 : Récapitulatif des données chimiques sur les éléments majeurs, et les isotopes ; les incertitudes sont définies par rapport aux données en triplicata pour les expérimentations avec le CO ₂ et pour l'eau initiale à partir des variations naturelles obtenues lors des campagnes d'échantillonnages 2010-2011 ; Le témoin figure dans ces expérimentations comme la référence pour toutes comparaisons chimiques. Les données « équil-test » correspondent aux résultats des expérimentations préalables sur la phase d'équilibrage discutées dans la section 6.1 (modifié d'après Humez et al. 2012.). La balance ionique pour chacun de ces échantillons n'excède pas les 5%.	158
Tableau 6-3 : Récapitulatif des données chimiques des éléments traces, les incertitudes sont définies par rapport aux données en triplicata pour les expérimentations avec le CO ₂ et pour l'eau initiale à partir des variations naturelles obtenues lors des campagnes d'échantillonnages 2010-2011 ; Le témoin figure dans ces expérimentations comme la référence pour toutes comparaisons chimiques. Les données « équil-test » correspondent aux résultats des expérimentations préalables sur la phase d'équilibrage discutées dans la section 6.1 (modifié d'après Humez et al. 2012.). La balance ionique pour chacun de ces échantillons n'excède pas les 5%.	159
Tableau 6-4 : Analyse chimique et isotopique (B, Sr, Li) des essais de lixiviations sur la glauconite.	162
Tableau 7-1 : Spéciation des espèces carbonatées en solution au cours de l'expérimentation en batch et bilan de masse. Les incertitudes sur le bilan sont calculées au travers de la précision du volume mesuré soit 10% (méthode de pesée pour injecter le fluide, cf. chapitre 4)	170
Tableau 7-2 : Variété des minéraux glauconitiques et des produits de solubilité selon différents modèles de calcul (Tardy et Duplay, 1994 ; Xu et al., 2001 ; Panigrahy et Raymashay,	

2005) ; ajustement, création et définition de la glauconite utilisée pour cette étude Glauconite_PH(Ca)	175
Tableau 7-3 : Approche par bilan massique et contribution des phases minérales à la variation de la chimie en solution (modifié d'après Humez et al., 2012)	177
Tableau 8-1 : Points forts et faiblesses des systématiques isotopiques appliquées aux interactions eau-roche-CO ₂	208
Tableau 9-1: Récapitulatif des données thermodynamiques appliquées aux réactions de surface de la glauconite et du quartz pour le modèle Triple couche et le modèle d'échange d'ions.	218
Tableau 9-2 : Densité de sites de la glauconite et du quartz évaluée pour les réactions de surface	219
Tableau 9-3 : Récapitulatif des paramètres cinétiques pour la glauconite, l'apatite et la silice	220
Tableau 9-4 : Analyse statistique (RMSE) et indice des écarts entre les teneurs calculées et mesurées lors de l'expérimentation eau-roche-CO ₂ dans les systèmes batch.	229
Tableau 9-5 : Contribution des processus géochimiques à la variation des teneurs en solution	230
Tableau 11-1 : Protocole opératoire et mode d'application d'un programme de monitoring isotopique.	305

Préambule

Cette étude se place dans l'évaluation des impacts potentiels en cas de fuite de CO₂ dans des aquifères d'eau douce sus-jacents aux sites de stockage de CO₂. L'originalité de ce travail consiste à utiliser les outils isotopiques développés dans les géosciences pour les appliquer à ce contexte particulier d'étude. L'idée est d'en faire des traceurs des interactions eau-roche-CO₂ afin de détecter toute anomalie de CO₂ non décelable par les autres moyens de monitoring existants. Pour que cet axe de recherche soit mis en place, une méthodologie d'application rigoureuse doit être employée ; elle fait l'objet de la démarche scientifique de ce manuscrit et démontre, dans le cas d'étude de ce projet de thèse, sa performance.

Ce manuscrit contient quatre parties portant sur :

- le positionnement de cette étude dans la thématique Captage Stockage du CO₂ (CSC), l'état de l'art des outils de monitoring existants et l'apport des nouveaux indicateurs isotopiques de la présence de CO₂ proposé ici pour détecter les fuites ;
- l'application des outils isotopiques dans un cas d'étude expérimentale portant sur l'aquifère de l'Albien (sable et eau) et la démarche scientifique développée ;
- le test applicatif des outils isotopiques sur un site pilote de fuite de CO₂ en Norvège et la mise en place de plan de surveillance. Cette partie est présentée sous la forme d'un article en anglais soumis à la revue *Chemical Geology* ;
- la conclusion et les perspectives concernant les expérimentations et l'utilisation de ces outils isotopiques afin de les intégrer dans les programmes de monitoring des projets CSC à venir.

Au cours de ces trois ans de recherche, plusieurs communications orales et écrites ont été réalisées avec deux articles scientifiques publiés, un article soumis en attente des reviews, trois communications orales, quatre, sous formes de posters, lors de conférences internationales et trois communications lors de séminaires nationaux.

Partie I : Contexte, état de l'art et cible de l'étude

1 Position de l'étude dans la thématique du CSC

1.1 CONTEXTE DU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO₂ : ENJEUX ENERGIE-CLIMAT

1.1.1 Description d'une technologie récente

Depuis la révolution industrielle, les teneurs en CO₂ dans l'atmosphère ont augmenté de 280 µg. g⁻¹ en 1750 à 400 µg. g⁻¹ en 2010 (IPCC, 2011) du fait d'un flux anthropique en CO₂ excessif (*e.g.* combustion des énergies fossiles) qui déséquilibre la machine climatique et le cycle biogéochimique du carbone (*e.g.* acidification des océans).

Pour limiter ces effets, la stabilisation des émissions de CO₂ est une nécessité. Les actions d'efficacité et d'économie énergétique, via le développement de modes de production et de conversion innovants de l'énergie, la décarbonation, l'intégration énergétique des systèmes industriels, les scénarios de bouquet énergétique etc., ont dès lors un rôle essentiel.

Considéré comme une des solutions envisageable, mais provisoire, pour réduire les émissions de gaz à effet de serre (IPCC, 2005), le captage/stockage du dioxyde de carbone (CSC) est un procédé en émergence. Cette technique, qui consiste à enfouir le CO₂ dans des formations géologiques répondant aux critères de capacité, d'injectivité et d'intégrité, interroge la communauté scientifique. Son intérêt est croissant et concerne les industries, en particulier celles du secteur pétrolier et énergétique. À son point d'émission sur les sites industriels les plus émetteurs de CO₂, ce dernier peut être capté et concentré, puis transporté vers un site géologique adéquat pour son stockage qui permet de l'isoler durablement de l'atmosphère. Conformément à la réglementation, le fluide injecté est essentiellement constitué de dioxyde de carbone. Les technologies de captage actuelles permettent d'atteindre des puretés de l'ordre de 90 à plus de 99 %. Suivant le secteur industriel et le type de procédé de captage, la composition de mélange de gaz peut varier. Outre le CO₂, les composés potentiellement présents à divers niveaux de concentration sont des composés gazeux (O₂, N₂, SO_x, H₂S, NO_x, H₂, CO etc) mais également des composés traces métalliques (Cd, Hg, Pb etc.) ou organiques (benzene, HAP etc.) (Lions et al., 2012).

Les deux types de formations géologiques, ou réservoirs hôtes, les plus concernés pour cette technologie de stockage, sont les aquifères salins profonds et les gisements exploités, matures ou épuisés d'hydrocarbures, éventuellement associés à une récupération assistée d'hydrocarbures (EOR « Enhanced Oil Recovery) (Hitchon et al., 1999). Ces deux types de formations sont favorables pour leur porosité, leur perméabilité et leur captivité. La Figure 1-1 résume les différents maillons de la technologie du CSC (Captage et Stockage du CO₂) largement documentée par ailleurs (IPCC, 2005 ; CO2GEONET, 2008). L'injection dans des gisements de charbon inexploitable, combinée à la

production de méthane, est également proposée, mais la technologie est moins mature et repose sur des propriétés physico-chimiques très différentes.

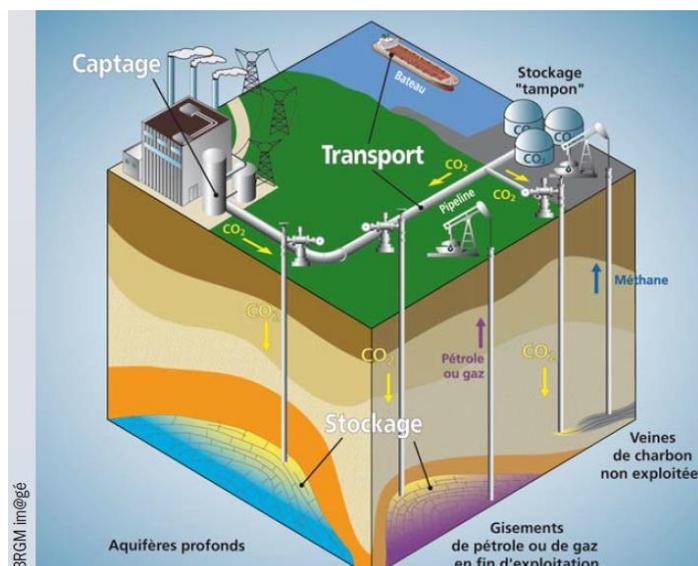


Figure 1-1 : Les différents segments/maillons de l'opération du CTSC (Captage Transport et stockage du CO₂).

Le stockage géologique de CO₂ a donné lieu depuis le milieu des années 2000 à l'adaptation des textes juridiques existants afin d'encadrer cette nouvelle technologie (conventions internationales, directive européenne 2009/31/CE, loi 2010-788, décrets 2011-1411 et 2012-384). Derrière ce cadre juridique et réglementaire figurent les notions de:

- lutte contre le changement climatique ;
- maintien à long terme du CO₂ dans un milieu géologique apte ;
- autorisation d'exploitation d'un site au titre de la législation des ICPE (Installation classée pour la protection de l'Environnement) ;
- obligation de l'exploitant et responsabilité de site ;
- maîtrise des risques et sécurité du site de stockage pour la protection de l'Homme et de l'Environnement : santé et sécurité humaine, écosystèmes terrestres ou marins ;
- disponibilité des ressources du sous-sol et du sol exploitables, en particulier les ressources en eau.

Ainsi, la réalisation d'un stockage de CO₂ s'inscrit dans un contexte national issu des politiques énergétiques et environnementales décidées par l'Etat, en particulier en matière d'utilisation du sous-sol.

1.1.2 Notion de piège géologique et mécanismes de piégeage du CO₂

L'état physique du CO₂ est fonction de la température et de la pression. Sous forme gazeuse dans les conditions de subsurface, le CO₂ pur devient beaucoup plus dense au-delà de 31°C et 7,4 MPa (point critique au-delà duquel le CO₂ devient supercritique) correspondant à des profondeurs supérieures à 800 m (pression hydrostatique). Dans ces conditions de stockage profond, la densité du CO₂ augmente (50 à 80% de celle de l'eau) ce qui maximise l'occupation de l'espace, et la viscosité est très faible, ce qui facilite l'injection du CO₂. Ainsi la profondeur d'un site de stockage permet

d'atteindre un état favorable pour le stockage du CO₂ mais peut également être pénalisante en termes d'accès et de surveillance du site. Après avoir été injecté par un ou plusieurs puits à une pression suffisante pour pénétrer dans le réservoir, le CO₂ va subir différents types de piégeage du CO₂ (Bachu, 2003 ; Portier et Rochelle, 2005) qui répondent aux objectifs de permanence et de sûreté du stockage. Quatre principaux mécanismes sont identifiés pour le stockage du CO₂. Ils portent les noms de: piégeage structural ou stratigraphique, piégeage hydrodynamique ou par solubilité, piégeage résiduel et enfin piégeage géochimique ou minéral (Figure 1-2).

Outre la différence de pression exercée par l'injection et les gradients préexistants déterminant son écoulement, le CO₂ supercritique, moins dense que l'eau environnante, migre également sous l'effet de la poussée d'Archimède. Le CO₂ forme ainsi un panache se plaçant vers le toit du réservoir (Hitchon et al., 1999). A titre d'exemple, la densité du CO₂ supercritique, à une profondeur d'injection de 1500 m dans un bassin sédimentaire avec une pression hydrostatique et un gradient géothermique de 25°C/km et une température de surface de 10°C, est de 700 kg/m³. Il est donc très important que le site sélectionné présente une roche couverture, le plus souvent argileuse, de faible perméabilité, avec des tailles de pores suffisamment petites pour éviter le perçage capillaire afin d'empêcher la migration du CO₂ vers la surface. Ce premier point décrit le piégeage structural ou stratigraphique. Les forces capillaires qui sont liées aux interfaces entre fluides non miscibles permettent la distribution des fluides dans l'espace poreux du réservoir et constituent le piégeage résiduel ou de capillarité. Ce deuxième mécanisme joue un rôle surtout pour le CO₂ en marge du panache principal. Le CO₂, en tant que fluide non mouillant, se trouvera étranglé et « piégé » dans un pore si le gradient de pression n'est pas suffisamment important pour que le CO₂ franchisse le passage étroit du pore. La solubilité¹ du CO₂ dans l'eau salée a plusieurs implications sur la capacité du stockage et sur le plan géochimique. Le CO₂ se dissout complètement ou partiellement dans l'eau du réservoir en dessous du piège stratigraphique et peut migrer lentement sur de grandes distances à long terme en fonction de la forme des structures et des gradients de charge régionaux (Bachu et al., 1994). L'eau saturée avec le CO₂ est plus dense que l'eau de formation (Gasda et al., 2004) ce qui peut amener à une convection libre proche des lieux d'injection où le fluide saturé plonge vers le fond du réservoir (Ennis-King and Paterson, 2003 ; Audigane et al., 2007). Cela conduit également à un temps de résidence plus long du CO₂ dissous (piégeage par dissolution). Quand l'injection du CO₂ cesse, la saturation en CO₂ continue à diminuer. Quand la saturation du CO₂ atteint la saturation résiduelle, le CO₂ devient immobile et piégé. A terme, et constituant le niveau de sûreté le plus important, la précipitation de minéraux secondaires suite à l'interaction fluide/roche décrit le dernier type de piégeage du CO₂ (piégeage minéral) dont la forme finale et la cinétique des processus dépendront du type et de la composition du réservoir hôte. Ce dernier mécanisme de piégeage est cependant le plus long, avec un temps nécessaire de plusieurs milliers d'années, voire plus (IPCC, 2005).

¹ La solubilité du CO₂ dans l'eau diminue, lorsque la température et la salinité augmentent (IPCC 2005), mais augmente avec la pression.

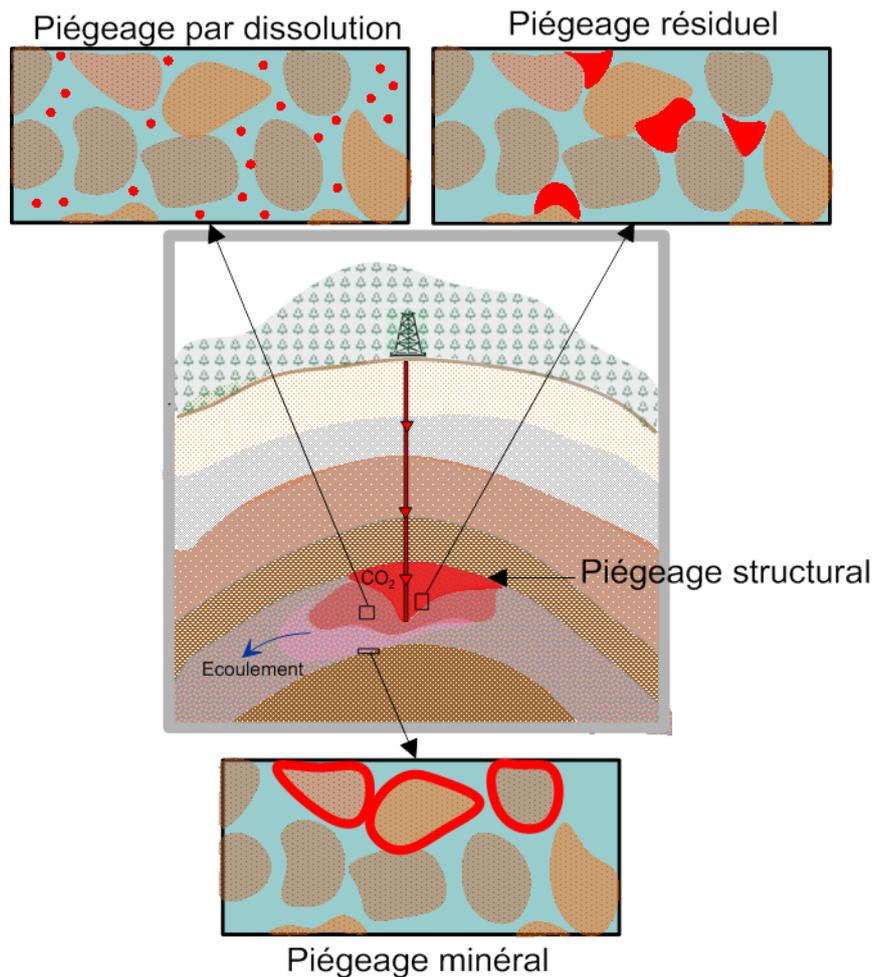


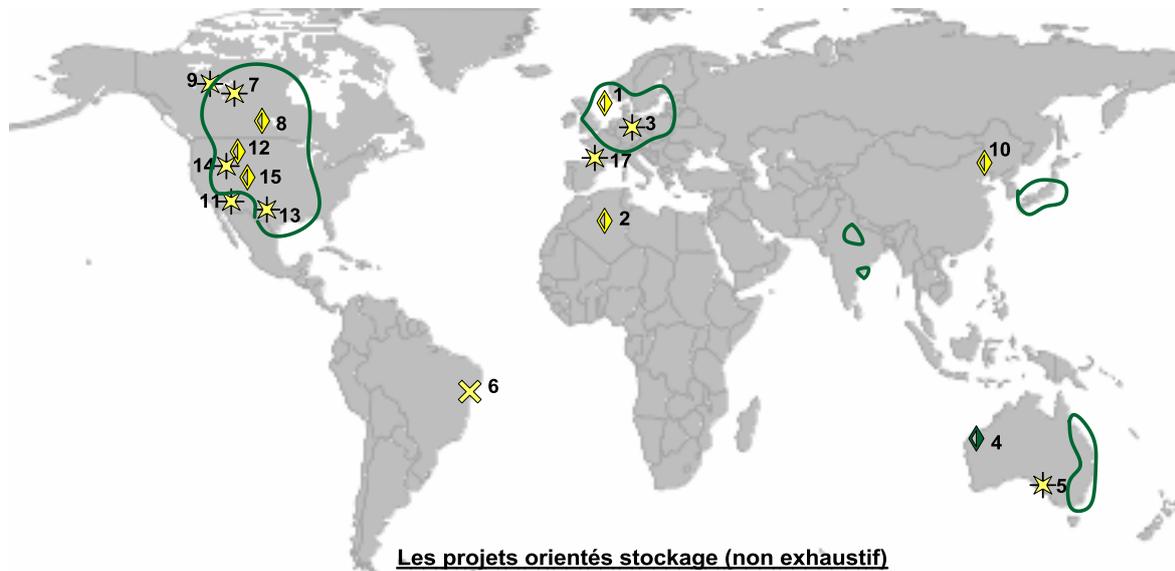
Figure 1-2 : Illustration des différents mécanismes de piégeage du CO₂ ; le piégeage résiduel ou capillaire, le piégeage par solubilité et le piégeage minéral.

1.1.3 Les composantes principales pour le stockage géologique de CO₂ et les grands projets CSC

Parmi les composantes et équipements nécessaires pour un stockage géologique de CO₂ figurent, de manière non exhaustive (Bouc et al., 2012):

- le choix d'un réservoir poreux et perméable et d'une couverture associée aptes à recevoir et confiner le CO₂ à long terme. Les deux unités géologiques doivent faire ainsi l'objet d'une caractérisation attentive de leurs propriétés géométriques, lithologiques, pétrophysiques, hydrologiques, chimiques et mécaniques, afin de permettre l'étude de leur réponse à une injection de CO₂ ;
- un recouvrement sédimentaire, c'est-à-dire la succession de couche sédimentaire sus-jacente et sans communication hydraulique avec la roche réservoir ;
- la présence d'un aquifère de contrôle sus-jacent, non vulnérable et isolé du réservoir de stockage n'est pas indispensable mais souhaitable : il doit permettre de faire des mesures in situ (pressions, analyses chimiques) et de renseigner sur des anomalies de migration de CO₂ ;
- la continuité des terrains (latéralement par des fractures ou des failles et verticalement par des discordances) ;
- le ou les puits d'injection et les équipements de conditionnement et de surveillance.

- ◇ Autres projets orientés captage et stockage
✱ Projet opérationnel/recherche-pilote ◇ Projet potentiel/Industriel
✕ Projet opérationnel/démonstrateur ◇ Projet opérationnel/Industriel



Les projets orientés stockage (non exhaustif)

- | | | |
|--|---|---|
| <p><u>1) Sleipner, Norvège (1996):</u>
 <i>Stockage:</i> Aquifère salin
 <i>Quantité:</i> 1 Mt/an (20 Mt au total)</p> <p><u>2) In Salah, Algérie (2004):</u>
 <i>Stock.:</i> Champs pétrole/gaz
 <i>Quantité:</i> 1,2 Mt/an</p> <p><u>3) Ketzin, Allemagne (2008):</u>
 <i>Stock.:</i> Aquifère salin
 <i>Quantité:</i> 0,06 Mt au total</p> <p><u>4) Gorgon, Australie (2013):</u>
 <i>Stock.:</i> Aquifère salin
 <i>Quantité:</i> 3,3 Mt/an</p> <p><u>5) Otway, Australie (2008):</u>
 <i>Stock.:</i> Aquifère salin
 <i>Quantité:</i> 0,05 Mt/an</p> <p><u>6) Miranga, Brésil (2009):</u>
 <i>Stock.:</i> EOR
 <i>Quantité:</i> 370 t/j</p> | <p><u>7) Pembina, Canada (2005):</u>
 <i>Stock.:</i> EOR
 <i>Quantité:</i> 0,05 Mt/an au total</p> <p><u>8) Weyburn, Canada (2000):</u>
 <i>Stock.:</i> EOR
 <i>Quantité:</i> 2,7-3,2 Mt/an</p> <p><u>9) Zama, Canada (2006):</u>
 <i>Stock.:</i> EOR
 <i>Quantité:</i> 0,067 Mt/an</p> <p><u>10) Daging oil field project, Chine (2008):</u>
 <i>Stock.:</i> EOR
 <i>Quantité:</i> 3 Mt/an</p> <p><u>11) Salt River, Etats-Unis (2009):</u>
 <i>Stock.:</i> Aquifère salin
 <i>Quantité:</i> 0,002 Mt au total</p> <p><u>12) Salt Creek, Etats-Unis (2004):</u>
 <i>Stock.:</i> EOR
 <i>Quantité:</i> 27 Mt au total</p> | <p><u>13) Permian Basin-SACROC, Etats-Unis (2008):</u>
 <i>Stock.:</i> EOR
 <i>Quantité:</i> 0,35 Mt au total</p> <p><u>14) Entrada-Green River, Etats-Unis (2009):</u>
 <i>Stock.:</i> Aquifère salin
 <i>Quantité:</i> 0,1 Mt au total</p> <p><u>15) Entrada-La Veta, Etats-Unis (2008-2012):</u>
 <i>Stock.:</i> Aquifère salin
 <i>Quantité:</i> 1 Mt/an (4 Mt au total)</p> <p><u>16) K12-B (CRUST), Pays-Bas (2004)</u>
 <i>Stock.:</i> Champs de gaz
 <i>Quantité:</i> 0,02 Mt/an</p> <p><u>17) Lacq, France (2009)</u>
 <i>Stock.:</i> Champs de gaz
 <i>Capt.:</i> Oxy
 <i>Quantité:</i> 0,75 Mt/an
 etc.</p> |
|--|---|---|

Figure 1-3 : Fiche récapitulative des grands projets CSC dans le monde, construite à partir de la carte du 3ème colloque international organisé par l'ADEME, le BRGM et l'IFP sur le Captage et stockage géologique du CO₂, " Accélérer le déploiement " (Paris, 5-6 novembre 2009).

A l'heure actuelle, il n'existe qu'une dizaine de sites de stockage en fonctionnement dans le monde, dont les plus importants sont (Figure 1-3) : Sleipner (Norvège), Weyburn et Zama (Canada), In Salah (Algérie), K12-b (Pays-Bas), Ketzin (Allemagne). Plusieurs dizaines d'autres sites pilotes sont à l'étude dont, en France, un site opéré par Total, dans le bassin de Lacq (opérationnel depuis janvier 2010). A l'exception du site de Sleipner qui est en activité depuis 1996, cette technologie émergente est en plein développement. La problématique des risques souffre ainsi d'un manque de retour d'expérience et reste de ce fait assez théorique à ce jour.

1.2 DEMONSTRATION TECHNIQUE POUR ASSURER L'ACCEPTABILITE, LA PERMANENCE ET LA SECURITE DU STOCKAGE DU CO₂

1.2.1 L'évaluation des risques pour le stockage géologique du CO₂

Les risques² liés au stockage géologique de CO₂ peuvent être subdivisés en deux catégories : les risques globaux liés au dégagement du CO₂ dans l'atmosphère et les risques locaux, c'est-à-dire les risques liés à l'environnement direct du site de stockage. Les risques locaux peuvent résulter des effets du CO₂ lui-même, des substances annexes co-injectées ou déplacées, susceptibles de migrer suite à l'injection de CO₂, du déplacement des saumures, de la mise en pression de la roche-hôte, etc. L'évaluation et les divers scénarios de risques ainsi que les plans d'actions pour y remédier ont été formulés dans Bouc et al. (2008). Les recherches méthodologiques ont abouti à l'identification d'événements de risque majeur :

- fuite par puits en exploitation ;
- sur-pressurisation locale au niveau du puits d'injection ;
- sur-pressurisation du réservoir à l'échelle régionale ;
- dépassement de l'extension latérale prévue du panache de CO₂ ;
- fuite par un défaut d'étanchéité de la couverture (Figure 1-4);
- fuite par des failles existantes (Figure 1-4) ;
- fuite par puits abandonné (Figure 1-4);
- formation d'un stockage secondaire plus proche de la surface suite à une migration verticale ;
- modification des écoulements verticaux suite aux champs de pression ;
- forage ultérieur.

La nature et la cause du risque sont testées avec des outils numériques et prédictifs et des outils de surveillance. Ces outils permettent de fournir des alertes précoces ou au contraire démontrent que l'opération se passe comme prévu. En effet, mieux comprendre les effets sur l'environnement du stockage à long terme et les démontrer avec des outils de surveillance, doit permettre de convaincre et de rassurer l'opinion publique.

1.2.2 Les enjeux sociaux

Pour promouvoir cette opération de stockage géologique du CO₂, il faudra garantir, d'une part les conditions de sécurité, la viabilité technique et économique et, d'autre part, convaincre les opinions publiques. En effet, le CSC fait apparaître des enjeux sociaux, de nouveaux acteurs, de nouvelles alliances et l'émergence de nouvelles formes de représentation des enjeux environnementaux.

² Le risque implique « l'incertitude et une certaine connotation de perte ou de dommages » (Zimmermann, 2002).

Bien que la permanence du stockage de CO₂ soit l'objectif de cette technologie, il est impératif de pouvoir appréhender et envisager les conséquences, à court et long terme, d'une fuite liée à cette technique afin de pouvoir répondre à la question : « y a-t-il un risque de fuite associé à cette opération de stockage qui pourrait impacter l'Environnement? ».

De plus, les enquêtes réalisées auprès du grand public révèlent une méconnaissance totale mais bien compréhensible de ces technologies (Ha-Duong, 2009). Lorsque le grand public en est informé, il s'inquiète de la maîtrise du risque de fuite, de la durabilité des scellements ou encore de la mise au point de technique de surveillance assurant l'alerte précoce et une réaction efficace.

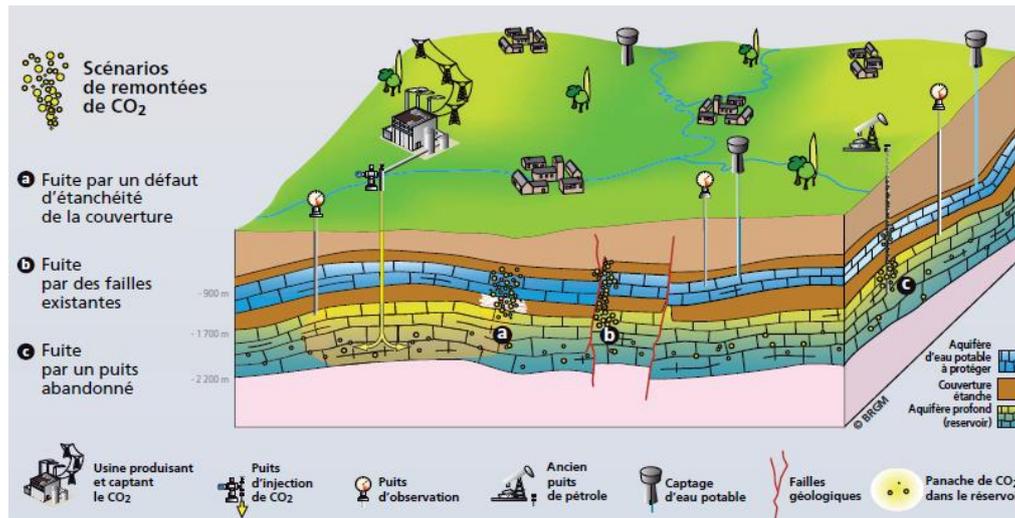


Figure 1-4 : Les différents scénarios de remontées de CO₂ des conditions profondes de stockage vers des conditions de subsurface (Bouc et al., 2009).

Il n'y a aucun rejet *à priori* de la technologie, mais la confiance publique doit être construite. Il en découle les forts enjeux autour de la définition du risque derrière lequel il existe des travaux de recherche et un cadrage normatif (procédures de choix de sites, affiliation à des normes de gestion de risque en place etc. (Neri O'Neill et Nadai, 2012). La prise en compte de ce champ social, à différentes échelles, a un impact sur le devenir et l'aboutissement des projets.

1.2.3 Plan de surveillance et outils de monitoring comme démonstration de la permanence et de la sûreté du stockage géologique du CO₂

Pour que le captage et le stockage géologique du CO₂ puissent être mis en œuvre à échelle industrielle, il est nécessaire de démontrer que ces opérations peuvent être menées en toute sécurité. L'un des rôles majeurs du programme de surveillance consiste en la détection précoce de fuites, qui nuiraient aux objectifs de permanence et de sûreté de l'opération, ou encore à garantir son bon déroulement. Les autres intérêts du monitoring concernent la validation des modèles de prédiction à long terme, pendant les premières phases de l'exploitation, et éventuellement l'identification des évolutions divergeant des prévisions, afin de corriger les modèles de prédiction.

Le monitoring post injection et l'importance des puits d'observation sont donc des aspects-clés du stockage géologique de CO₂, à la fois pour démontrer le succès de l'opération, et pour détecter toutes anomalies ou risques liés à l'opération.

Les outils de surveillance ou de monitoring enregistrent des paramètres-clés qui appartiennent à deux grands domaines ; la géophysique et la bio-géochimie. Ces méthodes ont déjà prouvé leur efficacité pour la géothermie, le milieu pétrolier, gazier ou encore minier.

Les dispositifs de surveillance géophysique et géochimique doivent permettre des conditions de mise en œuvre et une performance, en terme de sensibilité de détection et de résolution spatiale et temporelle, adaptées au contexte du stockage géologique du CO₂. Ces méthodes doivent assurer le suivi :

- du comportement et des migrations réelles et simulées du CO₂ dans le site de stockage,
- du comportement mécanique du complexe de stockage et de l'intégrité des puits,
- des cinétiques des réactions minéralogiques,
- des fuites ponctuelles et diffuses à travers la couverture ainsi qu'à travers les barrières inférieures et latérales et leurs impacts pour l'homme et l'Environnement.

Pour répondre précisément aux objectifs de surveillance, la liste des paramètres à suivre est essentielle puisqu'elle permet de sélectionner la méthode adéquate. Les paramètres à suivre pour répondre aux objectifs de surveillance sont : le débit, la pression (y compris la pression annulaire des puits), la composition du fluide injecté, l'extension du panache, les éléments majeurs et traces de l'eau, les flux et teneurs atmosphériques, les gaz traceurs, la faune et la flore etc.

Les points de surveillance doivent se situer à différents niveaux stratégiques : (i) au niveau des puits d'injection et d'observations au niveau des aquifères sus-jacents, y compris ceux qui sont vulnérables ; (ii) en surface et à l'aplomb des installations d'injection ; (iii) au niveau des zones identifiées comme des voies potentielles de transfert des fluides (failles par exemple). Sans localisation stratégique il est possible de manquer l'information. Naturellement, le dispositif de surveillance implique que l'état initial du site de stockage et de son environnement soit caractérisé par l'acquisition de lignes de base.

Cet état initial permet (i) la notification de tout changement physique ou chimique associé aux risques liés au stockage du CO₂ et ainsi (ii) la différenciation des variations induites par le stockage géologique des variations naturelles spatiales et temporelles (variable climatique, hétérogénéité naturelle etc.).

1.2.3.1 *Inventaire des méthodes géophysiques applicables à la thématique CO₂*

Largement utilisées par les industries pétrolières, gazières et géothermiques pour le suivi des réservoirs, les méthodes géophysiques peuvent détecter les déplacements du CO₂ et déceler les possibles fuites (Fabriol et al., 2011).

La surveillance des sites géologiques par les paramètres physiques a un double intérêt : (i) contribuer à l'optimisation et à la vérification des procédures de stockage en quantifiant le volume de CO₂ effectivement piégé et (ii) contrôler la sécurité du stockage en vérifiant l'intégrité de la couverture.

La sensibilité de ces méthodes géophysiques dépend des propriétés des terrains traversés et de la roche hôte (épaisseur, porosité, salinité etc.).

Parmi les paramètres-clés, la mesure de la pression, dans le réservoir et dans un aquifère de contrôle, est un élément de base pour suivre l'évolution de l'injectivité aux abords des puits d'injection. L'évolution de la pression permet de détecter tout comportement anormal, d'abord au niveau du réservoir, puis dans les aquifères sus-jacents. Les augmentations de pression dans les aquifères sus-jacents pourront être reliées soit au phénomène de drainance verticale, soit à une arrivée de CO₂.

La sismique réflexion a été la première méthode à être testée et mise en œuvre dans le cadre des projets CSC. L'imagerie sismique couramment employée pour la récupération assistée (EOR) a fait ses preuves (Arts et al., 2004 ; White et al., 2004). La sismique réflexion permet d'imager l'évolution de la bulle de CO₂ (Eiken et al., 2010 ; Arts et al., 2004). L'analyse de ces données permet d'estimer le volume total occupé par le CO₂ (Arts et al., 2002) et de connaître les caractéristiques du réservoir modifiées par le stockage (White et al., 2004).

La microgravimétrie couplée avec les données de géométrie fournies par la sismique devrait permettre d'estimer la densité du CO₂, de vérifier la quantité de CO₂ séquestré et de détecter des fuites à travers la couverture, sur des sites de stockage de CO₂ (Abou Akar et al., 2005).

Les méthodes électriques et électromagnétiques : le remplacement d'un fluide conducteur par du CO₂ résistant augmente la résistivité des terrains et en particulier lorsque le CO₂ est sous forme supercritique (Myer, 2001). Les méthodes électriques et électromagnétiques sont donc des méthodes adaptées à la détection des déplacements du CO₂ et des autres fluides dans le réservoir.

La sismique passive : Le changement de régime de contrainte, par injection ou extraction d'un fluide dans un milieu fracturé ou présentant des discontinuités, peut créer des glissements brusques et donc des microséismes. L'amplitude de ces microséismes est détectable par des capteurs sismiques en forage à proximité, ce qui rend intéressante l'application de la sismique passive. La localisation et l'analyse de la microsismicité permettent de suivre la progression du CO₂ si un lien entre le gaz et les phénomènes est établi.

Les programmes de diagraphies permettent de connaître l'intégrité des puits d'injection et d'observation (tubage et cimentation).

La surveillance aéroportée et satellitaire permet de détecter et de mesurer des variations de concentration en CO₂ au niveau du sol. Elle permet également d'analyser et de relier d'éventuelles modifications de surface aux caractéristiques du stockage souterrain (affaissement, gonflement etc.).

Une approche intégrée couplant plusieurs techniques est nécessaire car les méthodes géophysiques fournissent des indications indirectes et non uniques (Hoversten et Myer, 2000).

Une question se pose sur la quantité de CO₂ nécessaire pour créer des anomalies détectables par les méthodes géophysiques. A Sleipner (Norvège) ou Ketzin (Allemagne), quelques dizaines de milliers, voire quelques millions de tonnes de CO₂ (Figure 1-3) suffisent à créer des anomalies détectables par la sismique 3D en surface ou avec la méthode électromagnétique. La gravimétrie, en revanche, n'est applicable actuellement que pour des sites où des centaines de milliers, voire des millions de tonnes de CO₂ ont été injectés (Bouc et al., 2012). Son utilisation est justifiée cependant par l'information unique qu'elle apporte sur la densité et le pourcentage de CO₂ dissous en place.

1.2.3.2 *Inventaire des méthodes géochimiques et biogéochimiques applicables à la thématique CO₂*

Les méthodes géochimiques ont une importance capitale dans la mesure où elles sont capables de détecter et de quantifier directement ou indirectement la migration de CO₂ dans le complexe de stockage ou en dehors. Les seuils de détection sont inférieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux des autres méthodes géophysiques, en particulier s'il y a prélèvement de gaz ou de fluide pour analyse en laboratoire. Les substances analysées ne concernent pas uniquement le CO₂ mais aussi des traceurs injectés avec le flux entrant de CO₂, l'analyse des gaz rares, les éléments majeurs et traces, les isotopes de l'eau, etc...

Outils chimiques et isotopiques

La détermination de la composition chimique et des paramètres physico-chimiques *in situ* des eaux constitue un prérequis. Les principaux objectifs de la surveillance de la composition chimique et isotopique sont (Pauwels et al., 1993, 1997, 2000; Assayag et al., 2009 ; Carroll et al., 2009 ; Kharaka et al., 2006):

- l'identification des réactions chimiques au sein du réservoir après l'injection du CO₂ et l'évolution de ces réactions. En effet, lors de l'injection de CO₂ dans un aquifère, des réactions géochimiques se produisent entre l'eau et la roche du fait des conditions acides engendrées par la dissolution du CO₂. Les perturbations et les modifications des équilibres chimiques dans le système peuvent être renseignées par l'analyse chimique.
- l'identification des fuites de CO₂. Ce sujet est développé dans le chapitre 2.

Les gaz du sol comme vecteur ou indicateur direct du CO₂

L'analyse dans les sols de certains gaz libres tels que O₂, N₂, CO₂, He et Rn permet de détecter des anomalies de fuite associées à des discontinuités structurales dans la croûte terrestre (failles, point d'émissions magmatiques etc.). Le flux de radon mesuré (émis par une source) est porté par le mélange gazeux qui inclut le flux de méthane et de CO₂ (Pinault et Baubron, 1997). En raison de sa lente mobilité et de sa courte durée de vie, le ²²²Rn peut être utilisé pour évaluer le flux et la vitesse des gaz (Tanner, 1991). Il est intéressant de mesurer plusieurs gaz autres que le CO₂, tels que l'hélium et le radon, afin de caractériser le flux de gaz profond (Jones et al., 2004 ; Annunziatellis et al., 2008 ; Gal et al., 2011).

La méthodologie des capteurs à charbons actifs développée initialement pour l'exploration minière (Pauwels et al., 1999) a été adaptée au suivi des émanations de CO₂. Les capteurs passifs, contenant le charbon introduit en terre, présentent la capacité d'adsorber des composés transférés avec du CO₂ gazeux comme vecteur.

Les traceurs du CO₂

Étant chimiquement inertes, les gaz rares ne sont pas affectés par les réactions minéralogiques et se présentent comme de bons traceurs potentiels de fuite dans le cadre du stockage de CO₂. Plusieurs études ont démontré l'intérêt de l'utilisation des gaz rares dans le cadre

d'un stockage (Gilfillan et al., 2008 ; Lafortune et al., 2009 ; Gilfillan et al., 2009 ; Jeandel et al., 2010 ; Gréau et al., 2012 ; Gilfillan and Haszeldine, 2011).

Déjà testé dans le milieu pétrolier et à Weyburn, ou encore dans le domaine de la géothermie, le suivi du comportement de l'hexafluorure de soufre (SF₆), injecté dans le réservoir avec le CO₂ supercritique, pourrait être un traceur. Il est cependant important de signaler que c'est un gaz à effet de serre et que la réglementation pourrait, dès lors, être contraignante lors de la mise en place de cette technique de traçage.

Les tests et le suivi de traceur chimique non réactif (i.e. perfluorocarbure) injecté dans le cycle initial d'injection de CO₂ ont été faits dans le cadre du projet de Weyburn, sur le site ZERT dans le Montana, K12B en Mer du Nord. Ils peuvent également être utilisés pour la surveillance du CO₂ et leur développement se poursuit (Myers et al., 2012 ; Wells et al., 2007 ; Vendeweijer et al., 2011 ; Kharaka et al., 2009).

La microfaune et flore comme indicateur de la présence de CO₂

La surveillance de l'impact de teneurs anormales de CO₂ sur le métabolisme des êtres vivants est encore à l'état de recherche dans le cadre du CSC. Les premières mesures sur des bactéries ou des végétaux en laboratoire, sur des sites expérimentaux ou des analogues naturels, ont pour but de définir des bio-indicateurs qui pourraient être utilisés pour détecter l'arrivée anormale de CO₂ près de la surface et en évaluer les impacts sur le vivant (Dupraz et al., 2009; Krüger et al., 2011 ; Lions et al., 2012). La bio-surveillance apparaît comme un outil adapté à la détection fine et précoce des zones de fuites de CO₂ du fait de l'extrême sensibilité des bio-indicateurs à la présence de ce gaz. Cette bio-surveillance envisageable met en œuvre des outils de microbiologie, de biologie moléculaire, d'écologie microbienne et de biochimie.

1.3 INTRUSION/FUITE DE CO₂ DANS LES AQUIFERES D'EAU DOUCE : IMPLICATION POUR LE CHOIX D'UNE METHODE DE MONITORING

L'objet de cette étude porte sur le traçage d'intrusion éventuelle de CO₂ dans les aquifères d'eau douce. Ces aquifères peuvent se rencontrer dans les horizons supérieurs, à l'aplomb d'un site de stockage, et représentent des cibles potentielles. Les fuites de CO₂ peuvent être minimes voire insignifiantes et ne sont donc pas détectables facilement. Il est donc nécessaire de pouvoir mettre en place un dispositif de surveillance précis afin de pouvoir déclencher une alerte précoce et mettre en place le plan d'action afin (1) de détecter l'origine du problème de fuite (2) d'évaluer la qualité de l'eau et le degré de d'altération et (3) d'y remédier le cas échéant.

La faible quantité de fuite de CO₂ détectable nécessite donc un dispositif de surveillance précis. Parmi les outils disponibles, la géophysique n'est pas suffisamment adaptée à une si faible quantité produite par la fuite. La géochimie, par contre, peut être efficace mais présente l'inconvénient majeur de masquer la présence de CO₂, au risque de perdre sa trace, lors de son implication dans les réactions chimiques.

L'analyse des réactions chimiques qui peuvent interférer avec le CO₂ en fonction de l'aquifère (minéralogie, hydrogéologie, hydrogéochimie) s'avère être le point de départ essentiel. Elle fait

l'objet du chapitre 2. L'argumentation du choix des outils ou marqueurs de ces interactions en dépend. Les marqueurs chimiques directs de la présence de CO₂ font déjà l'objet d'études. L'originalité de ce projet de thèse réside dans le développement et le test d'indicateurs indirects chimiques et isotopiques plus sensibles.

2 Interaction eau-roche-CO₂ dans les aquifères d'eau douce : état de l'art

2.1 IMPACT D'UNE FUITE DE CO₂ DANS LES AQUIFERES D'EAU DOUCE : DEUX MOTS-CLES : SECURITE DU SITE DE CSC ET QUALITE DE L'EAU (INTRODUCTION)

2.1.1 Les interactions eau-roche-CO₂ dans le cycle de vie d'un stockage

Le CO₂ a le potentiel de modifier les paramètres physico-chimiques d'un aquifère et ainsi de le déséquilibrer. L'étude des interactions eau-roche-CO₂ joue donc un rôle important et leur compréhension figure comme un argument fort de la maîtrise des effets indésirables de la technologie CSC. Les interactions eau-roche-CO₂ constituent le cœur de ce chapitre.

Depuis l'émergence du stockage géologique du CO₂, l'évaluation des interactions eau-roche-CO₂ a été un sujet de recherche (Czernichwowski-Lauriol et al., 1996 ; Gunter et al., 1997).

Plusieurs interactions eau-roche-CO₂ peuvent s'observer à différents niveaux (IPCC, 2005, Gaus et al. 2010):

- les interactions pendant la phase d'injection de CO₂ dans l'environnement proche-puits (André et al., 2007) ;
- les interactions à plus long terme entre le réservoir de stockage et la roche couverture (Audigane et al., 2007, Xu et al., 2003, 2005 ; White et al., 2005) ;
- les interactions le long des chemins de fuites de CO₂ en cas de confinement imparfait;
- les interactions induites par le déplacement de saumure ;
- les interactions dans les réservoirs sus-jacents, y compris les aquifères d'eau douce.

La phase d'injection de CO₂ représente l'étape où les effets non souhaités seraient les plus grands dans le cas de fuite, du fait de la sur-pressurisation dans le réservoir (IPCC, 2005 ; Scherer et al., 2005 ; Bergman and Winter, 1995 ; Holloway and Savage, 1993). Dans le cas de stockage géologique de CO₂ dans des aquifères salins continentaux, plusieurs unités géologiques peuvent séparer le réservoir hôte et le(s) aquifère(s) d'eau douce stratégiques exploités. Ainsi, les trois chemins de fuite potentiels les plus souvent cités pour le CO₂ (IPCC, 2005 ; Pruess, 2008 ; Bachu et Celia, 2009) sont les fuites à travers la roche couverture du réservoir hôte, la migration le long de fractures ou failles et par les puits. Pour ces derniers le(s) défaut(s) de cimentation, d'altération ou de bouchage de ces puits constituent un chemin de fuite pour le CO₂ (Gasda et al., 2004 ; Carey et al., 2007).

2.1.2 L'impact d'une fuite de CO₂ sur la ressource en eau : les enjeux

Par le biais de ces chemins de fuite induits par le stockage, le CO₂, accompagné ou non des eaux de formations profondes, peut s'introduire dans les aquifères d'eau douce sus-jacents et constitue un risque déjà référencé (Bouc et al., 2007).

L'impact du CO₂ modifie les équilibres hydrochimiques de l'aquifère. En effet, lorsque le CO₂ se dissout, il engendre des conditions acides qui peuvent déclencher des chaînes de réactions. S'il est

de plus accompagné de l'eau de formation profonde, plus salée, l'intrusion induit également des processus de mélange saumures-eaux douces. Il est ainsi essentiel (1) d'identifier les caractéristiques minéralogiques et hydrochimiques de l'aquifère cible (2) de sélectionner les interactions eau-roche qui indiquent la présence de CO₂. Ces deux étapes réalisées permettront :

- d'appréhender et comprendre le comportement des espèces (majeures, mineures et traces) en solutions que régissent ces processus géochimiques ;
- d'adapter les outils de surveillance des fuites en fonction des aquifères cibles qui sont abordés ;
- de démontrer la sûreté du stockage de CO₂ en l'absence de fuite ou de déclencher une alerte précoce et une réaction efficace en cas de fuite décelée, au vu des modifications des paramètres physico-chimiques reliés à l'interaction eau-roche-CO₂ de l'aquifère cible ;
- de répondre ainsi à la problématique environnementale liée à l'évolution de la qualité de l'eau de l'aquifère ;
- de répondre aux interrogations légitimes du public et des pouvoirs publics sur le niveau de sécurité et de surveillance d'une telle technologie adaptée à une maîtrise de risques potentiels.

Ainsi, les maîtres mots de ce chapitre et plus largement ceux de ce travail de thèse, sont : processus géochimiques, outils de surveillance, fuite de CO₂, aquifère d'eau douce.

2.1.3 Etat des connaissances scientifiques sur l'impact des interactions eau-roche-CO₂ dans les aquifères d'eau douce

Compte tenu de l'importance d'étudier ces interactions eau-roche-CO₂ pour les nombreuses raisons citées précédemment, plusieurs compilations récentes d'informations font état des connaissances scientifiques sur les impacts potentiels du CO₂ sur les aquifères d'eau douce (Lemieux et al., 2011 ; IEAGHG, 2011 ; Lions et al., 2012).

Dans le cadre du CSC, les études sur les processus géochimiques engendrés par la présence de CO₂ dans les aquifères d'eau douce sont relativement récentes par rapport aux études qui se focalisent sur les interactions eau-roche-CO₂ dans le réservoir de stockage.

Dans le réservoir de stockage du CO₂ (*e.g.* dans un aquifère salin), la composition des eaux, déjà fortement minéralisées, ne présente pas une importance majeure ; un critère de sélection des réservoirs est justement que la qualité de leurs eaux les rend inexploitable. En revanche, les évaluations du degré d'interactions eau-roche-CO₂ dans ces conditions de stockage ont un intérêt pour l'estimation du changement de porosité, de perméabilité ou encore pour estimer la capacité de piégeage minéral, le CO₂ pouvant être fixé de façon pérenne par son intégration dans le réseau cristallin de certains minéraux, notamment des carbonates.

Par contre, les réactions géochimiques dans le système eau-roche-CO₂ qui se produiraient dans un aquifère d'eau douce, ont un tout autre impact puisqu'elles pourraient modifier sa qualité et donc en affecter certains usages.

Du fait des conditions différentes de pression, de température, de salinité et de quantité de CO₂, il n'est pas possible de faire l'analogie directe entre les travaux de la littérature sur les

interactions eau-roche-CO₂ dans le réservoir hôte et ceux concernant les aquifères sus-jacents d'eau douce.

Cependant, les interprétations, via les modèles numériques dans les formations de stockage, (Kharaka et al., 2006, 2009 ; Knauss et al., 2005 ; Xu et al., 2004, 2005 ; Zerai et al., 2006) apportent une information supplémentaire sur les possibles chemins réactionnels en dépit des différences de conditions par rapport aux aquifères d'eau douce (Gaus et al., 2005a., André et al., 2007., Audigane et al., 2007).

La dissolution de CO₂ va générer de l'acide carbonique dissous. Celui-ci se dissocie et libère ainsi des protons qui modifient le pH d'une eau naturelle en la rendant acide. Les protons peuvent à leur tour interagir avec la roche. Les interactions eau-roche-CO₂ peuvent être multiples et se traduire par la dissolution de phases minérales, la co-précipitation et les processus de sorption/désorption des éléments traces, la complexation aqueuse (IEAGHG 2011 ; Lemieux, 2011 ; Keating et al., 2011). Ainsi, de nombreuses études, à différentes échelles d'expérimentation et de modélisation, donnent de la visibilité sur l'étendue d'une intrusion de CO₂ et des contaminations potentielles associées (Smyth et al., 2009; Zheng et al., 2009, 2011 ; Kharaka et al., 2010 ; Keating et al., 2012 ; Viswanathan et al., 2012 ; Trautz et al., 2012 ; Little et al., 2010 ; Lu et al., 2010 ; Apps et al., 2010 ; Wilkin et al., 2010) et sont abordées plus en précision dans la section 2.3.

Bien que ce phénomène ne soit pas lié directement à des interactions eau-roche-CO₂, il existe des conséquences géochimiques liées au déplacement d'une saumure. En effet, la surpression engendrée par l'injection de CO₂ peut modifier largement les gradients de pression entre formations aquifères et éventuellement créer un régime d'écoulement où une masse d'eau salée est déplacée vers l'espace poral occupé par des eaux douces et donc potentiellement potables. L'eau salée a, de plus, une concentration plus élevée en éléments traces (Michard et Bastide, 1988 ; Berner et Berner, 1996 ; Kharaka et al., 2009). Le mélange, la diffusion et les interactions eau-roche détermineront l'impact ultime sur la qualité de l'eau en termes de potabilité. En effet, dans le cas de forts contrastes de minéralisation, il suffit d'un faible pourcentage d'une eau fortement minéralisée pour induire une dégradation d'une ressource en eau faiblement minéralisée (Humez et al., 2012 soumis). Il faut noter que le mélange entre eau salée et eau douce n'est pas un sujet spécifique au stockage du CO₂ et qu'il a été étudié en détail dans un contexte de biseau salé (Appelo et Postma, 2005).

Enfin, il existe des eaux naturellement riches en CO₂ qui peuvent être exploitées pour la consommation humaine et servir pour évaluer les interactions eau-roche-CO₂ à long terme. Il s'agit par exemple des eaux carbo-gazeuses du Massif Central en France, faisant partie de la « ceinture des eaux carbogazeuses » (Pearce, 2003 ; Czernichowski et al., 2002). L'analogie avec les eaux naturellement riches en CO₂ n'est pas parfaite. Ces eaux ont été en contact avec leur encaissant depuis des milliers d'années ou plus, donc tous les éléments mobilisables ont été éliminés du système. Alors qu'une fuite de CO₂ bouleverse les équilibres chimiques d'un système eau-roche qui peut être à l'équilibre et peut libérer à court terme des quantités importantes de solutés, y compris d'éléments traces potentiellement nocifs.

Il n'est pas possible de comprendre les interactions eau-roche et les mécanismes des processus dans un scénario d'intrusion de CO₂ dans le(s) aquifère(s) cible(s) sans avoir fait une étude précise, site par site. Une étape indispensable est la caractérisation de l'aquifère potentiellement

impacté qui permet d'établir des relations entre la phase aqueuse et la phase solide parfois complexe.

2.2 THEORIE SUR CERTAINS PROCESSUS GEOCHIMIQUES

Afin de mieux appréhender les mécanismes réactionnels induits par l'intrusion de CO₂, il convient de revenir aux bases des processus réactifs. Les processus géochimiques qui figurent dans la partie suivante sont décrits succinctement car ils sont largement documentés dans l'ensemble de la littérature. Une exception toutefois est faite pour les processus à l'interface solide-solution qui sont évoqués de façon plus détaillée car ils joueront un rôle important dans l'interprétation des résultats dans les chapitres 7, 8, 9 et 10 de ce manuscrit.

2.2.1 Les processus de dissolution-précipitation

Influence de l'énergie de la réaction

La loi de Gibbs définit l'enthalpie libre d'une réaction ΔrG correspondant à la quantité d'énergie libérée dans la réaction:

$$\Delta rG = \Delta rG^\circ + RT \ln(\prod_i \{i\}^{\vartheta_i}) \quad (\text{Équation 2-1})$$

ΔrG° est l'enthalpie libre standard de la réaction, R la constante des gaz parfaits, T la température en degré Kelvin, $\{i\}$ est l'activité d'une espèce i et ϑ_i le coefficient stœchiométrique. L'activité $\{i\}$ de l'espèce i est donnée par le produit de la concentration et du coefficient d'activité γ_i : $\{i\} = [i] \times \gamma_i$

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'enthalpie libre de la réaction est égale à zéro. La loi d'action de masse est alors déduite :

$$K = \prod_i^N ([i] \times \gamma_i)^{\vartheta_i} \quad \text{avec} \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta rG^\circ}{RT}\right) \quad (\text{Équation 2-2})$$

La constante thermodynamique K est définie pour chaque réaction ; la plupart de ces constantes sont documentées dans des bases de données thermodynamiques extensives, au moins pour les températures usuelles et les espèces chimiques les plus communes.

La précipitation ou la dissolution d'un minéral dépendent de son état de saturation vis-à-vis de la phase aqueuse. L'état de saturation d'un minéral est défini par le rapport de son produit d'activité ionique (Q) et de sa constante de solubilité (K_s) :

$$\Omega = \frac{Q}{K_s} \quad (\text{Équation 2-3})$$

En appliquant la formule de Gibbs à cette équation on obtient:

$$\Omega = \exp\left(\frac{\Delta rG}{RT}\right) \quad (\text{Équation 2-4})$$

Les lois cinétiques

Plusieurs lois cinétiques ont été décrites dans la littérature (Plummer et al., 1978, Lasaga et al., 1995, Pokrovsky et al., 2005) et sont appliquées dans différents domaines des géosciences. Une loi générale appliquée pour les processus de dissolution/précipitation de minéraux est proposée par plusieurs auteurs (Aagaard et Helgeson, 1977, 1982 ; Lasaga et al., 1995 ; Berger et al., 1994 ; Oelkers et Schott, 1995) :

$$\frac{dC_{mnx}}{dt} = k \times S_{mnx} \times f(a_i) \times g(\Delta Gr) \quad \text{avec} \quad f(a_i) = \prod_i a_i^{n_i} \quad \text{et} \quad g(\Delta Gr) = 1 - \exp\left(-\frac{A}{\sigma RT}\right) \quad (\text{Equation 2-5a})$$

Mnx est l'indice du minéral, C_{mnx} la concentration du minéral; S est la surface réactive, k est la constante cinétique, A l'affinité chimique définie par $A = RT \ln\left(\frac{K}{Q}\right)$, a_i l'activité de l'espèce aqueuse i , n l'ordre de la réaction incluant l'espèce i et σ un exposant de calage, K est la constante d'équilibre et Q le produit d'activité ionique..

La loi (la plus généralement utilisée) gouvernant le taux de réaction est décrite par trois mécanismes (acide, neutre *i.e.* nu et basique *i.e.* b) (Lasaga et al., 1995) selon :

$$\frac{dC_{mnx}}{dt} = \pm S_{mnx} \times (k_a(T) \times (a_{H^+})^{n_H} + k_{nu}(T) + k_b(T) \times a_b^{n_b}) \left(1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)\right) \quad (\text{Équation 2-5b})$$

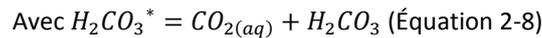
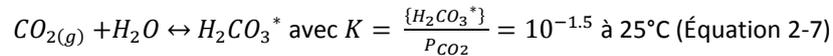
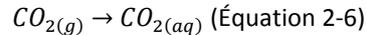
Mnx est l'indice du minéral, C_{mnx} la concentration du minéral; A est la surface réactive $k_p(T)$ est la constante cinétique dépendant de la température et de l'acidité ($p=a$ pour condition acide, $p=nu$ pour condition neutre et $p=b$ pour condition basique), a_{H^+} est l'activité du proton, n un facteur de puissance pour l'activité du proton (>0 effet catalytique, <0 inhibiteur),

Cependant, l'équation 2-5b constitue une description fonctionnelle et simplifiée des vitesses de précipitation/dissolution en fonction de l'écart à l'équilibre, elle ne fournit pas d'information sur les réactions qui ont lieu à l'interface solution aqueuse/minéral. Pour les silicates (Oelkers et al., 1994 ; Leturcq et al., 1999), les carbonates (Pokrovsky et Schott, 2001 ; Saldi et al., 2009 ; Shiraki et Brandley, 1995) tiennent compte de facteur de calage sur le terme d'affinité chimique pour paramétrer la non linéarité ou encore des compositions des complexes activés différents de la composition globale du minéral.

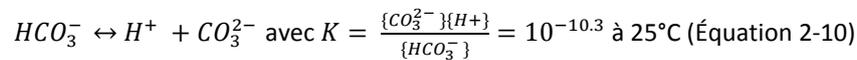
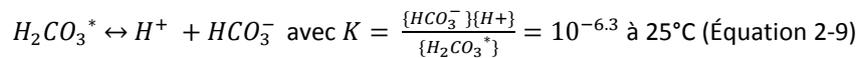
Enfin, les surfaces réactives sont particulièrement difficiles à estimer et peuvent introduire des incertitudes importantes (Aagaard et Helgeson ,1982 ; Gautier et al., 2001 ; Gaus et al., 2008). Les interactions avec les minéraux sont supposées avoir lieu seulement sur des sites sélectifs à la surface et la différence entre la surface totale et la surface réactive peut être de plusieurs ordres de grandeur (White and Peterson, 1990).

La dissolution du CO₂

Le CO₂ gazeux se dissout dans l'eau selon la loi de Henry et s'associe ensuite en partie avec les molécules de l'eau pour former l'acide carbonique H₂CO₃ selon les réactions suivantes :



La dissociation de l'acide carbonique se fait en deux étapes libérant ainsi deux protons. La concentration des espèces carbonatées dépend donc du pH de la solution:

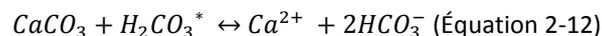
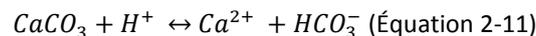


Ainsi, à pH=6,3 les activités de HCO₃⁻ et H₂CO₃^{*} sont égales à 25°C. A partir d'un pH >6,3 l'espèce HCO₃⁻ devient prédominante pour un pH < 6,3 c'est l'espèce H₂CO₃^{*}.

La distribution des espèces carbonatées se calcule de deux façons. Dans la première, la pression partielle de CO₂ est connue et constante, elle décrit ainsi un système ouvert vis-à-vis du CO_{2(g)}. Dans la seconde, la teneur en carbone inorganique totale dissous (CITD = m_{H₂CO₃^{*}} + m_{HCO₃⁻} + m_{CO₃²⁻}) est constante et connue et le système est fermé vis-à-vis du CO₂.

Dissolution des carbonates

La dissolution de la calcite dépend du pH et de la pression partielle P_{CO₂}. Il existe ainsi trois domaines de réactions de dissolution :



La première réaction est prédominante pour des faibles valeurs de pH <3.5, la deuxième est contrôlée par la P_{CO₂} et enfin la dernière prédomine pour des pH >7 et traduit une demande en calcium (conséquence d'un puits de Ca).

Le système peut être plus complexe ; en effet, en théorie CaCO₃ fait référence à la calcite, mais en pratique il existe des formes métastables (aragonite, vaterite) qui peuvent modifier les équilibres.

2.2.2 Les processus d'adsorption-désorption

Il est communément admis que le terme de sorption désigne, de manière générale, un processus impliquant le transfert d'une espèce chimique de la phase aqueuse vers la phase solide (Sposito, 1984; Hiemstra and Van Riemsdijk, 1990; Dzombak et Morel, 1990). Ce terme regroupe, d'une part, le processus d'adsorption, et d'autre part, le processus d'absorption. Le processus d'adsorption correspond à l'adhérence d'une espèce chimique sur la surface d'un solide. L'absorption suggère que l'espèce chimique est incorporée dans le solide. L'échange ionique entraîne le remplacement d'une espèce chimique par une autre à la surface d'un solide. Il est parfois difficile de distinguer la sorption des autres types de processus, notamment la dissolution/précipitation (Sposito, 1984). La différence majeure est que la sorption demande l'existence d'un matériel initial à la différence de la précipitation.

Au sein d'assemblages minéralogiques tels que les sols ou les aquifères, plusieurs composés organiques et inorganiques (minéraux argileux, oxyhydroxydes, etc.) présentent des surfaces chargées susceptibles d'adsorber les ions présents en phase aqueuse. Ces différents composés présentent toutefois des surfaces spécifiques différentes, impliquant que la capacité de sorption de certains de ces composés soit plus importante que d'autres. De plus, la capacité d'adsorption de ces assemblages dépend de la proportion entre les différents composés solides chargés tels que les teneurs en minéraux argileux ou en oxyhydroxydes ou le pourcentage de matière organique. Concernant les cations, cette capacité d'adsorption des assemblages minéralogiques est exprimée, de manière conventionnelle, sous le terme de capacité d'échange cationique (CEC). Il est important de noter que, dans les cas d'assemblages minéralogiques possédant des teneurs élevées en oxyhydroxydes ou en matière organique, la valeur de la capacité d'échange cationique est susceptible de varier en fonction des propriétés chimiques de la phase aqueuse (pH), car une variation de la charge des groupements hydroxyles présents à la surface de ces composés solides chargés est attendue dans ces conditions.

2.2.2.1 Charge de surface

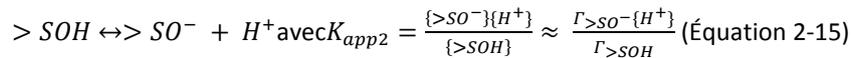
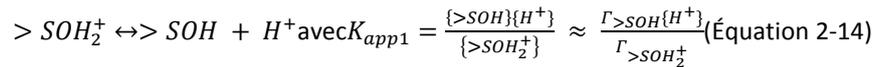
La charge de surface peut avoir deux origines principales :

- défauts cristallins et/ou des substitutions isomorphes d'un cation du réseau par un cation de valence différente. La charge qui en découle est alors indépendante du pH de la solution et plus largement des conditions physico-chimiques du milieu. Les argiles minéralogiques (phyllosilicates) montrent une charge négative permanente due à de telles substitutions engendrant, dès lors, un déficit de charge dans la maille cristalline ;
- réactions chimiques entre ions de la solution et groupements fonctionnels ionisables de la surface. En effet, les atomes présents à la surface d'un solide sont entourés de moins d'atomes que ceux qui sont situés en son cœur. Leur sphère de coordination n'est donc pas complète et possède une réactivité spécifique. Dans les milieux aqueux, la surface des solides s'hydrate, ce qui génère des groupes fonctionnels à la surface du matériau, de type hydroxyle (-OH). Ces groupes fonctionnels peuvent se protoner ou se déprotoner (groupe amphotère), générant ainsi une charge de surface qui engendre ainsi un champ électrostatique. La charge de surface dépend principalement de la concentration en protons

dans la solution et donc du pH. D'autres propriétés chimiques de la phase aqueuse, telles que la force ionique ou la composition chimique de cette phase, peuvent également influencer la charge de surface.

Variation de la charge de surface

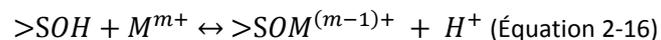
Comme mentionnée ci-dessus, la charge de surface des composés solides possédant des groupements hydroxyles varie en fonction du pH, en raison de la protonation ou de la déprotonation de ces groupements. Ces réactions de protonation/déprotonation s'expriment ainsi :



avec K_{app1} et K_{app2} correspondant aux constantes d'équilibre apparentes.

Lorsque le pH augmente, la majorité des groupements hydroxyles $>SOH$ se dissocie en $>SO^-$ et H^+ , et donc la charge de surface des composés devient négative. A l'inverse, les sites de surface se protonent ($>SOH_2^+$) et lorsque le pH diminue, aboutissant à l'établissement d'une charge de surface positive. Il existe un pH pour lequel la charge de surface σ_0 est nulle, appelé le point de charge nulle (« *point of zero charge : PZC* »). Ce point de charge nulle est déterminé en suivant l'évolution de la charge de surface à travers une titration acido-basique d'une suspension du solide étudié. Plus précisément, le titrage ne mesure pas directement cette charge mais se réalise à partir du bilan des protons fixés par le solide. Pour vérifier que le PZC correspond bien à une charge nulle, un titrage à plusieurs forces ioniques est effectué. Lors que la charge est nulle, les interactions électrostatiques sont nulles et la charge dépend uniquement de la force ionique. Cet état de charge de surface peut être appréhendé par titration acido-basique sur une phase solide et sur une large gamme de pH.

En plus des réactions de protonation et déprotonation, la charge de surface des composés chargés peut évoluer en fonction de l'adsorption de certains ions, par exemple des cations (M) :



2.2.2.2 Double couche électrique: couche compacte et couche diffuse

Le cas d'un solide possédant une charge de surface en présence d'une solution ionique est sujet à des phénomènes électrostatiques à l'interface solide/solution. Ces phénomènes électrostatiques sont décrits par la double couche électrique qui est composée, d'une part, de la couche diffuse, et d'autre part, de la couche compacte. Il est important de souligner que l'intensité du potentiel électrostatique de la double couche diffuse évolue en fonction de la charge de surface du solide et de la composition chimique de la phase aqueuse.

Couche diffuse : théorie de Gouy (1910) et Chapman (1913)

Les minéraux chargés peuvent posséder des groupements hydroxyles dont la charge peut varier en fonction des propriétés chimiques de la solution et/ou des groupements chargés négativement de manière permanente. La présence de ces charges à la surface implique la mise en place d'une différence de potentiel électrique entre la solution et la surface. Un tel potentiel électrique influence l'affinité entre les ions et les minéraux possédant une surface chargée. Les aspects purement thermodynamiques des réactions d'adsorption peuvent être décrits à l'aide d'équations macroscopiques (par exemple, équations Freundlich ou Langmuir) tandis que la simulation des phénomènes électrostatiques implique de considérer l'échelle moléculaire. Plus précisément, la représentation mathématique de ces phénomènes électrostatiques implique de considérer les ions comme des charges ponctuelles qui peuvent se déplacer dans un champ électrique. De cette manière, il est possible de représenter l'évolution progressive du déplacement des ions en fonction de leurs distances vis-à-vis de la surface chargée (par exemple, l'attraction des contre-ions et la répulsion des co-ions). La distribution de potentiel au niveau de la couche diffuse obéit aux lois classiques de l'électrostatique définies par l'équation de Poisson. Cette équation permet de relier le potentiel électrique à n'importe quel point de couche diffuse de densité volumique de charge ρ (C. m⁻³) :

$$\text{div} (-\varepsilon \text{grad } \varphi) = \rho \xleftrightarrow{\text{interface plane}} \nabla^2 \varphi = \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \text{ (Équation 2-17)}$$

avec ε correspondant à la permittivité diélectrique relative du milieu (CV⁻¹m⁻¹).

Sur la base de l'équation de Poisson, la distribution du potentiel électrostatique entourant la surface chargée peut être calculée une fois que les densités de charge sont connues. En plus de cette représentation du champ électrostatique, il est nécessaire de connaître la position d'un ion au sein de ce champ pour pouvoir déterminer avec précision l'influence du champ électrostatique sur cet ion. Il est possible de rendre compte de cette influence du champ électrostatique sur les ions en solution en fonction de leur position au sein de ce champ (a et b) à l'aide de la loi de Boltzmann :

$$\frac{\{i\}_a}{\{i\}_b} = \frac{e^{\left(\frac{-z_i F \varphi_a}{RT}\right)}}{e^{\left(\frac{-z_i F \varphi_b}{RT}\right)}} \text{ (Équation 2-18)}$$

Les crochets correspondent à l'activité des ions i de charge z_i , φ est le potentiel électrique (en V), F la constante de Faraday (C/mol), R la constante des gaz et T la température (°K). Les indices a et b indiquent la position dans le champ électrique.

Dans une solution électriquement neutre, à une distance infinie de l'interface solide/liquide, le potentiel électrique est nul ($\varphi_\infty = 0$), ainsi :

$$\lim_{b \rightarrow \infty} \left(\frac{\{i\}}{\{i\}_b} \right) = \frac{e^{\left(\frac{-z_i F \varphi}{RT}\right)}}{e^{(0)}} \text{ (Équation 2-19)}$$

$$d'où \{i\} = \{i\}_\infty \times e^{\left(\frac{-z_i F \varphi}{RT}\right)} \text{ (Équation 2-20)}$$

Tandis que le potentiel électrique permet de donner une information locale, les densités de charges permettent de caractériser, à elles seules, chacune des régions de la double couche.

La densité de charge volumique est donnée par :

$$\rho = F \sum z_i \times \{i\} \stackrel{\text{def}}{=} F \sum z_i \times \{i\}_\infty \times e^{\left(-\frac{z_i F \varphi}{RT}\right)} \text{ (Équation 2-21)}$$

La relation de Poisson-Boltzmann se définit ainsi en combinant les équations 2-17 et 2-21 :

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\left(\frac{F}{\varepsilon}\right) \sum z_i \times \{i\}_\infty \times e^{\left(-\frac{z_i F \varphi}{RT}\right)} \text{ (Équation 2-22)}$$

En considérant différents niveaux d'intégration, il est possible de calculer le champ électrostatique entourant les composés solides chargés et ses conséquences sur le déplacement des ions pour toute distance x de l'interface solide/solution.

Couche compacte et complexation de surface

Comme mentionnée dans les paragraphes précédents, l'adsorption implique deux mécanismes distincts ; d'une part, une liaison chimique entre les ions et les atomes à la surface, et d'autre part, un phénomène électrostatique dépendant de la charge de surface. Ces deux notions sont exprimées dans l'équation ci-dessous :

$$\Delta rG^\circ_{ads} = \Delta rG^\circ_{int} + \Delta rG^\circ_{coul} \text{ (Équation 2-23)}$$

Le terme coulombien (i.e. électrostatique) $\Delta_r G^\circ_{coul}$, rend compte de l'effet du potentiel électrostatique, créé par les espèces chargées adsorbées, sur les ions en solution. Ce terme correspond donc à l'énergie qu'il faut fournir pour amener un ion depuis la solution électrolyte (avec un potentiel électrique $\varphi = 0$) jusqu'au site de surface au potentiel φ_0 . Cette composante électrostatique peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta rG^\circ_{coul} = \Delta rG^\circ_{\varphi=0} - \Delta rG^\circ_{\varphi=\varphi_0} = zF \times (0 - \varphi_0) = -zF \varphi_0 \text{ (Équation 2-24)}$$

avec z la charge de l'ion et F la constante de Faraday (=96485 C/mol)

Le premier terme de l'équation $\Delta rG^\circ_{int} = -RT \ln K_{int}$ qui représente le terme d'interaction chimique indépendant de la charge de surface; ainsi K_{int} constitue la constante d'équilibre intrinsèque. De même, $\Delta rG^\circ_{ads} = -RT \ln K_{app}$ constitue la résultante des deux termes et K_{app} la constante d'équilibre apparente.

$$\text{Ainsi : } \log K_{app} = \log K_{int} + \frac{zF \varphi_0}{RT \ln 10} \text{ (Équation 2-25)}$$

L'adsorption conduit à la formation d'un complexe avec un groupe de surface qui peut être également le siège de l'ionisation de surface. L'ion adsorbé est localisé sur un site de surface, un complexe est formé entre le site chargé et l'ion adsorbé qui est appelé complexe de surface. Par exemple, l'interaction d'une espèce M en solution de valence z et de sites de surface S conduit à la formation d'un complexe $> S^n M^z$

$$> S^n + M^z = > S^n M^z \text{ avec } K_{SM} = \frac{\{> S^n M^z\}}{\{> S^n\}\{M^z\}} \text{ (Équation 2-26)}$$

$$\text{Ainsi : } K_{SM} = K_{SM,int} \times \exp\left(-\frac{zF \varphi}{RT}\right) \text{ (Équation 2-27)}$$

avec K_{SM} la constante apparente, $K_{SM,int}$ la constante d'équilibre intrinsèque et φ le potentiel au plan d'adsorption.

L'exemple présenté ci-dessus illustre le formalisme mathématique le plus simple utilisé pour représenter le champ électrostatique rayonnant des solides chargés, et ses conséquences sur le déplacement des ions les entourant. Or, plusieurs modèles ont été développés afin de rendre compte de ces deux points.

2.2.2.3 Les différents types de modèles de complexation de surface

Il ne s'agit pas ici de décrire de manière exhaustive les différents modèles existant dans la littérature mais de rappeler les principales caractéristiques des modèles les plus connus (Table 2-1) afin d'orienter ensuite le choix du modèle, dans cette étude.

Dans les cas les plus simples, la structure de double couche est représentée par deux plans de charges. Ce type de modèle conceptuel à capacitance constante est proposé par Helmholtz (Figure 2-1). L'interface entre le solide et l'électrolyte est symbolisée par deux plans chargés, l'un illustrant la charge à la surface du solide et l'autre constitué des contre-ions. Au-delà des ions adsorbés, le modèle ne considère pas d'interaction entre la surface chargée et les espèces ioniques au sein de la solution. La composition chimique de la solution n'influence pas elle-même la description proposée par Helmholtz.

Gouy et Chapman (Gouy, 1910 ; Chapman, 1913) décrivent un modèle à couche diffuse qui prend en compte l'influence de la surface chargée du solide sur les ions en solution à son voisinage (Figure 2-1). La double couche n'est plus une couche compacte limitée à la surface comme dans le précédent modèle, mais une région interfaciale dans laquelle les ions ont un certain degré de liberté pour se déplacer dans la couche diffuse dont l'épaisseur varie en fonction de la concentration et de la nature des ions en solution. Cependant, le modèle ne prend pas en compte la taille des ions. Il existe une distance limite d'accessibilité à la surface qui correspond au rayon ionique. Stern (1924) combine alors dans son modèle les précédents modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman afin de proposer un modèle permettant de simuler plus précisément l'adsorption des ions à la surface des composés solides chargés. Sur la base du modèle de Stern, Grahame (1947) propose d'affiner la représentation mathématique permettant de simuler la théorie de la double couche. Plus précisément, cette nouvelle représentation mathématique propose que la couche compacte décrive deux plans caractéristiques:

- Un plan correspondant aux ions adsorbés spécifiquement ou plan interne de Helmholtz (PIH),
- Un plan plus éloigné de la surface correspondant à des ions adsorbés à la surface possédant une énergie d'hydratation plus élevée ou plan externe de Helmholtz (PEH)

Ce modèle est plus couramment appelé modèle à triple couche (Figure 2-1).

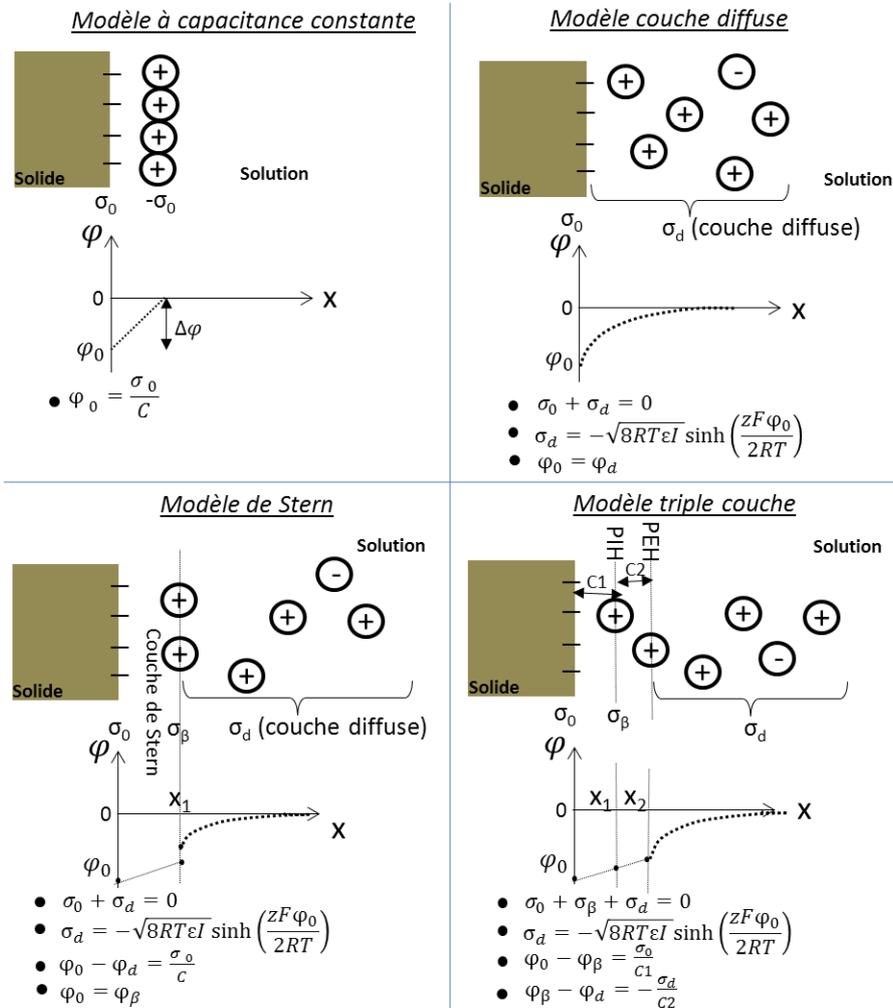


Figure 2-1 : Différents types de modèle de la double couche : du modèle à capacitance constante au modèle triple couche.

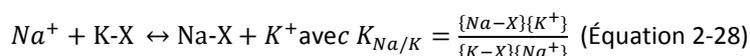
La Figure 2-1 présente les divers modèles physiques de la double couche accompagnés du profil de potentiel électrique correspondant. Le potentiel électrique évolue différemment selon le modèle choisi démontrant ainsi l'importance de l'élaboration et de la fiabilité d'un modèle physique de double couche.

Modélisation de l'interface minéral/solution	Description	Les points forts/limites
<p>Modèle de Helmholtz (1879)</p> <p>Modèles de double-couche électrique</p> <p>Le modèle triple couche électrique</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Modèle le plus simple de double couche électrique ; • Interface correspond à un condensateur moléculaire (deux plans parallèles de charge contraire) • Formation d'une monocouche des ions adsorbés pour compenser l'excès de charge à la surface de la phase solide • Variation linéaire du potentiel électrique entre les deux plans <p><u>Gouy-Chapman (1910) :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • couche de surface avec les espèces adsorbées (fixes) et une couche diffuse avec les contre-ions (mobiles et attirés par interaction électrostatique) • interface plane, épaisseur de la couche diffuse inversement proportionnelle à la force ionique de la solution <p><u>Gouy-Chapman-Stern (1924) :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • combinaison du modèle de Helmholtz et de la couche diffuse • épaisseur minimale de la couche des ions adsorbés et fixes et fonction du rayon ionique (couche de Stern) • une couche diffuse • le centre des ions de la couche de Stern correspond au plan externe de Helmholtz (« Outer Helmholtz Plan », OHP) <p><u>Gouy-Chapman-Stern-Grahame (1947) :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • La couche compacte de Stern est subdivisée en 2 parties : <ul style="list-style-type: none"> - la 1^{ère} entre la surface et le plan interne de Helmholtz <i>i.e.</i> IHP (complexe de surface interagissant fortement avec la surface en perdant totalement ou partiellement leur sphère d'hydratation, appelés complexe de sphère interne) - La 2^{ème} est comprise entre l'IHP et l'OHP confondu avec le plan de Stern (complexe hydratés appelés complexes de sphère externe, retenus par les forces électrostatiques). • la couche de Stern est simulée en considérant deux condensateurs entre lesquels une variation linéaire du potentiel électrique (ions sont immobiles) • couche diffuse où la variation du potentiel de la couche diffuse est exponentielle (mobilité des ions proche de celle dans l'électrolyte libre) (Hunter 1981) 	<ul style="list-style-type: none"> • Insuffisant pour représenter l'interface minéral/solution • Amélioration par la théorie de la double couche diffuse (Gouy-Chapman) <p><u>Gouy-Chapman :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • problème avec la répartition des ions adsorbés à la proximité immédiate des parois chargées • la couche diffuse peut avoir une distance quasi-nulle avec la surface de la phase solide <p><u>Gouy-Chapman-Stern (1924) :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • adsorption non spécifique des ions situés dans la couche de Stern • amélioration par la théorie de Grahame (1947) <ul style="list-style-type: none"> • Distinction entre les complexes de sphère interne et externe spécifique des ions de la couche de Stern • Grand nombre de paramètre à acquérir • Plusieurs domaines d'application et gamme physico-chimique

Tableau 2-1 : Description, points forts et limitants des différents modèles de la double couche.

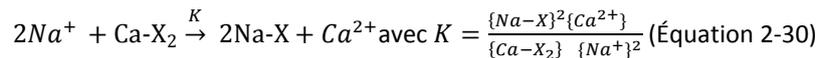
2.2.2.4 Modèle de l'échange d'ion

Le mécanisme d'échange d'ion traduit la substitution d'un ion par un autre sur un site de surface dont la charge est permanente car issue d'un phénomène de substitution isomorphique. Un tel phénomène permet de développer un modèle n'ayant pas besoin de considérer l'interaction électrostatique. La réaction d'échange entre deux ions monovalents, par exemple Na⁺ et K⁺, s'exprime ainsi :



avec $\{i\}$ l'activité des espèces chimiques et X la surface du solide associée à une charge permanente globalement négative.

La théorie de Debye-Hückel permet de relier la concentration de l'espèce chimique en solution avec son activité. Pour relier l'activité du cation adsorbé dans ce cas avec sa concentration, il existe cependant plusieurs conventions (Gaines Thomas, 1953 ; Gapon, 1933, Vanselow, 1932). Pour les réactions qui n'impliquent que les ions monovalents, les conventions sont équivalentes. Dans le cadre de cette étude, la convention de Gaines-Thomas a été utilisée. Cette convention permet de représenter un échange ionique impliquant des cations de différentes valences, par exemple entre Na^+ et Ca^{2+} , de la manière suivante :



$$K = \left(\frac{1}{K_{\text{Na/Ca}}^2} \right) = \frac{\beta_{\text{Na}}^2 \times m_{\text{Ca}}}{\beta_{\text{Ca}}^2 \times m_{\text{Na}}^2} \text{ (Équation 2-31)}$$

avec m_i la molalité de l'espèce i . L'activité de chaque ion échangeable est exprimée comme une fraction équivalente i.e. $\beta_i = \frac{\text{meq}_i - x_i}{\sum_{i,j,k...} \text{meq}_i - x_i}$ avec $\sum \beta = 1$ (Équation 2-32)

Cette théorie a été largement appliquée pour décrire le comportement macroscopique d'ions majeurs aux interfaces de solides complexes tels que les roches ou les sols (*e.g.* Tertre et al., 2012). Ce modèle, bien que développé à l'origine pour des solides ayant une charge fixe, a été étendu à des solides possédant une charge variable avec le pH (Bradebury and Baeyens, 2002, 2003). Néanmoins, il ne permet pas d'interpréter ni les propriétés électrocinétiques des particules en suspension, ni les données structurales obtenues, à l'échelle atomique, par spectroscopie.

2.3 LES SYSTEMES EAU-ROCHE-CO₂ RECONSTITUES OU NATURELS : OBSERVATION DES MECANISMES REACTIONNELS A DIFFERENTES ECHELLES ET NOTION DE TEMPS D'INTERACTION

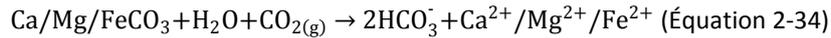
Lorsque le CO₂ remonte vers la surface, il devient gazeux. Il atteint alors le niveau des aquifères peu profonds où peuvent se trouver les aquifères d'eau douce exploités pour l'eau potable.

Le CO₂ sous forme gazeuse peut se dissoudre partiellement ou complètement dans l'aquifère d'eau douce. Le CO₂ dissous, en lui-même, n'est pas toxique, mais il est la cause de la modification des conditions géochimiques de l'aquifère.

2.3.1 La présence de CO₂ peut-elle impacter la qualité de l'eau ? Quels sont les processus géochimiques responsables de cette évolution chimique?

La dissolution du CO₂ dans l'eau diminue le pH des eaux (Langmuir, 1997). La diminution du pH engendre différents processus notamment la dissolution de minéraux comme les feldspaths et carbonates (Gunter et al., 1993, 1997) :





Cependant, les aquifères peuvent avoir de grandes capacités tampon. Ainsi, la diminution du pH peut être limitée par la dissolution de minéraux basiques comme la calcite. Les changements de conditions physico-chimiques engendrés par l'intrusion de CO₂ peuvent également entraîner des réactions de sorption/désorption sur les sites de surface des minéraux, de complexation aqueuse, ou encore, de précipitation de phases minérales secondaires.

Dans de telles conditions, la dissolution des minéraux contenant des éléments traces métalliques (Pb, Cd, Cu etc.) peut mobiliser ces éléments en solution (Zheng et al., 2009 ; Apps et al., 2010 ; Viswanathan et al., 2012 ; Trautz et al., 2012). De la même façon, par les variations de pH, les éléments traces adsorbés sur les argiles les oxyhydroxydes de fer ou sur la surface des autres minéraux peuvent être mobilisés (Kharaka et al., 2006 ; Kharaka et al., 2009 ; Zheng et al., 2009, 2011 ; Apps et al., 2010). Les oxyanions comme l'arsenic ou sélénium peuvent être sélectivement adsorbés/désorbés sur des oxyhydroxydes de fer et de manganèse (Anawar et al., 2004). La co-précipitation d'éléments métalliques en formant des solutions solides (Rimstidt, 1998) doit également être considérée. Ces solutions solides agissent comme piège pour les métaux en trace ou peuvent, au contraire, devenir des sources de contamination par des éléments métalliques toxiques. L'augmentation des éléments traces peut altérer la qualité de l'eau douce et compromettre certains usages, notamment l'alimentation en eau potable ou encore l'irrigation.

Tous ces mécanismes qui régissent le comportement des espèces en solution sont interdépendants, et sont fonction des conditions de l'aquifère (pH, redox, minéralogie etc.). L'augmentation de la concentration des éléments traces est considérée comme le principal impact sur l'eau. L'objectif de la plupart des travaux actuels s'intéressant aux effets des fuites de CO₂ est de quantifier la mobilisation des éléments traces métalliques potentiellement induits par l'intrusion de CO₂. Cependant, évaluer l'impact d'une injection de CO₂ d'un site de stockage et l'impact potentiel sur les aquifères sus-jacents demande la compréhension à la fois de l'hydrodynamique du système d'aquifères et d'aquitards qui composent le réservoir et sa couverture et des processus hydrochimiques engendrés par la fuite.

2.3.2 Quelles sont les vitesses de réaction de ces processus ? En combien de temps l'eau peut être altérée ? Notion primordiale du temps.

Bien que les réactions chimiques puissent être thermodynamiquement possibles, elles peuvent être freinées cinétiquement et l'impact d'une réaction va en dépendre. Des travaux à différentes échelles permettent de gagner de la visibilité sur la cinétique réelle des interactions eau-minéral-gaz (batch, expérience sur colonne, modélisation, pilote et expérience grandeur nature, analogues naturels).

La dissolution/précipitation de certains minéraux peut être rapide. Les paramètres sont alors bien connus (excepté pour la dolomite dont la cinétique de précipitation est dominée par l'action des micro-organismes) puisque les taux de réaction peuvent être évalués au laboratoire (par exemple pour les carbonates et certains sulfates). Ce n'est pas le cas des aluminosilicates qui se dissolvent très lentement aux températures qui règnent au sein de certains aquifères. Les compilations des données cinétiques montrent de grandes variations en termes de taux de réaction pour un même minéral

selon le type et les conditions expérimentales (Palandri et Kharaka, 2004). Pour les minéraux à cinétique de dissolution lente, ces différences peuvent atteindre plusieurs ordres de grandeurs – les cinétiques de précipitation sont encore plus difficiles à mesurer en laboratoire.

Pour évaluer l'impact de ces réactions lentes, des techniques indirectes peuvent être utilisées, soit par le biais des analogues naturels, soit par l'intégration des données cinétiques obtenues aux laboratoires dans les modèles géochimiques à long terme.

2.3.2.1 *Contraintes et évolution du système à court terme : apport des méthodes expérimentales sur site et au laboratoire*

Les expériences au laboratoire

Les expériences au laboratoire sont essentielles car elles fournissent, d'une part des données pour alimenter les modèles et permettent d'autre part, d'apprécier l'impact des interactions eau-roche-CO₂.

Smyth et al. (2009), Little and Jackson (2010) et Lu et al. (2010) ont réalisé des expériences en batch en simulant une interaction eau-roche-CO₂ avec différentes minéralogies et en utilisant des eaux naturelles pour leurs expériences. Ces études ont trois objectifs : (1) comprendre par quels mécanismes la fuite de CO₂ affecte la qualité des eaux (2) identifier la signature géochimique après exposition au CO₂ et (3) quantifier les augmentations des concentrations en solution. Nous soulignerons l'importance de la caractérisation minéralogique pour comprendre les processus d'interaction eau-roche-CO₂. Le résultat de ces expérimentations est en accord avec les hypothèses principales : l'augmentation de la pression partielle en CO₂ a un impact immédiat sur la chimie de l'eau en diminuant le pH et en augmentant la teneur en éléments dissous.

Lu et al. (2010) étudient différents échantillons solides provenant de plusieurs aquifères dans l'Etat du Mississippi, ce qui implique une diversité dans les assemblages minéralogiques. La composition minéralogique montre la présence de quartz, dolomite, illite/smectite, albite, microcline et dolomite, en proportions différentes, selon la formation géologique. L'expérience en batch consiste en une mise en contact d'une eau synthétique avec la roche et l'ajout de CO₂ pour une durée d'un mois. Les auteurs classent les différents comportements des ions en solution au cours de l'interaction en identifiant les processus qui contrôlent cette évolution. Comme pour Smyth et al. (2009) qui utilisent les mêmes conditions expérimentales, la dissolution de la dolomite est source des cations Ca et Mg. L'augmentation du K en solution est attribuée à la dissolution des K-feldspaths et le silicium est contrôlé par la dissolution de feldspath et probablement par la précipitation de silice amorphe (Smyth et al., 2009 ; Lu et al., 2010).

En ce qui concerne la mobilisation des éléments traces, les solutions solides peuvent jouer un rôle. En effet, Mn, Sr, et Ba peuvent se substituer au Ca et Mg et former des solutions solides (Lu et al., 2010). Smyth et al. (2009), et Lu et al. (2010) ont montré qu'Al et Fe sont principalement contrôlés par les processus de sorption/désorption (voir partie 2.2.3). Ces processus à l'interface solide/liquide dépendent du pH, de la concentration et de la spéciation des espèces en solution ainsi que du temps de contact (Temminghoff et al., 1997 ; Martinez and Motto, 2000 ; Bradl, 2004). Les supports solides ainsi concernés sont les oxydes, les minéraux argileux qui peuvent plus

généralement contrôler les éléments en solution, y compris les métaux. Little et al. (2010) ont reconstitué, dans un batch, une interaction eau-roche-CO₂ avec différents assemblages minéralogiques au contact d'eaux naturelles faiblement minéralisées. Ces eaux non contaminées contiennent initialement des teneurs en As, U, Ra, Cd, Cr, Cu, Pb, Se, ce qui suggère que ces métaux-métalloïdes sont contenus naturellement dans la phase solide du sédiment. Le matériel solide et liquide provient de formations silicoclastiques tertiaires (~ 100 m de profondeur) des états du Mid-Ouest, du Texas et de Virginie. La description minéralogique montre la prédominance du quartz pour l'ensemble des échantillons, la présence de carbonates, de feldspath, de chalcopryrite, et d'oxyhydroxyde de Fe comme minéraux (réactifs) minoritaires selon la formation géologique. Après un temps de contact avec le CO₂ de 300 jours, une augmentation des teneurs est observée dans la phase liquide pour Al, Mn, Fe, Zn, Cd, Se, Ba et U. Après une variation initiale significative, les teneurs en Ca, Sr, Mn et Ba et le pH se stabilisent au cours de l'expérience. Plusieurs facteurs contrôlent la concentration des éléments en solution évoluant différemment selon le système eau-roche. Le comportement de certaines espèces (U, As, Fe, Cu, Cr, V) dépend fortement des conditions redox du système. La minéralogie et la présence de carbonates sont soulignées ici comme facteur important notamment pour leur rôle de tampon. La dissolution provoque l'augmentation des éléments en solution, les processus de désorption des oxyhydroxydes de fer et de manganèse peuvent expliquer l'augmentation des éléments Co et Ni en fonction du pH.

Viswanathan et al. (2012) réalisent des expériences batch pour se concentrer sur les processus et mécanismes géochimiques qui contrôlent les traces comme l'arsenic (processus de sorption, conditions redox) du site de Chimayo (USA) et suivent une méthode de caractérisation minéralogique fine pour identifier les phases porteuses. La rétroaction entre le batch, l'étude d'analogie naturel et le modèle est évoqué dans la section 2.3.2.2.

Les expériences au laboratoire montrent un impact mineur sur la qualité de l'eau qui ne compromet pas son utilisation comme eau potable. Les résultats de ces études sont-ils applicables sur des sites grandeur nature ? L'échantillonnage peut affecter les paramètres physico-chimiques *in-situ* (e.g les conditions redox). Les expérimentations ne prennent pas en compte les hétérogénéités minéralogiques, les paramètres hydrodynamiques et l'écoulement de l'eau. Seules les expériences grandeur nature permettent d'évaluer l'ensemble de ces processus hydro-géo-chimiques en réponse à une intrusion de CO₂.

Les expériences *in-situ*

Les expériences pilotes permettent un changement d'échelle par rapport au batch tout en gardant l'approche expérimentale. Dans le contexte des systèmes de CSC déjà mis en œuvre, il n'existe pas, à notre connaissance, de fuites de CO₂ réelles pour étudier les interactions eau-roche-CO₂ dans les aquifères cibles. Les expériences grandeur nature consistent donc à injecter du CO₂ dans des formations géologiques, pour mieux comprendre et contraindre les interactions eau-roche-CO₂, avec des quantités de CO₂ suffisamment importantes pour perturber le système et enregistrer des modifications.

Kharaka et al. (2009) fournissent une analyse complète des impacts géochimiques observés sur le site pilote de Frio (Texas, USA). Ils notent une baisse du pH jusqu'à 5.6 accompagnée d'une rapide dissolution des carbonates, et particulièrement de la calcite. Ce site pilote reproduit des

conditions de stockage avec une eau de formation saline (P, T de 150 bar et 59°C) qui ne sont donc pas transposables aux aquifères d'eau douce. Cependant, ces travaux participent à une meilleure compréhension des interactions eau-roche-CO₂ et permettent de tester les outils de monitoring.

Les travaux d'Assayag et al. (2009) étudient les interactions eau-roche-CO₂ lors d'une injection du CO₂ en phase aqueuse dans un site expérimental (New-York, USA). La formation cible est située à 230 m de profondeur et contient de la dolérite avec des plagioclases et pyroxènes. Deux tests « push-pull » ont été réalisés, un sans le CO₂ et un avec le CO₂, équilibré avec la solution à une pression partielle de 1 bar. La solution injectée est marquée par des traceurs conservatifs (NaCl et ¹⁸O). Les auteurs étudient les variations des espèces en solution (CITD, Na, Ca, Mg, K et Si) pour identifier les principaux processus qui neutralisent l'acide carbonique, en suivant une approche de bilan de masse. La dissolution de la phase carbonate est la principale cause de la neutralisation de H₂CO₃ suivie de l'échange d'ion et de la dissolution de Ca-Mg-silicate.

Le site pilote ZERT (Zero Emission Research and Technology) constitue la première expérience grandeur nature conduite pour évaluer l'impact de la dissolution du CO₂ sur la mobilisation des éléments traces (Bozeman, Montana, Spangler et al., 2010). Environ 300 kg/jour de CO₂ ont été injectés à travers une conduite perforée placée entre 2-2.3 m de profondeur dans un aquifère libre, entre Juillet et Août 2008. La formation géologique est composée de granite et d'andésite, avec une prédominance de plagioclase, quartz, biotite-amphibole et gneiss. Parmi les minéraux traces figurent des carbonates et quelques oxydes non spécifiés. L'eau de formation initiale est neutre et a un faciès chimique de type Ca-HCO₃ (Kharaka et al., 2010) (TDS autour de 600 mg/L). Les métaux ont des concentrations initialement très faibles dans l'eau de formation (de l'ordre du µg/L). Kharaka et al. (2010) observent une chute du pH (7-5.6) qui engendre la dissolution de carbonates et la désorption-échange ions augmentant la concentration de certains éléments. Des composés BTEX ont été détectés (e.g. benzène, 0-0,8 g/L) ce qui suggère ; soit une contamination du CO₂ injecté, soit une réaction avec l'aquifère superficiel. Les principaux objectifs de cette expérience sont d'évaluer les techniques de détection de CO₂, et d'alimenter en données les modèles de transport et de géochimie (Spangler et al., 2010). En réponse à l'injection de CO₂, les concentrations des majeurs (cations divalents) et des traces (Fe, Pb, Mn etc.) ont augmenté. Ces variations sont interprétées dans des modèles en considérant la spéciation aqueuse, les échanges ioniques, la complexation de surface et la dissolution et la précipitation des minéraux afin de connaître la contribution de chacun de ces processus à la variation de concentration des éléments traces (Zheng et al., 2011). La modélisation parvient à reproduire l'augmentation du calcium en solution qui s'explique par la dissolution de calcite. L'augmentation des majeurs et des traces, excepté le fer, peut être expliquée par les réactions d'échange ionique. L'augmentation des concentrations en anions (arsenic) proviendrait de processus de désorption des sites de surface par compétition avec les ions bicarbonates. La dissolution de minéraux réactifs ferreux expliquerait l'augmentation du fer total.

Dans le Mississippi, Trautz et al. (2012) évaluent l'impact d'une injection à 50 m de profondeur, de CO₂ dissous dans un système naturel. Une phase d'injection test avec de l'argon leur permet de développer le modèle conceptuel et de paramétrer les données hydrogéologiques. De plus, ils effectuent une étape de caractérisation fine du sédiment (DRX, XRF, XAS) pour connaître les minéraux majoritaires et identifier les teneurs en éléments métalliques. Le sédiment est composé principalement de quartz, albite, plagioclase et pyrite. L'injection de CO₂ dure cinq mois et coïncide

avec l'augmentation des concentrations des espèces (Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Sr, Cr) en solution qui diminuent, à nouveau, après l'arrêt de l'injection. L'évolution des teneurs est quasi-réversible et associée à des processus géochimiques rapides. Les teneurs en As et Pb sont négligeables ce qui suggère, soit que leur concentration dans les solutions solides est négligeable, soit que les processus de désorption/échange et précipitation ont limité leur mobilité.

2.3.2.2 *Vers un système naturel en équilibre avec le CO₂ : les analogues*

Les fuites de CO₂ ont lieu naturellement dans les bassins sédimentaires, dans les régions volcaniques, ou dans les zones accidentées (Lewicki et al., 2007). Les accumulations naturelles de CO₂ ont été principalement étudiées aux Etats-Unis, en Australie et en Europe (Annunziatellis et al., 2008 ; Pearce et al., 2004 ; Gaus et al., 2005 ; Stevens et al., 2011 ; Stenhoux, 2009 ; Beaubien et al., 2008 ; Keating et al., 2011 ; Aiuppa et al., 2005). Ces accumulations naturelles illustrent les interactions eau-roche-CO₂ à long terme et constituent donc des analogues pour la thématique du CSC. D'après Keating et al. (2011), il existe deux principales catégories d'analogues : les analogues où le flux de CO₂ est diffus et les analogues où le flux de CO₂ est ponctuel.

Il faut rester prudent sur les comparaisons des systèmes de CSC avec ces analogues. Ces derniers ne répondent pas à la question des réactions à court-terme dans le scénario d'une fuite accidentelle de CO₂ et l'information sur l'état initial « avant le flux de CO₂ » est manquante. De plus, les analogues proches d'activité volcanique et/ou géothermique sont souvent très fracturés ou accidentés et ne remplissent donc pas les critères d'un complexe idéal de stockage de CO₂.

D'après Auqué et al. (2009), les systèmes hydrothermaux possèdent de faibles P_{CO₂} et sont les analogues les plus pertinents pour étudier les interactions eau-roche-CO₂ à long terme. Cependant, les échelles de temps et d'espace et les hétérogénéités rendent difficile l'incorporation des résultats issus de l'étude de ces systèmes dans les modèles numériques et à l'échelle du laboratoire. Les études de ces systèmes naturels ne montrent pas d'anomalies en éléments traces significatifs (Lewicki et al., 2007 ; Keating et al., 2011 ; McGrath et al., 2007). En effet, ces eaux ont été en contact avec leur encaissant depuis plusieurs milliers d'années ou plus ; tous les éléments mobilisables ont été mobilisés et éliminés du système (cf. 2.1.3). Dans certaines régions, l'eau est exploitée pour la consommation humaine (la région Perrier en France).

L'étude des analogues permet surtout de mieux comprendre les mécanismes géochimiques et leur cinétique. Il est possible, par exemple, d'étudier le front redox entre les zones réductrices/oxydantes, ainsi que l'interaction avec des phases minérales qui ne sont pas pures, les réactions contraintes par les surfaces, les processus microbiologiques et la large gamme de ligands potentiels qui peuvent limiter la mobilisation des éléments traces métalliques. De plus, dans ces formations géologiques, le CO₂ n'est pas pur, ce qui permet d'étudier l'impact de ces réactions avec les autres constituants du CO₂ (Auqué et al., 2009, Keating et al., 2011).

Keating et al. (2010, 2012), Viswanathan et al. (2012) étudient le site Chimayo (USA) qui est un aquifère superficiel avec du CO₂ profond fuyant, constitué de sédiment alluvionnaire avec la présence de quartz, feldspath, plagioclase et calcite. Les eaux sont riches en uranium, arsenic et plomb. De plus, ce site constitue un véritable analogue puisque l'aquifère contient à la fois des eaux naturellement riches en CO₂ et des eaux qui sont dépourvues de CO₂. Connaissant l'état initial d'un

système eau-roche sans CO₂, les auteurs appliquent une approche expérimentale et numérique pour connaître les phases porteuses d'uranium et d'arsenic et contraindre les mécanismes qui mobilisent ces éléments dans la phase aqueuse. La caractérisation initiale de la phase aqueuse et solide est primordiale. Ainsi la méthodologie employée commence par une inter-corrélation des espèces en solution avec l'arsenic. Les phases minéralogiques porteuses d'arsenic et d'uranium sont caractérisées à différentes échelles (DRX, MEB, EDS, μ -XRF, extraction chimique séquentielle). Compte tenu de la corrélation de l'As, U et le Pb avec les ions chlorures, il est possible que ces éléments soient co-transportés par la remontée de saumure riche en CO₂ dans le site d'étude (Keating et al., 2010). L'uranium en solution est contrôlé par des processus d'échange d'ion et de sorption/désorption et dissolution/précipitation sur la calcite. L'arsenic est associé aux phases minéralogiques riches en Fer (argile, oxyde), il est probablement situé sur les sites de surface. Compte tenu des conditions oxydantes de l'aquifère d'étude, aucune trace de minéraux riches en arsenic (e.g. arsenopyrite etc.) n'est observée. Les résultats en batch montrent que la teneur en arsenic augmente lors de l'injection du CO₂ puis diminue jusqu'aux valeurs initiales au cours de l'expérimentation. D'après le modèle géochimique, l'évolution de l'As en solution est due à des processus de sorption sur des minéraux primaires et secondaires (état de saturation de la kaolinite favorable). Les limites de détection des techniques ne permettent pas de mettre en évidence la formation de kaolinite.

2.3.2.3 *Interprétation et prévention des méthodes numériques comme solution complémentaire pour connaître les effets des interactions eau-roche-CO₂*

Dans l'étude de l'impact de fuite de CO₂ sur les aquifères d'eau douce, la modélisation numérique montre plusieurs intérêts. D'une part, elle peut aider à interpréter les données expérimentales acquises en laboratoire ou sur site (e.g. Viswanathan et al., 2012). Cette étape permet de mieux contraindre les processus géochimiques qui contribuent à la variation de concentration des espèces en solution mesurée expérimentalement et d'appréhender, dès lors, l'évolution d'un système sur des périodes de simulations plus longues. La méthode numérique permet d'extrapoler des données expérimentales à des systèmes plus grands (upscaling) ou de simuler le comportement d'un site à plus long terme. Il est aussi possible de simuler des scénarii de fuite.

La paramétrisation des modèles numériques

Les modèles numériques ne peuvent pas se passer d'une approche empirique. En effet, il est nécessaire de connaître les minéraux présents dans le système, la chimie de l'eau de formation et de se baser sur un modèle conceptuel des processus géochimiques (dissolution/précipitation, sorption etc.). La modélisation géochimique est limitée à des minéraux dont les propriétés thermodynamiques ont été déterminées expérimentalement et incluses dans les bases de données. Les données décrivent des phases pures bien cristallisées qui peuvent différer des minéraux naturels.

La paramétrisation cinétique est très importante (Birkholzer et al., 2008). Les modèles d'équilibres peuvent être utilisés, soit pour décrire des réactions rapides incluant les carbonates, les hydroxydes et la dissolution de certains sulfates, soit pour évaluer la concentration potentielle des solutés à l'équilibre avec une ou plusieurs phases minérales. Les réactions cinétiques les plus lentes

sont celles de la dissolution de certains silicates et des sulfures et les paramètres cinétiques utilisés pour un même minéral peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur (Palandri et Kharaka, 2004).

Impact du CO₂ sur les aquifères et évolution des modèles

Plusieurs études de l'impact du CO₂ du réservoir profond sur la qualité de l'eau douce ont utilisé un modèle numérique (Apps et al., 2009, Audigane et al., 2009 ; Birkhlozer et al., 2008 ; Carroll et al., 2009 ; Jaffe and Wang, 2003 ; Wang et al., 2004 ; Wilkin et al., 2010, Humez et al., 2011, Zheng et al., 2009, 2011). Les modèles simulent un flux de CO₂ et/ou d'eau à une, deux ou trois dimensions avec transport dispersif, advectif des solutés incluant en général les réactions géochimiques dans le réseau poral.

Carroll et al. (2009) ont simulé le transport réactif suite à une intrusion de CO₂ dans un aquifère silicoclastique du Tertiaire (USA) de 40 à 240 m de profondeur et son impact en terme de pH et d'alcalinité (6 mois de simulation). L'objectif est d'étudier la capacité et la sensibilité de ces paramètres pour détecter directement le panache de CO₂. La possibilité de détecter le CO₂ dépend de la solubilité du CO₂, du débit de fuite, de l'écoulement de l'eau et du CO₂ dans l'aquifère. Considérant le scénario de l'étude (débit de fuite considérée >10³ t/an), la diminution de pH peut être facilement mesurée jusqu'à 500 m autour du point de fuite. Le périmètre de surveillance obtenu est en accord avec les travaux d'Audigane et al. (2009), et Humez et al. (2011). Ces auteurs étudient les impacts du CO₂ sur la qualité de l'eau dans le bassin de Paris, sur l'aquifère d'eau douce de l'Albien (600 m de profondeur à l'aplomb de Paris). L'Albien est un aquifère sus-jacent à des réservoirs potentiels de stockage de CO₂ (formations du Jurassique et du Trias). L'aquifère est composé de quartz, calcite, kaolinite, glauconite, sidérite et pyrite. Une attention spécifique est portée sur le fer qui est présent en fortes concentrations dans l'aquifère. La simulation montre une diminution de pH de plus de 2.4 unités pH et la mobilisation de fer via la dissolution de la pyrite. La pyrite est connue pour contenir des éléments traces (arsenic, nickel etc.) susceptible d'être co-mobilisé.

L'importance de la minéralogie sur les processus géochimiques engendrés par le CO₂ est également soulignée dans les travaux de Wilkin et al. (2010) (simulation sur 10 ans). Dans des aquifères riches en minéraux non réactifs (quartz), la chute de pH suite à une intrusion de CO₂ est rapide mais accompagnée d'une très faible variation en bicarbonate. Dans le cas d'un aquifère carbonaté, la variation du pH sera tamponnée tandis que la concentration en bicarbonate augmentera du fait de la dissolution de la calcite. Les feldspaths (plagioclase), les oxyhydroxydes (goethite), les oxydes (e.g hematite, magnetite) et des phyllosilicates (e.g illite/smectite) peuvent également réagir avec le CO₂ dissous, libérer des cations et tamponner le pH. La précipitation de minéraux authigènes (kaolinite) peut être observée. Ainsi, la distribution de l'abondance des carbonates, silicates et phyllosilicates, et des oxydes est un paramètre clé. De plus, ces réactions peuvent modifier la minéralogie et les propriétés pétrophysiques de l'aquifère.

Jaffe et Wang (2003), Wang et Jaffe (2004) ont été les premiers à étudier l'impact d'une fuite du CO₂ sur la mobilisation des éléments traces dans les aquifères d'eau douce. Ils s'intéressent à un aquifère qui contient des minéraux sulfurés comme la galène (PbS). Ils montrent que la mobilisation du plomb dépend du pH, de la dissolution de la galène et de la présence de minéraux susceptibles de tamponner le pH (i.e. carbonates) qui pourraient atténuer l'impact du CO₂.

Une approche plus réaliste utilisant un modèle géochimique complexe a été conduite sur les éléments pour lesquels des limites de potabilité ont été définies: Pb, Cr, Cu, Fe, As etc. (Apps et al., 2010 ; Birkholzer et al., 2008 ; Zheng et al., 2009, 2011). Leur démarche procède en trois étapes :

- étudier les variations initiales des eaux naturelles exploitées pour l'eau potable afin de cibler les minéraux porteurs d'éléments traces,
- s'assurer que ces minéraux existent à partir de calculs thermodynamiques et de détermination minéralogique,
- modéliser le transport réactif des éléments potentiellement polluants.

Apps et al. (2010) modélisent l'intrusion du CO₂ dans un aquifère silicoclastique captif et réducteur (Coastal Plain, USA). Des minéraux traces (sulfurés) font partie de l'assemblage minéralogique. Suite à la diminution du pH, une concentration plus élevée en plomb et en arsenic en solution est observée. D'après ces travaux, le débit de fuite de CO₂ dans l'aquifère a un impact sur la distribution spatiale des contaminants mais pas sur l'augmentation de la teneur résultante (modélisation sur 100 ans). La teneur en plomb en solution est principalement contrôlée par les processus de dissolution/précipitation de galène. L'arsenic est mobilisé à la fois par la désorption et la dissolution de l'arsenopyrite. La solubilité de l'arsenopyrite augmente plus significativement avec la pression partielle du CO₂ que celle de la galène.

Conclusions sur les processus mis en évidence par les modèles

La mobilisation des éléments traces passe par des processus de dissolution des minéraux qui les contiennent comme par exemple les minéraux sulfurés, par les processus de désorption, via les complexations de surface par exemple, et échanges ioniques à partir des sites de surface des minéraux (Birkholzer et al., 2008 ; Apps et al., 2010 ; Zheng et al., 2011).

Les études sur les interactions eau-roche-CO₂ citées dans cette partie 2.3 démontrent la réactivité du milieu, et la mobilisation de certains éléments qui reste limitée dans les cas d'applications testés. Elles permettent de mettre en place un plan de surveillance en fonction du type d'aquifère. L'analyse de risque doit se faire site par site en fonction de la minéralogie du système aquifère.

Faut-il critiquer les quantités de CO₂ choisies dans les études ? Sont-elles pertinentes ou peut-on éventuellement avoir des fuites plus importantes (auquel cas la mobilisation pourrait être plus importante) ? En fonction des quantités de CO₂ émises, il existe des outils de monitoring qui peuvent constituer des indicateurs directs ou indirects de la présence de CO₂.

2.4 COMMENT EVALUER LES INTERACTIONS EAU-ROCHE-CO₂ ET QUELS SONT LES OUTILS DE MONITORING GEOCHIMIQUES DISPONIBLES?

Les études, à différentes échelles, sur les interactions eau-roche-CO₂ semblent indiquer que l'impact d'une fuite accidentelle est relativement mineur. Ces études ont également permis de cibler les paramètres à mesurer pour suivre l'évolution du système eau-roche en présence de CO₂. Ces paramètres et critères clés permettent de mettre en place un plan de surveillance en fonction des systèmes aquifères cibles (hydrogéologie, géochimie). Les outils de monitoring auront un rôle important; ils fourniront une alerte précoce ou démontreront au contraire le confinement permanent du CO₂.

2.4.1 Compréhension du fonctionnement hydrochimique initial d'un aquifère cible

Pour détecter toute anomalie dans le système aquifère induite par l'intrusion de CO₂, il faut d'une part connaître la variabilité chimique naturelle de l'eau de formation et d'autre part appréhender la vitesse, le sens de l'écoulement de l'eau et cibler les accidents (failles, fractures, forages etc.).

Il existe des compilations sur la qualité des eaux souterraines qui renseignent sur la ou les variation(s) naturelle(s) potentielles (Edmunds et al., 2003 ; Morgantini al., 2009). Les paramètres hydrodynamiques de l'aquifère sont déterminants pour définir une stratégie dans l'emplacement des équipements de surveillance. Ces paramètres permettent également de comprendre le fonctionnement hydrochimique de l'aquifère.

2.4.2 La caractérisation minéralogique comme moyen de prédire la réponse géochimique

L'interaction eau-roche est contrôlée par la minéralogie de l'aquifère. Ainsi les minéraux qui ont un faible pouvoir tampon par rapport au pH seront plus sensibles à l'acidification induite par la dissolution du CO₂. La dissolution du CO₂ et les réactions qui suivent avec les minéraux de l'aquifère vont contrôler l'évolution du pH. L'abondance des carbonates, silicates, phyllosilicates, et des oxydes etc. est un paramètre clé. De plus, et bien qu'ils soient fréquemment minoritaires dans le cortège minéralogique de l'aquifère, les minéraux sulfurés et autres phases minérales porteuses de métaux sont déterminants pour la mobilisation des contaminants. La détermination de la minéralogie d'un aquifère permet donc d'appréhender la réponse géochimique à une fuite de CO₂ (Tableau 2-2)

S'il est possible d'obtenir des échantillons solides représentatifs de l'aquifère, les méthodes pétrographiques et chimiques classiques (DRX, analyse totale sur roche etc.) permettent d'obtenir des informations sur les phases minérales majoritaires. Pour identifier les minéraux mineurs ou les inclusions d'éléments métalliques, il faut faire appel à des techniques plus fines (MEB, EDS, μ -XRF) ou à des méthodes d'extraction (Apps et al., 2010 ; Keating et al., 2012; Viswanathan et al., 2012).

En l'absence d'échantillon, les calculs, à partir des paramètres physico-chimiques de l'eau, des indices de saturation, via la modélisation, peuvent donner certaines informations sur les minéraux en équilibre dans le système.

Famille	Exemple	Processus géochimique	Paramètres hydrochimiques impactés
Carbonates	Calcite (CaCO_3); Magnesite (MgCO_3); Rhodochrosite (MnCO_3); Sidérite (FeCO_3); Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	Dissolution/précipitation (Cinétique rapide) Passage préférentiel en solution contrôlé par le produit de solubilité	Cations CITD, ETM
	goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$); Hématite (Fe_2O_3); Boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$); Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	Dissolution/précipitation (cinétique rapide) Sorption Passage préférentiel en solution contrôlé par le produit de solubilité	pH, redox, cations+ ETM CEC
Phases minérales porteuses d'éléments métalliques	As Arsenopyrite (FeAsS)	Sorption sur les sites de surface d'autres phases minérales (argile, oxyhydroxyde etc.) ou organique	pH, redox, ETM
	Ba Barite (BaSO_4)		
	Pb Galène (PbS)	Dissolution/coprécipitation (cinétique lente pour la plupart des sulfures)	
	Se Ferroselite (FeSe_2)		
	U Uraninite (UO_2) , Coffinite (USiO_4); Brannerite (UTi_2O_6)	Passage préférentiel en solution contrôlé par le produit de solubilité	
Phyllosilicates	Zn Sphalerite (ZnS)		
	Kaolinite $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$	Dissolution/précipitation (cinétique très lente)	pH, cations CEC
	Muscovite $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Sorption	ETM
	Biotite $\text{KFe}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})$...	Passage préférentiel en solution contrôlé par le produit de solubilité	
Autres silicates	Feldspath	Dissolution/précipitation	pH, cations, ETM
	Amphibole	Sorption/desorption	
	Pyroxène	Concentration en solution (produit de solubilité)	
	...		

Tableau 2-2 : Quelques exemples de minéraux vs processus et indicateurs de la présence de CO_2 (ETM=éléments traces métalliques) (d'après Hem, 1985).

2.4.3 Les paramètres directs et indirects de détection du CO_2 et sensibilité des méthodes

Le couplage entre l'approche numérique et l'approche expérimentale est primordial pour une compréhension des interactions eau-roche- CO_2 dans le temps et l'espace et pour la mise en place d'un plan de surveillance à partir d'une liste d'indicateurs de détection de CO_2 . Cependant, la réponse des indicateurs physico-chimiques directs ou indirects dépend de plusieurs facteurs :

- la minéralogie de l'aquifère (Tableau 2-2),
- le taux de réaction,
- la composition de l'eau,
- la proximité des points de monitoring à l'endroit de fuite de CO_2 en fonction de l'écoulement de l'eau (Carroll et al., 2009).

Selon Wilkin et al. (2010), Carroll et al. (2009), et Kharaka et al. (2006), le pH et la concentration en carbone inorganique dissous sont les meilleurs indicateurs directs de fuite de CO_2 . Cependant, selon le type d'aquifère, la réponse de ces indicateurs à la présence de CO_2 sera différente. Dans le cas d'un aquifère carbonaté, le changement du pH sera mineur étant donné la capacité tampon des carbonates. Par contre, la variation des ions bicarbonates sera importante et un

bon outil de monitoring. *A contrario*, dans le cas d'un aquifère silicoclastique, la présence de CO₂ provoquera une variation importante du pH et un effet moindre sur l'alcalinité (Wilkin et al., 2010).

Le suivi des concentrations des éléments majeurs et traces qui sont des indicateurs directs/indirects de la présence de CO₂ est indispensable puisque toute évolution est le résultat d'interaction eau-roche-CO₂. En effet, la dissolution incongruente de minéraux tels que le K-Feldspath qui engendre une augmentation de la teneur en silicium et en potassium par exemple, sert d'indicateur indirect de la présence de CO₂, tandis que l'augmentation en ion bicarbonate est directement reliée à la dissolution du gaz.

Dans le cas de la dissolution de carbonate, toute anomalie des éléments constitutifs du minéral est un moyen d'évaluer l'interaction eau-roche-CO₂. L'augmentation des ions bicarbonates est, dans ce cas, pour moitié due à la dissolution du carbonate et du gaz (Tableau 2-2).

Les éléments métalliques, dont le comportement dépend fortement de l'état redox du système, de la minéralogie, ainsi que la prise en compte des concentrations initiales de ces métaux dans l'eau (Apps et al., 2010) peuvent être également des indicateurs de la présence de CO₂. L'analyse de ces derniers permettrait également de suivre toute anomalie dans le système aquifère due au changement de spéciation aqueuse, à la déstabilisation de phase solide (Tableau 2-2).

Cependant, l'interdépendance des processus géochimiques peut masquer des informations chimiques. En effet, si la teneur en calcium est, entre autres, un indicateur de la présence de CO₂ celle-ci peut être atténuée. Prenons ainsi l'exemple d'une réaction avec un aquifère carbonaté. L'interaction eau-roche-CO₂ se fait en deux étapes. La première étape consiste en la dissolution de la calcite qui mobilise le calcium en solution. La deuxième étape décrit l'adsorption de ce calcium en solution à la surface d'oxyde ou d'argile. Le CO₂ dissous est donc partiellement neutralisé pour former des ions bicarbonates grâce à l'action tampon de la dissolution des minéraux carbonatés, et l'effet de réaction de surface va masquer une partie du calcium libéré par la réaction.

Ainsi, de nombreux facteurs peuvent atténuer l'impact d'une fuite de CO₂ et masquer toute interaction avec le CO₂; (1) les processus de mélange et de dilution, (2) le rôle des carbonates tamponnant le pH, (3) la disponibilité limitée des éléments traces métalliques et enfin (4) la précipitation de minéraux secondaires (Keating et al., 2011). Ou, au contraire, il peut y avoir des facteurs aggravant l'impact d'une fuite, notamment la remontée de CO₂ gazeux et le déplacement des saumures du réservoir que les outils de monitoring cités précédemment permettront de détecter.

La liste des indicateurs chimiques directs et indirects de la présence de CO₂ peut donc s'avérer insuffisante dans le cas d'une atténuation de processus. Il est nécessaire d'ajouter à la liste, non exhaustive, des outils de surveillance encore plus sensibles qui peuvent même fournir des informations complémentaires quant à l'origine d'une perturbation. Ceci introduit la notion de suivi isotopique.

2.5 CONTRIBUTION DES ISOTOPES DU CARBONE ET DE L'OXYGENE COMME INDICE SUPPLEMENTAIRE POUR SUIVRE LE CO₂ : RETOUR D'EXPERIENCE

L'oxygène et le carbone sont des éléments constitutifs du CO₂, des roches carbonatées (pour le carbone), de l'eau et des roches silicatés (pour l'oxygène). Ils prennent donc part aux nombreuses interactions entre gaz, solutions aqueuses et minéraux qui peuvent être déclenchées par des pressions partielles élevées de CO₂ dans un aquifère. D'où l'intérêt majeur des signatures isotopiques de l'oxygène et carbone, contenus dans les différentes phases, comme traceurs des interactions eau-roche-CO₂. Dans le contexte du CSC, l'influence du CO₂ dissous sur la composition isotopique le CITD (Carbone Inorganique Total Dissous) peut être un indicateur précieux de sa présence.

2.5.1 Introduction

La détermination de la composition isotopique du carbone, de la température et des paramètres chimiques tels que le pH, l'alcalinité ainsi que la connaissance des teneurs en gaz et des minéraux associés peuvent permettre de déchiffrer les réactions chimiques dans les systèmes carbonatés et d'établir leurs bilans de masse. La composition isotopique du carbone inorganique dissous (CITD) est le résultat de multiples sources et cheminements du carbone dans le système. Les conditions chimiques et isotopiques initiales s'établissent au cours de la recharge des eaux souterraines. Les eaux météoriques s'infiltrent dans le sol, les équilibres chimiques et isotopiques s'établissent entre le gaz carbonique du sol, les espèces dissoutes dans l'eau (H₂CO₃^{*}, HCO₃⁻, CO₃²⁻) et les carbonates dans le sol. Chacune de ces réactions est susceptible d'enrichir ou d'appauvrir la teneur en isotope lourd (¹³C) par rapport à l'isotope léger abondant (¹²C) : ce phénomène est quantifié par des facteurs de fractionnement et les constantes d'équilibres associées. Chacune des sources potentielles de carbone a des compositions isotopiques différentes (Figure 2-2).

Suite à un mélange de CO₂ d'origine biogénique et anthropique, l'air atmosphérique caractérise actuellement par des valeurs du δ¹³C³ inférieures de 7‰ vs. PDB à la valeur préindustrielle. La gamme de δ¹³C caractéristique du CO₂ provenant de la respiration des plantes ou des émissions suite à la combustion de combustibles fossiles se situe en effet autour de -25‰ (Mook et al., 1983) pour des plantes au cycle photosynthétique C3 les plus répandues en Europe. Les plantes C4 assimilent le ¹³C plus rapidement et se situent donc à des valeurs supérieures du δ¹³C (-16 à -9 ‰) L'activité humaine impose sa signature et impacte le bilan du CO₂ (cet impact souligne au passage l'utilité du CSC). Le carbone venant des roches carbonatées marines est souvent proche de zéro. La figure 2-2 montre une grande variabilité des valeurs δ¹³C du carbone inorganique dissous dans les eaux souterraines. Quand le CO_{2(g)} se dissout dans l'eau (δ¹³C~-7 ‰), le ¹³C est légèrement appauvri ce qui entraîne une valeur autour de δ¹³C~-8 ‰ pour le CO_{2(aq)}. Cependant, l'hydratation du CO_{2(aq)} favorise l'isotope lourd avec une valeur δ¹³C~+2 ‰ pour HCO₃⁻. Ainsi la valeur résultante du δ¹³C du carbone inorganique total dissous dépend de la proportion relative de HCO₃⁻, CO_{2(aq)} et CO₃²⁻.

$$^3 \delta^{13}C_{PDB} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{échant}}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{étalon}}} - 1 \right) \times 1000$$

Les exemples d'applications des isotopes du carbone incluent les études sur le cycle et les flux de carbone (Barth et Veizer, 1999 ; Karim et al., 2011 ; Schuttle et al., 2011) l'altération chimique (Skidmore et al., 2004), le dégazage de sources (Assayag et al., 2009 ; Becker et al., 2008) et les systèmes hydrothermaux (Zheng, 1990). Les applications dans la thématique CSC sont relativement récentes et portent sur les mécanismes de piégeage du CO₂. L'approche isotopique (C et O) a été étudiée à plusieurs échelles ; du laboratoire aux sites pilotes (Emberley, 2005; Kharaka et al., 2006; Raistrick et al., 2006; Assayag et al., 2009; Johnson et al., 2009; Johnson et al., 2011; Myrntinen et al., 2010; Jeandel et al., 2010, Becker et al., 2011; Myrntinen et al., 2012a ; Myrntinen et al., 2012b ;) jusqu'à l'étude des analogues (Jeandel, 2008; Pauwels et al., 2007; Lafortune et al., 2009; Battani et al., 2010; Frondini et al., 2008).

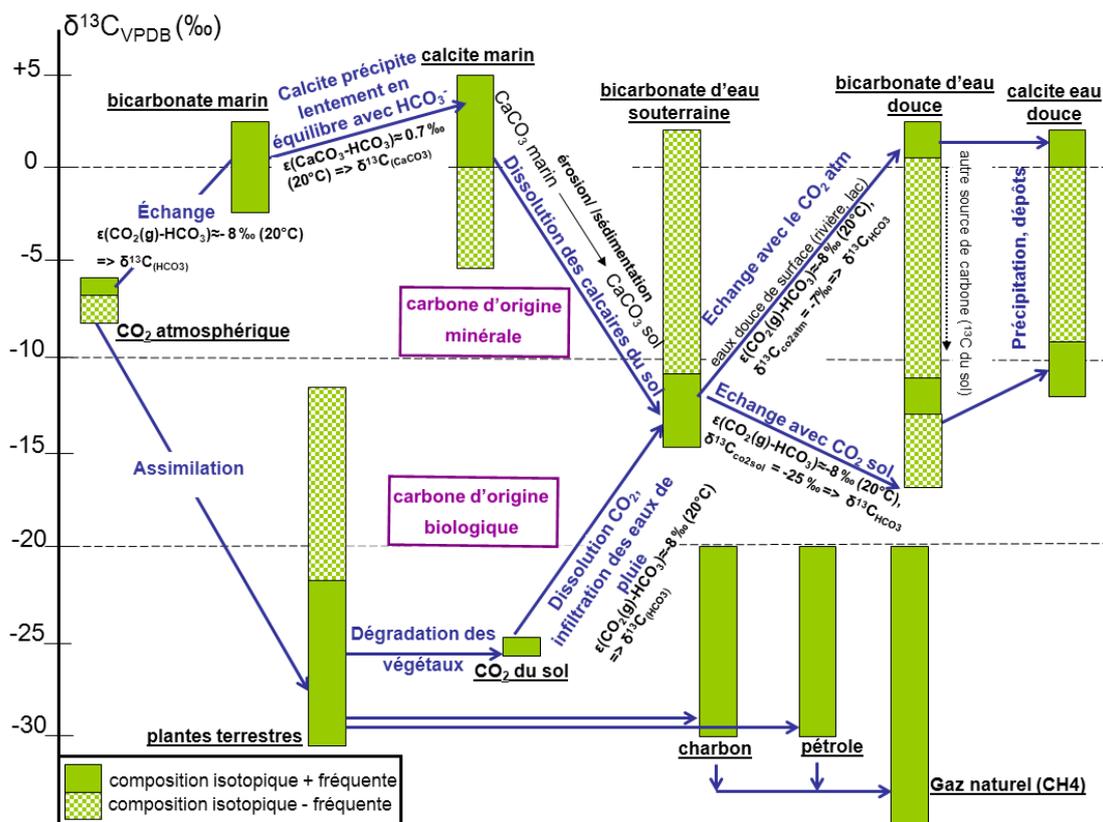


Figure 2-2 : Cycle du carbone simplifié modifié d'après Mook (2000), Duplessy et al. (1969) avec les gammes des compositions isotopiques des différents réservoirs de carbone.

Une approche par bilan de masse et isotopique permet de suivre l'évolution du CO₂ et des différents mécanismes de piégeage afin d'évaluer le carbone inorganique dissous résultant. Cependant, la multiplicité des sources de carbone et d'oxygène, avec des processus parfois de forts fractionnements, peut en compliquer l'interprétation.

En outre, ces facteurs sont bien caractérisés dans les conditions peu profondes et à faible température correspondant aux cas de fuite dans les aquifères sus-jacents, ainsi les isotopes du carbone peuvent être de bons outils de suivi; par contre, dans les conditions profondes et à des températures élevées, les facteurs de fractionnement diffèrent selon les études. Enfin, l'emploi moyennement fréquent des isotopes du carbone dans les conditions de stockage est dû aux

difficultés d'échantillonnages, qui doivent préserver les conditions de pression et éviter toute contamination avec le CO₂ atmosphérique.

Cette revue sur l'utilisation des isotopes du carbone et de l'oxygène va permettre de tirer des leçons sur l'applicabilité de ces outils pour la surveillance des aquifères et des fuites de CO₂ dans les aquifères cibles sus-jacents à des zones de stockage de CO₂ (section 2.5.3). Avant de nous tourner vers des isotopes alternatifs, nous nous arrêtons sur le carbone pour détailler la théorie sur le fractionnement.

2.5.2 Principe et fonctionnement

Le ratio ¹³C/¹²C est mesuré par un spectromètre de masse. Le changement d'abondance est exprimé en déviation ‰ par rapport à un étalon/standard. L'étalon de référence international pour le carbone est le P.D.B qui est une bélemnite de la Pee Dee formation du Crétacé de Caroline du Sud (Craig, 1957).

$$\delta^{13}C_{PDB} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{échant}}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{étalon}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ (Équation 2-35)}$$

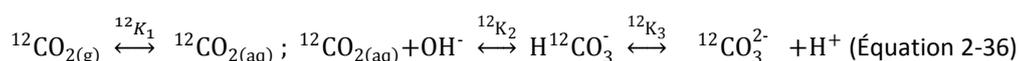
Un enrichissement en ¹³C dans le réservoir de carbone implique une déviation vers des valeurs plus positives tandis que des valeurs plus négatives traduisent un enrichissement en ¹²C. Le formalisme est le même pour les isotopes stables de l'oxygène.

2.5.2.1 Fractionnement à l'équilibre de ¹³C dans le système H₂CO₃*-HCO₃⁻-CO₃²⁻: que signifie l'échange isotopique dans le cas du carbone ?

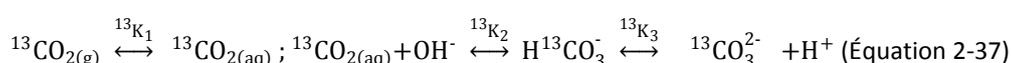
La compréhension des processus de fractionnement à l'équilibre du carbone inorganique dissous nécessite de faire appel aux réactions de dissolution du CO_{2(g)} d'hydratation et dissociation du CO_{2(aq)}.

Les concentrations des espèces carbonatées représentent la somme des concentrations des isotopes stables pour cette espèce : par exemple CO_{2(aq)} = ¹²CO_{2(aq)} + ¹³CO_{2(aq)} (relation valable également pour HCO₃⁻ et CO₃²⁻).

Considérons indépendamment les espèces du ¹²C et du ¹³C, donc ¹²CO_{2(aq)}, H¹²CO₃⁻, ¹²CO₃²⁻ d'un côté et ¹³CO_{2(aq)}, H¹³CO₃⁻, ¹³CO₃²⁻ de l'autre.

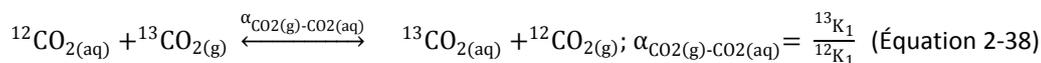


De même,

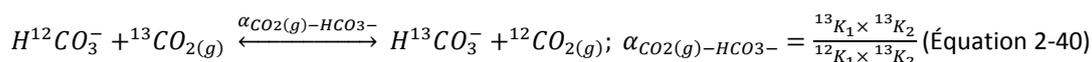


Ainsi les réactions dites « d'échange isotopique » entre le CO_{2(g)} et les espèces carbonatées (H₂CO₃* considérées comme majoritairement sous forme CO_{2(aq)}), formulées initialement par Mills et Urey (1940) sont en réalité une résultante de réactions indépendantes avec des constantes

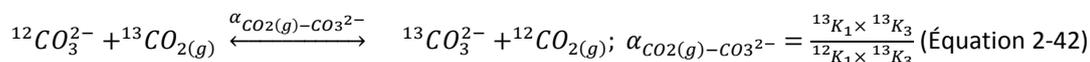
d'équilibres différentes. En d'autres termes, les espèces impliquées dans les réactions exprimées par les équations 2-38, 2-40, 2-42 ne s'« échangent » pas directement leur isotopes mais via une superposition des deux réactions de dissolution puis d'hydratation/déshydratation du CO_{2(g)} (Equations 2-38, 2-39).



$$\text{Avec égalité } \alpha_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_2(\text{aq})} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{CO}_2(\text{g})}} \text{ (Équation 2-39)}$$

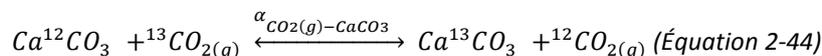


$$\text{Avec égalité } \alpha_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3^-} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{HCO}_3^-}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{CO}_2(\text{g})}} \text{ (Équation 2-41)}$$



$$\text{Avec égalité } \alpha_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_3^{2-}} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{CO}_3^{2-}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{CO}_2(\text{g})}} \text{ (Équation 2-43)}$$

De même, il est possible d'écrire :



Chaque espèce en équilibre avec le CO_{2(g)} a un facteur de fractionnement dépendant de la température (Emrich et al., 1970 ; Zhang et al., 1995 ; Mook ,1986). Myrntinen et al. 2012 ont publié une revue bibliographique sur les méthodes de calcul et d'expérimentation pour obtenir ces facteurs de fractionnement.

2.5.2.2 Source de carbone inorganique dans les eaux souterraines

La composition isotopique du CITD dépend des conditions du système (ouvert ou fermé vis-à-vis du CO₂) et de la demande en CO₂.

Dans un système ouvert, le δ¹³C du CITD d'une eau dépend des proportions de CO₂ dissous et de bicarbonate, donc de la pression partielle de CO₂, du pH et de la température. De telles conditions peuvent être réalisées dans le cas des eaux de surface, ou pour une partie, ou pour la totalité de la zone non saturée. Les teneurs en CITD seront ainsi élevées et la signature isotopique de la solution est imposée par la phase gazeuse. En effet, dans la mesure où l'équilibre chimique et isotopique entre la solution et la phase gazeuse est maintenu, la composition isotopique des minéraux carbonatés n'affecte pas celle de la solution. Dans ce scénario, le δ¹³C peut être calculé par bilan de masse et isotopique :

$$\delta^{13}C_{CITD} = \frac{\{CO_{2(aq)}\} \times \delta^{13}C_{CO_{2(aq)}} + \{HCO_3^-\} \times \delta^{13}C_{HCO_3} + \{CO_3^{2-}\} \times \delta^{13}C_{CO_3^{2-}}}{\{CO_{2(aq)}\} + \{HCO_3^-\} + \{CO_3^{2-}\}} \quad (\text{Équation 2-45})$$

En considérant l'expression $\varepsilon_{A-B} = \delta^{13}C_A - \delta^{13}C_B$; $\varepsilon_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} = 10^3 \times \ln \left[\frac{\delta^{13}C_A + 1000}{\delta^{13}C_B + 1000} \right]$, avec deux composés A et B la relation 2-45 devient :

$$\delta^{13}C_{CITD} = \frac{\left(\begin{array}{l} \{CO_{2(aq)}\} \times (\delta^{13}C_{CO_{2(g)}} + 10^3 \ln \alpha_{CO_{2(g)}-CO_{2(aq)}}) + \\ \{HCO_3^-\} \times (\delta^{13}C_{CO_{2(g)}} + 10^3 \ln \alpha_{CO_{2(g)}-HCO_3^-}) + \\ \{CO_3^{2-}\} \times (\delta^{13}C_{CO_{2(g)}} + 10^3 \ln \alpha_{CO_{2(g)}-CO_3^{2-}}) \end{array} \right)}{\{CO_{2(aq)}\} + \{HCO_3^-\} + \{CO_3^{2-}\}} \quad (\text{Équation 2-46})$$

Le $\delta^{13}C$ évolue dans l'aquifère en milieu fermé en fonction de l'état de saturation de l'eau vis-à-vis des carbonates du réservoir. On considère d'abord une eau qui a acquis une certaine teneur en CITD en système ouvert et qui est ensuite isolée du réservoir de CO_2 avant d'entrer en contact avec un minéral carbonaté. En effet, dans ces conditions, le $\delta^{13}C$ provenant de la dissolution de minéraux carbonatés peut significativement influencer l'état initial, en étant la principale source de CITD dans un milieu fermé. Dans ce scénario, le $\delta^{13}C$ peut être calculé par bilan de masse et isotopique :

$$\delta^{13}C_{CITD} = \frac{\{CO_{2(aq)}\} \times \delta^{13}C_{CO_{2(aq)}} + \{HCO_3^-\} \times \delta^{13}C_{HCO_3} + \{CO_3^{2-}\} \times \delta^{13}C_{CO_3^{2-}} + \{CaCO_3\}_{diss} \times \delta^{13}C_{calc}}{\{CO_{2(aq)}\} + \{HCO_3^-\} + \{CO_3^{2-}\} + \{CaCO_3\}_{diss}} \quad (\text{Équation 2-47})$$

L'évolution du $\delta^{13}C_{CITD}$ dépend donc du type de système (ouvert ou fermé), du pH, P_{CO_2} et l'état de saturation vis-à-vis du minéral carbonaté.

2.5.2.3 Le fractionnement à l'équilibre de ^{18}O dans le système carbonaté

Compte tenu des faibles concentrations des composées carbonatées H_2CO_3 , $CO_{2(aq)}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} dans la plupart des eaux naturelles, c'est l'oxygène de la molécule de l'eau qui prédomine dans le bilan de masse de cet élément. C'est donc l'eau qui va imposer, au facteur de fractionnement près, sa composition sur celle des espèces carbonatées avec lesquelles elle se trouve en équilibre. L'oxygène des roches ou gaz peut interférer sur la composition isotopique de l'eau finale, par exemple sous conditions de faible rapport eau/roche, à température élevée du réservoir, ou encore en cas de forte pression partielle de CO_2 (eaux carbogazeuses ; Négre, 2008). Il est donc important de bien comprendre le fractionnement H_2O-CO_2 . Il existe des facteurs de fractionnement à l'équilibre pour les isotopes de l'oxygène de la vapeur d'eau, du $CO_2(g)$ et de la calcite solide. Le $CO_2(g)$ et $CaCO_3$ sont tous deux enrichis en ^{18}O par rapport à l'eau liquide. Pour les espèces carbonatées en solution, les facteurs de fractionnement (α_{CITD-H_2O}) sont fonction de la température, du pH et de la proportion des espèces en solution (Usdowski et al., 1991). La notion « d'échange isotopique » n'est toujours pas appropriée ici mais plutôt la notion de « mélange ou combinaison isotopique » pour les espèces CO_2 , HCO_3^- et H_2O et comme pour le carbone, la notion de superposition des réactions, pour les espèces CO_3^{2-} (e.g. Figure 2-3). La Figure 2-3 montre des réactions avec les espèces carbonatées et met en avant une combinaison possible de répartition des isotopes de l'oxygène.

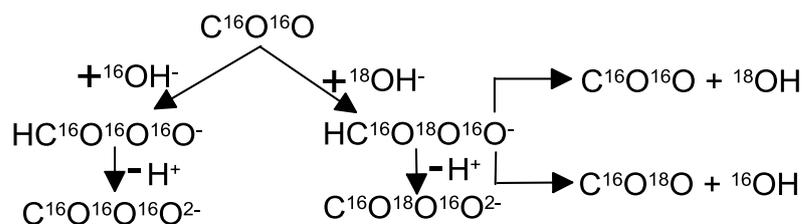


Figure 2-3 : Proposition de combinaison et de répartition des isotopes pour les espèces carbonatées.

Il existe également des réactions, impliquant les isotopes de l'oxygène, entre une phase minérale (carbonates, silicates etc.) et l'eau (e.g. $\alpha_{\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}}$). Ces réactions peuvent affecter la composition isotopique des deux phases en fonction de la température et le rapport eau/roche.

2.5.3 Application à différentes échelles de temps, de pression et de température

En reliant géochimie isotopique et thématique CCS, le CO_2 injecté peut être considéré comme un traceur, à condition que la composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) du fluide/gaz injecté soit suffisamment différente de celle du CITD du réservoir géochimique. Qu'attend-on de l'outil isotopique (en se limitant aux isotopes de l'oxygène et du carbone ici)? Le suivi de l'évolution du CO_2 injecté, la compréhension des mécanismes de piégeage du CO_2 ou encore des processus d'interactions eau-roche- CO_2 sont des exemples d'informations que peut fournir l'outil isotopique comme le mettent en évidence divers travaux.

2.5.3.1 L'échelle du laboratoire

Les isotopes du carbone du CO_2 sont généralement utilisés pour suivre migrations et réactions du CO_2 injecté dans le réservoir hôte. L'utilisation simultanée des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du CO_2 et de l'eau du réservoir a permis de quantifier la saturation en CO_2 dans le réservoir, du fait des réactions entre $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et les changements de valeurs isotopiques de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau en présence d'une grande quantité de CO_2 . En effet, dans les conditions de stockage de CO_2 , l'oxygène provenant du CO_2 devrait faire évoluer la composition isotopique de l'eau sans modifier les valeurs $\delta^2\text{H}$ de H_2O . Johnson et al. (2011b) ont conduit des expérimentations au laboratoire pour évaluer les conditions d'équilibre isotopique dans le système $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ dans les conditions de réservoir. Les conditions expérimentales ont été choisies pour reproduire celles du site pilote en Alberta au Canada (Pembina Cardium). Les expériences ont été menées avec différentes pressions de CO_2 . Ces expériences mettent en contact une solution de NaHCO_3 pendant une semaine sous certaines conditions de pression (jusqu'à 190 bar), de température (50°C) et de P_{CO_2} variable. La composition chimique de l'eau et la composition isotopique du CO_2 ont été ensuite mesurées. Les résultats montrent que, lorsque la pression augmente, la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ diminue et se rapproche de celle du CO_2 injecté. Ainsi, à 50°C , l'équilibre isotopique complet de l'oxygène du H_2O et du CO_2 est atteint lorsque la valeur de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O-CO}_2}$ de l'eau en contact avec le CO_2 est de 35,5‰ plus faible que celle du CO_2 injecté. Or, à la température de l'expérimentation, la différence entre la valeur $\delta^{18}\text{O}$ du CO_2 et celle de l'eau est toujours constante et égale à la valeur obtenue par Bottinga (1968). Ainsi après une semaine d'interaction, le CO_2 et l' H_2O ont atteint l'équilibre isotopique. Plus la pression augmente, plus la valeur $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O-CO}_2}$ se rapproche de celle du CO_2 injecté. Dans Johnson et al. (2011a), le CO_2 contribue à 55 % de l'oxygène dans tout le système et impacte la valeur de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ de 3,9 ‰

($\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2}$). Plus la quantité de CO_2 sera importante plus la valeur $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau sera impactée par cette présence. Il est alors possible de quantifier la contribution du CO_2 aux variations de $\delta^{18}\text{O}$ dans le système.

Myrtinnen et al. (2012) ont conçu une expérience (ICARE 4) de percolation sur une roche carbonatée en injectant une saumure saturée en CO_2 dans des conditions supercritiques (P_{CO_2} de 84 bar ; T de 60°C). L'objectif est de suivre le CO_2 injecté à l'aide d'outils isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) et de paramètres physico-chimiques (Ca, pH, CITD). Pendant l'injection, la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ tend vers celle du CO_2 injecté (-29.3‰) ce qui indique que ce dernier est la source prédominante de carbone dans le système. En parallèle, les concentrations en solution de calcium et de CITD augmentent de 1mmol/L à un maximum de 31 mmol/L et 71 mmol/L respectivement. L'approche par bilan de masse chimique et isotopique permet de connaître la contribution de la dissolution du CO_2 à la variation de teneur en CITD (à hauteur de 70-91 %), le reste provient de la dissolution de carbonates. Enfin, pour connaître précisément l'état d'équilibre des carbonates, il est nécessaire de combiner les données pH, CITD et de continuer les expérimentations pour mieux appréhender le dégazage de $\text{CO}_2(\text{g})$ (favorisé lors de la précipitation de carbonates par exemple) et la précipitation de phases minérales associées.

2.5.3.2 Les projets d'injection de CO_2 grandeur nature

Dans un objectif de récupération assistée de pétrole, dans le réservoir carbonaté de Weyburn au Canada, un projet d'injection de CO_2 combiné à de l'eau (en tandem) est lancé en 2000, pour améliorer la production de pétrole (mobilité du pétrole plus grande, milieu acide améliorant la perméabilité). Un dispositif de surveillance décrit dans Emberley et al. (2005), permet ainsi de comprendre les interactions eau-roche- CO_2 dans les eaux du réservoir à partir d'outils géochimiques (éléments en solution, pH, alcalinité, résidu total) et d'outils isotopiques dont l'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ du $\text{CO}_2(\text{g})$. Les données historiques, en partant de la ligne de base avant toute injection, puis celle obtenues sur les différents puits de monitoring, ont permis de comparer et de suivre l'évolution de l'interaction eau-roche- CO_2 . Les variations du pH, lors de l'injection, montrent un stockage significatif du CO_2 sous forme de HCO_3^- qui entraîne la dissolution des carbonates (calcite), en corrélation avec la teneur en solution de l'élément calcium qui augmente. Les hypothèses sur les processus de dissolution des carbonates sont confortées par l'analyse des valeurs $\delta^{13}\text{C}$. La composition isotopique du carbone ($\text{CO}_2(\text{g})$) de la ligne de base se situe dans une large gamme allant de -20 ‰ à -12 ‰. Ces valeurs apportent des informations sur deux types de sources de carbone : oxydation du carbone organique (dont les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ sont inférieures à -20 ‰) et carbonates dont la valeur $\delta^{13}\text{C}$ est proche de 0 ‰. L'injection du CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -20$ ‰) modifie ces valeurs qui témoignent d'un enrichissement en ^{13}C par rapport aux valeurs attendues sans interactions eau-roche. Les valeurs enregistrées dans l'intervalle [-16 ; -9 ‰] confortent l'idée d'une contribution des carbonates.

Sur un autre site pilote, cette fois-ci aux Etats-Unis, des observations similaires ont été faites en adoptant cependant une méthodologie de monitoring différente. En effet, Assayag et al. (2009), étudient les interactions eau- CO_2 -roche au travers de deux tests d'injection (push-pull). Un test est effectué avec une solution contenant de l'eau de formation et des traceurs (NaCl et dopage en ^{18}O) qui sont injectés dans le réservoir à 250 m de profondeur. Un autre test est effectué avec la même solution d'injection équilibrée au préalable avec du CO_2 avec une pression partielle de 1 bar. Le premier test est un contrôle mettant en avant un mélange binaire entre la solution injectée et l'eau

de formation. Dans un deuxième temps, le test d'injection de CO₂ montre, en plus du mélange, des interactions eau-CO₂-roche qui sont confortées par les paramètres physico-chimiques et isotopiques ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) sur les échantillons extraits durant l'injection et post-injection. Le dopage en NaCl et ¹⁸O de la solution injectée permet de connaître la fraction de la solution injectée dans l'échantillon extrait (à partir de l'équation de bilan massique). L'enrichissement en ¹³C et l'augmentation du CITD ainsi que certains éléments en solution (ions majeurs) mettent en avant un processus de dissolution des carbonates comme l'un des processus prédominant dans la fixation du carbone dissous. En effet, la valeur $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD-mélange}}$ obtenue, à partir d'un modèle théorique, (i.e. à partir d'une relation théorique de mélange, entre la solution injectée et l'eau de formation, basée sur un bilan massique) ne suffit pas à expliquer les valeurs obtenues expérimentalement (Figure 2-4).

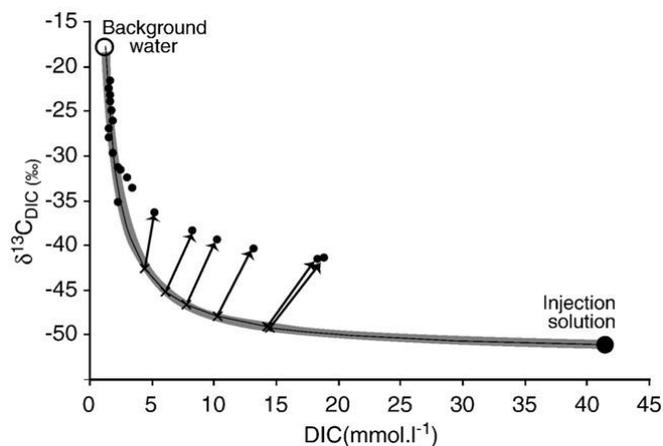


Figure 2-4: Relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ et la concentration en CITD (Assayag et al., 2009). Courbe de mélange théorique entre les deux pôles de carbone dans le système étudié et mise en évidence de la réactivité par le décalage des points expérimentaux.

Soit l'écart entre la valeur expérimentale (connue) $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau extraite ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD-eau extraite}}$) et la valeur théorique du mélange $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD-mélange}}$ (calculée):

$$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CITD-eau extraite}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CITD-mélange}} \text{ (Équation 2-48)}$$

Une autre source de carbone doit être prise en compte pour expliquer la valeur mesurée et donc la valeur $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$. Etant donné que la signature isotopique des carbonates du réservoir a été analysée, il est possible de comparer les valeurs $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ qui correspondent. En plus de la géochimie isotopique, la chimie des éléments majeurs en solution peut indiquer par ailleurs d'autres processus qui piègent le CO₂ (Assayag et al., 2009). Par exemple:

- mélange de la solution injectée et de l'eau de formation: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 2 \text{HCO}_3^-$. La différence entre la teneur H₂CO₃ théorique (à partir de modèle de mélange idéal) et l'alcalinité et teneur en CITD mesurée (en supposant aucun dégazage...) permet d'estimer la quantité de H₂CO₃ piégée,
- dissolution des minéraux carbonatés ou silicatés
- réaction de surface (échange cationique) selon: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Na-X} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{H-X}$ (X est la surface du minéral). La quantité maximale de H₂CO₃ potentiellement consommée, est donnée par la quantité d'ions relargués en solution (une compétition est en outre possible avec les autres cations notamment bivalents Ca²⁺, K⁺...),

La systématique isotopique du carbone combinée à la chimie des éléments en solution, est utilisée dans les sites industriels comme traceur, à condition d'avoir une signature isotopique différente de celle du CITD initial, pour suivre le transfert du CO₂ et les réactions du CO₂ avec le réservoir. En plus des phénomènes de mélange, les isotopes peuvent mettre en avant des réactions avec les roches du réservoir modifiant la composition isotopique initiale (Emberley et al., 2005 ; Assayag et al., 2009 ; Johnson et al., 2011). L'utilisation de telles systématiques isotopiques nécessite que le dispositif de surveillance soit adapté et que les puits de monitoring soient suffisamment nombreux pour pouvoir établir une campagne d'échantillonnage de fluide.

Sur un site *in-situ*, les isotopes du carbone peuvent être utilisés comme outils de monitoring pour distinguer les émanations de CO₂ « naturel » et celles du CO₂ fuyant provenant des opérations de stockage (Gilfillan and Haszeldine, 2011). Krevor et al. (2010) mettent en place, dans le cadre du site pilote ZERT, un dispositif de surveillance qui permet de mesurer en continu, et sur site, la composition isotopique du carbone des gaz par l'intermédiaire de techniques spectrométriques.

Le δ¹⁸O est moins utilisé comme traceur dans les projets CSC, parce que la réaction d'échange isotopique entre H₂O et CO₂ est très rapide (Lecuyer et al., 2009). On comprend, dès lors, la problématique de la rapidité d'« échange » isotopique qui implique que le traceur se dilue très vite et que le signal du traceur peut être altéré. De plus, la problématique de l'oxygène réside dans le fait que les sources et réservoirs d'oxygène sont plus nombreux que ceux du carbone.

La majorité des systèmes naturels se caractérise par des concentrations et des pressions de CO₂ très faibles et ainsi la majeure partie de l'oxygène est contenue dans la molécule de l'eau. La composition isotopique de l'oxygène sera imposée par celle de l'eau. De nombreuses études ont déterminé le facteur d'enrichissement ε entre H₂O et CO₂ (Bottinga, 1968) : $10^3 \ln \alpha = -0.0206 \left(\frac{10^6}{T^2}\right) + 17.9942 \left(\frac{10^6}{T}\right) - 19.97$, avec T la température en Kelvin et α le facteur de fractionnement qui est 1.0412 à 25°C. Le facteur de fractionnement ne dépend pas seulement de la température mais aussi de la salinité. Ainsi, dans le cas où la majorité de l'oxygène est contenue dans la molécule H₂O : δ¹⁸O_{H₂O} ≈ constant contrôlera (δ¹⁸O)_{CO₂}. A l'inverse, si la majorité d'oxygène provient du CO₂ injecté (ce qui peut être le cas près du puits d'injection) le rapport isotopique du CO₂ contrôlera celui de l'eau et la valeur (δ¹⁸O) changera. Un autre site d'étude, qui met en application les isotopes de l'oxygène, se situe à Alberta, Canada. La formation du Pembina Cardium est considérée comme l'un des plus grands et anciens réservoirs de pétrole « on shore » au Canada. Le Cardium est un réservoir siliclastique avec une quantité faible de ciment carbonaté. Ce réservoir a été étudié par Johnson et al. (2011). L'objectif de ses travaux est d'évaluer si les rapports isotopiques de l'oxygène du CO₂ et des fluides produits sont des outils fiables pour déterminer de manière qualitative et quantitative la distribution du CO₂ dans le réservoir et élucider ainsi les mécanismes de piégeage. Le suivi de l'évolution des ratios (δ¹⁸O) de l'eau du réservoir peut être une indication sur l'évolution de la saturation des pores avec le CO₂. Les auteurs se concentrent sur les analyses et l'interprétation de : (δ¹⁸O)_{H₂O}, (δ¹⁸O)_{CO₂}.

Le CO₂ injecté peut former de l'acide carbonique et peut échanger de l'oxygène avec les autres réservoirs/espèces, suite à dissolution de certains minéraux (i.e. calcite). Cependant, la quantité d'oxygène potentiellement échangée entre espèces carbonatées-dissoutes et l'eau,

provenant de la dissolution des carbonates, est très faible par rapport au volume total d'oxygène contenu dans le CO₂ et surtout de l'H₂O (réservoir silicoclastique ; Johnson et al., 2011a).

Durant la période d'injection du CO₂ dans le site à Alberta, les puits de monitoring ont montré des modifications de δ¹⁸O, δ²H, TDS (résidu total) et du flux de CO₂. Certaines modifications comme δ²H ne peuvent provenir que d'un mélange d'eau de compositions isotopiques différentes, tandis qu'un changement de (δ¹⁸O)_{H₂O} sans un changement de δ²H prouve une interaction avec le CO₂(Figure 2-5).

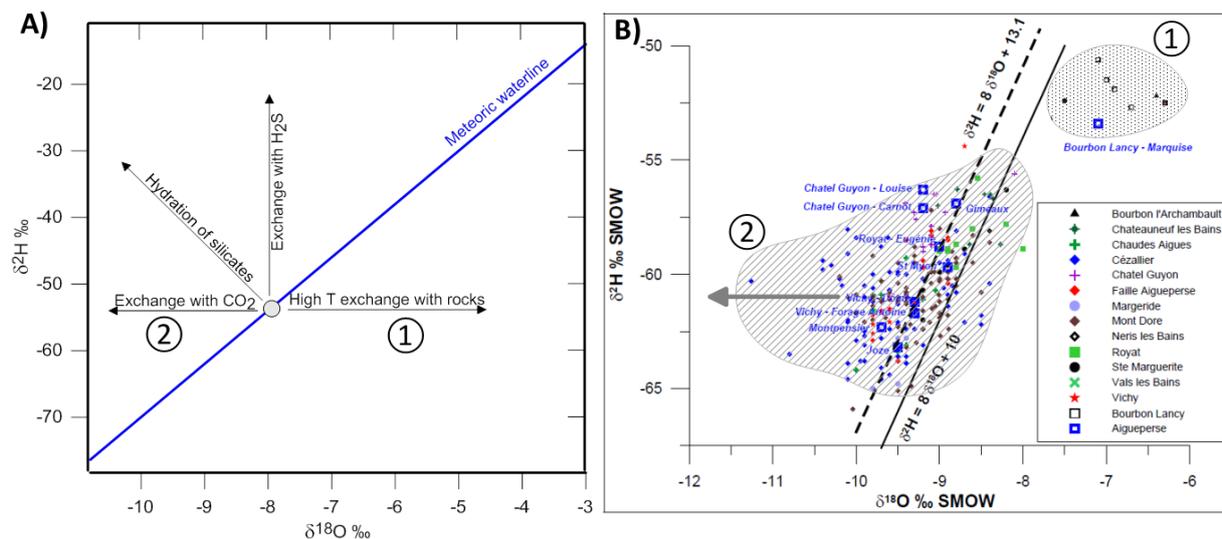


Figure 2-5 : Traçage isotopique naturel par les isotopes stables de la molécule d'eau et mise en évidence de la présence de CO₂ A) from Mook et al., 2000 et B) application dans le cas des sources carbogazeuses (Massif Central France) (Négrel et al., 2004). Dans le cas des eaux, l'étalon de référence représente la composition isotopique moyenne des eaux océaniques : « Standard Mean Ocean Water » ou SMOW (Craig, 1961) intégré dans la notation delta.

Ainsi, les principales « sources » d'oxygène dans le système sont les suivantes:

- oxygène dans la molécule d'eau (prépondérant, compte tenu des rapports eau-gaz et eau-roche),
- oxygène présent dans la structure moléculaire des hydrocarbures,
- oxygène présent dans les minéraux du réservoir,
- oxygène du CO₂(g) naturel et du CITD,
- CO₂ injecté qui figure comme une nouvelle source d'oxygène dans le système.

A la question : « Les isotopes de l'oxygène constituent-ils un bon traceur de la présence de CO₂ ? », les différents travaux précédents fournissent une réponse positive, à condition qu'il y ait suffisamment de CO₂ pour altérer la composition isotopique de l'eau présente dans le réservoir.

2.5.3.3 Les analogues naturels

Pour les analogues naturels typiques dont le CO₂ constitue l'essentiel de la phase gazeuse, les concentrations en CO₂ varient de 73 à 100 %. Montmiral (accumulation naturel de CO₂) et Sainte Marguerite en France (sources carbogazeuses) ou encore Green River (Etats-Unis; sources carbogazeuses) figurent parmi les analogues naturels. Les autres gaz sont le CH₄ (Montmiral, de 1.3 à

2.6 ‰), N₂ et des gaz nobles. Jeandel et al. (2010) montrent les variations de $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ sur ces différents analogues qui s'étendent de -6,95 à -0,32‰ (vs PDB). A Montmiral, le $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ varie avec le temps de -3,2 à -0,32 ‰ (vs. PDB) (Jeandel et al., 2010 ; Pauwels et al., 2007 ; Blavoux et Dazy, 1990). A Sainte Marguerite et dans le Green River, le $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ varie respectivement de -5,63 à +4,15 ‰ (vs. PDB) et de -6,95 à -5,72 ‰ (vs. PDB) (Casanova et al., 1999 ; Jeandel, 2008).

Cependant, la valeur $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ ne peut, à elle seule, différencier les sources de carbone. Les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ provenant de la croûte ou du manteau sont très proches (Jenden et al., 1993 ; Ballentine, 1996). En effet, les compositions isotopiques du CO₂ contenu dans le manteau sont comprises entre -3 et -8 ‰ vs. PDB et celui de la croûte entre -5 et -7 ‰ vs. PDB. Le $\delta^{13}\text{C}$ est souvent proche de la composition isotopique des carbonates marins (0 ‰ vs. PDB) indiquant par exemple que les compositions isotopiques du CO₂ de Montmiral sont contrôlées par les carbonates (Jeandel et al., 2010). En combinant les isotopes du carbone avec les gaz nobles, il est possible d'identifier les processus physico-chimiques qui prennent place dans les réservoirs à court et moyen terme. Ces « laboratoires » que représentent les analogues naturels peuvent servir d'exemple pour les sites industriels de stockage de CO₂.

Les travaux de Pauwels et al. (2007) sur l'analogue naturel de Montmiral (accumulation naturelle de CO₂) mettent en application les outils géochimiques et isotopiques (dont le $\delta^{18}\text{O}$) pour reproduire et reconstruire la composition chimique et isotopique du fluide en profondeur. Un des buts de cette étude est d'évaluer les interactions eau-roche-CO₂ à long terme et la pertinence du monitoring isotopique. Ici encore les lois de fractionnement et le bilan massique sont utilisés. Tandis que certains réservoirs de stockage de CO₂ sont des réservoirs à température modérée (60°C pour Weyburn par exemple), d'autres réservoirs sont caractérisés par de fortes températures (Montmiral, 100°C). Sous de telles conditions, la composition du fluide échantillonné en surface peut considérablement changer lors du transfert dans le puits et lors de l'échantillonnage (dégazage, condensation). Il est donc nécessaire d'appliquer un facteur correctif, pour reconstruire la composition de la saumure.

Dans l'objectif d'établir une méthodologie géochimique plus largement applicable pour prévenir une fuite de CO₂ dans ces réservoirs sus-jacents, Lafortune et al. (2009) emploient les mêmes outils isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) à une échelle plus régionale autour du puits de production principal de Montmiral et dans les eaux superficielles (0-100 m).

2.5.4 Applicabilité des systématiques isotopiques du carbone et de l'oxygène dans le contexte du CSC

Sur la base de la revue détaillée ci-dessus, nous pouvons conclure que les valeurs $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$; $\delta^{18}\text{O}$ du carbone inorganique total dissous et du gaz (CO_2) peuvent permettre, quand ces systématiques isotopiques sont employées avec des précautions suffisantes, de retracer l'origine du carbone, de décrire des interactions CO_2 -eau-roche. Il faut les combiner à d'autres outils géochimiques et isotopiques en prenant en compte la réactivité du CO_2 .

L'utilisation des isotopes de l'oxygène et du carbone dans la thématique du stockage géologique du CO_2 comme outils de monitoring demande d'employer une méthodologie précise :

- connaître au préalable la signature chimique et isotopique du réservoir (eau, roches, gaz si présent) lors de lignes de base,
- inventorier et connaître les sources supplémentaires (par rapport aux conditions initiales) de carbone et d'oxygène dans le système,
- utiliser les isotopes de l'oxygène et du carbone, comme traceurs de la présence de CO_2 impose que la signature isotopique du CO_2 soit différente de celle du réservoir et d'autre part que le CO_2 soit injecté en quantité suffisante pour altérer la composition isotopique initiale de l'eau du réservoir,
- appliquer des lois de fractionnement pour comprendre les processus (mélange, interaction eau-roche- CO_2 , etc).

2.6 APPORT DES ISOTOPES NON TRADITIONNELS DANS LA THEMATIQUE IMPACT DU CO₂ SUR LES AQUIFERES D'EAU DOUCE : NOTION DE TRACEUR INDIRECT, DE CONTRAINTES ET D'EMPREINTES SUR LES PROCESSUS GEOCHIMIQUES

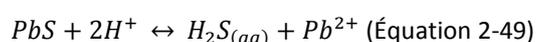
2.6.1 Préambule

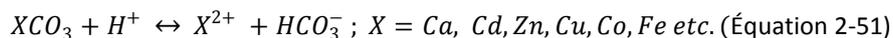
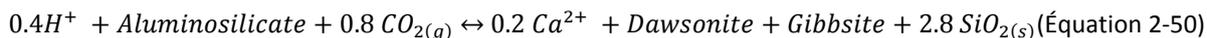
La géochimie des isotopes stables fut longtemps cantonnée à l'étude des isotopes de H, C, N, O et S. Le développement de la précision des mesures au spectromètre de masse à thermoionisation et de nouvelles techniques analytiques, telle que celle de la mesure par MC-ICP-MS, a permis, ces dernières années, d'étudier d'autres éléments tels que B, Li, Si, Mg, Fe, Cu, Zn, etc. Quant aux processus de fractionnement isotopique, ils peuvent être à l'équilibre ou non. Le fractionnement isotopique cinétique décrit un processus physico-chimique irréversible durant lequel l'isotope léger est souvent préféré dans le produit de réaction (*e.g.* processus d'évaporation, la diffusion). Le fractionnement à l'équilibre décrit une réaction réversible où les réactifs et les produits de réactions coexistent. Les produits de réactions peuvent être isotopiquement plus lourds ou plus légers que les réactifs ; ce fractionnement dépend de plusieurs facteurs comme la force ionique d'une solution, la coordination entre éléments etc.

Les variations de compositions isotopiques rencontrées dans la nature peuvent être attribuées à différents processus parmi lesquels les réactions fluide-solide (Rouxel et al., 2003; Albarède et Beard, 2004), les réactions d'oxydoréduction en milieu aqueux (Matthews et al., 2001; Schauble et al., 2001, Welch et al., 2003; Anbar et al., 2005), les fractionnements à l'équilibre entre différents minéraux (Polyakov et Mineev, 2000), le rôle de certains microorganismes (Johnson et al., 2004b), ou encore le prélèvement de métaux par des microorganismes, des plantes ou des humains (Walczyk et Von Blanckenburg, 2002; Walczyk et Von Blanckenburg, 2005).

2.6.2 Etat des lieux, identification des traceurs géochimiques

Lorsque le CO₂ pénètre dans les aquifères d'eau douce, il se dissout et acidifie le milieu et, par conséquent, perturbe les équilibres minéralogiques. Les interactions eau-roche-CO₂ étudiées à différentes échelles comprennent les processus de dissolution/précipitation de minéraux, la sorption/désorption, la complexation aqueuse etc. Les effets de ces processus qui régissent le comportement des espèces en solution peuvent être atténués par différents phénomènes énoncés précédemment (partie 2.4). Ainsi, le monitoring des paramètres in-situ de l'aquifère (pH, Eh etc.) ainsi que l'analyse chimique des eaux peut ne pas être suffisant pour identifier les interactions eau-roche-CO₂ dans le système aquifère. De plus, l'intrusion du CO₂ devient difficile à déceler puisque ce dernier intervient dans différentes réactions. Des indicateurs indirects, en fonction de la minéralogie du système aquifère, seraient sans doute plus faciles à détecter et à interpréter. La géochimie peut être efficace mais présente l'inconvénient majeur de masquer la présence de CO₂, au risque de perdre sa trace, lors de son implication (direct ou indirect par les conditions acides imposées par la dissolution du CO₂) dans les réactions chimiques comme l'illustre les équations 2-49 à 2-52.





Ainsi, pour mettre en place une stratégie de suivi d'une fuite accidentelle de CO₂, il est souhaitable d'utiliser des indicateurs indirects qui soient sensibles et précis. En plus de la chimie, les isotopes répondent parfaitement à ces critères de sensibilité. Dans la thématique CSC, les isotopes couramment cités dans la littérature sont ceux du carbone et de l'oxygène (cf partie 2.5) et parfois ceux du soufre des sulfates (Pauwels et al., 2007) dont l'interprétation est rendue difficile de par les multiples provenances. Une approche multi-isotopique pertinente serait nécessaire, avec des outils à présent peu ou pas appliqués dans la thématique CSC (Li, B, Sr, Nd, etc.), et qui pourtant ont démontré leur performance dans divers domaines des géosciences. L'utilisation conjointe de plusieurs systématiques isotopiques dans l'étude des eaux souterraines permet de formuler des hypothèses portant sur la nature des processus d'interaction eau-roche.

L'hydrogéochimie a développé une « boîte à outils isotopiques » composée de Li, B, S, Sr, C, Nd etc. Cette boîte a été testée dans divers systèmes hydrogéologiques pour identifier l'origine de l'eau et de ses constituants géogéniques ou anthropogéniques (e.g. pollution), pour tracer les processus hydrochimiques dans l'eau et les processus de mélange (mélange eau souterraine avec des eaux de surface ou salée etc.) (Sanjuan et al., 2000, 2002 ; Millot et al., 2007 ; Négrel et al., 2012 ; Casanova et al., 1999 ; Kloppmann et al., 2001 ; Pennissi et al., 2006).

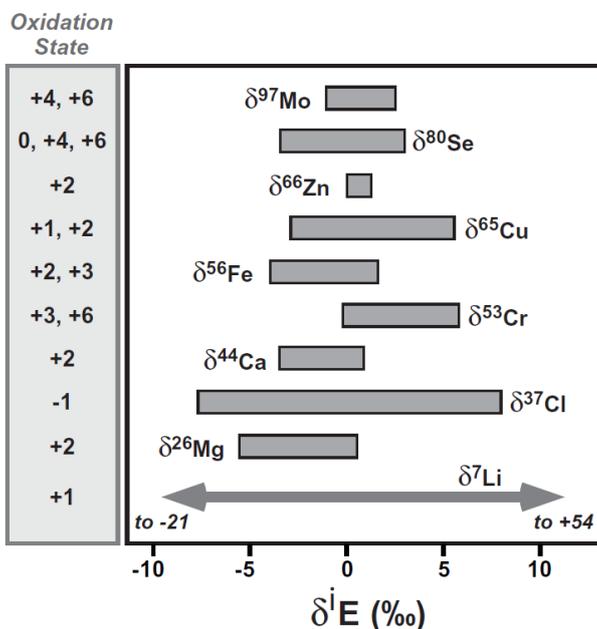


Figure 2-6 : Variations et déviations isotopiques dans les milieux naturels (Johnson et al., 2004) par rapport aux standards (NIST SRM 8545 pour le δ⁷Li avec le ratio ⁷Li/⁶Li ; DSM3 pour le δ²⁶Mg avec le ratio ²⁶Mg/²⁴Mg ; SMOC pour le δ³⁷Cl avec le ratio ³⁷Cl/³⁵Cl ; UCB Ca std. pour le δ⁴⁴Ca avec le ratio ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca ; NIST SRM-979 pour le δ⁵³Cr avec le ratio ⁵³Cr/⁵²Cr ; Bulk Earth (BE) pour le δ⁵⁶Fe avec le ratio ⁵⁶Fe/⁵⁴Fe ; NIST SRM-976 pour le δ⁶⁵Cu avec le ratio ⁶⁵Cu/⁶³Cu ; NIST SRM-682 pour le δ⁶⁶Zn avec le ratio ⁶⁶Zn/⁶⁴Zn ; CDT pour le δ⁸⁰Se avec le ratio ⁸⁰Se/⁷⁶Se ; Rochester JMC Mo pour le δ⁹⁷Mo avec le ratio ⁹⁷Mo/⁹⁵Mo.

Depuis les quinze dernières années, un nombre croissant d'études se sont portées sur les variations isotopiques naturelles des métaux de transition comme Cu, Zn, Cr, Mo, Cd, Tl et Fe (Figure 2-6) (e.g., Beard et Johnson, 1999; Maréchal et al., 1999; Zhu et al., 2000; Barling et al., 2001; Brantley et al., 2001; Bullen et al., 2001; Sharma et al., 2001; Ellis et al., 2002; McManus et al., 2002; Rehkamper et al., 2002; Walczyk et von Blanckenburg, 2002; Beard et al., 2003; Johnson et al., 2003a; Siebert et al., 2001; Wombacher et al., 2003; Arnold et al., 2004a). Ces isotopes stables appelés « non-traditionnels » montrent des fractionnements bien plus faibles que des isotopes stables « traditionnels » mais ils sont de nos jours analysés avec une précision suffisante pour interpréter les faibles variations naturelles. Avec ces systématiques, la géochimie isotopique permet de discriminer les sources/puits de contaminants métalliques et comprendre le cycle d'oxydo-réduction dans les environnements naturels avec la contribution géochimique et/ou biologique.

Ces systématiques isotopiques pourraient constituer un moyen de surveillance pertinent dans un contexte de fuite de CO₂. Ils répondent aux critères d'indicateurs indirects de la présence de CO₂ et de sensibilité de détection. Les systèmes isotopiques sont potentiellement capables d'enregistrer une trace des réactions liées à la présence de CO₂ dans un système aquifère. La réponse isotopique peut être significative même si la chimie montre une variation mineure des teneurs en solution. De par les caractéristiques intrinsèques du fonctionnement des systèmes isotopiques (fractionnement ou non, influence de la spéciation de l'élément sur les rapports isotopiques...), leur suivi et la modélisation de leur évolution dans un système aquifère pourraient permettre de mettre en évidence une fuite de CO₂ qui n'aurait pas pu être décelée par d'autres outils.

Les principales applications en géosciences des mesures des rapports isotopiques sont la datation des roches et des événements géologiques, la géothermométrie isotopique et le traçage géochimique (Fouillac et al., 2005). C'est cette dernière utilisation qui confère un intérêt à ces outils dans le contexte du CSC en particulier pour détecter les fuites de CO₂. Afin de mettre en place les outils pour le traçage du CO₂ dans les aquifères d'eau douce, il est paraît utile de présenter, dans un premier temps, un inventaire des systématiques isotopiques disponibles (Figure 2-7).

Les traceurs géochimiques suivants sont potentiellement capables d'enregistrer des processus d'évolution de la qualité de l'eau suite à une intrusion de CO₂. Ils permettent notamment de tracer :

- la migration et les réactions du CO₂ avec $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et δD de la molécule d'eau (l'oxygène étant impacté par le CO₂) abordées dans la partie 2.5 ;
- les interactions eau-roches avec les isotopes de Sr, Nd, B, Li et Pb ;
- la formation de phases secondaires avec les isotopes Ca, Li, B (précipitation carbonates, argiles) dont les fractionnements sont liés à des phases solides secondaires pouvant précipiter dans les systèmes aquifères ; l'évolution des fronts redox avec les isotopes Fe, S, U, Cu, Zn, Cr dont les fractionnements sont liés avec l'état redox des eaux.

1 H 1,008																	2 He 4,00						
3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18						
11 Na 23,00	12 Mg 24,31																	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,71	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80						
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,07	45 Rh 102,90	46 Pd 106,40	47 Ag 107,87	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30						
55 Cs 132,90	56 Ba 137,33	57 La* 138,90	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,97							
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac** (227)	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np 237,05	94 Pu 239,05	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)							

*Lanthanides	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,97
--------------	--------------------	--------------------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

**Actinides	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np 237,05	94 Pu 239,05	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)
-------------	--------------------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

C	*Classiques*
U	Recherche
Ti	Perspective de recherche
As	un seul isotope stable

Figure 2-7 : Tableau de Mendeleïev des principaux éléments chimiques et des rapports isotopiques étudiés (d'après Allègre, 2005 ; Négrel, 2008 ; Bullen, 2011).

2.6.3 Principe et fonctionnement des systématiques isotopiques

2.6.3.1 Les isotopes du Bore et du Lithium

La composition isotopique du bore et du lithium est généralement exprimée par rapport au standard international NBS951 et L-SVEC respectivement selon la notation δ .

Le bore et le lithium se révèlent bons traceurs de sources dans les eaux naturelles en raison de leur large gamme de variation isotopique imputable à la grande différence relative de masse entre ^{11}B et ^{10}B et entre ^7Li et ^6Li respectivement (Hogan and Blum, 2003 ; Coplen et al. 2002 ; Vengosh et al., 1999 ; Kloppmann et al., 2001 ; Lemarchand et al., 2002) (Figure 2-8).

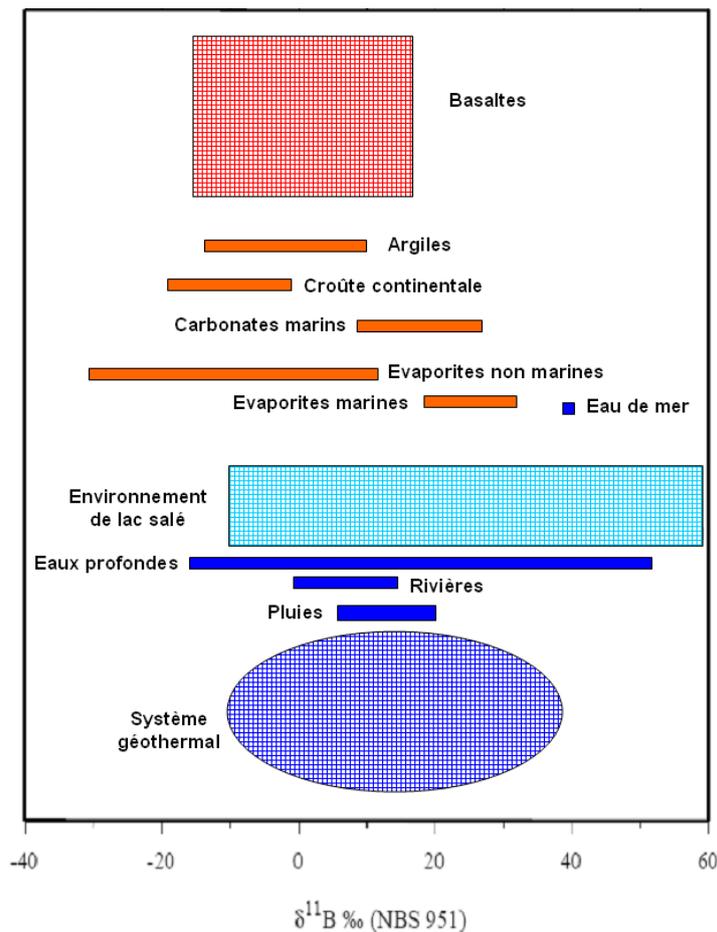
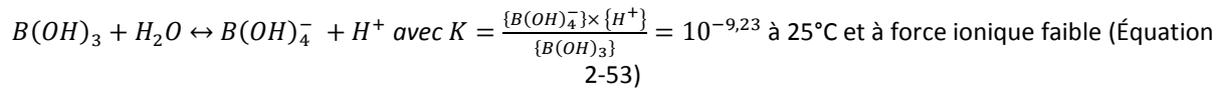


Figure 2-8 : Variations des compositions isotopiques du bore dans les environnements naturels (Palmer, 1996).

Le bore et lithium en solution : fractionnement isotopique et spéciation aqueuse

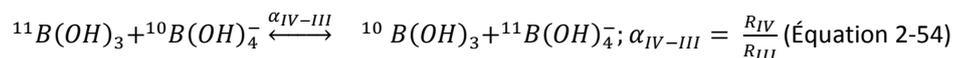
Dans la nature, le bore est systématiquement lié à des groupes hydroxyles dans les roches et l'eau : complexe tétraédrique $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et trigonal $\text{B}(\text{OH})_3$. Le bore n'a qu'un seul degré d'oxydation (+III).

L'ion borate $B(OH)_4^-$ de coordination tétraédrique se forme par addition d'un groupe hydroxyle et d'une molécule d'acide borique $B(OH)_3$ (équation 2-53). Dans la nature l'acide borique se comporte comme un acide faible de Lewis en solution aqueuse (Power et Woods, 1997).



La spéciation du bore en solution est donc très simple, l'acide borique est prédominant jusqu'au pH égal au pKa (9,23 à 25°C) puis l'ion borate prédomine aux pH supérieurs. Des espèces polynucléaires comme $B_3O_3(OH)_4^-$ et $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ peuvent également exister (Cotton et Wilkinson, 1980); cependant leur concentration est habituellement négligeable dans les conditions naturelles.

D'après l'équation 2-54, l'ion borate est plus riche en ^{10}B que l'acide borique, ce qui est en accord avec la mécanique quantique qui prédit que l'isotope lourd se fixe dans l'élément le plus fortement lié, c'est-à-dire l'acide borique (Criss, 1999). Ce phénomène se traduit par un facteur de fractionnement :



avec α_{IV-III} le facteur de fractionnement et R_{III}, R_{IV} les rapports isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ de l'acide borique et de l'ion borate respectivement. La valeur communément admise pour α_{IV-III} est 0,981 (Kakihana et al. 1977). D'autres valeurs sont proposées pour α_{IV-III} de 0,983 (Sanchez-Valle, 2005) à moins de 0,970 (Liu et Tossel, 2005 ; Zeebe, 2005). Le bore en solution a un comportement particulièrement influencé par les conditions de pH (Mossadik, 1997) qui contrôlent également sa composition isotopique.

Dans les matériaux géologiques la gamme de variation des compositions isotopiques du lithium est de plus de 60 ‰. La faible charge ionique, le rayon relativement petit (0.068 nm) et le fort degré de covalence dans ses liaisons donnent au lithium des propriétés qui permettent d'être présent dans de très nombreux environnements géochimiques.

Comportement des isotopes du bore et du lithium durant les interactions eau-roche

Le bore et le lithium sont des composants de nombreuses phases (carbonates, évaporites, silicates divers -ex. : lepidolithe et spodumène pour le Li, tourmaline pour le B-, aluminosilicates dérivés d'une altération de la croûte continentale ou océanique et le bore adsorbé sur les minéraux argileux). La composition isotopique du bore de ces sédiments apporte de précieuses informations quant aux processus de sédimentation. Différents processus géochimiques peuvent entraîner des fractionnements ; la spéciation (pour le bore), les processus de dissolution/précipitation minérale ou encore les processus d'adsorption/désorption pour le bore et le lithium; bien que ces derniers soient mal caractérisés (Bullen and McMahan, 1992 ; Vengosh et al., 1994). Les variations isotopiques du lithium dans l'hydrosphère impliquent deux composantes principales : la composante lithologique et l'interaction eau-roche dans laquelle le ^7Li est préférentiellement mobilisé en solution et ^6Li est retenu dans les phases solides (minéraux secondaires ou lors d'adsorption sur les surfaces minérales) ($\delta^7\text{Li}_{\text{solution}} > \delta^7\text{Li}_{\text{min}}$) (Yamaji et al., 2001).

Pour le bore, les réactions d'adsorption ou de désorption impliquent des échanges entre les sites de surface et les espèces aqueuses $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$. De plus, la quantité de bore adsorbé sur la surface latérale des argiles est fonction du pH qui contrôle la spéciation de surface et la fraction d'ion borate en solution, de la force ionique de la solution, de la température, du type de minéral et de ses paramètres surfaciques (Point de charge nulle et donc pKa des réactions de protonation et déprotonation) et de la CEC (Goldberg et al., 2000). Compte tenu de l'affinité des ions borate pour les surfaces des argiles, l'adsorption est optimale pour des pH basiques (prédominance de l'espèce borate en solution). L'adsorption/désorption sur des minéraux argileux engendre des processus de type-Rayleigh (de la forme $R = R_0 \times f^{(\alpha_{d/a}-1)}$ avec R_0 le ratio isotopique $^{11}B/^{10}B$ de l'espèce adsorbé ou dissoute à l'état initial et R le ratio isotopique; $\alpha_{d/a} = \alpha_{diss/ads} = \left(\frac{^{11}B}{^{10}B}\right)_{diss} / \left(\frac{^{11}B}{^{10}B}\right)_{ads}$) qui peuvent expliquer de grandes variations isotopiques du bore dans les eaux naturelles. Durant les processus d'adsorption, l'isotope léger ^{10}B de l'espèce borate s'adsorbe préférentiellement sur les minéraux argileux et la solution se trouve ainsi enrichie en ^{11}B (Zhang *et al.*, 1998; Pistiner et Henderson, 2003 ; Hogan et Blum, 2003 ; Gonfiantini et Pennisi, 2005 ; Pennisi et al., 2006). L'espèce $B(OH)_4^-$ étant préférentiellement adsorbée sur les argiles et étant significativement appauvrie en ^{11}B (par rapport à l'acide borique), l'incorporation de ce bore de coordination tétraédrique dans le réseau des argiles, lors des processus de néoformation ou de recristallisation, confère aux minéraux argileux des compositions isotopiques $^{11}B/^{10}B$ appauvries par rapport aux fluides avec lesquels elles interagissent. En effet, dans le cas de substitution isomorphique dans les argiles (e.g dans les feuillets tétraédriques remplacement de Si^{4+} par Al^{3+}), des charges négatives se produisent qui sont compensées par des cations interfoliaires et l'espace vacant des sites tétraédriques peut être occupé par le bore (Williams et al., 2001a ; Hervig et al., 2002).

Lors du processus de désorption, l'isotope lourd est préférentiellement désorbé et le bore surfacique s'appauvrit progressivement en ^{11}B . La désorption dans un système hydrologique ouvert où l'eau est renouvelée en permanence engendrerait des valeurs $\delta^{11}B$ très basses du bore dissous (Williams et Hervig, 2004 ; Gonfiantini et Pennisi, 2005). Dans le cas d'un système fermé et non renouvelé, le bore dissous serait progressivement enrichi jusqu'à atteindre un équilibre isotopique sorbé-dissous.

De nombreux travaux se sont attachés à déterminer les coefficients d'adsorption du bore sur les argiles, et en particulier les argiles pures telles la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la smectite. Schwarcz *et al.* (1969); Palmer *et al.* (1987); Spivack et Edmond (1987) étudient l'adsorption du bore de l'eau de mer par les argiles. Williams et al. (2001a), Williams et Hervig (2005) étudient l'illitisation des smectites dans les sédiments argileux. De plus, durant la réaction d'illitisation (transformation de smectite en illite, avec un pourcentage croissant d'illite dans l'interstratifié I/S) (Figure 2-9), des substitutions sont mises en avant dans Williams et al. (2005) qui nous donnent des informations quant à l'occupation dans les feuillets. Le lithium occupe les sites octaédriques (le Li se substitue au Al dans les feuillets octaédriques), tandis que le bore se place dans les sites tétraédriques du silicate (le bore se substitue au Si des feuillets tétraédriques).

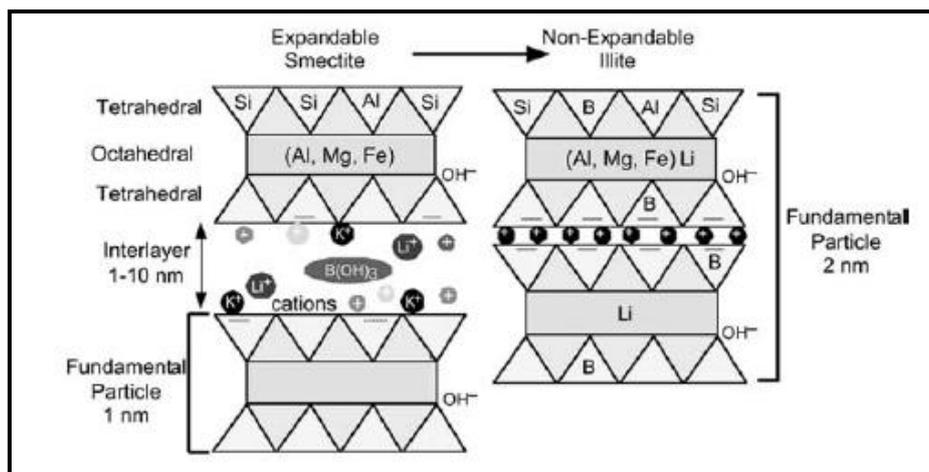


Figure 2-9: Schéma d'une smectite (à gauche) et d'une illite (à droite) montrant les sites cristallographiques qui contiennent les éléments bore et lithium (Williams et al., 2005).

Les minéraux argileux gonflants peuvent contenir une fraction significative de bore interfoliaire dont la composition isotopique peut interférer avec la fraction totale de l'argile (« bulk »). Le $\delta^{11}\text{B}$ du bore total de l'argile est toujours plus positif que la composition isotopique du bore substitué dans les sites tétraédriques du minéral. Ceci est dû à la préférence de l'isotope léger ^{10}B pour la coordination tétraédrique (Williams et al., 2006). Spivack et al. (1987) montrent que, sur les sédiments marins, le B adsorbé a une moyenne de $\delta^{11}\text{B}$ de +15‰ mais ne compte seulement qu'entre 10 et 20 % du bore total. Le reste du bore non désorbable a un $\delta^{11}\text{B}$ de 0 à -10 ‰.

Les isotopes du bore ont été appliqués dans le domaine de l'hydrologie (Kakahana et al. 1987 ; Musashi et al., 1988 ; Xiao et al., 1992 ; Vengosh et al., 1994, 2005 ; Barth 1997, 2000, Rose et al., 2000). Bien que les différents processus qui régissent le comportement isotopique du bore rendent plus compliquée l'interprétation géochimique, les isotopes du bore et du lithium ont prouvé qu'ils sont de bons traceurs pour déterminer l'origine des interactions géochimiques dans les eaux naturelles (Barth 2000 ; Kloppmann et al. 2001 ; Kloppmann et al. 2009 ; Lemarchand et Gaillardet, 2006 ; Min et al., 2007 ; Millot et Négrel, 2007 ; Pogge von Strandmann et al., 2006) et ils sont même employés pour l'hydrothermalisme (Millot et al., 2007).

En « interrogeant » certaines systématiques isotopiques, il est possible de connaître le rôle d'un minéral dans divers processus géochimiques : réactions de surface ou de dissolution du minéral, par exemple, puisque la signature isotopique est spécifique.

2.6.3.2 Les isotopes des sulfates

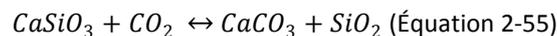
Le soufre-34 et l'oxygène-18 des sulfates dissous constituent des marqueurs environnementaux. L'étude isotopique du soufre peut renseigner sur l'origine des sulfates et sulfures dissous et rend possible l'identification des processus géochimiques et biochimiques qui les affectent. Quand il s'agit de sulfates, les études sont facilitées si l'on dispose aussi de la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$). L'objectif de leur utilisation est de mettre en évidence différents processus comme l'oxydation de sulfures, la réduction bactérienne, la précipitation de minéraux sulfatés, la dissolution d'évaporites *i.e* gypse ou anhydrite, qui sont susceptibles d'affecter la composition isotopique des sulfates.

La dissolution des minéraux sulfatés n'est accompagnée d'aucun fractionnement isotopique mais leur précipitation entraîne un appauvrissement en isotopes lourds du sulfate restant en solution, qui se traduit par une droite de pente 0,5 sur le diagramme $\delta^{34}\text{S}$ versus $\delta^{18}\text{O}$.

La réduction bactérienne du sulfate dissous enrichit le sulfate résiduel en isotopes lourds et les produits réduits sont appauvris. Le fractionnement apparent entre sulfates et sulfures qui en résulte est une fonction exponentielle (type Rayleigh) de la fraction restante du sulfate réactant. La réduction du sulfate est par ailleurs marquée sur un diagramme ^{34}S - ^{18}O par une droite de pente moyenne égale à 4. Quant à l'oxydation des sulfures en sulfates, elle entraîne un léger appauvrissement en ^{34}S si elle se fait par voie biologique. Pour l'oxygène des sulfates, la signature isotopique dépend de la part de l'oxygène de l'eau, de l'oxygène de l'atmosphère qui peut être impliqué par exemple dans l'oxydation des sulfures ou de soufre organique, et du fractionnement qui accompagne l'incorporation de l'oxygène atmosphérique.

2.6.3.3 *Les isotopes du calcium*

Au cours de l'altération des continents, la mise en solution de Ca, via la réaction du CO_2 d'origine atmosphérique avec les silicates calciques, soustrait sur le long terme du carbone au réservoir océan - atmosphère par précipitation de calcaire dans l'océan. A ce titre, l'étude du bilan océanique présent et passé du Ca peut informer sur les variations passées du cycle du carbone et donc sur les paramètres qui le contrôlent, telles que les variations climatiques (Berner et al., 1983; Lasaga et al., 1985; Raymo et al., 1988). De nombreuses études se sont focalisées sur les concentrations de Ca pour déterminer le bilan océanique (Wilkinson et Algeo, 1989; Berner et Berner, 1996; Elderfield et Schultz, 1996; De Villiers, 1998). Les réactions d'altération des carbonates et des silicates rappelées par les équations 2-12 et 2-55 mettent donc en jeu l'ion calcium :



Une autre approche, basée sur les isotopes de cet élément, s'est développée plus récemment (Skulan et al., 1997; Zhu et MacDougall, 1998; De La Rocha et De Paolo, 2000). Ces mesures n'en sont cependant qu'à leurs débuts et la technique de mesure ne peut encore être employée en routine. Les isotopes du calcium ont notamment été proposés en tant qu'indicateurs qualitatifs du bilan minéral dans les organismes, traceur de l'origine du calcium des eaux naturelles et outil pour reconstituer la paléo-température des océans.

2.6.3.4 *Les isotopes du strontium, néodyme et plomb*

Les effets de fractionnements isotopiques liés à la différence de masse ne sont pas détectables pour un élément comme le Sr dont la masse est proche de 80. Le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) d'un fluide est directement relié à celui du minéral ou des associations minéralogiques avec lesquelles le fluide a interagi (Faure, 1986). L'étude des isotopes du strontium est basée sur les propriétés du couple rubidium-strontium, ces deux éléments ont un comportement géochimique très contrasté, le rubidium étant un élément alcalin proche du potassium et le strontium un alcalino-terreux proche du calcium. Or, les variations naturelles des isotopes du Sr s'expliquent essentiellement par la désintégration du ^{87}Rb en ^{87}Sr . Une roche riche en Rb et ancienne

aura donc un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus élevé (plus radiogénique) qu'une roche pauvre en Rb et jeune. Le rubidium se substitue au potassium et se localise préférentiellement dans les minéraux potassiques (biotites, muscovites, feldspaths potassiques) tandis que le strontium se situe préférentiellement dans les minéraux calciques tels que les plagioclases et les carbonates. De par le comportement opposé de ces deux éléments, de grandes variations du rapport Rb/Sr se produisent au cours des processus de réaction entre fluides et minéraux. Dans les processus d'altération, le strontium est plus soluble que le rubidium. Ainsi, le strontium, solubilisé dans la roche et transporté vers l'extérieur du système formé par la roche, est beaucoup moins radiogénique (c'est-à-dire de rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus faible) que le strontium dans la roche non altérée. Par ailleurs, le strontium des argiles résiduelles est beaucoup plus riche en ^{87}Sr . Les variations isotopiques observées dans les fluides peuvent être issues du mélange de strontium de compositions isotopiques différentes provenant de différentes sources. Ainsi, dans le cas simple où deux sources de rapport isotopique ou chimique différents sont présentes, les proportions du mélange peuvent être déterminées (Albarède et Michard, 1987 ; Palmer et Edmond, 1992 ; Négrel et al., 1993). Les variations du rapport isotopique du strontium dans un hydrosystème donnent ainsi des informations sur : (1) l'origine et les proportions de mélange des différents composants fluides, (2) la nature et l'intensité des processus d'interaction roche – eau liés notamment à l'altération et à l'érosion (Négrel, 2008 ; Fouillac et al., 2005 ; Dogramaci et Herczeg, 2002).

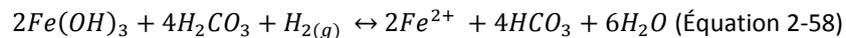
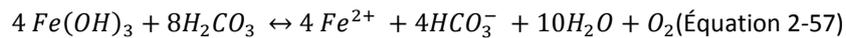
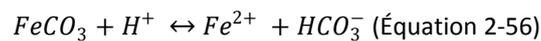
En ce qui concerne le néodyme, le rapport isotopique $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ varie selon le couple Sm/Nd. L'étude des systématiques isotopiques du strontium et du néodyme a été utilisée pour étudier les eaux thermales (Négrel et al., 2000 ; Millot et al., 2007). Négrel et al. (2000) ont pu caractériser les sources, suivre le cheminement du fluide et identifier les composantes/pôle de mélange.

Les isotopes du strontium et du néodyme sont directement reliés à la lithologie car le Sr et le Nd ne sont pas soumis au fractionnement dépendant de la masse. Ils reflètent ainsi l'origine des interactions eau-roche et permettent de connaître la signature du réservoir et l'origine de l'eau (Goldstein et Jacobsen, 1987 ; Négrel et al., 1997,2000 ; Millot et al. 2007).

Les compositions isotopiques du plomb dépendent de la concentration en Pb-U-Th et de l'âge de la formation géologique émettrice. Etant donné que le plomb, tout comme le Sr et le Nd, conserve la composition isotopique de son terme source, les isotopes du plomb permettent de discriminer le plomb d'origine naturelle ou anthropique dans différents milieux (eau, atmosphère, sol) puisqu'il n'y a pas de fractionnement mesurable. Les principales thématiques d'application de ses isotopes concerne l'exploration minière (Gallon et al., 2006 ; Aberg et Satake, 2009), la pollution urbaine (Tan et al., 2009 ; Widory et al., 2004 ; Oskierski et al., 2009) et l'origine des polluants dans les sols et les écosystèmes (Chrastny et al., 2010). Les sources anthropiques de Pb peuvent modifier de manière significative les rapports isotopiques naturels du Pb. Ainsi, ces signatures peuvent être utilisées comme des traceurs pour différencier les apports naturels des apports anthropiques de Pb. Dans le but d'identifier l'origine et les sources de polluants métalliques (naturels ou anthropiques), les isotopes du plomb sont étudiés dans la phase aqueuse (Négrel et al., 2012) ou encore dans le sol et les sédiments pour identifier les phases porteuses de plomb.

2.6.3.5 Les isotopes du fer et de l'uranium

Le $\delta^{56}\text{Fe}$ apporterait un éclairage sur les processus d'oxydoréduction et sur l'activité bactérienne dans les eaux (Zhu et al., 2002 ; Anbar, 2005; Bulen, 2011). Le fractionnement isotopique du fer à température ambiante peut résulter de processus géochimique (abiotiques) et/ou biologique. En guise d'exemple, les équations 2-56 à 2-58 montrent certains processus géochimiques qui libèrent ou piègent le fer :



Les fractionnement isotopiques les plus importants ont généralement lieu lors des réactions d'oxydoréduction, entre les espèces oxydées et réduites du fer (Polyakov et Mineev, 2000 ; Schauble et al., 2001 ; Bullen et al., 2001 ; Balci et al., 2006). D'autres processus comme la dissolution/précipitation ou sorption peuvent également conduire au fractionnement isotopique du fer (Skulan et al., 2002 ; Johnson et al., 2005 ; Beard et al., 2010). Ces dernières années, l'existence de fractionnements significatifs des isotopes du Fe ($\delta^{56}\text{Fe}$) a été mise en évidence (Zhu *et al.*, 2002 ; Anbar, 2005) dans les systèmes naturels, et la caractérisation des mécanismes de fractionnement fait l'objet de nombreux travaux scientifiques en cours. À basse température, la spéciation du fer en solution et les phénomènes d'oxydoréduction influencent fortement la composition isotopique du Fe dissous. Par ailleurs, des fractionnements importants sont générés par l'activité de microorganismes ferriréducteurs ou ferrioxydants, qui semblent incorporer les isotopes légers du Fe de façon préférentielle (Motelica-Heino *et al.*, 2004a, 2004b). Enfin, un facteur influençant le fractionnement isotopique concerne le nombre de coordination entre le métal- ligand dans la phase solide ou liquide. En règle générale, pour un système chimique donné, plus le nombre de coordination est important plus le complexe contient les isotopes légers. Dans le système Fe-O, le nombre de coordination pour le Fe dans l'hématite (Fe_2O_3) est plus élevé que pour la magnétite (Fe_3O_4). Ainsi lorsque ces deux phases coexistent, le fer dans l'hématite est isotopiquement plus léger que dans la magnétite ($\Delta_{\text{hem-magn}} \sim 3 \text{‰}$) (Johnson et al., 2003)

Les ratios $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; $^{234}\text{U}/^{230}\text{U}$ apporterait un éclairage sur les processus d'oxydoréduction ; la solubilité de l'uranium dans l'eau dépend de l'état d'oxydation (Langmuir, 1978, Cuttill et al., 1986). Dans les eaux souterraines, la distribution des isotopes de l'uranium et du thorium d'un site est spécifique à la nature hydrogéologique de ce site. Elle dépend notamment de l'état d'oxydo-réduction du milieu. Les eaux souterraines sont ainsi tracées de manière naturelle et spécifique à chaque environnement hydrogéologique (Osmond et Ivanovitch, 1992). L'uranium (IV) dans les roches non altérées en profondeur est peu soluble dans les eaux anoxiques. La tendance de l'uranium (VI) à constituer des complexes, en particulier avec les ions carbonates, hydroxydes, phosphates, fluorures et sulfates, augmente considérablement sa solubilité et sa mobilité dans les conditions supergènes (Langmuir, 1978 ; Ghaleb, 1988).

2.6.3.6 *Systématiques isotopiques associés aux autres éléments métalliques de transition: exemple du chrome*

Les travaux RECORD (2010), Bullen (2011) font état des connaissances sur les méthodes isotopiques sur les métaux (Cd, Cr, Cu, Sn, Hg, Ni, Pb, Fe, Se, Mo etc.) dans les milieux naturels. Ces études ont montré que le fractionnement isotopique est tout d'abord contrôlé par la spéciation chimique de l'élément et son état redox, mais aussi par la température ou encore par l'activité biologique.

La détermination de la spéciation aqueuse, ainsi que la composition isotopique des espèces métalliques qui présentent plusieurs degrés d'oxydation (Cr, Fe, Cu, U Zn etc.) peuvent jouer un rôle très important dans les thématiques environnementales. Les métaux qui dans la nature ne présentent qu'un seul degré d'oxydation (*e.g.* Cd, Zn) peuvent se complexer à des espèces sensibles aux rédox comme les sulfures ou la matière organique et peuvent ainsi engendrer des processus de fractionnement isotopique (Schauble, 2001) dans des changements de conditions redox. Ces espèces participent également à d'autres processus comme la sorption sur les surfaces minérales.

Le chrome est un constituant en infratrace de la plupart des minéraux, voire un constituant majeur de certaines phases (FeCr_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$, PbCrO_4 etc.). Le chrome possède une application industrielle large et variée. S'il est bien connu actuellement que la forme réduite Cr(III) est un oligo-élément bénéfique pour la nutrition animale et humaine et que la forme oxydée Cr(VI) est toxique et cancérigène à forte dose, il n'en est pas de même du point de vue de la biogéochimie. Les sources naturelles et anthropiques sont étudiées, les échanges entre les différents compartiments géochimiques sont évalués. Il a été montré que les processus de réduction engendrent des fractionnements isotopiques (Ellis et al., 2002 ; Johnson et Bullen, 2004). La forme oxydée est isotopiquement plus légère que la forme réduite. Un autre processus géochimique de sorption/désorption peut affecter la concentration en Cr et ne semble pas provoquer de fractionnement isotopique. La principale application des isotopes du Cr est d'identifier la source et les pôles (naturelle, anthropique) contribuant à la variation isotopique dans différents sites pollués (Bullen 2007, 2011).

2.6.4 Utilisation future et potentielle des isotopes des espèces dissoutes dans la thématique du CSC comme outils de monitoring : objectif de cette étude

Pour mettre en place un dispositif de surveillance de CO_2 dans le cadre CSC, et plus particulièrement dans le scénario de fuite de CO_2 dans les aquifères d'eau douce, il est impératif de connaître les interactions eau-roche- CO_2 . Depuis les études au laboratoire à l'échelle du batch jusqu'à l'étude des analogues naturels, les processus géochimiques induits par la présence de CO_2 semblent bien établis (partie 2.3). Pour prévenir d'une fuite CO_2 , aussi faible soit-elle, il faut des outils précis et sensibles qui enregistrent la présence de CO_2 même après son implication dans les réactions chimiques ; tel est l'objectif de ce projet de thèse. En combinant analyse chimique des éléments majeurs, des éléments traces et les analyses isotopiques, il semble possible d'identifier les sources et les processus responsables des anomalies géochimiques les plus courantes (Tableau 2-3). L'approche multi-isotopique doit être préférée pour déconvoluer tout signal d'intrusion de fluide (CO_2 et/ou saumure) et le dissocier des variations naturelles. En effet, l'interdépendance des

processus géochimiques peut compliquer l'interprétation. En plus de la stratégie d'échantillonnage, le choix des outils isotopiques doit être pertinent et adéquat à l'aquifère cible. Les systématiques isotopiques, pour lesquelles des phénomènes de fractionnement isotopique viennent perturber le signal originel des sources de pollution, doivent être maîtrisées.

Elément	Masse	Abondance isotopique	Propriété	Caractéristique/processus
Oxygène	¹⁶ O	99,759	Stable	Recharge - processus de mélange- interaction H ₂ O-CO ₂ - interactions eau- silicates/carbonates - transfert de masse d'eau
	¹⁷ O	0,037	Stable	
	¹⁸ O	0,203	Stable	
Strontium	⁸⁸ Sr	82,53	Non radiogénique	Interaction eau-roche - processus de réaction de surface (échange ionique, désorption) et de dissolution - processus de mélange
	⁸⁷ Sr	7,04	Radiogénique(T= 47.10 ⁹ a)	
	⁸⁶ Sr	9,87	Non radiogénique	
	⁸⁴ Sr	0,56	Non radiogénique	
Soufre Oxygène	³² S	95	Stable	Origine de salinité et de recharge - processus de mélange - dynamique des systèmes (flux de CO ₂ et masse d'eau)
	³³ S	0,76	Stable	
	³⁴ S	4,22	Stable	
	³⁶ S	0,014	Stable	
Uranium	²³⁴ U	0,0057	Radioactif (T= 2.47×10 ⁵ a) Radioactif(T= 7.04×10 ⁸ a) Radioactif (T= 4.47×10 ⁹ a)	Processus redox
	²³⁵ U	0,72		
	²³⁸ U	99,27		
Bore	¹⁰ B	18,8	Stable	Interaction eau-roche - adsorption/désorption - processus de mélange - intrusion saline : interface eau salée/eau douce
	¹¹ B	81,2	stable	
Plomb	²⁰⁴ Pb		Non radiogénique	Interaction eau-roche - processus de dissolution - processus de mélange
	²⁰⁶ Pb		Radiogénique (père : ²³⁸ U)	
	²⁰⁷ Pb		Radiogénique (père : ²³⁵ U)	
	²⁰⁸ Pb		Radiogénique (père : ²³² Th)	
Fer	⁵⁴ Fe	5,8	Stable	Processus redox et activité bactérienne dans les eaux naturelles
	⁵⁶ Fe	91,8	Stable	
	⁵⁷ Fe	2,1	Stable	
	⁵⁸ Fe	0,3	Stable	
Lithium	⁶ Li	7,5	Stable	interaction eau-roche - échange ionique - dissolution/précipitation- processus de mélange
	⁷ Li	92,5	Stable	

Tableau 2-3 : Caractéristiques de certaines systématiques isotopiques et application aux traçages de fuite de CO₂ et de saumure dans les aquifères d'eau douce.

Parmi les candidats potentiels non appliqués à la thématique CSC sont identifiés les isotopes du bore et du lithium comme marqueurs des interactions eau-roche. En effet, la présence de CO₂, et les conditions acides qu'elle engendre, déclenche une série de processus géochimiques (dissolution/précipitation ; adsorption/désorption etc.).

Le δ⁵⁶Fe et la systématique isotopique de l'uranium constituent non seulement un traceur des conditions d'oxydoréduction du milieu considéré, mais aussi un marqueur potentiel des interactions eau-roche-CO₂ et des processus microbiens. Teutsh et al. (2009) ont utilisé les isotopes du Fe pour étudier son cycle à travers les limites oxydantes/réductrices du lac de cratère Nyos

(Cameroun), souvent cité dans la thématique CSC pour l'explosion catastrophique de 1986 qui a libéré une très grande quantité de CO₂.

L'intérêt des systématiques du plomb, du néodyme et du strontium dans la thématique CSC est plus particulièrement situé dans le scénario de fuite de CO₂, car ces outils permettent de mettre en avant tout processus d'interaction fluide-roche ou fluide-fluide ; puisqu'ils ne fractionnent pas, ils conservent la signature isotopique du terme source.

L'outil isotopique permet d'identifier l'origine des polluants potentiels suite à la chaîne de réaction déclenchée par le CO₂ à condition que ces sources polluantes aient des signatures isotopiquement différentes. En effet, l'intrusion de CO₂ intensifie des processus qui se déroulent déjà naturellement dans le système. Il n'est donc pas évident que la composition isotopique change fondamentalement puisque les phases solides sources restent les mêmes. Les eaux plus agressives à pH bas vont libérer des fractions différentes d'un élément dans une roche et même dans un minéral individuel. Ces fractions peuvent avoir des signatures isotopiques différentes (*e.g.* expériences de lixiviation sélective).

Le choix final de la composition de la boîte à outils isotopiques, comme moyen d'évaluer l'interaction eau-roche-CO₂, dépendra du choix de l'aquifère cible et de la chimie de l'eau. Néanmoins, l'utilisation de traceurs isotopiques, combinée à la chimie, pourrait constituer un atout dans la compréhension des processus impliqués avec le CO₂, dès lors que les fractionnements isotopiques éventuels n'affectent pas tous ces systèmes isotopiques de la même manière.

3 Le système aquifère de l'Albien du Bassin de Paris choisi comme cas d'étude

L'aquifère multicouche de l'Albien, étage du Crétacé inférieur dans le bassin de Paris, figure dans ce projet comme objet d'étude et nécessite quelques notions sur son contexte géologique, hydrogéologique et géochimique.

3.1 CONTEXTE GEOLOGIQUE DU BASSIN DE PARIS

Le Bassin de Paris, avec une superficie de plus de 135 000 km², couvre près du quart de la France. C'est le plus grand bassin sédimentaire d'Europe occidentale. D'un point de vue géomorphologique, le Bassin de Paris comprend l'ensemble des terrains post-paléozoïques sur le Massif Armoricaïn à l'Ouest, le Massif Central au Sud, les Vosges à l'Est, le Massif Ardennais au Nord-Est. Il s'ouvre au Nord sur le Bassin Belge et au Nord-Ouest sur la Manche. Les assises géologiques du Trias au Tertiaire sont disposées en auréoles concentriques et empilées les unes sur les autres, avec une alternance de roches sédimentaires meubles et cohérentes (Figure 3-1), dont les plus récentes affleurent au centre et les plus anciennes en périphérie. Cette distribution a été, pour l'essentiel, acquise lors des événements tectoniques tertiaires liés à l'orogénèse pyrénéo-alpine qui, conjugués à une forte érosion, ont provoqué le soulèvement du socle périphérique et l'apparition des sédiments mésozoïques et du socle sous-jacent en condition surface. Les stades tardifs de l'évolution du bassin au Pliocène et surtout au Pléistocène ont été des périodes fondamentales de mise en place de formes structurales du bassin dégagées par l'érosion et le creusement du réseau hydrographique par étapes successives. Au cours de son histoire sédimentaire, le bassin est également marqué par des accidents majeurs dont les principaux sont les systèmes de failles, pour la plupart hérités de l'histoire hercynienne et réactivés au cours de l'ère mésozoïque (Guillocheau et al., 2000 ; Jost, 2005).

Ces roches sédimentaires ont été déposées sur des zones de faible altitude régulièrement envahies par la mer lors des périodes de haut niveau marin liées aux transgressions. Elles reposent en profondeur sur des roches essentiellement granitiques, désignées sous le terme de socle, dont elles constituent la couverture (Guillocheau et al., 2000).

Du Trias au Crétacé supérieur, il est possible d'identifier plusieurs grands aquifères, pour la plupart séparés par des niveaux semi-perméables. Ces aquifères sont, du socle à la surface:

- les aquifères multicouches du Trias, formés du niveau Rhétien avec un faciès sableux ou gréseux et du Buntsandstein et séparés par des argiles et des marnes,
- l'aquifère du Lias (Jurassique inférieur),
- l'aquifère du Dogger du Jurassique moyen, un aquifère multicouche formé de niveaux calcaires,
- l'aquifère du Malm (Jurassique supérieur),
- l'aquifère multicouche du Néocomien-Barrémien (Crétacé inférieur) constitué de sables, de grès et d'argiles (Vernoux et al., 1997),
- l'aquifère multicouche de l'Albien (Crétacé inférieur), constitué d'une alternance de sables et d'argiles,

- l'aquifère de la Craie (Crétacé supérieur) caractérisé par des formations carbonatées pures, faiblement magnésiques, et des minéraux argileux tels que l'illite et la montmorillonite (Megnier, 1979),
- les aquifères du Tertiaire (aquifère multicouche des Sables du Soissonais et du calcaire grossier, aquifère multicouche du calcaire de Champigny, aquifère multicouche de Brie, du calcaire de Beauce et des sables de Fontainebleau etc.) et les aquifères alluviaux du quaternaire.

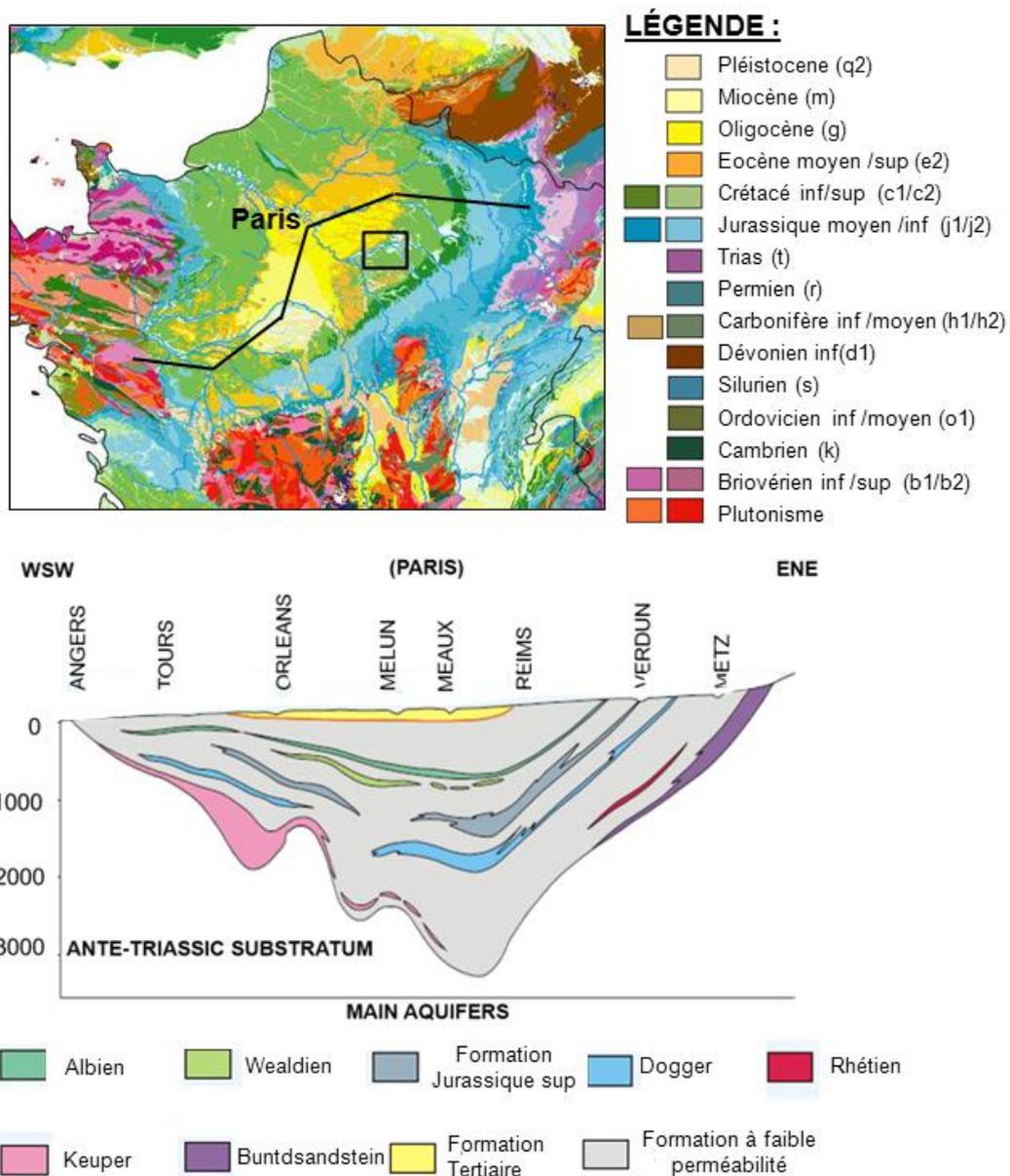


Figure 3-1 : Récapitulatif de la séquence stratigraphique et lithologique des différentes unités hydrogéologiques (modifié d'après Bonijoly et al., 2003).

3.2 LA FORMATION DE L'ALBIEN DU CRETACE INFÉRIEUR

Compris entre l'émersion de la fin du Jurassique et la grande transgression du Cénomanién, le Crétacé inférieur du Bassin de Paris est caractérisé par l'invasion progressive d'une mer épicontinentale. La transgression albiénne est caractérisée par des faciès de marée ; les sables verts font place à des faciès argileux de milieu marin ouvert auxquels succèdent les plates-formes crayeuses du Cénomanién et du Turonien (Guillocheau et al., 2000). La nappe aquifère des sables verts albiens fournit une ressource importante, elle est connue par la qualité exceptionnelle de son eau. Géographiquement, l'aquifère multicouche captif de l'Albien s'étend dans le Bassin de Paris, où il couvre une surface d'environ 75 000 km² (Vuillaume, 1971 ; Raoult et al., 1997). L'altitude moyenne des affleurements de cette nappe ne dépasse pas 250 m, leur extension principale est constituée par l'auréole Est et Sud-Est du Bassin, ainsi que par l'embouchure de la Seine (affleurement de la boutonnière du Bray). Sa structure est celle d'un vaste synclinal formé par la subsidence régulière du milieu de dépôt. Des accidents tectoniques (faille de la Seine notamment) orientés NW-SE perturbent cette répartition régulière. À l'aplomb de Paris, son toit se situe vers 600 m de profondeur (Figure 3-1).

3.2.1 Litho-stratigraphie du système multicouche de l'aquifère de l'albien

La géologie du Crétacé inférieur est complexe. Aux très nombreux changements lithologiques verticaux s'ajoutent de rapides modifications latérales de faciès (Megnier and Megnier, 1980) (Figure 3-2). Le réservoir de l'Albien (sommet du Crétacé inférieur) est constitué par une série de couches sablo-argileuses et de marnes d'épaisseur variable. Ces couches, affleurant à l'Est et au Sud-Est du bassin, s'enfoncent lentement vers la région parisienne où elles atteignent leur profondeur maximale. Sur la quasi-totalité du bassin, les formations du crétacé inférieur n'affleurent plus, étant recouvertes par les dépôts transgressifs du crétacé supérieur. Il existe néanmoins des affleurements en Normandie au niveau de l'anticlinal du Pays de Bray.

L'Albien est divisé en trois sous-étages : l'Albien supérieur, l'Albien moyen et l'Albien inférieur.

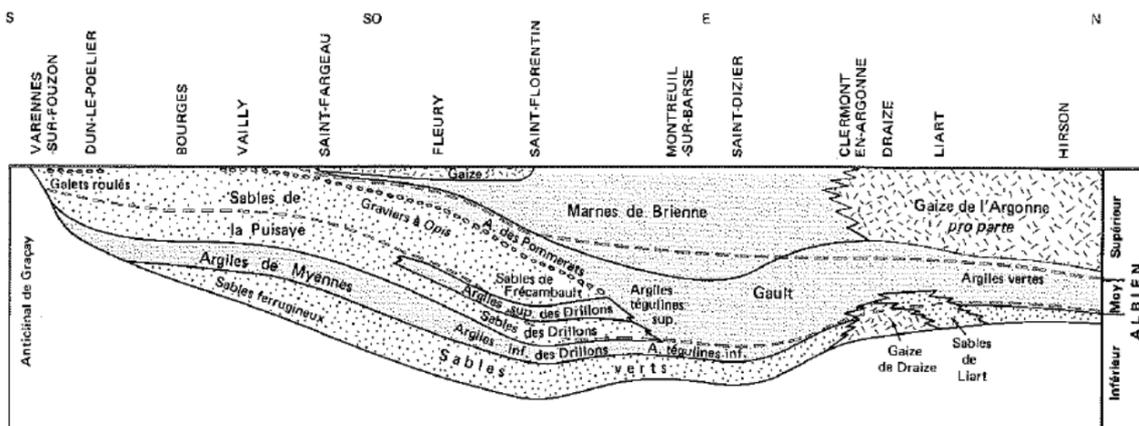


Figure 3-2: Coupe schématique des variations de faciès de l'Albien selon les affleurements des Ardennes au Berry (Megnier and Megnier, 1980).

L'Albien inférieur

La série albienne débute par des sables verts surmontés par les argiles de Myennes ou de l'Armance. Ces dépôts sont réguliers. Les argiles de l'Armance sont des argilites noires légèrement sableuses. Les sables verts marquent la base de l'Albien, ils sont très glauconieux et mélangés à des argiles vertes. Leur épaisseur semble diminuer vers le Sud-Ouest.

L'Albien moyen

L'Albien moyen comprend les deux niveaux sableux des sables de Frécambault ou de Puisaye et des sables de Drillons. Ces niveaux ont été définis, d'une part aux affleurements dans l'Yonne et l'Aube, d'autre part dans les forages d'eau profonds dans la région de Paris. Les sables des Drillons peuvent se diviser en deux ou trois bancs qui se fondent ou s'amenuisent, en référence aux niveaux litho-statigraphiques bien définis de la région parisienne. Ces deux formations sableuses peuvent être séparées par les argiles tégulines qui sont relativement peu épaisses. Les sables de Frécambault sont, à la base, jaunes, grossiers, hétérogènes et glauconieux au sommet, marqués par la présence de grès blancs peu cimentés et à grains généralement anguleux. Les intercalations argileuses qu'ils contiennent sont discontinues. Ils marquent une importante transgression. Les argiles tégulines sont noires et parfois sableuses. La série des sables des Drillons est composée, à la base, de sables fins, gris, verts, glauconieux et argileux, au centre, de sables blancs fins à grossiers, non cimentés et, au sommet, de grès glauconieux. Les intercalations d'argiles sont d'importance très variable suivant les régions. La puissance moyenne de la série est de 50 m.

L'Albien supérieur

L'Albien supérieur contient les couches argileuses des Marnes de Brienne et de l'Argile du Gault qui sont regroupées en une unité nommée les argiles de l'Albien supérieur.

Les marnes de Brienne sont des argiles légèrement calcaires, gris verdâtre et glauconieuses. D'épaisseur remarquablement constante sur l'ensemble du Bassin, elles diminuent néanmoins au Sud de la limite d'extension du Gault. Le Gault est représenté par des argiles plastiques grises et noires très finement sableuses par endroit. Le trait dominant est l'augmentation progressive de l'épaisseur de cette formation du Sud-Ouest vers le Nord-Est. L'aquifère albien est surmonté par 10 à 50 m d'argiles du Gault et de marnes de Brienne qui permettent la mise en pression de l'eau dans le réservoir. Les argiles du Gault et les marnes de Brienne forment ainsi un important horizon argileux qui isole la nappe albienne de l'aquifère de la craie.

Dans l'ensemble du Bassin de Paris, les trois formations sableuses (Frécambault, Drillons et sables Verts) peuvent se diviser en plusieurs bancs ou au contraire se fondre en un seul (Lauverjat, 1967). Les niveaux argileux qui les séparent sont d'épaisseur irrégulière et la différenciation entre les niveaux sableux peut s'avérer impossible en l'absence de description lithologique précise. Les sous-étages Albien inférieur et moyen forment un produit de sédimentation en chenaux plus ou moins larges dans un ensemble argilo-sableux. Sur la bordure armoricaine, les sables de l'Albien sont indifférenciés. Vers le centre du bassin, la formation s'épaissit considérablement et les sables se

divisent en trois bancs sableux définis précédemment. Ces bancs ne sont pas continus. Au centre-Est, les niveaux sableux supérieurs se biseautent par variation de faciès ; seuls subsistent les sables verts.

En guise de récapitulatif, la coupe schématique proposée en figure 3-2 illustre la variabilité du faciès et permet de se familiariser avec ce complexe argilo-sableux compliqué.

3.3 CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE /HYDROCHIMIQUE DE L'ALBIEN

Plusieurs centaines de forages captant l'aquifère de l'Albien, réalisés depuis 150 ans, sont répartis inégalement sur le bassin et se situent essentiellement le long de la Seine autour de Paris ; les régions Est et Nord-Est en sont peu fournies. Des informations manquent donc pour établir des interprétations hydrogéologiques nécessaires à une bonne gestion et exploitation de la ressource ; comprendre comment s'écoule la nappe de l'Albien, connaître les zones de recharge et d'alimentation, les communications avec les aquifères sus et sous-jacents.

3.3.1 Couverture et géométrie de l'aquifère de l'Albien

La communication entre les aquifères sus ou sous-jacents est rendue possible en fonction des propriétés plus ou moins perméables des argiles de l'Albien supérieur et de l'Aptien-Barrémien et des caractéristiques hydrogéologiques de la nappe de la Craie et du Néocomien. L'épaisseur du toit de l'Albien, bien qu'irrégulière dans le bassin, est donc un paramètre déterminant sur l'écoulement. En effet, certaines zones du bassin voient l'épaisseur des argiles se réduire à 20 m, ce qui facilite les échanges avec le niveau supérieur. Au sud-est de la ligne Auxerre-Paris-Dieppe, l'épaisseur des marnes et argiles est faible, ainsi qu'au Sud-Est de la ligne Auxerre à Rouen, ce qui facilite les échanges entre les sables de l'Albien et la Craie, par exemple. A l'inverse, à l'Est, dans le secteur compris entre Troyes et Chalon-en-Champagne, l'épaisseur des marnes et argiles est supérieure à 100 m.

La nappe de l'Albien est ainsi captive sur la majeure partie du Bassin. La nappe est libre sur la bordure sud des affleurements, sur les bordures Est entre Saint-Dizier et l'Argonne, et en auréole autour des affleurements du pays de Bray.

3.3.2 Les paramètres hydrodynamiques et pétrophysiques

Bien que le pourcentage d'argile soit géographiquement hétérogène, une valeur de porosité totale moyenne a été évaluée à environ 25% (Dhyca, 1965 ; Vernoux et al., 1997 ; Raoult, 1999). Des mesures de granulométrie moyenne des sables de l'Albien varient entre 0.15 mm et 0.5 mm en région parisienne. Ces paramètres pétrophysiques jouent un rôle sur la perméabilité de ces sables et ainsi sur la transmissivité en plus de l'épaisseur cumulée de ces sables ; ce qui montre toute l'importance de ces données.

L'aquifère de l'Albien montre les plus fortes valeurs de transmissivité (entre 10^{-2} et 10^3 m²/s) dans le centre du bassin. Ces fortes transmissivités sont liées aux faciès sableux de l'Albien. Au Sud-Est et à l'Est du Bassin de Paris, les transmissivités sont faibles et inférieures à 10^{-4} m²/s ce qui correspond à un faciès beaucoup plus argileux (Vernoux et al., 1997 ; Raoult, 1999). En effet, la perméabilité est plus importante dans les sables de Frécambault que dans les sables verts qui sont

fins et argileux. Le coefficient d'emmagasinement pour les parties captives dans la région parisienne, assez homogène, est de l'ordre de 10^{-4} (Vernoux et al., 1997). En nappe libre, le coefficient d'emmagasinement est égal à la porosité efficace de l'aquifère, soit 5% d'après BRGM, 1995.

3.3.3 La piézométrie

La carte piézométrique (Figure 3-3) montre globalement une circulation des eaux captives de l'Albien des affleurements vers Paris et deux exutoires dans la Manche : la basse vallée de la Seine et la vallée de la Somme.

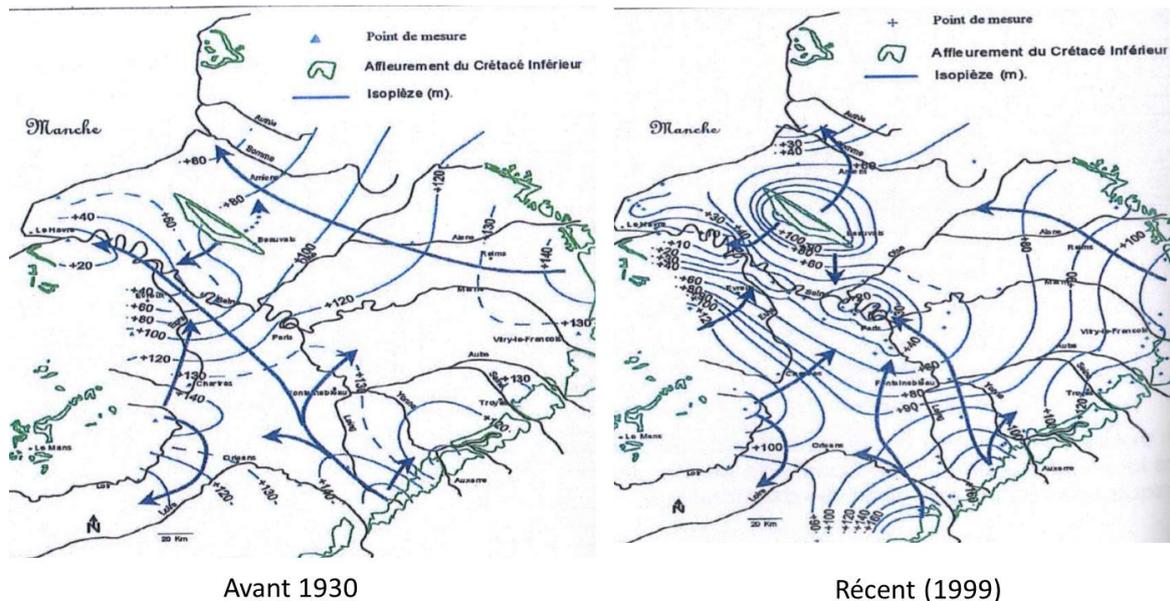


Figure 3-3: Carte piézométrique de la nappe captive de l'Albien des années 1930 à 1999 (Raoult, 1999).

En Ile de France

Un important cône de dépression piézométrique en Ile-de-France figure sur la plupart des cartes piézométriques (Raoult, 1999, Vernoux et al. 1997, Vuillaume 1971) qui correspond à une concentration géographique importante des prélèvements. Avant 1930, la carte piézométrique montre l'absence de cône de dépression piézométrique au droit de Paris (Raoult, 1999) ; cela modifie considérablement l'allure des isopièzes au centre du Bassin. Ce cône de dépression piézométrique a pour conséquence de faire converger vers l'Ile-de-France les différentes lignes d'écoulement. La superposition des cartes piézométriques de l'Albien et du Néocomien fournit des informations sur les possibilités d'échanges (Raoult, 1999 ; Hydroexpert 1999 ; Hydroexpert, 2000). En effet, en Ile de France, les courbes se mettent à diverger et la différence de charge atteint jusqu'à 60 m. La nappe de l'Albien étant fortement déprimée sous l'influence des prélèvements dans ce secteur, la charge du Néocomien est alors supérieure à celle de l'Albien et peut l'alimenter par drainance verticale.

A l'ouest du bassin

La carte piézométrique montre un « dôme piézométrique » dans la nappe captive à l'ouest du Bassin auquel se superpose un autre point haut piézométrique dans la nappe libre sus-jacente (Craie). Bien qu'il y n'ait pas d'affleurement dans ce secteur, il existe, d'après les isopièzes, une

possibilité d'alimentation par la nappe libre sus-jacente (Craie) à travers les couches peu perméables du toit de la formation (Vuillaume, 1971).

Du Sud vers l'Est du bassin

Dans l'est du Bassin, il y a une différence assez faible entre les courbes piézométriques et donc un gradient de charge très faible qui indique un écoulement horizontal quasi-inexistant et donc une circulation probablement très lente. Des dômes piézométriques albiens importants existent au Sud du Bassin ; ce sont donc des zones de recharge possible, à partir desquelles il existe une ligne d'écoulement jusqu'à la région parisienne.

Au nord

La vallée de la Somme constitue un bassin hydrogéologique relativement indépendant du reste du Bassin, par sa recharge à partir des affleurements du Nord-Est et de l'anticlinal du pays de Bray (Raoult, 1999).

Le gradient hydraulique est maximum dans le Sud-Est du bassin vers la région parisienne et atteint 4‰. Entre les affleurements de l'Est et Paris il est d'environ 0.8‰. Du Pays de Bray vers la Seine, le gradient est de 3‰ alors qu'il n'est que de 0.6‰ dans la vallée de la Somme.

3.3.4 Apport des outils de datation et temps de résidence

Le terme datation fait allusion aux apports chronologiques des méthodes isotopiques, il ne peut être pris que dans un sens semi-quantitatif du fait de l'incertitude sur la teneur à l'origine de l'isotope considéré et sur les perturbations pouvant survenir au cours de son transfert dans l'aquifère. Afin de mieux comprendre les écoulements des eaux de l'Albien, l'information chronologique apportée par la détermination isotopique s'avère nécessaire pour formuler des hypothèses d'alimentation et de circulation des eaux albiennes.

L'application de la méthode du radiocarbone (^{14}C) ne considère pas de limitation géochimique dans le système albien du fait de la caractéristique essentiellement siliceuse du réservoir. En effet, les différences de radioactivité ne peuvent être significatives que si les analyses chimiques ne révèlent pas de perturbations considérables de la teneur en HCO_3^- (Munnich et al., 1966) ; mieux vaut la conjuguer à la détermination isotopique du ^{13}C pour toute interaction avec des carbonates qui pourrait apporter du carbone d'activité nulle et diminuer le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$.

L'interprétation hydrogéologique à partir du radiocarbone appliquée à la nappe de l'Albien (Figure 3-4 ; Raoult, 1999) montre de fortes activités des zones périphériques du Bassin indiquant l'existence d'une alimentation actuelle non seulement dans l'Est et le Sud-Est près des zones d'affleurement mais aussi au Sud et à l'Ouest où l'Albien n'affleure pas. De ces points hauts, l'eau chemine dans l'aquifère vers des exutoires naturels et artificiels qui sont localisés respectivement autour de Rouen (zone d'affleurement de Rouen sous les alluvions de la Seine et à l'embouchure de ce fleuve) et de Paris (zone de pompage de la région parisienne), en corrélation avec les isopièzes. La carte des activités de ^{14}C montre, en effet, et globalement, une diminution des activités de ^{14}C et donc une augmentation de l'âge des eaux, des affleurements vers le centre du Bassin. Cette diminution de l'activité suit relativement bien les gradients de charge des lignes d'écoulement. Les

activités autour de Paris sont plus faibles que celles de la région de Rouen en raison, par exemple, d'un mélange d'eau de zone à plus faible taux de renouvellement.

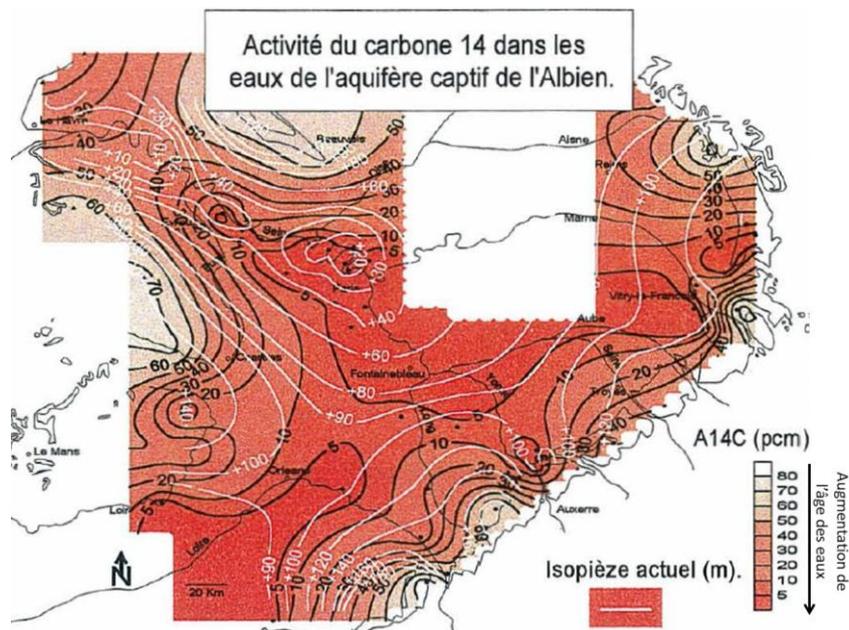


Figure 3-4 : Carte des activités en radiocarbonate dans les eaux de l'Albien (Raoult, 1999)

Les points localisés sur les zones d'affleurement de l'Albien ont une position hydrologique particulière car ils sont situés sur la partie libre de la nappe de l'Albien. Quelques anomalies d'activités sont enregistrées dans le secteur Ouest et Est du bassin. En effet, de fortes valeurs d'activités (et donc des âges récents) sont mesurées à l'Ouest associées aux dômes piézométriques évoqués précédemment. L'absence d'affleurement dans ce secteur Ouest suggère une communication avec l'aquifère sus-jacent. De plus, dans cette zone, l'aquifère libre du Cénomaniens se présente sous un faciès sableux et peut localement reposer directement sur les sables de l'aquifère de l'Albien et ainsi expliquer les âges apparents de l'Albien (Figure 3-4). A l'est, à proximité des affleurements, des faibles activités ^{14}C sont en contradiction avec les gradients de charges qui sont quasi-nuls.

Les travaux de Raoult (1997,1999) ont montré que les eaux de cet aquifère pouvaient être datées, de 500 ans dans la partie captive de l'Albien proche des affleurements, à 30000 ± 3000 ans dans le secteur parisien.

3.3.5 Apport de l'hydrochimie des éléments conservatifs

La nappe de l'Albien montre une salinité totale généralement inférieure à 1.5 g/L sur pratiquement tout le bassin et inférieure à 0.5 g/L en région parisienne, à l'exception du sud de l'Aisne et de la vallée de la Somme où la salinité est supérieure à 2 g/L (Raoult, 1999 ; Vernoux et al., 1997). Les ions chlorure étant conservatifs, toute variation en chlorure proviendrait d'un mélange d'eau par un apport d'un aquifère sus ou sous-jacent avec des concentrations significativement différentes de l'Albien. Ainsi, dans la vallée de la Somme, cette salinité peut s'expliquer par une alimentation de la nappe de l'Albien par le Néocomien. Dans le sud de l'Aisne, un phénomène de drainance entre le Néocomien et l'Albien, voire avec le Portlandien, pourrait être à l'origine de ces

fortes concentrations en chlorure. De plus, l'augmentation de la teneur en chlorure à proximité des affleurements du Sud correspond à une zone où, très localement, les sables de l'Albien peuvent être en contact avec ces aquifères sous-jacents. La limitation spatiale de ce panache de plus fortes concentrations peut être expliquée, car localement la circulation se dirige vers les affleurements qui représentent un exutoire potentiel. Les zones de faible salinité (<0.5 g/L) s'étendent de manière homogène sur la ligne d'écoulement Sud et Sud-Ouest vers Paris (Vernoux, 1997).

3.3.6 Les modèles conceptuels d'écoulement

Très longtemps, il a été admis que l'alimentation ne pouvait se faire que par les affleurements des sables albiens à la périphérie Est et Sud-Est du Bassin (Lemoine, 1939). Une étude chimique et isotopique réalisée en 1971 (Vuillaume, 1971) a conclu que l'alimentation par les affleurements ne pouvait être exclusive, mais contributive, et qu'ainsi, l'alimentation était essentiellement réalisée par drainance verticale. La confrontation des différentes études a permis de cibler plusieurs zones de connections hydrogéologiques ou bassins hydrogéologiques sur l'ensemble de la superficie de la nappe de l'Albien à partir des lignes de partage des eaux (Figure 3-3) (Vernoux et al., 1997):

3.3.6.1 Le bassin hydrogéologique principal

Secteur de Paris

Le pompage intensif semble modifier les lignes d'écoulement convergeant vers le secteur de Paris. Dans ce secteur l'activité du carbone-14 est faible (Raoult, 1999). Pour comprendre ces activités autour de Paris, il faudrait qu'il y ait différentes composantes de mélange : des eaux provenant de zones à plus faible taux de renouvellement comme à l'Est, ou bien des eaux relativement plus vieilles provenant d'aquifère sous-jacent comme le Néocomien. En effet, les prélèvements dans la région parisienne ont une influence importante sur la drainance verticale ascendante du Néocomien, puisque la charge de la nappe de l'Albien est inférieure à la charge du Néocomien. La communication avec la nappe du Néocomien n'est pas le seul apport. Dans ce secteur, les eaux de l'Albien seraient constituées d'un mélange de 64% d'une eau albienne provenant du Sud-Est, de 24% d'une eau de l'aquifère du Néocomien du Sud de Paris, de 11% d'une eau albienne provenant de l'est de la région parisienne et d'une quantité inférieure à 4% d'une eau albienne provenant du Sud-Ouest de la région parisienne (Raoult, 1997 ; Raoult 1999).

Écoulement selon un axe Sud-Est et Nord-Ouest

Le bassin couvrant toute la partie Est du bassin de Paris montre des lignes de courants qui convergent des bordures Est et Sud-Est vers Paris, ce qui suggère un écoulement préférentiel horizontal dans ce secteur. Cette hypothèse est formulée explicitement par Raoult (1999) et implicitement par Vuillaume (1971). Les hypothèses d'alimentation de la nappe dans cette zone sont controversées. En effet, l'interprétation analytique des outils chimiques (chlorure) et isotopiques (¹⁴C) a permis de mettre en évidence l'existence de cette circulation dans l'aquifère captif. La vitesse d'écoulement de l'eau peut être estimée à 3 à 4 m/an mais peut également être modifiée en régime transitoire. Une autre interprétation des cartes du radiocarbone souligne que l'augmentation

irrégulière de l'âge de l'eau, du Sud-Est au Nord-Ouest selon l'axe Yonne-Seine, ne peut être justifiée uniquement par l'apport des affleurements (Evin et Vuillaume, 1970 ; Vuillaume, 1971).

Zone de transition libre-captif

Les affleurements des sables de l'Albien qui participent à la recharge sont très ponctuels, comme certaines zones au Sud ou encore le pays de Bray qui est également une zone de recharge. L'interprétation des cartes de radiocarbone montrent des anomalies, particulièrement dans les zones de proches captivités. En effet, aux affleurements de l'Yonne, les âges observés sont très anciens ou encore en Bourgogne à proximité des affleurements, la nappe captive s'écoule en direction des affleurements. Certains affleurements sont donc des exutoires pour la partie captive, notamment au Nord d'Auxerre en Bourgogne, ce qui expliquerait les faibles activités en ^{14}C . Pour les points situés sur les zones d'affleurement albien, leur position hydrogéologique est particulière puisqu'ils sont dans la partie libre de la nappe.

Secteur Est

Les très faibles gradients de charge dans le secteur Est impliquent une zone de circulation très réduite en accord avec la lithologie argileuse de l'Albien dans ce secteur qui expliquerait les activités en ^{14}C faibles ; ou encore, le $\delta^{13}\text{C}$ des eaux indique probablement un contact avec une roche carbonatée qui diminue l'activité du ^{14}C (Raoult, 1999).

3.3.6.2 Le bassin de la basse Seine

Le bassin de la basse Seine est alimenté par les affleurements du Pays de Bray au Nord et au Sud-Ouest et par drainance des aquifères sus et sous-jacents. Les lignes de courants convergent vers l'exutoire de la Seine. L'approche isotopique apporte des informations supplémentaires sur l'alimentation de la nappe de l'Albien dans ce secteur. Les activités en ^{14}C autour de Paris sont plus faibles que celles de Rouen. Deux hypothèses expliqueraient cette observation : l'influence des zones d'alimentation proches du secteur de Rouen, ou, la conséquence du pompage intensif dans la région parisienne qui modifie les écoulements se traduisant par une anomalie d'activité ^{14}C . De plus, il existe de nombreuses failles, Nord Nord-Ouest et Sud Sud-Est, qui peuvent jouer un rôle dans l'hydrodynamisme de cette région. La basse vallée de la Seine présente un hydrodynamisme complexe.

3.3.6.3 Le bassin de la Somme

La recharge de la nappe de l'Albien est faible à partir des affleurements de l'Est. Les eaux de l'Albien circulent très lentement dans cette partie du Bassin, comme décrit précédemment. Considérant les cartes piézométriques avant 1930 comme représentatives du régime permanent (absence de dépression piézométrique), les isopièzes montrent que l'exutoire principal de cet écoulement est la vallée de la Somme (Raoult 1999). Le bassin de la Somme est alimenté par les affleurements du pays de Bray au sud et par la nappe du Néocomien à l'est avec des lignes de courant qui convergent vers l'exutoire de la Somme.

3.3.6.4 *Le bassin de la Loire*

Dans la zone captive Sud-Ouest et Ouest, les âges observés dans l'aquifère sont parmi les plus récents alors que la formation de l'Albien dans ce secteur n'affleure pas. Il existe ainsi une recharge par drainance possible à partir des sables du Cénomaniens sableux à l'Ouest des aquifères de l'Albien et du Néocomien.

3.3.6.5 *Bilan des flux*

Un double modèle de gestion de la nappe de l'Albien-Néocomien (Raoult, 1999 ; Hydroexpert, 1999 et 2000) dans le Bassin de Paris, a permis d'émettre des hypothèses sur les bilans de flux en régime permanent et transitoire (Figure 3-5). Le modèle HYDROEXPERT prend en compte les cinq unités géologiques : la formation de la Craie, le toit semi-perméable de l'Albien, l'Albien ; la formation argileuse de l'Aptien-Barrémien et le Néocomien. Le modèle de Raoult (1999) tient compte des mêmes unités mais intègre en plus le Portlandien. En régime permanent, l'Albien reçoit, par recharge sur les affleurements, la majorité de son bilan total exprimé en flux. Une partie des apports provient des aquifères sus et sous-jacents par drainance (selon le modèle de Hydroexpert et de Raoult). La Manche, les affleurements en zone basse de l'Est ainsi que ceux du Pays de Bray et la formation de la Craie, quand elle est au niveau bas, définissent les exutoires possibles de la nappe de l'Albien (Vernoux, 1997 ; Raoult, 1999 ; Vuillaume, 1971 ; Hydroexpert, 2000). Raoult (1999) quantifie la répartition du flux sortant global à hauteur de 13% par les affleurements, 33% par la Manche et 54% qui constituent la drainance ascendante vers la Craie. Pour le Néocomien plus de la moitié des flux transitent vers l'Albien, le reste est recyclé au niveau des affleurements de la bordure Est. La répartition des flux de drainance entre l'Albien et la Craie est globalement ascendante, sauf au niveau des vallées. Les sables du Cénomaniens permettent une recharge de l'Albien au Sud-Ouest. La drainance du Néocomien vers l'Albien est très importante dans la partie Centre-Est et le Néocomien est lui-même rechargé en partie par le Portlandien dans cette zone où les écoulements sont très lents. La recharge de la partie captive de l'Albien par l'aquifère de la Craie peut être considérée comme négligeable (modèle de Raoult) à importante (modèle de Hydroexpert) sur l'ensemble du Bassin. La partie Est des affleurements n'alimente pas la région parisienne, ces eaux susceptibles de s'infiltrer à l'Est ont pour exutoire principal la vallée de la Somme (Raoult, 1999 ; Vernoux et al., 1997).

Le régime transitoire modélisé entraîne une diminution des flux ascendants au travers du toit de l'Albien, liée à la baisse des pressions dans les aquifères Albien et Néocomien (HYDROEXPERT, 2000). Une augmentation des apports par les zones d'affleurement est alors induite. De plus, le régime transitoire engendre une libération de l'eau de l'emmagasinement (ou déstockage) des sables de l'Albien qui est importante vis-à-vis du bilan total des flux de la couche.

L'approche multidisciplinaire entre l'hydrochimie, la géochimie isotopique et l'hydrogéologie permet de mettre en évidence un mécanisme d'alimentation et d'écoulement dans l'aquifère de l'Albien suivant deux composantes de flux principales :

- 1) la nappe est alimentée par les affleurements du réservoir essentiellement au Sud-Est et coule vers le Nord-Ouest, en suivant un axe sensiblement parallèle à l'Yonne puis la Seine,

- 2) la nappe ne s'alimente pas forcément par ses affleurements mais à partir des aquifères sus (la Craie) et sous-jacents (Néocomien-Barrémien) ; cela implique un passage à travers les argiles (de Gault et de l'Aptien respectivement). D'autre part, selon le rapport de charge entre la nappe de l'Albien et les formations sus ou sous-jacentes, la drainance peut s'effectuer dans un sens ou dans un autre.

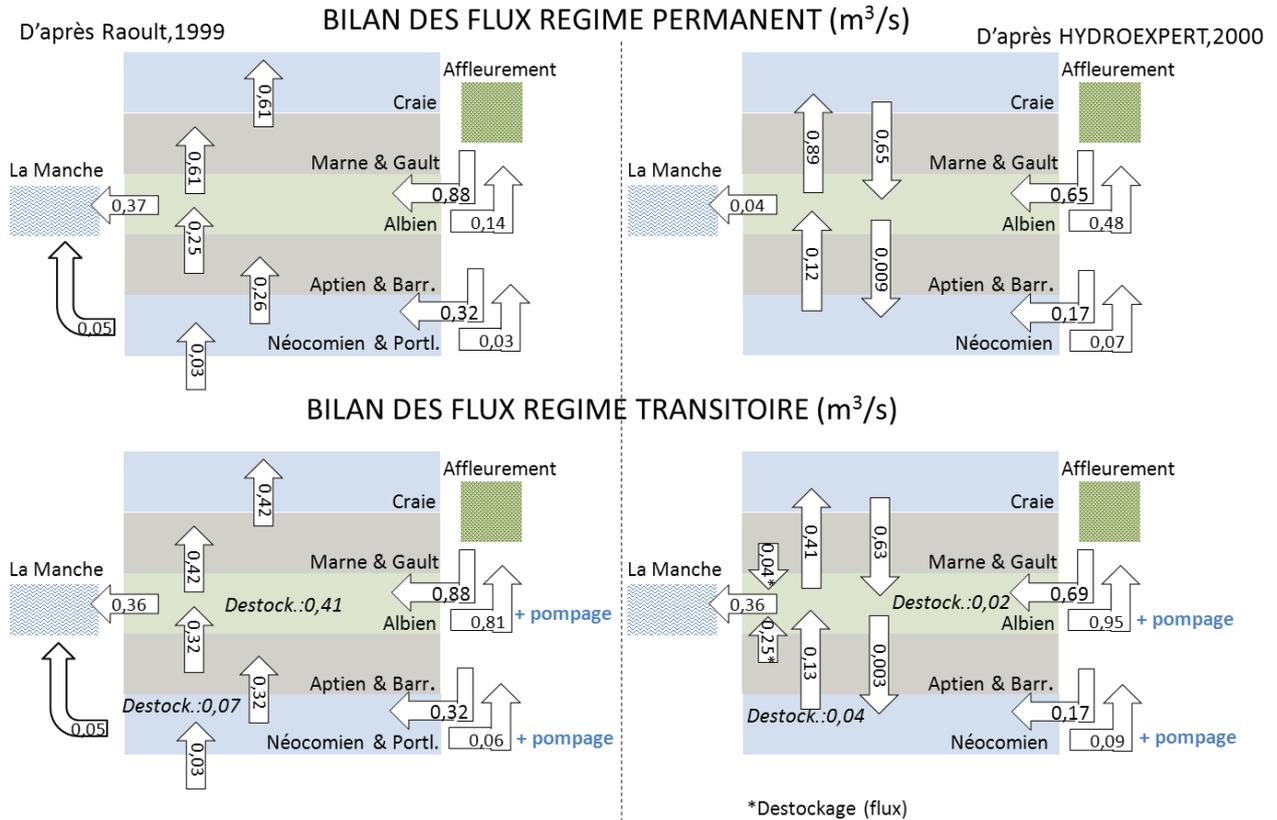


Figure 3-5 : Bilan des flux en régime permanent et transitoire d'après les modèles de Raoult (1999) et Hydroexpert (2000).

Ainsi, la nappe de l'Albien n'est pas fossile et se réalimente en différentes zones. Le mécanisme d'alimentation ne se fait pas seulement en la présence d'affleurement mais également au travers de sa couche argileuse par une importante drainance verticale ascendante à partir des aquifères sous-jacents à l'Albien. Il existe également une communication avec les aquifères sus-jacents à l'Albien par drainance verticale descendante au travers d'une couche argileuse. La variation du faciès albien engendre des épaisseurs variables de la couche argileuse (toit et mur) de l'Albien et ainsi facilite la communication et les circulations d'eaux entre les formations sus et sous-jacentes.

3.4 INVESTIGATION CHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE DE LA GLAUCONITE DES SABLES DE L'ALBIEN

L'assemblage minéralogique des sables de l'Albien est constitué de quartz, de glauconite, de kaolinite, de muscovite, de carbonates (sidérite, calcite, dolomite), de phosphates, de barite, et de pyrite (Mégnyen et Mégnyen, 1980). Associées aux nombreuses variations de faciès géologique latérales, le cortège minéralogique peut varier. La glauconite fait partie intégrante du cortège minéralogique du sable de l'Albien, lui donnant la couleur verte. Il est important de savoir la définir ou la décrire, de connaître ses différentes propriétés pour comprendre les interactions eau-CO₂-roche mises en avant dans les expérimentations.

3.4.1 Un minéral vert

Comme impliqué par son nom, la glauconite est souvent de couleur verte, bien que la teinte puisse varier du vert foncé, presque noir, au jaune-vert pâle. La teinte verte est due en particulier à la présence de fer ferreux, les variations de couleur pouvant être reliées à la quantité relative de fer et d'aluminium présente dans le minéral et au ratio fer ferreux/fer ferrique ou à la présence de fer ferreux tétraédrique (McRae, 1972). L'oxydation de la glauconite par altération ou par chaleur dans une atmosphère oxydante changera la couleur vers un brun, le fer étant alors sous forme d'hydroxyde, de couleur ocre (limonite, goethite) ou plus rarement d'oxyde, de couleur rouge (hématite).

3.4.2 Investigations chimiques

Des analyses chimiques ont été converties en une formule structurale similaire à celle des micas⁴. Une formule représentative de glauconite est donnée par Hendricks and Ross (1941) : $(K, Ca_{1/2}Na)_{0.84} (Al_{0.47} Fe_{0.97}^{(III)} Fe_{0.19}^{(II)} Mg_{0.40})(Si_{3.65} Al_{0.35}) O_{10} (OH)_2$. Celle-ci, peut être comparée avec la formule de l'illite donnée par Grim et al. (1937) : $K_{0.58} (Al_{1.38}, Fe_{0.37}^{(III)}, Fe_{0.04}^{(II)} Mg_{0.34})(Si_{3.41} Al_{0.59}) O_{10} (OH)_2$. Ces formules montrent des similarités entre ces deux minéraux mais la glauconite contient plus de fer et moins d'aluminium. La charge superficielle demande ainsi plus de cation interfoliaire pour assurer l'électroneutralité. La prise en compte de la nature des atomes interfoliaires dans la formule structurale implique de grandes différences comme le montre Hower (1963) dans les deux formules représentatives : $(Al_{0.25}, Fe_{1.10}^{(III)} R_{0.65}^{(II)})(Si_{3.65} Al_{0.35}) O_{10} (OH)_2 X_{1.0}$ (< 5% de couches expansibles contenant K_{0.90}) ou $(Al_{1.30}, Fe_{0.5}^{(III)} R_{0.2}^{(II)})(Si_{3.65} Al_{0.35}) O_{10} (OH)_2 X_{0.55}$ (40% de couches expansibles contenant K_{0.90}) où R^(II) représente la somme du magnésium et du fer ferreux et X est le nombre de moles du cation monovalent interfoliaire qui inclut la quantité de potassium donnée dans chaque formule. Il apparaît ainsi que tous les grains de glauconite avec un pourcentage d'oxyde de potassium supérieur à 8% (voire 7%) consistent, au sens strict, à une glauconite avec moins de 10% de couches expansibles ou gonflantes (McRae, 1972 ; Burst, 1958 ; Hower, 1963). Un exemple de formule pour ce type de glauconite est au sens strict : $K_{0.84} Ca_{0.05} (Al_{0.35} Fe_{1.06}^{(III)} Fe_{0.25}^{(II)} Mg_{0.41})(Si_{3.61} Al_{0.39}) O_{10} (OH)_2$.

⁴ Famille des phyllosilicates, structure cristallographique de base résultant de l'assemblage de deux couches tétraédriques siliceuses avec une couche octaédrique alumineuse

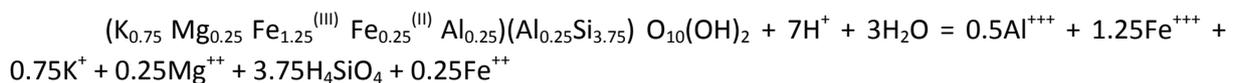
Les glauconites ont plutôt une teneur constante de 4% MgO. Par opposition, les glauconites non marines sont une variété plus riche en magnésium et plus pauvre en aluminium que les variétés marines. Le ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} varie de 4,1 à 6,2, avec la variété non marine, le ratio est plus faible. Les variations de ce ratio ne sont pas corrélées avec le potassium et le silicium (Meunier et al., 2007). La glauconite est riche en fer et en potassium, elle est caractéristique d'une argile dioctaédrique. La glauconite forme un continuum entre une argile dite « non-gonflante » de type illitique et une argile dite « gonflante » de type smectitique pouvant contenir jusqu'à 40% de couches gonflantes. Selon le type de glauconite, la capacité d'échange cationique (CEC) varie de 5 à 39 meq/100g (McRae, 1972), en fonction du pourcentage de couches gonflantes ou expansibles.

3.4.3 Caractéristiques thermodynamiques

L'investigation chimique a permis de mettre en avant la diversité minéralogique de la glauconite au travers des formules structurales. Il est impératif de disposer des propriétés thermodynamiques qui seront essentielles pour interpréter les données chimiques et isotopiques issues de l'interaction eau-CO₂-roche. Différentes méthodes ont été utilisées dans la littérature pour déterminer le produit de solubilité de la glauconite ; elles sont détaillées dans cette section.

3.4.3.1 La règle des phases de Gibbs (Xu et al., 2001)

Xu et al. (2001) suggèrent que la glauconite peut coexister avec un assemblage minéralogique et des espèces aqueuses dans des conditions de pression et de température (P= 25°C ; T= 1bar). Dans ces conditions, la glauconite est à l'équilibre *i.e.* $\Omega = \frac{Q}{Ks}$ avec Ks le produit de solubilité du minéral et Q le produit d'activité ionique du minéral dans la solution. Le log Ks calculé à 25°C et 1 bar est de -3.1005, il est associé à la réaction de dissolution suivante :



3.4.3.2 Approche thermodynamique (Panigrahy et Raymashay, 2005 ; Vieillard, 2002)

Panigrahy et Raymashay (2005) fournissent l'enthalpie libre de formation de la glauconite à partir de la méthode de Tardy et Garrels (1974), Vieillard (2002) qui consiste à estimer les propriétés thermodynamiques d'un minéral à partir des oxydes le constituant. Cette approche permet de déterminer l'enthalpie libre standard de formation de l'argile ΔG_f° (argile) d'après la relation suivante (Vieillard, 2000, 2002) :

$$\Delta G_f^\circ (argile) = \sum_{i=1}^{i=ns} (n_i) \Delta G_f^\circ (M_i O_x) + \Delta G_{ox}^\circ \text{ (Équation 3-1)}$$

Avec $\Delta G_f^\circ (M_i O_x)$ l'enthalpie libre de formation des oxydes constitutifs de l'argile et le terme ΔG_{ox}° l'enthalpie libre de formation à partir des oxydes et de la coordination (tétraédrique ou octaédrique) constituant l'argile.

La forme de glauconite que Panigrahy et Raymashay (2005) emploient est la suivante : $K_{0.75} Fe_{1.58}^{(III)} Fe_{0.42}^{(III)} Al_{0.33} Si_{3.67} O_{10}(OH)_2$. L'enthalpie libre de formation est de -42528,26 kJ/mole à 25°C et 1bar.

En considérant les relations :

$$\Delta rG^\circ = \sum_i \vartheta_i \Delta G_{f,i}^\circ \text{ (Équation 3-2)}$$

avec $\vartheta_i > 0$ pour les produits de réaction et $\vartheta_i < 0$ pour les réactifs de la réaction (e.g réaction de dissolution de l'argile) et,

$$\Delta rG^\circ(T) = -RT \ln K_s(T) \text{ (Équation 3-3)},$$

Le produit de solubilité de l'argile peut être évalué, dans le cas de Panigrahy et Raymashay (2005), celui-ci est de -7,45.

3.4.3.3 Modèle de solution solide Tardy et Duplay (1994)

La glauconite D de Tardy et Duplay (1994), est une solution solide issue d'un mélange de pôles minéralogiques (céladonite, muscovite, pyrophyllite) qui s'exprime sous la forme : $Ca_{0.02} K_{0.85} (Al_{0.1} Fe_{1.03}^{(III)} Mg_{1.01}) (Al_{0.22} Fe_{0.05}^{(III)} Si_{3.71}) O_{10}(OH)_2$

Cependant, les travaux de Pham et al. (2011) notifient que la charge au niveau des feuillets tétraédriques est déficitaire avec la glauconite de Tardy et Duplay (1994). Nous avons ainsi rajouté 0.0125 moles de Si au 3.71 initiales pour obtenir la même charge dans les feuillets tétraédriques que pour Pham et al. (2011) en respectant cependant, la spéciation du fer sous forme Fe(III) selon Tardy et Duplay (1994). Le produit de solubilité ($\log K_s$) découle du produit des activités fourni pas Tardy et Duplay (1994) :

$$\begin{aligned} \log K_{SP}(T) = & 3.7225 \log \left(\frac{[H_4SiO_4]}{[H^+]} \right) + 0.32 \log \left(\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3} \right) + 1.08 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]^3} \right) + 0.02 \log \left(\frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} \right) + \\ & 0.85 \log \left(\frac{[K^+]}{[H^+]^1} \right) + 1.01 \log \left(\frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} \right) \text{ (Équation 3-4)} \end{aligned}$$

Le $\log K_s$ est de -7,6 en considérant les produits d'activité de chaque espèce aqueuse qui diffère de celui donné par Tardy et Duplay de -8,11.

3.4.3.4 Récapitulatif

La glauconite présente une large gamme de données thermodynamiques associée à diverses formules chimiques qui soulignent la complexité de ce minéral (Tableau 3-1).

Formule structurale	Log K _s (T)	Log K* _s (T)	Référence
Ca _{0.02} K _{0.85} (Al _{0.1} Fe _{1.03} Mg _{1.01})(Al _{0.22} Fe _{0.05} Si _{3.7225}) O ₁₀ (OH) ₂ <i>Nommée Glauconite_TD</i>	-7,6	-16,8	Tardy et Duplay (1994) modifié Pham et al. (2011)
K _{0.75} (Mg _{0.25} Fe _{1.25} ^(III) Fe _{0.25} ^(II) Al _{0.25})(Al _{0.25} Si _{3.75}) O ₁₀ (OH) ₂ <i>Nommée Glauconite_Xu</i>	-3,1	-13,7	Xu et al. (2001)
K _{0.75} (Mg _{0.25} Fe _{1.25} ^(III) Fe _{0.25} ^(II) Al _{0.25})(Al _{0.25} Si _{3.75}) O ₁₀ (OH) ₂ <i>Nommée Glauconite</i>	-1,5	-12,1	Base de données Thermoddem
K _{0.75} Fe _{1.58} ^(III) Fe _{0.42} ^(II) Al _{0.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂ <i>Nommée Glauconite_Pan</i>	-7,45	-20,9	Panigrahy et Raymashay 2005

*produit de solubilité en considérant le fer sous forme Fe(II) : $0.25 O_2 + Fe^{++} + H^+ = Fe^{3+} + 0.5 H_2O$ (log K= 8.59)

Tableau 3-1 : Différentes formules structurales du minéral glauconitique selon la littérature.

3.4.4 Comment se forme-t-elle ?

Pour subvenir à une demande forte en potassium et en fer, la source de ces deux éléments provient de l'eau de mer et de minéraux détritiques. La plupart du fer contenu dans les minéraux détritiques est sous forme Fe³⁺. Le fer doit être dans un état soluble sous forme Fe²⁺ pour migrer vers les grains verts (Meunier et al., 2007). Ainsi, la source de fer est limitée à un micro-environnement dans lequel les débris organiques ou l'activité bactérienne imposent des conditions réductrices (Figure 3-6). L'oxydation a lieu dès que la matière organique est totalement minéralisée et que l'activité bactérienne se stoppe ; ce qui explique la présence de Fe³⁺ dans la glauconite. Il est possible également que le Fe³⁺ présent soit originel et n'ait pas été complètement réduit en Fe²⁺. La nucléation et la croissance cristalline sont contrôlées par la diffusion chimique des ions K⁺ et Fe²⁺. Le processus de diffusion est actif jusqu'à ce que la réaction d'achèvement soit atteinte, lors de la formation de phase stable (Fe-illite ou glauconite). Lorsque le processus de diffusion est interrompu, des étapes intermédiaires sont observées, comme une interstratification. La quantité de potassium est considérée comme un indice de progression, d'évolution ou de maturation du processus de formation de la glauconite, appelé processus de glauconitisation. Sur la base de la teneur en potassium, les grains glauconieux sont classés comme naissants (K₂O<4%), faiblement évolués (4-6%) et hautement évolués (>8%) (Amouric et Parron, 1985). Ainsi le processus de glauconitisation est dépendant du temps. Il est mis en avant par Smith et al. (1998) que ce processus peut être actif sur une période de plusieurs millions d'années (à partir de la datation ⁴⁰Ar/³⁹Ar sur plusieurs échantillons). De plus, Odin et Dodson (1982) ont montré que l'âge apparent (K-Ar) décroît quand la teneur en oxyde de potassium augmente. Ainsi, plus la teneur en oxyde de potassium est importante, plus le processus de formation est abouti.

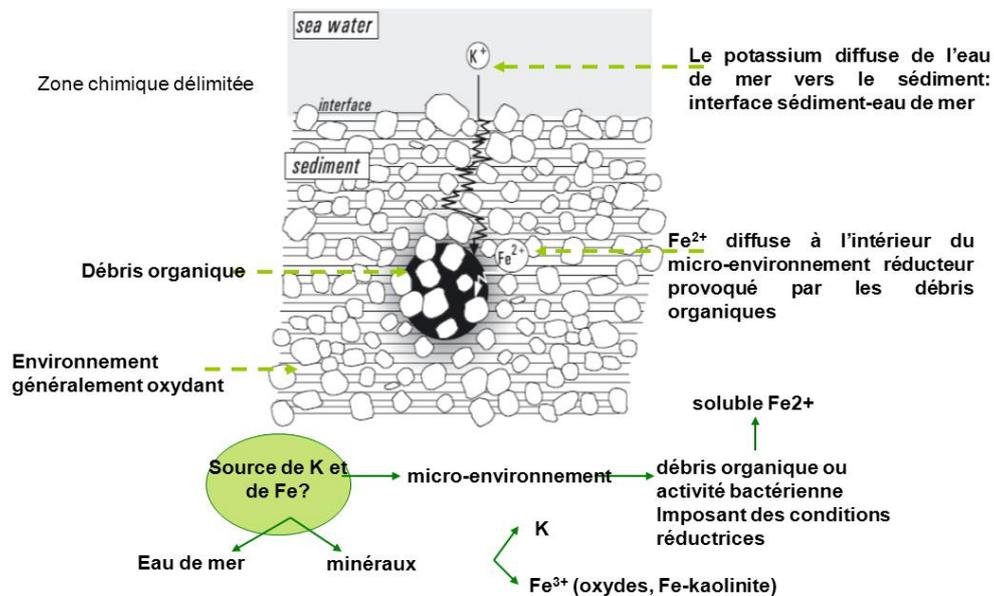


Figure 3-6: Schéma du micro-environnement réducteur (modifié d'après Meunier et al., 2007).

D'autres facteurs comme le taux de sédimentation, la température de l'eau, la profondeur de l'eau ou le matériel parent peuvent avoir une influence sur le type et la nature de glauconite formée. Un taux de sédimentation lent a été reconnu comme une condition nécessaire à la formation de la glauconite (Cloud, 1955). Le produit final, issu du processus de glauconitisation, est riche en fer et en potassium. Ce dernier consiste en une structure à 10 Å « non-gonflant » ou « non-expansible ».

3.4.5 Pour aller plus loin, classification des glauconites

Burst (1958) a récemment montré que les grains de glauconite sont composés minéralogiquement d'un matériel hétérogène. Il a divisé les grains en différentes classes (à partir des données DRX) :

- 1) structure 10 Å ordonnée
- 2) structure 10 Å désordonnée
- 3) structure interstratifiée
- 4) grains avec mélange de minéraux (grains de glauconite composés de plus d'un minéral argileux)

Les trois premières classes de Burst (1958), évoquées précédemment, peuvent être reliées les unes avec les autres en fonction de la proportion de couches gonflantes ou expansibles. De la classe 1 à 3, la proportion de couches gonflante augmente alors que la teneur en potassium diminue, comme évoqué dans les sections précédentes. Toutes les glauconites sont interstratifiées jusqu'à un certain seuil. L'interstratification se crée presque exclusivement entre des couches gonflantes et des couches non gonflantes 10Å (entre <5% jusqu'à 40% de couches gonflantes ou expansibles).

3.4.6 Relation entre structure, composition chimique et lithologie

Les données chimiques et les éléments majeurs contenus dans la glauconite sont fortement affectés par la composition de la phase minérale parente. Les premiers et rapides pas de l'évolution des minéraux glauconieux sont peut-être dus à la dissolution d'un matériel précurseur (carbonaté ou silicoclastique) engendrant une mobilisation d'éléments qui peuvent être ou non intégrés dans un nouveau minéral formé (Amorosi et al., 2007). Warshaw, 1957 a mis en avant une relation entre la structure de la glauconite et la nature lithologique du type de roche dans laquelle ils ont trouvé les grains verts. Les glauconites de type « ordonnées » (d'après la classification de Burst, 1958), et en partie celles désordonnées, se trouveraient avec des dolomites ou du sable dans lequel les grains détritiques sont de type quartz à ciment de type siliceux et/ou carbonaté. Les glauconites de la classe désordonnée se trouvent dans des roches sédimentaires détritiques terrigènes (arkose) ou dans des argiles bentonitiques. Le type « interstratifié » se trouve dans des sables contenant de grandes quantités de feldspaths, de minéraux argileux autres que les argiles micacées. De plus, les glauconites avec une proportion de couches gonflantes inférieure à 10%, se trouvent de façon prédominante dans des sables quartzeux et non argileux et dans des roches carbonatées (calcite et dolomite). Celles dont la proportion de couches gonflantes ou expansibles excède les 15% se trouvent dans les sables argileux et marnes.

3.4.7 Modélisation d'un scénario de fuite dans l'Albien, Bassin de Paris (France)

L'aquifère de l'Albien a été choisi comme objet d'étude, d'une part, parce que le Bassin de Paris contient des formations salines profondes identifiées comme cibles potentielles par le programme national français de stockage géologique du CO₂, d'autre part, parce qu'il figure comme une réserve en eau douce d'importance stratégique. Ainsi, cette ressource en eau est sus-jacente aux réservoirs hôte potentiels de stockage en CO₂ (Figure 3-1). Ces critères correspondent aux conditions de notre étude sur l'impact des fuites de CO₂.

En guise de préambule, les travaux de Audigane et al. (2009) et Humez et al. (2011) présentent une application de la modélisation numérique multiphasique utilisant le code TOUGHREACT (Xu et al., 2001) d'un scénario de fuite survenant lors d'un stockage géologique du CO₂, depuis la formation du Dogger jurassique jusqu'à l'Albien du Bassin de Paris. Cette étude a permis de modéliser une chaîne d'interactions eau-CO₂-roche interdépendantes à différents niveaux.

Dans ces travaux, en raison de contraintes numériques, des approximations et simplifications concernant la géométrie de la structure géologique, les assemblages minéralogiques et la durée d'injection (jusqu'à 5 ans) ont été appliqués au système, ce qui restreint l'analyse des impacts estimés. La vitesse de migration du CO₂ et la quantité de CO₂ gazeux et dissous, premièrement dans l'eau de stockage et deuxièmement dans l'eau de l'aquifère sus-jacent, sont calculées. Une analyse de sensibilité du débit de fuite est fournie en fonction de la distance du puits d'injection et de la zone fuyante, de la variabilité des propriétés pétrophysiques du réservoir.

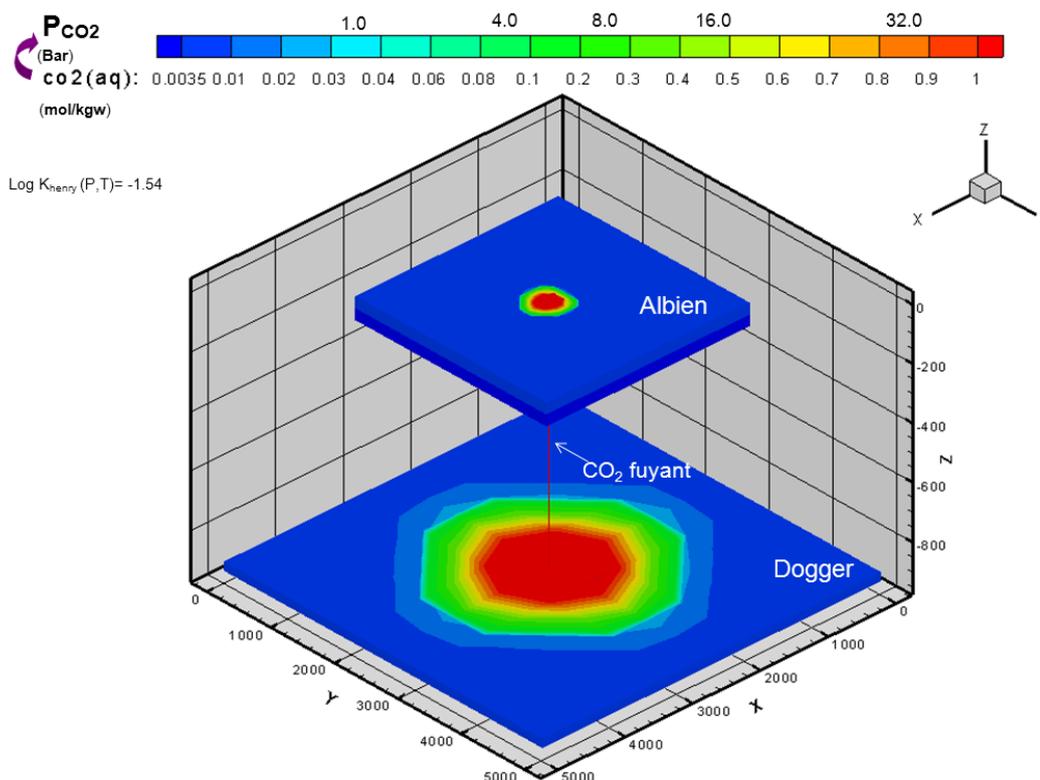


Figure 3-7 : Résultats de modélisation de scénario d'injection de CO₂ dans l'aquifère du Dogger et de fuite dans l'aquifère de l'Albien (échelle des axes en mètre) issus de Humez et al. (2011).

Le CO₂ injecté à un taux de 12,7 kg/s (0,4 Mt/an) atteint l'aquifère Albien après 90 jours d'injection. Le panache de gaz dans la formation du Dogger s'étend jusqu'à 1,5 km du point d'injection après 5 ans. La remontée de CO₂ a un débit de 0,2 à 1,1 kg /s en fin de simulation, accompagnée d'eau de formation à un débit de 0,03 kg/s. Le CO₂ injecté dans un état supercritique dans le Dogger atteint l'aquifère Albien à l'état gazeux en raison de la diminution de la pression hydrostatique. La zone de l'aquifère de l'Albien impactée par le CO₂ dissous couvre un rayon de 0,3 à 0,5 km (Figure 3-7). La dissolution de la calcite et de la glauconite se produit principalement autour du point d'intrusion. Au-delà de cette zone, le modèle prédit une réactivité géochimique moyenne d'un ordre de grandeur plus faible, en ce qui concerne les vitesses de dissolution et de précipitation. Une attention particulière est accordée au fer, dont des concentrations élevées sont présentes dans le système géochimique aqueux initial. Ce modèle constitue un point de départ pour de futures améliorations focalisées sur l'interaction entre les flux et la géochimie. Ce modèle 3D servira de base pour inclure d'autres mécanismes tels que les co-précipitations et la sorption des espèces aqueuses indispensables à l'amélioration de l'analyse de l'impact des fuites de CO₂ au cours du stockage sur des eaux souterraines peu profondes.

Ces travaux de modélisation sont innovants, dans le sens où ils combinent une opération de stockage et une simulation de fuite. Cependant, il est nécessaire d'approfondir les connaissances géochimiques en termes d'interactions eau-CO₂-roche dans l'Albien pour formuler des hypothèses mécanistiques plus précises. C'est en ce sens que nous allons développer dans le cadre de cette thèse un volet caractérisation géochimique de l'Albien et un volet expérimental d'intrusion de CO₂ suivi d'un monitoring isotopique seul capable de détecter des taux de fuite de CO₂ très faibles.

Partie II : De l'expérimentation à la modélisation: contraintes sur les processus d'interaction eau-roche-CO₂ dans le cas de l'Albien

L'expérimentation en batch est au cœur de cette étude puisqu'elle permet de comprendre et contraindre les interactions eau-roche-CO₂ avec deux principaux objectifs :

- étudier l'évolution de la chimie de l'eau de formation et la minéralogie de la phase solide respectivement durant l'expérimentation;
- suivre l'évolution des signatures isotopiques au cours de l'expérimentation ;
- identifier les outils isotopiques constituant des marqueurs de processus géochimiques et des indicateurs indirects de la présence de CO₂.

Pour répondre à ces objectifs, une méthodologie précise a été développée.

4 Méthodes expérimentales

4.1 VUE D'ENSEMBLE : EXPERIMENTATIONS ET MOYENS ANALYTIQUES MIS EN JEU

L'expérimentation batch reconstituant un système eau-roche-CO₂ doit être précise et contrainte. Pour tester les outils géochimiques isotopiques, dans le contexte de cette étude, il est nécessaire de travailler dans un système :

- à faible pression partielle en CO₂ (P_{CO_2}) pour se placer dans le contexte de détection « précoce » du CO₂,
- mais avec une P_{CO_2} suffisamment élevée pour perturber le système et enregistrer des modifications chimiques et isotopiques.

On a décidé de se placer à pression initiale de 2 bar en système fermé. La pression, au cours de l'expérimentation, évolue avec la relaxation du système.

Ainsi et autour de cette manipulation centrale doivent s'ajouter des méthodes de caractérisation du matériel (Figure 4-1) pour enregistrer toute modification chimique et isotopique au cours de l'expérimentation. Il est donc nécessaire de faire appel à un assemblage de méthode expérimentale comme contrainte supplémentaire pour effectuer une détermination chimique, minéralogique et isotopique des différents compartiments gazeux (analyses isotopique du CO_{2(g)}), aqueux (analyse des majeurs, traces et isotopes des espèces dissoutes) et solides (DRX, MEB, surface spécifique, analyse chimique et isotopique de la roche totale et des minéraux la constituant etc.) afin

de mettre en avant toute évolution au cours du temps. La phase solide mise en jeu a fait l'objet d'un protocole de séparation minéralogique et d'extraction chimique afin de caractériser les minéraux présents dans le système.

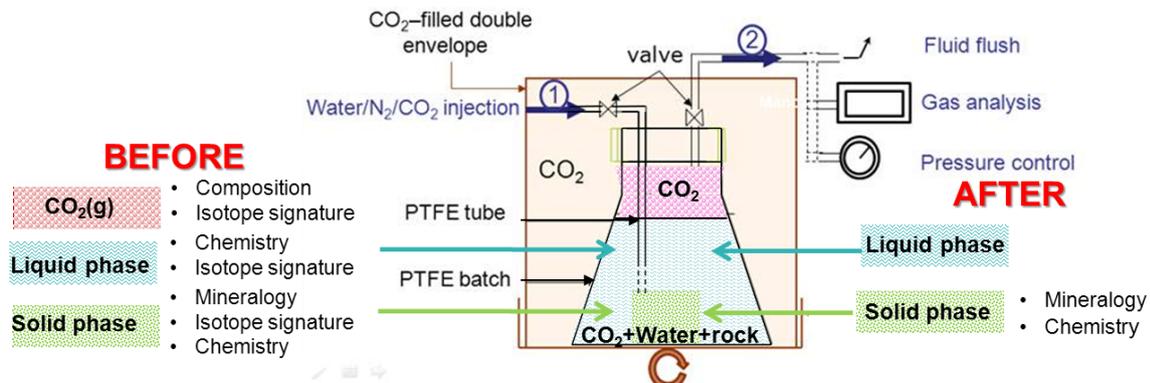


Figure 4-1 : Assemblage des méthodes analytiques et des expérimentations dans le cadre de cette étude.

4.2 CONCEPTION DE SYSTEME BATCH ET DE PLAN D'EXPERIENCE D'INJECTION DE CO₂

Le plan d'expérience mené dans ce travail a été publié dans un article *Applied Geochemistry* en 2012 (Humez et al., 2012). Le résumé, donné ci-après, est extrait de cet article. Il met en avant le design des systèmes batch et le protocole d'injection de CO₂. Ces expériences eau-roche-CO₂ sont en triplicata.

Batch experiments in the laboratory should comply with three criteria: (1) a representative volume of reactors, (2) a high degree of cleanliness to avoid any contamination of traces elements and their isotope during the monitoring; (3) tightness to guarantee closed system conditions. For these reasons, batch reactors were developed made of Teflon (PTFE) (inert to CO₂), sealed with O-rings, and equipped with a PTFE tube and connected to valves. The first valve allows the admission of liquid water and injection of CO₂ or other gases (N₂) through a PTFE tube. The second valve allows gas injection or gas release for pressure adjustment or for purging at the end of an experiment. The equipment is designed for external control and monitoring of pressure and gas analysis with an infrared gas analyzer (ADC LFG-20 Landfill Gas Analyzer) during CO₂ injection (Figure 4-2).

The initial set-up consisted of 40 g of greensand in reactors flushed with a N₂ flux. Then, 400 mL of formation water (liquid/solid ratio of 10) were injected by a peristaltic pump into the batch systems, with careful weighing control. Pressure gauges were connected to the reactors during the water injection in order to maintain a constant, slightly over-atmospheric pressure.

Since the water and solid samples were not collected at the same location, the system was left to stand at room temperature (20°C) and under 2 bar N₂ pressure, during a pre-equilibration step. A preliminary experiment was performed to quantify the standing time, using the pH evolution as an overall indicator of the reaction progress.

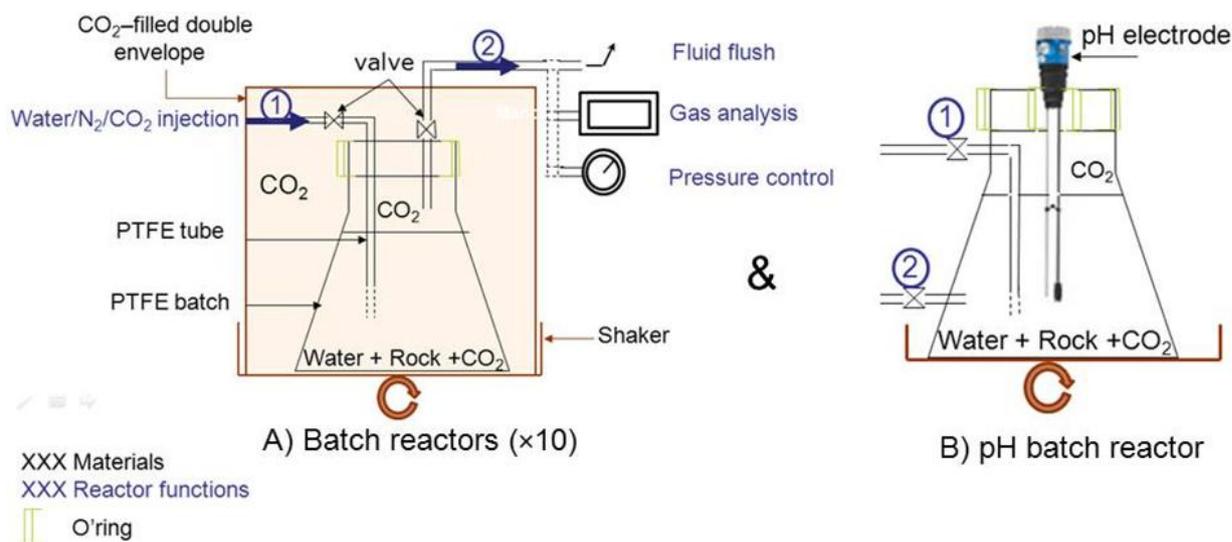


Figure 4-2 : Design et dispositif expérimental conçu spécialement dans le cadre de ce projet.

After the pre-equilibration phase, the CO₂ was slowly injected through a blowhole into the batch reactors. During this step, gas samples were collected with Tedlar[®] bags and analyzed with LFG20, to check on the evolution of the CO₂ concentration, and to ensure all N₂ had been flushed out from the reactor. When the pressure in the system attained 2.0 bar at 20 ± 1°C, the CO₂ injection was stopped. The CO₂-injection operation was controlled by the manometer of the CO₂ bottle, the flowmeter, and the pressure inside the reactors and by pH. A “control batch system” without CO₂ was included, first to obtain a reference baseline of the aqueous speciation without CO₂, and second to verify the delay in reaching steady-state conditions.

The batch reactors were then sealed and inserted in CO₂-filled double-envelopes to prevent any atmospheric exchange. Ten reactors were placed on a shaker table and were run simultaneously over pre-determined lengths of time (1 day, 1 week, 2 weeks and 1 month). One of them was equipped for continuous pH measurements under the same CO₂ injection conditions: the aim was to detect any abrupt changes in the reactions, and modify the sampling time accordingly if needed (Figure 4-2).

4.3 PRELEVEMENT, CONDITIONNEMENT ET METHODES ANALYTIQUES

4.3.1 Protocole de prélèvement et de conditionnement du matériel solide et liquide bruts

Les échantillons d'eau utilisés pour les expérimentations sont prélevés sur un forage AEP à l'Albien à 600 m de profondeur (chapitre 5 et 6). Le protocole de prélèvement doit prendre les précautions suffisantes pour préserver les conditions physicochimiques de l'eau de l'Albien. Ainsi, l'eau brute est filtrée à 0,2 µm pour limiter les interférences microbiologiques puis conditionnée dans des sacs Tedlar[®] avec une méthode double- enveloppe à l'azote pour éviter tout contact avec l'air ambiant et l'exposition à la lumière de l'eau prélevée. Dans ces conditions, les risques de

contamination atmosphérique ou de modification des paramètres physicochimiques sont minimisés (pH, Eh, O₂ dissous, teneur Fe⁺⁺). L'échantillon d'eau brute doit être utilisé un à deux jours après le prélèvement pour les expérimentations avec le CO₂. L'état initial des paramètres physicochimiques de l'eau est défini au laboratoire qui argumente des bonnes conditions de prélèvement et de conditionnement.

Les échantillons solides, après prélèvement sur le terrain, sont séchés à l'étuve à 30-35°C, puis quartés, pesés et ionisés, afin d'éviter les interférences microbiologiques, avant les expérimentations avec le CO₂. Après interaction avec le CO₂, la phase solide est récupérée, séchée à 30-35°C puis conditionnée sous vide et dans une double enveloppe N₂.

4.3.2 Méthodes analytiques chimiques et isotopiques

Le conditionnement des eaux et les équipements de mesures pour les analyses chimiques et isotopiques sont précisés dans l'article Humez et al. (2012), Applied Geochemistry, et dans l'article soumis à Chemical Geology (soumis, chapitre 10).

4.4 CARACTERISATION CHIMIQUE, MINERALOGIQUE ET ISOTOPIQUE DE LA PHASE SOLIDE

Il existe différentes méthodes pour déterminer les propriétés chimiques et minéralogiques d'une phase solide, séparées en deux groupes:

- les méthodes directes, physiques non destructives (microscope électronique à Balayage (MEB), Diffraction des rayons X (DRX) etc.) en les couplant avec des méthodes de séparation (ou tri) physique au préalable, déjà mises en place. Cette étape de tri permet d'isoler des fractions les plus différentes possibles d'un point de vue minéralogique ou granulométrique.
- les méthodes indirectes comme les extractions chimiques. L'élément est sorti de son contexte structural par attaques chimiques et son analyse est indirecte dans la mesure où elle est réalisée dans la solution. Il s'agit donc de sélectionner le réactif qui est le plus adapté et le plus efficace pour identifier la ou les différente(s) fraction(s) soluble(s).

4.4.1 Méthodes physiques d'analyses directes

4.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La détermination de la composition minéralogique des sables échantillonnés a été réalisée en utilisant une analyse par DRX (diffractomètre à goniomètre/cathode de cuivre) sur poudre et sur argile. La DRX sur poudre permet d'identifier les phases cristallines. Les diffractogrammes sont obtenus avec l'anticathode cuivre et un angle de déviation entre 2° et 60° 2-Théta ($\alpha_{1,2} = 1.5419 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes orientés (DRX argiles) sont obtenus avec le même instrument, en faisant subir à l'échantillon différents traitements (glycol, chauffage 490°C, normal *i.e.* sans traitement); avec au préalable une mise en suspension de l'échantillon pour séparer la fraction fine.

4.4.1.2 Granulométrie

Pour la réalisation des analyses granulométriques, une prise de l'échantillon brut sec est effectuée. Ce prélèvement est mis en suspension, puis lavé sur un tamis de 80 μm (seuil de coupure). La fraction supérieure à 80 μm est séchée et pesée, puis traité par tamisage en voie sèche entre 2mm et 80 μm .

4.4.1.3 Détermination surface spécifique (méthode BET)

Dans les méthodes d'adsorption de gaz, la surface spécifique est déterminée à partir de relations entre la pression appliquée et le volume d'un gaz forcé à pénétrer à travers l'échantillon, selon la théorie d'adsorption de gaz de Brunauer, Emmett, and Teller (BET). Cette méthode consiste à modéliser la portion de l'isotherme qui correspond à la fin de l'adsorption de la première couche de gaz ($0,05 < p/p_0 < 0,3$ (11 points), p est la pression d'azote et p_0 est la pression de saturation de l'azote). Cette technique est développée sur un échantillon sec.

4.4.1.4 Microscope électronique à balayage (MEB) et microanalyse X

Une première étape de sélection et de caractérisation des échantillons solides a été suivie en faisant appel à des observations, à la loupe binoculaire puis au microscope optique. Cette étape nécessite donc de fabriquer des lames minces.

Puis, une analyse ponctuelle plus fine est réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB classique haute tension) et en microanalyse X. Afin de rendre conductrice la surface des échantillons, la propriété nécessaire à l'observation, une métallisation préalable de la surface est nécessaire. L'or/palladium est employé pour l'observation des grains en électron secondaire et le carbone pour l'observation des lames minces en électron rétrodiffusé (« Back-scattered electrons, BSE »). En combinant ces observations à une analyse par sonde EDS, (EDS, *energy dispersive spectroscopy*), une imagerie chimique élémentaire par spectrométrie de rayon X est alors possible et permet de connaître la distribution des différents éléments chimiques d'une zone d'intérêt.

Afin de comprendre les processus géochimiques mis en avant lors de la phase expérimentale, nous cherchons à séparer les minéraux du cortège pour analyser leur chimie et leur systématique isotopique et ainsi comprendre comment réagissent ces minéraux

4.4.1.5 Séparation minéralogique de la glauconite

Les liqueurs denses (utilisation des différences de densité) et le séparateur magnétique sont d'un usage courant en pétrographie pour la séparation des minéraux des roches. L'objectif final étant de connaître la chimie et la signature isotopique inscrites dans le minéral, nous éliminons la possibilité d'utiliser les liqueurs denses pour empêcher toute modification de la chimie du minéral à séparer.

Les minéraux glauconitiques possèdent un comportement magnétique et une susceptibilité magnétique qui varie ; il est donc possible d'utiliser cette propriété pour les trier au travers d'un séparateur magnétique isodynamique Frantz. La susceptibilité magnétique est ici de $0,58 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$,

avec une pente longitudinale (15°) et latérale (15°) sur le Frantz, les grains paramagnétiques sont attirés par un courant de 0,6 A. L'appareil est constitué d'un électro-aimant dans lequel se trouve une réglette vibrante où les minéraux circulent. La réglette étant divisée en deux, les grains paramagnétiques vont dans la rigole extérieure par rapport au corps de l'appareil, tandis que les grains non attirés ou diamagnétiques se retrouvent dans la rigole près de l'électro-aimant (Figure 4-3). En modifiant l'ampérage de l'appareil, il devient alors possible de séparer de nombreuses phases minérales. De plus, les deux pentes, l'inclinaison latérale de la réglette et la pente longitudinale, agissent sur la vitesse d'écoulement des grains (affinage de la séparation). L'opération est contrôlée au travers d'observation à la loupe binoculaire.

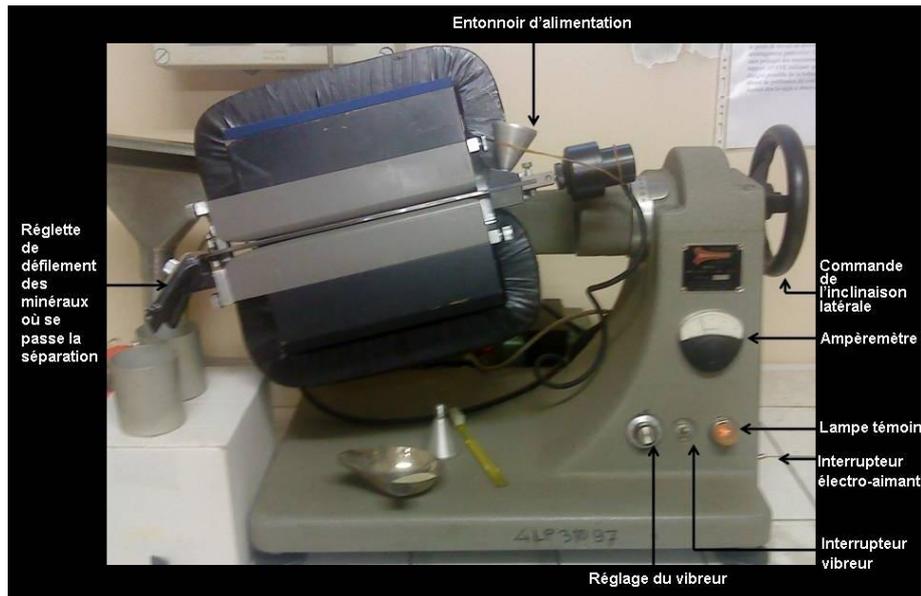


Figure 4-3 :Séparateur magnétique isodynamique Frantz pour trier la glauconite du reste de la roche totale.

Le protocole de séparation minéralogique de la glauconite sollicite les granulométries les plus fines possibles pour obtenir le meilleur degré de libération des minéraux et réduire la quantité des grains mixtes. Par contre, plus la granulométrie est fine, plus la séparation magnétique via le Frantz devient difficile, voire impossible en dessous de 60 μ . Le mode opératoire est schématisé en Figure 4-4.

L'objectif de cette étape consiste à extraire et différencier un compartiment disponible d'un compartiment peu mobile de la glauconite, en vue d'analyser la chimie ainsi que les signatures isotopiques de ces fractions. La différenciation nous aidera dans l'interprétation et la compréhension des interactions eau-sable-CO₂ de la phase expérimentale.

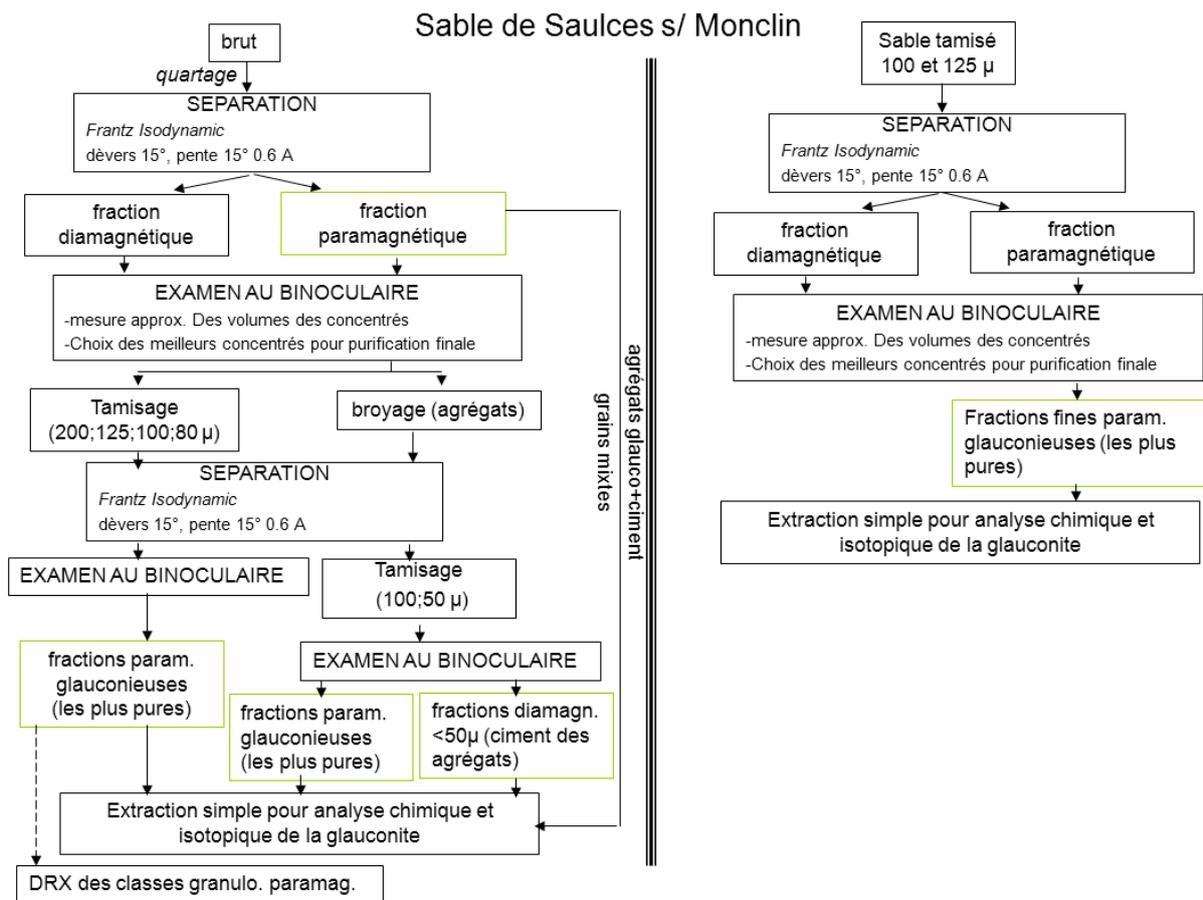


Figure 4-4 : Mode opératoire de séparation minéralogique pour analyse chimique et isotopique de la glauconite.

4.4.2 Extractions chimiques simples

4.4.2.1 Lixiviation à l'eau déminéralisée, mannitol et cobaltihexammine

Les échantillons qui ont subi les essais de lixiviation concernent la fraction glauconitique séparée par une méthode de tri physique (magnétique) (Figure 4-4).

L'approche méthodologique choisie, basée sur la lixiviation d'échantillons (broyés et séchés), doit permettre d'accéder aux compartiments (mobilisables et non mobilisables) de glauconite.

Trois solutions lixiviantes ont été sélectionnées pour les tests expérimentaux :

- eau distillée (milliQ®)
- solution cobaltihexammine $\text{Co}(\text{NH}_4)_6\text{Cl}_3$ de 20 mmol/L,
- solution mannitol 1,82% obtenue par dissolution du polyalcool ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) dans l'eau milliQ®

Les tests ont été réalisés sur poudre sèche dans des béchers en téflon fermés et sous agitation magnétique. Dans un premier temps, les échantillons de glauconite ont fait l'objet de lixiviation avec les trois solutions précédentes pour des rapports eau-roche de 20 (1 g solide ; 20 ml solution). Pour chaque type de réactif, trois lixiviations successives, de 22 heures chacune, ont été effectuées sur un même aliquote de l'échantillon (3*22 heures). Au terme de chaque lixiviation individuelle, l'échantillon est centrifugé pendant 30 minutes à 4000 tours/minutes. La solution est

ensuite prélevée sur des filtres seringues (0,45 µm) préalablement rincés, pour analyses chimiques et isotopiques (B, Li, Sr).

4.4.2.2 Détermination de la capacité d'échange cationique et anionique de la glauconite

Les minéraux argileux peuvent adsorber des cations et des anions et les retenir sous forme mobilisable. Les ions mobilisables ou échangeables souvent associés aux argiles sont pour les cations : Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ et Al^{3+} et pour les anions SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} et NO_3^- (Wilson et al., 1987). La capacité d'échange peut être définie comme la charge totale de site d'adsorption actif. Cette capacité est mesurée à pH 7 et reportée en milli-équivalents pour 100 g (meq/100g).

La capacité d'échange cationique (CEC) est la somme des cations échangeables que l'argile peut adsorber à un pH spécifique du fait d'une charge négative à la surface de l'argile (voir section 2.2.2 et chapitre 9).

Cette capacité d'échange cationique est évaluée par la solution de trichlorure de cobaltihexammine. Les ions cobalt prennent la place des sites échangeables à la surface de la glauconite. Il s'ensuivra un dosage des cations échangeables par les méthodes analytiques classiques (ICP/AES). La détermination CEC peut se faire également par colorimétrie (absorption à 473 nm) sur un UNICAM UV spectromètre.

La capacité d'échange anionique des argiles, bien que minoritaire compte tenu du point de charge nulle des argiles et des pH des milieux naturels, a été évaluée par la mise en contact d'une solution saturée en phosphate (Mehlich, 1948) engendrant des réactions d'échange de ligands.

Les réactifs utilisés pour cette expérimentation sont :

- solution de Triethanolamine (ou trolamine) ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$),
- solution de chlorure de calcium (CaCl_2),
- solution saturante en phosphate-0.001M H_3PO_4 .

Le rapport liquide/solide est de 100. Une masse de 200 mg de glauconite est ajoutée à 20 ml de solution de triethanolamine, le mélange est agité pendant 30 minutes puis centrifugé et rincé cinq fois avec 95% d'éthanol. La deuxième étape met en contact le culot avec 20 ml de chlorure de calcium, le mélange est agité pendant 30 minutes puis centrifugé et rincé cinq fois avec de l'éthanol. Il faut ensuite ajouter 20 ml de la solution saturante en phosphate au culot en agitant 30 minutes et en laissant reposer 24h, puis agiter encore, centrifuger et mettre de côté le liquide surnageant pour la détermination des anions désorbés.

5 Caractérisation des phases solide et liquide de la formation des sables de l'Albien, choisies pour l'étude

Cette partie se consacre à la recherche sur le terrain de matériel solide et liquide de l'Albien, à la sélection des échantillons récoltés et à la caractérisation du matériel retenu. Cette étape est indispensable pour étudier les interactions eau-roche-CO₂.

5.1 CARACTERISATION DES SABLES DE L'ALBIEN

Les sables glauconieux de l'Albien récoltés sur le terrain proviennent de deux types de prélèvement, certains ont été échantillonnés dans des conditions de surface sur la bordure Sud et Nord-Est du crétacé inférieur du Bassin de Paris (A1_F, A2_F, A3_F, A4_F, A1_W, A2_W), d'autres, proviennent de cuttings de deux forages profonds : un forage géothermique à l'aplomb de Paris à 600 m de profondeur (A1_C), et un forage piézométrique au Sud-Est du bassin de Paris dans la région Bourgogne vers 300 m de profondeur (A2_C) (Tableau 5-1, Figure 5-1).

Cette partie détaille les campagnes d'acquisition de matériel solide (choix des sites), la justification du choix de l'échantillon retenu pour les expériences, et sa caractérisation fournit des détails sur la géographie et la géologie de la formation de l'Albien des sites lors de la campagne d'échantillonnage.



Figure 5-1 : Carte géologique du Bassin de Paris, France et campagne d'échantillonnage des sables de l'Albien ; sables prélevés en surface et sables prélevés en forages.

5.1.1 Sables obtenus dans les conditions de surface

Cette campagne s'est déroulée dans les départements de l'Yonne, l'Aube, la Marne, la Haute-Marne, la Meuse, les Ardennes et dans l'Oise où il a été possible de récolter, dans des conditions de surface, plus accessibles, les échantillons A1_F, A2_F, A3_F, A4_F, A1_W, A2_W (Figure 5-1, Tableau 5-1).

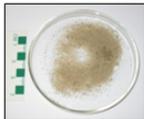
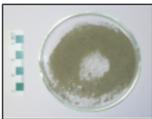
Identification	Commune	Localisation		Secteur
A1_W Surf.	Auxerre (89)	Lat: 47°48'46.39"N Lat: 47°50'32.81"N	Long: 3°43'16.16"E Long: 3°29'3.76"E	<u>Secteur Sud du Bassin de Paris</u> 
A2_W Surf.	St Florentin (89)	Lat: 47°59'1.71"N	Long: 3°41'57.49"E	
A2_C prof. (piézo)	Bussy-en-Othe (89)	Lat: 48°1'11.69"N	Long: 3°30'46.94"E	
A1_C Prof. (géotherm)	Orly (94)	Lat: 48°44'42.69"N	Long: 2°24'4.94"E	<u>Région parisienne</u>
A1_F Surf.	Sauvage-Magny, Ceffonds (52)	Lat: 48°24'51.27"N	Long: 4°44'26.70"E	<u>Secteur Est du Bassin de Paris</u> 
A3_F Surf.	Louvemont (52)	Lat: 48°33'5.87"N	Long: 4°54'7.32"E	
A2_F (sélectionné) Surf.	Saulces-Monclin (08)	Lat: 49°34'46.33"N	Long: 4°30'15.34"E	<u>Secteur Nord-Est du Bassin de Paris</u> 
A4_F Surf.	Forges-les-Eaux (76)	Lat: 49°37'54.59"N	Long: 1°28'33.57"E	<u>Secteur Nord du Bassin de Paris(Pays de Bray)</u>

Tableau 5-1 : Identification et localisation des échantillons solides durant la campagne de recherche des sables de l'Albien.

Le retour d'expérience de la campagne de terrain a démontré que l'Albien affleure très mal en raison d'une épaisse couverture quaternaire, d'une végétation dense et de l'absence de reliefs marqués. Il n'est visible que dans les carrières abandonnées, les exploitations d'argiles qui persistent ou à l'occasion de travaux (terrassement, travaux routiers).

Le chapitre 3 permet de se familiariser avec la codification litho-stratigraphique et les variations latérales de faciès de la formation de l'Albien (partie 3.2.1)

5.1.1.1 Dans l'Aube et l'Yonne

Dans la région de Saint-Florentin, limite entre l'Yonne et l'Aube, les faciès argileux prennent de plus en plus d'importance d'Ouest en Est. L'épaisseur des Marnes de Brienne augmente et des passages argileux envahissent les niveaux sableux, annonçant le département de l'Aube où l'Albien est presque entièrement argileux. Les sables verts sont surmontés par des argiles (5-15 m) dites Argiles de l'Armance ou Argiles inférieures des Drillons (sommets de l'Albien inférieur). Au-dessus, la

série sableuse de l'Albien moyen est entrecoupée d'argiles et montre de bas en haut la succession suivante : Sables des Drillons (15-20 m) puis Argiles supérieures des Drillons (3-10 m) puis Sables de Frécambault. Vers l'Est, les sables des Drillons se prolongent dans les argiles Tégulines. Ensuite au sommet de l'Albien moyen et à l'Albien supérieur correspondent les argiles de Pommerats (5 m) (appelées encore les Argiles supérieures de St-Florentin) puis les Marnes de Brienne. A l'opposé, vers l'Ouest, les faciès sableux deviennent prépondérants. En effet, vers le Sud-Ouest, l'épaisseur des marnes de Brienne et Argiles de Gault diminue et ces marnes et argiles disparaissent même vers Saint-Fargeau. Les argiles de Drillons disparaissant, les sables de Frécambault et les sables de Drillons ne forment plus qu'une seule masse sableuse dénommée « Sables de Puisaye ». Les argiles de l'Armance et les sables verts se maintiennent mais sont bien moins individualisés (Figure 3-2).

L'échantillon A2_W provient du banc sableux « Frécambault », il est décrit comme un sable jaune mal trié composé principalement de quartz sub-arrondis à arrondis et de quelques agglomérats de quartz cimenté par des carbonates. Un échantillon provenant de l'Aube, près d'Auxerre (A1_W), montre un sable blanc très bien trié, fin, non cimenté et bien calibré, surmontant des sables fins, gris et verts, où quelques grains de glauconites sont observables. Deux types de grains de quartz sont observés : des grains roulés et arrondis et des grains sub-anguleux à arrondis.

5.1.1.2 *Dans la Haute-Marne et les Ardennes*

Les formations sableuses décrites précédemment (Frécambault et Drillons) se biseautent dans la partie Est à Nord-Est du bassin de Paris. L'aquifère multicouche dans le Sud du Bassin devient monocouche dans cette partie. La formation sableuse, dite des sables verts, est alors continue. La série albienne comprend à la base les sables verts puis les argiles du Gault. Les nombreuses carrières annotées sur les cartes géologiques, qui datent pour la plupart des années soixante-dix, ont été abandonnées et souvent remblayées.

Parmi les échantillons récupérés, les sables verts forment une assise de couleur verdâtre composée de sables et grès plus ou moins glauconieux dont la couleur varie depuis le vert plus ou moins foncé jusqu'au gris, en rapport avec la teneur en glauconite qui se présente sous forme de petits grains mélangés avec des grains très fins de quartz translucide. Les lentilles de glauconite franchement vertes se rencontrent parmi les fronts de taille observés (A1_F, A2_F et A3_F). La proportion d'argile et de glauconite contenue dans ces sables varie rapidement d'un point à un autre : en certains endroits les échantillons sont presque exclusivement quartzeux alors que, pour d'autres, la part de glauconite est prépondérante (tel A2_F, dans les Ardennes). Cet échantillon du niveau albien inférieur est modérément trié, les grains de quartz sont arrondis à sub-arrondis et les grains de glauconite, à première vue, sont de couleur vert bouteille et mamelonnés. Dans le département de la Haute-Marne, les sables du niveau albien inférieur (A1_F et A3_F) sont bien triés, les grains de quartz sont sub-anguleux et les grains de glauconite, quoique épars, sont également de couleur vert bouteille et mamelonnés.

L'épaisseur cumulée maximale de l'Albien, de plus de 100 m, est ouverte vers le Sud-Est, dans le département de l'Yonne où les plus grandes épaisseurs sont visibles en surface. La réduction d'épaisseur est très rapide à l'Est, d'après les coupes géologiques. Les sables supérieurs disparaissent provoquant de l'augmentation d'épaisseur des argiles sus-jacentes.

5.1.1.3 *Dans le pays de Bray*

L'albien inférieur peut être argileux ou sableux (sables verts). L'albien moyen a le faciès des argiles de Gault. L'échantillon A4_F du niveau albien inférieur, est relativement bien trié, les grains de quartz sont sub-anguleux à anguleux et les grains de glauconite, bien qu'épars, sont de couleur vert kaki à brune (partiellement altérés).

5.1.2 **Sables de l'Albien obtenus dans les conditions profondes**

Durant cette campagne, il a été possible d'échantillonner des cuttings de la formation de l'Albien lors de forage profond A1_C et A2_C.

5.1.2.1 *Les cuttings du forage d'Orly (A1_C)*

A l'occasion d'un forage géothermique au Sud de Paris, réalisé par CFG (Compagnie Française de Géothermie), il a été possible de récolter les cuttings de la formation de l'Albien. Ce matériel solide illustre les conditions profondes de la formation de l'Albien à 600 m de profondeur, se présente sous forme de cuttings pollués par la boue bentonitique, de par les conditions de forage profond et destructif. Ce matériel a subi un lavage en voie humide par tamisage à 80 µm puis un séchage à l'étuve à 35°C avant d'être analysé. Une perte d'information liée à la fraction fine (<80 µm) est mise en avant dans les Tableau 5-2 et Tableau 5-3 qui récapitulent la composition chimique des éléments majeurs et traces de cet échantillon.

5.1.2.2 *Cuttings du forage piézométrique de Bussy-en Othe (A2_C)*

Ces sables fins à grossiers provenant d'un forage piézométrique de Bussy-en-Othe, d'une profondeur de 300 m environ, situé dans l'Yonne. Ces sables présentent d'autres aspects minéralogiques de la formation de l'Albien avec une présence abondante de carbonates (partie 5.1.4).

5.1.3 **Pré-sélection des échantillons solides**

Les observations à la loupe binoculaire ont permis d'écarter les échantillons dont l'état d'altération était le plus prononcé (Tableau 5-1). Ceci est illustré par les clichés photographiques de le Tableau 5-1 (état d'altération très prononcé : exemple des échantillons A1_W et A2_W, état d'altération faiblement prononcé : exemple des échantillons A1_F, A3_F et A4_F, non illustré mais appartenant à cette classe). Certains échantillons contiennent 100% de quartz, la proportion de glauconite lorsqu'elle est présente est au plus égale à 3%. Dans ces échantillons de surface, la glauconite est soit éparses soit altérée de couleur brune, excepté pour l'échantillon A2_F. Tous les échantillons prélevés en surface dans la bordure Sud du Crétacé inférieur, c'est-à-dire les échantillons A1_W et A2_W, sont inutilisables parce qu'ils ont été altérés à l'Eocène à la différence de ceux de la bordure Est (A1_F, A2_F, A3_F et A4_F).

Les cuttings A1_C montrent, à la loupe binoculaire, la présence de quartz translucides sub-anguleux à sub-arrondis, la présence de glauconite, de pyrite et d'éléments gréseux. De plus l'analyse

de la surface spécifique de ce matériel solide (après lavage et séchage), déterminée par la méthode BET, est inférieure à 1 m²/g confirmant la perte de cette fraction fine. Enfin, un test à l'HCl montre une quantité importante de carbonate pour l'échantillon A2_C.

Parmi tous les échantillons récoltés, le choix final de l'échantillon solide pour les expérimentations a été celui de l'échantillon A2_F. En effet, cet échantillon A2_F récupéré lors de la campagne d'échantillonnage, non loin de la commune de Saulce-Monclin (08), présente un état d'altération peu poussé des échantillons collectés ; la couleur verte du sable présage d'une bonne conservation. Le quartz et les glauconites sont abondamment présents dans cet échantillon (A2_F). Les Tableau 5-2 et Tableau 5-3 récapitulent la composition chimique (éléments majeurs et traces) de cet échantillon qui est comparé aux autres échantillons de surface faiblement altérés et aux échantillons de conditions profondes.

La caractérisation de cet échantillon A2_F est indispensable. Il est ainsi nécessaire d'analyser les cuttings de l'Albien pour nous permettre de comparer la minéralogie profonde/surface et connaître tout biais minéralogique. Bien que le forage ait modifié l'assemblage minéralogique, la comparaison avec les cuttings (A1_C et A2_C), est une bonne référence pour les conditions de fond des minéraux de l'échantillon A2_F. Ils ont été analysés au MEB afin d'obtenir des informations plus précises sur la composition minéralogique, la microstructure des grains etc., en comparaison avec l'échantillon A2_F retenu. Une sous-partie est d'ailleurs consacrée aux deux minéraux représentatifs de la formation de l'Albien : la glauconite et le quartz (partie 5.1.4), dont l'étude microscopique permettra, par exemple, de vérifier l'état d'altération de la glauconite de l'échantillon A2_F par rapport aux conditions profondes. Cette approche est une étape-clé de caractérisation et d'argumentation sur le choix de l'échantillon A2_F.

5.1.4 Caractérisation de l'échantillon retenu A2_F

Pour caractériser l'échantillon A2_F il faut d'abord connaître et définir l'assemblage minéralogique et identifier les différences minéralogiques entre les conditions de surface/profonde.

5.1.4.1 Apport des cuttings d'Orly A1_C sur la minéralogie profonde de l'Albien

Dans la fraction restante de ce matériel solide, le quartz et la glauconite sont les deux minéraux présents majoritairement. Parmi les minéraux traces rencontrés, des pyrites dont certaines framboïdales, des carbonates et des apatites sont fréquents ; des zircons, des sphalérites et du titane sont également observés (Figure 5-2).

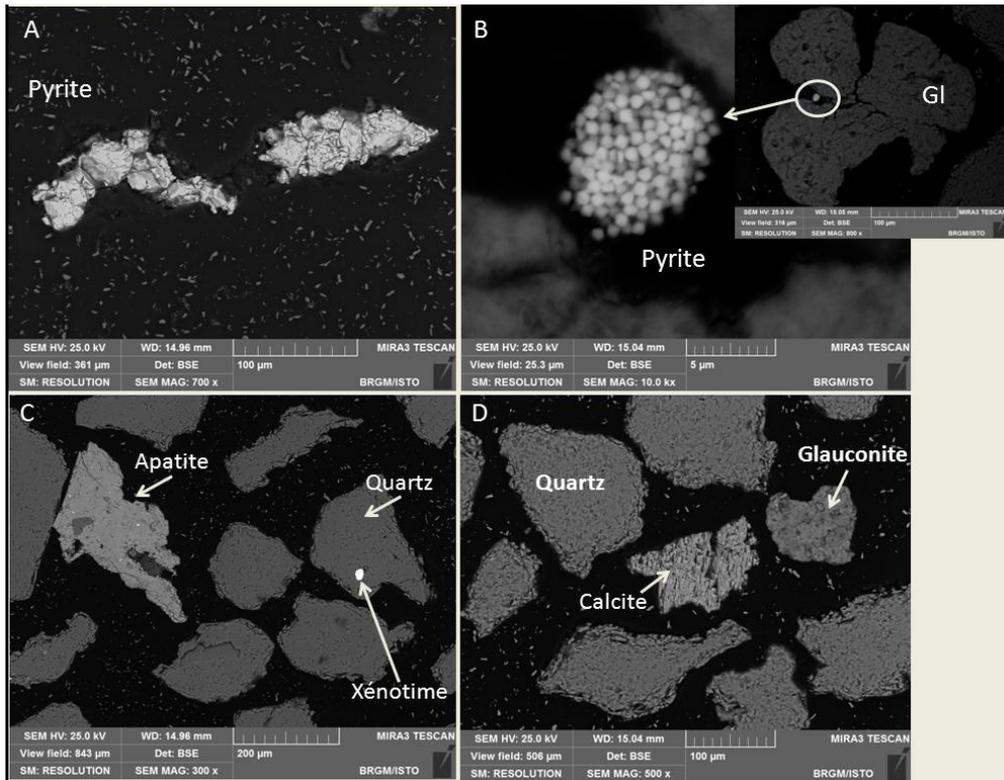


Figure 5-2 : Illustration des minéraux traces dans les cuttings de l'Albien A1_C (Orly, France) Clichés MEB/BSE (minéraux majeurs en gras).

5.1.4.2 Apport des cuttings de Bussy-en Othe (Yonne, France) A2_C sur la minéralogie profonde de l'Albien

L'observation au MEB (Figure 5-3) illustre la diversité minéralogique présente dans cet échantillon qui a été, au même titre que l'échantillon A1_C, lavé par voie humide. Le cliché A montre la prédominance de quartz, de carbonate de calcium (fragments de fossiles), de pyrite, quelques glauconites et zircons sont également présents. Des pyroxènes calciques ont également été analysés à la sonde EDS (Figure 5-3, cliché C).

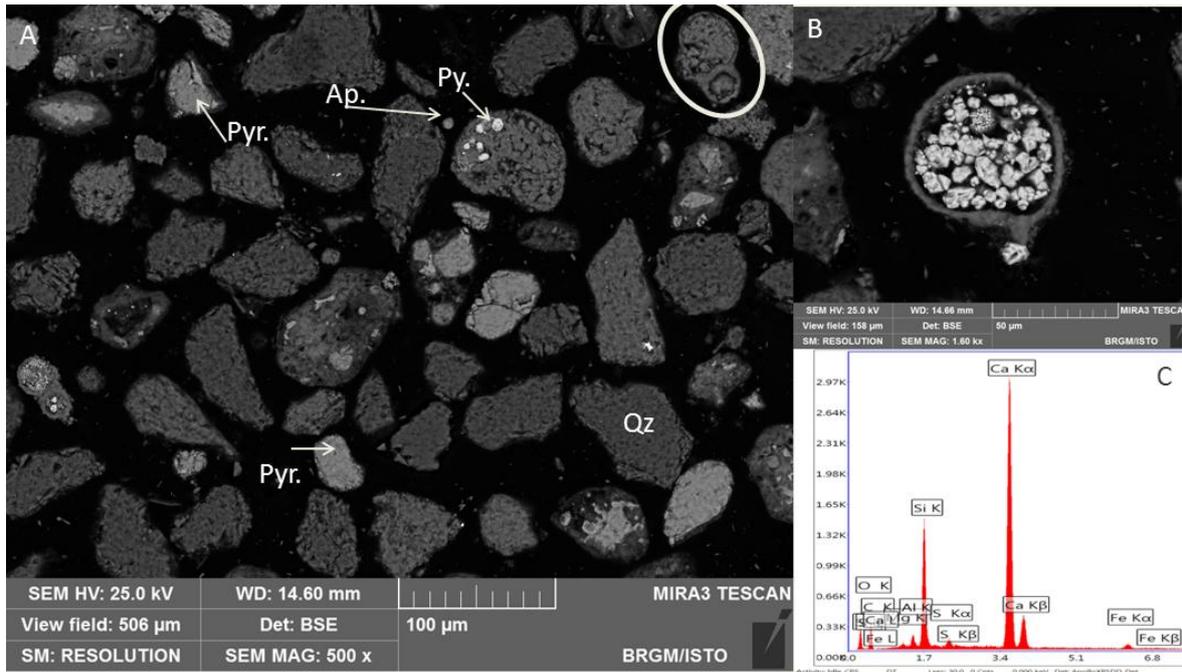


Figure 5-3 : Illustration des minéraux traces dans les cuttings de l'Albien A2_C (Yonne, France) ; clichés MEB/BSE (A) aperçu de la diversité minéralogique dans les cuttings Ap. apatite ; Pyr., pyroxène calcique ; Qz, quartz ; Py., pyrite (B) pyrite dans un anneau carbonaté (C) spectre d'un pyroxène calcique.

5.1.4.3 Assemblage minéralogique et microstructure des grains de glauconite et de quartz de l'échantillon A2_F; comparaison des conditions profondes/surfaces

L'observation au microscope électronique à balayage sur les grains de cet échantillon a permis de mettre en évidence quelques minéraux traces (Figure 5-4) : de la calcite micritique sous forme de coccolithe, un oxyde de fer, un carbonate de fer, probablement une sidérite compte tenu des pics caractéristiques obtenus en microanalyse X, une hydroxyapatite, enfin, un fragment de feldspath potassique (microcline) marqué par des cassures et un débit en plaquettes suivant les plans de clivage.

L'observation de lames minces en BSE a permis de mettre en évidence d'autres minéraux ou éléments traces comme des oxydes de fer, des traces de monazite, de zircon, d'ilménite et de rutile.

La principale différence entre les échantillons de cuttings et ceux de subsurface réside dans l'absence de minéraux sulfurés dans A2_F; les conditions de subsurface n'ont pas permis la conservation de ces minéraux présents en profondeur.

Pour aller plus loin dans la caractérisation de l'échantillon A2_F, les deux minéraux principaux constitutifs de la formation de l'Albien (glauconite et quartz) sont analysés pour connaître l'état d'altération de ces grains.

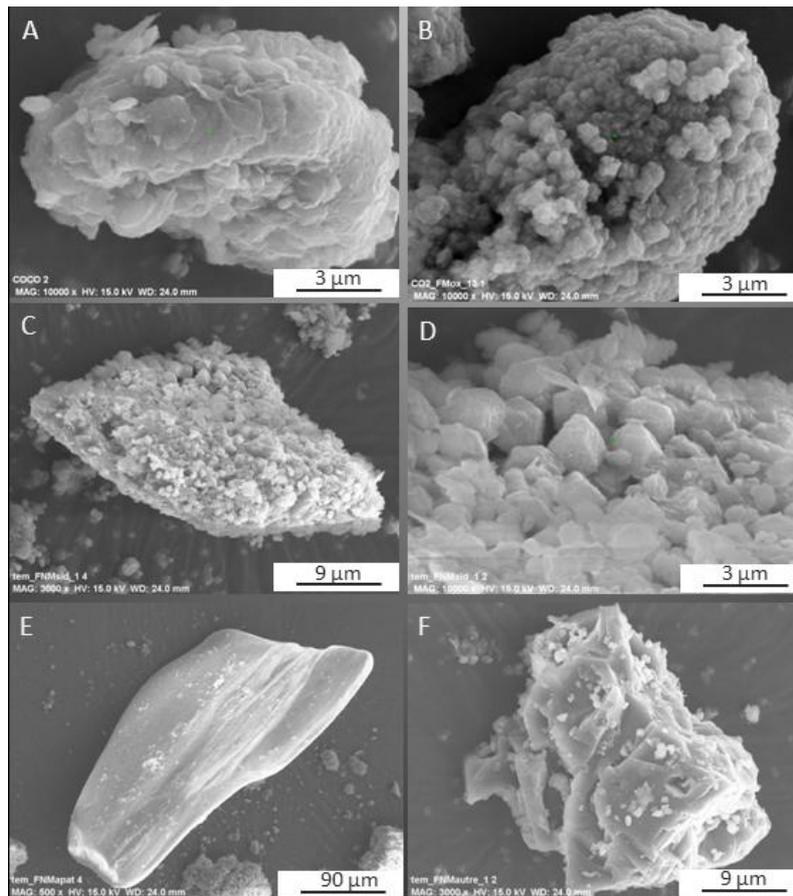


Figure 5-4 : Illustration des minéraux traces dans le cortège minéralogique des sables de surface de l'Albien A2_F (N-E, Bassin Paris) ; Clichés MEB (sur grains) (A) coccolithe fragment de coccosphère (CaCO_3) ; (B) oxyde de fer (C) carbonate de fer, sidérite ; (D) cliché détaillé de C ; (E) hydroxyapatite ; (F) K-feldspath.

Zoom sur l'un des deux principaux minéraux du cortège : le quartz

Il s'agit ici de comparer les grains de quartz dans les échantillons de conditions forages (A1_C et A2_F) avec ceux prélevés en surface (échantillon A2_F), afin de renseigner sur l'histoire de ces grains de quartz.

L'examen au microscope électronique à balayage a permis d'émettre quelques hypothèses quant à la diagenèse des quartz détritiques de l'Albien. Nous avons examiné ceux provenant des cuttings profonds de l'Albien à l'aplomb de Paris A1_C (prof. 600 m, Orly) et ceux échantillonnés dans le Nord-Est de la bordure d'affleurement du crétacé inférieur (A2_F), dont la couleur verte présage d'une relativement bonne conservation (Figure 5-1, Tableau 5-1). La granulométrie d'une fraction de la totalité du sédiment à l'aplomb de Paris le classe dans les sables grossiers (d_{50} : 1mm), celle des échantillons de surface dans les sables fins à moyens (d_{50} : 0,3 mm).

Ces quartz sont détritiques, ils proviennent de la désagrégation d'une roche source, ils ont ensuite été transportés et déposés dans des bassins sédimentaires. Ils portent sur leur surface le témoignage de leurs conditions de transport et de dépôt sous forme d'une multitude de traces (chocs, dissolution, etc.).

La Figure 5-5 montre deux générations de grains pour l'échantillon A1_C:

- des grains émoussés (B) qui ont subi un long transport en milieu aquatique,
- des grains non-usés, anguleux à sub-anguleux (A et C) témoignant d'un transport plus court dans un milieu à faible énergie où les actions chimiques et mécaniques n'ont eu que peu d'impact sur leur forme initiale.

Les traces d'actions mécaniques et chimiques

Le cliché A (Figure 5-5) montre un grain à cassure conchoïdale aux arêtes vives, lui donnant un aspect anguleux et un relief accentué, qui témoigne de chocs violents ou de fortes pressions. Le grain B présente une grande densité d'aspérité de surface qui pourrait être due à des traces de dissolution. La partie émoussée du grain de quartz du cliché C présente un golfe de corrosion en surface et un phénomène de desquamation qui se traduit par une désagrégation en écailles (Figure 5-5 C1 et B). Le contour de ces écailles est dentelé, irrégulier ; elles tendent à se détacher du support. Ceci pourrait être le résultat d'une attaque chimique du grain dans une zone où le réseau cristallin a été fragilisé. Le cliché du grain D, visible sur la Figure 5-5, témoigne d'une altération mécanique due à des chocs entre grains au cours du transport. Le phénomène de précipitation permettant la formation de microcristaux de quartz (évoqué ci-après pour l'échantillon de surface) aurait pris place ensuite, suivi d'une phase d'altération par dissolution. Ces deux derniers mécanismes masqueraient les impacts mécaniques dus aux chocs, observés sur certain quartz des cuttings du forage d'Orly, mieux préservés de la dissolution.

Les phénomènes de précipitation, résultant d'action chimique, observables sur tous les grains de quartz issus des échantillons de l'Albien prélevés en surface, se traduisent par l'apparition d'une pellicule orientée (Figure 5-6 clichés B, C). La microanalyse X montre que ces dépôts sont composés uniquement de silice. Ces dépôts semblent bien cristallisés et ont une forme pseudo-hexagonale d'une longueur de 1 μm . Leur morphologie est très différente de celle des écailles aux bords relevés, caractéristiques des phénomènes de desquamation (i.e. Figure 5-6 C1 et B). L'hypothèse proposée, pour expliquer l'apparition de la pellicule de silice à la surface des grains de quartz présente seulement dans les échantillons de surface, est la suivante : les grains de quartz prélevés en surface témoigneraient d'une néoformation post-sédimentation de petits grains de silice automorphes due à un apport de silice par percolation des eaux interstitielles (début de cimentation par la silice, probablement d'âge Quaternaire). Ce processus de précipitation se produirait d'abord sous forme de globules siliceux (circulaire ou subcirculaire), formant progressivement une pellicule. Apparaîtraient ensuite des microcristaux subautomorphes par nourrissage du réseau cristallin.

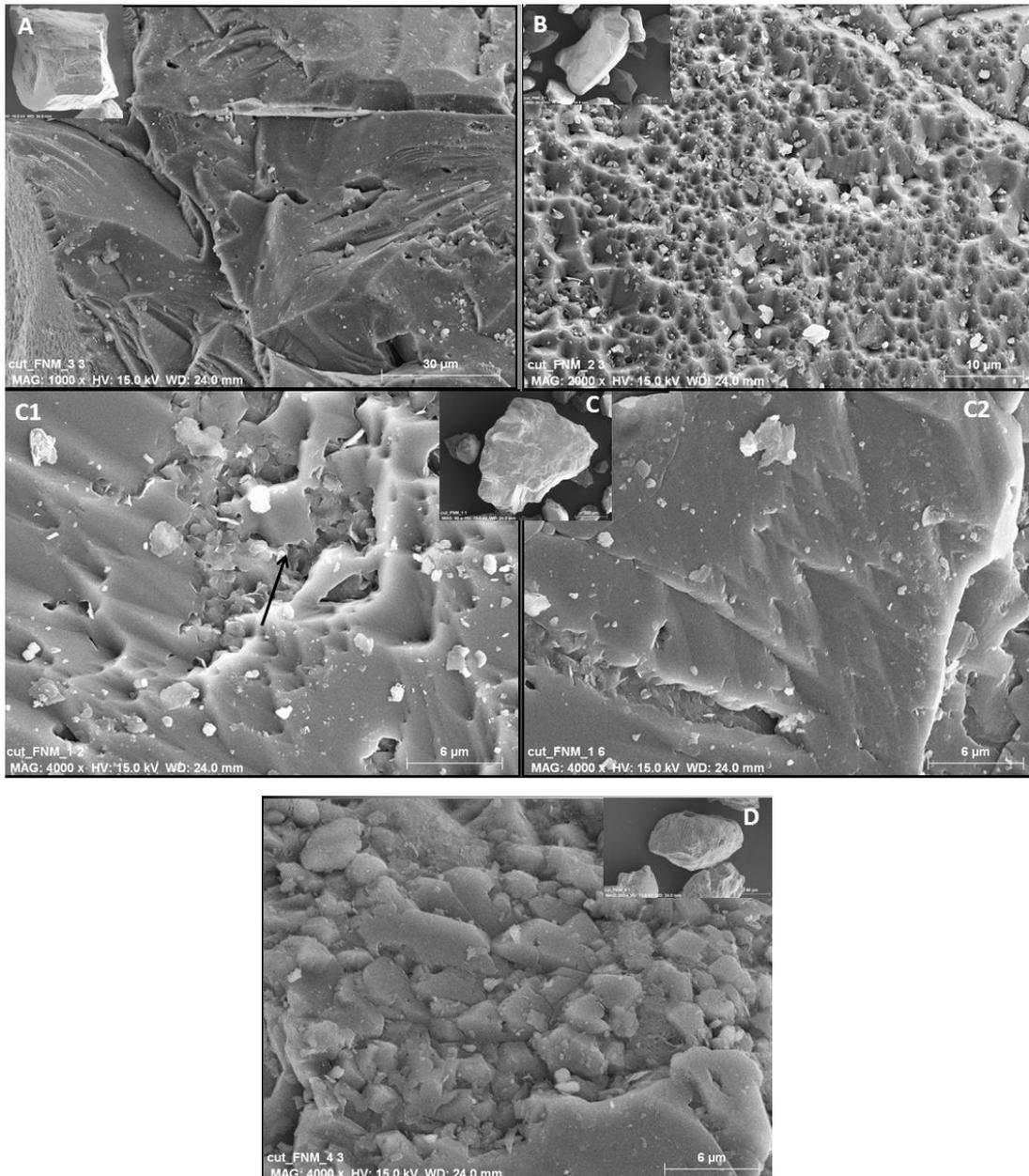


Figure 5-5 : Surface de quartz (lavé), cuttings de l'Albien, Orly, France. Clichés MEB (sur grains) ; A) cassures conchoïdales, arêtes vives, aucun indice de polissage ; B) traces de chocs sur la surface plane ; C1) partie émoussée du grain C : traces de choc + figure de desquamation superficielle ; C2) traces de chocs et indices de polissage (partie anguleuse du grain C) ; D) traces d'actions mécaniques et chimiques.

Bien que les échantillons proviennent tous de la formation de l'Albien, les différences morphologiques des grains de quartz sont très prononcées, montrant, pour les cuttings des sondages en profondeur, des apports détritiques provenant de sources de distances différentes ainsi que de nombreuses traces de chocs et de fractures et des formes parfois très anguleuses qui soulignent une prédominance d'actions mécaniques au cours du transport. L'observation de la morphologie des échantillons de subsurface bruts met en avant la présence d'une pellicule de microcristaux automorphes de silice due à des phénomènes de précipitations. Des zones de corrosion (golfs de corrosion, creux, cavités) sont observées dans les deux types d'échantillons et plus particulièrement

pour l'échantillon de surface. La présence d'argile fait soupçonner un processus de glauconitisation dans ces zones fragilisées.

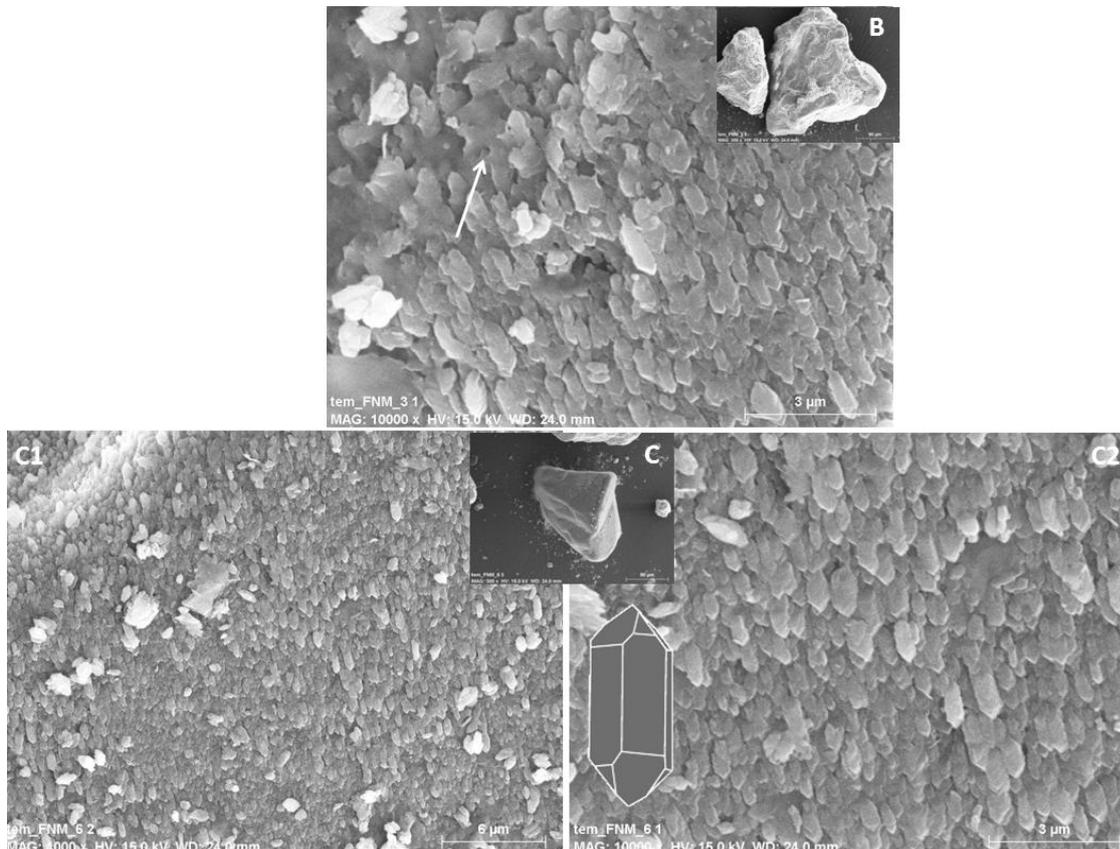


Figure 5-6 : Surface de quartz, Albien, Bassin de Paris ; Clichés MEB (sur grains) ; B) traces de desquamation (flèche) ; B) C1) C2) phénomène de précipitation sous forme de pellicule orientée, cristallisation du quartz sous forme pseudo-hexagonale (Affleurement Albien, Nord-Est du Bassin de Paris) (C2 détail du cliché C1).

La partie suivante s'intéresse à la glauconite, plus réactive et plus vulnérable que le quartz. Les paramètres physico-chimiques et les conditions diagénétiques de ce minéral complexe seront étudiés.

Zoom sur l'un des deux principaux minéraux du cortège : la glauconite

Il s'agit ici de comparer les grains de glauconite dans l'échantillon de conditions profondes (A1_C et A2_F) avec celles de surface représentées par l'échantillon A2_F ; afin d'argumenter le choix final de l'échantillon pour les expérimentations. Les analyses ont été effectuées sur la partie glauconitique uniquement (voir chapitre 4 pour la méthode de séparation).

La morphologie externe des grains verts

En raison de sa couleur verte, la glauconite est facilement identifiable au microscope optique. Les grains de glauconite de l'échantillon A2_F se présentent sous forme d'un ensemble de cristallites sub-arrondies ou mamelonnées avec, sur leur surface, de fines et profondes craquelures. En lumière polarisée, différentes teintes de vert sont observées, variant du vert pâle parfois jaune au

vert foncé. Les cristallites mesurent entre 250-400 μm . La surface spécifique, déterminée par méthode N_2 -BET, est de 65 m^2/g . Ces glauconites, provenant de la formation de l'Albien du Bassin de Paris, qui se présentent morphologiquement en granules bien constituées, permettent de supposer que ce matériel est déjà diagénétiquement et physicochimiquement évolué. Les glauconites se forment de façon précoce dans le bassin de sédimentation. Elles proviendraient d'une accumulation sous forme de galets, de boues argileuses en milieu détritique (altération d'aluminosilicates par exemple), autour ou dans les interstices d'un autre grain ou d'amas de petits grains microscopiques. Ces galets d'argile seraient façonnés et roulés par les courants marins, ce qui expliquerait leur morphologie externe globuleuse. Le microenvironnement nécessaire à l'évolution de ces grains de glauconite expliqué dans la partie 3.4.4 serait concomitant à cette hypothèse.

Morphologie interne des grains verts

L'ensemble des données de la littérature décrit les minéraux glauconitiques authigènes au stade initial de formation, allant de cristallites faiblement évoluées, parfois d'un aspect globuleux, jusqu'à des cristallites parfois arrangées en réseau ou en rose des sables pour les grains les plus évolués (Figure 5-7), ces derniers mettant plus de temps à se former (10^5 - 10^6 années). L'observation au MEB en électrons secondaires des grains de glauconite de l'échantillon de surface (A2_F) et des cuttings profonds (A1_C) révèle un stade d'évolution et de maturité très abouti des feuillettes ; de type illitique (clichés D et E). Par son degré d'évolution, il convient et il est justifiable, dès lors, de nommer ces grains « glauconite » (Odin and Matter 1981).

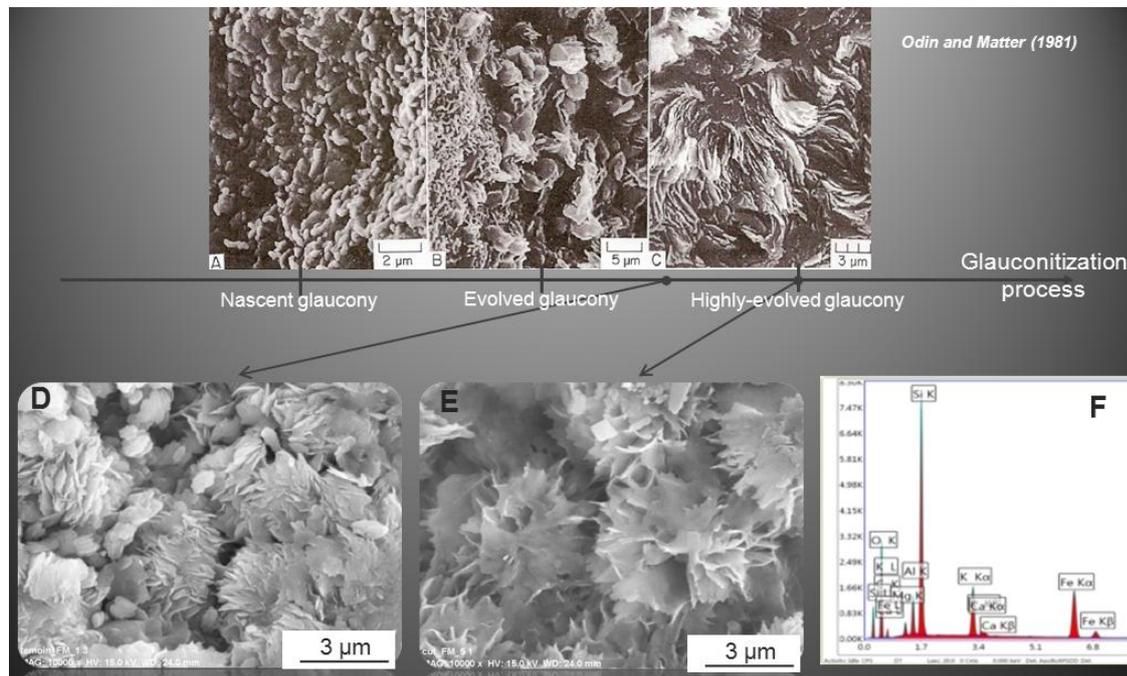


Figure 5-7: Morphologie de surface des grains de glauconite (A,B,C) Aspects de différents grains peu évolués à très évolués (Odin and Matter, 1981) ; Clichés MEB (sur poudre) (D,E) microstructure de surface en rosaces montrant des grains très évolués pour à la fois les cuttings profonds : A1_C (E) et l'échantillon de surface A2_F (D) de la formation de l'Albien; (F) Microanalyse X montrant la composition chimiques des minéraux glauconitiques observés dans les échantillons A1_C et A2_F avec des pics identiques (cf. D,E).

Dans les échantillons récoltés pour cette étude A1_C et A2_F, l'arrangement des feuillettes/cristallites visibles dans les craquelures, forme des agrégats de 3-5 μm ressemblant à des

roses des sables. Les lamelles sont très bien développées, toujours d'un aspect sinueux, elles montrent un alignement subparallèle, caractéristique de grains glauconitiques matures selon Odin et Matter (1981) (Figure 5-7 et Figure 5-8). La composition chimique (*i.e.* K₂O %) analysée dans la partie suivante, conduit à la même conclusion concernant la maturité des grains de glauconite. La microanalyse X, pour la même zone d'étude, montre des pics caractéristiques des éléments K, Fe, Mg, Al, et Si (Figure 5-7F).

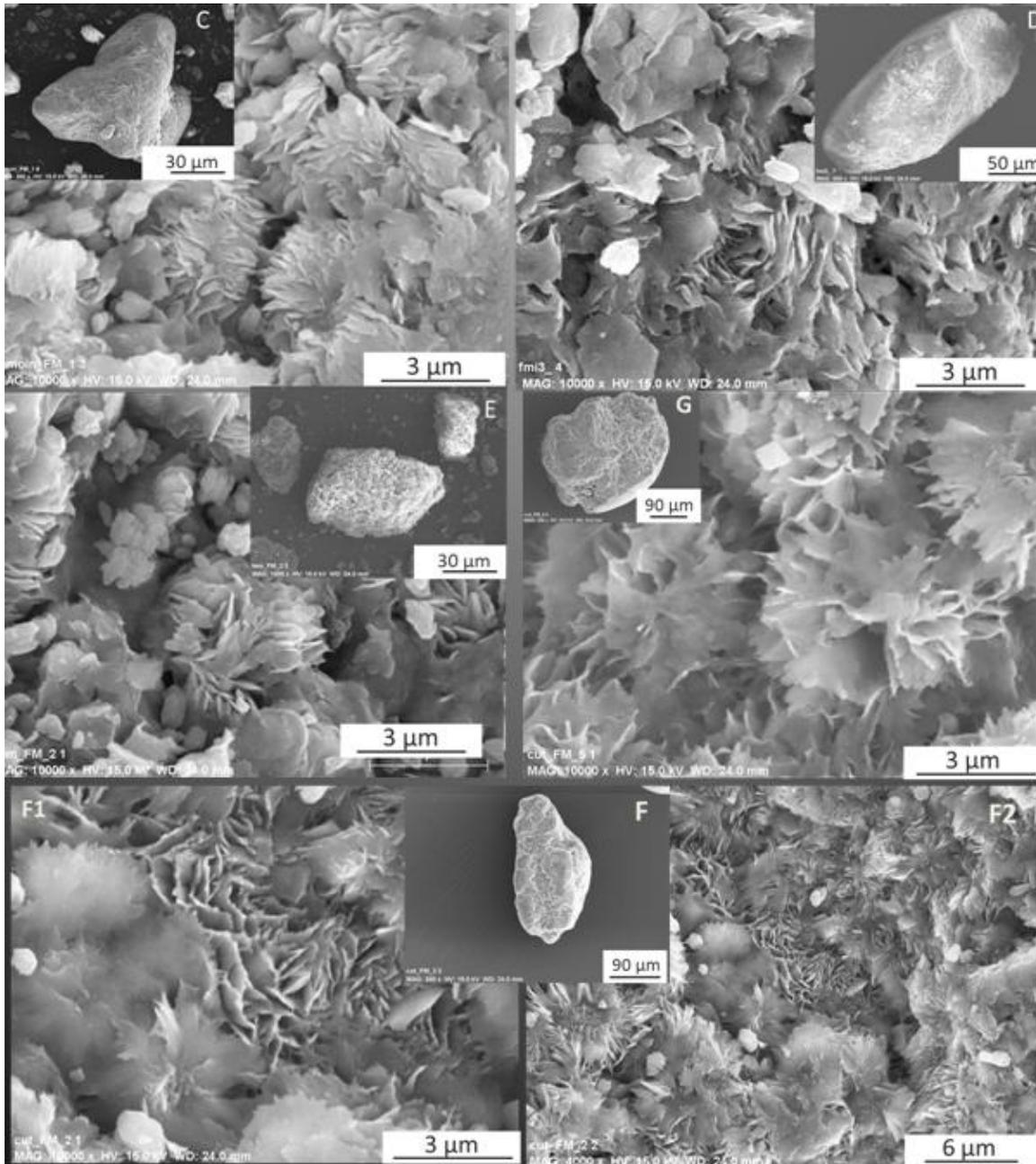


Figure 5-8 : Morphologie de surface des grains de glauconite ; Clichés MEB (sur grains) ; C) D) E) glauconites de surface (A2_F) (N-E Bassin Paris) F) G) glauconites des cuttings profonds (A1_C) F1) cliché détaillé de F2).

Sur la Figure 5-9, les clichés A1 et A2 correspondent à des échantillons de cuttings A1_C, et les clichés B1 et B2 à des échantillons en surface A2_F. Des caractéristiques identiques, en termes de microstructure de surface, sont observables pour les deux types d'échantillons : la présence d'écaillés

de quartz pour le cliché A2 (figure de desquamation abordée dans la Figure 5-5) et de microcristaux de silice repérés sur le cliché B1 (flèche 2) , le développement d'arrangement en rose des sables des feuillets de glauconite dans les creux et craquelures du grain : une microporosité avec de larges espaces (1 μm) , et enfin, des reliquats d'enveloppe des pellets de glauconite dans les deux clichés A2 et B2 (flèche 1).

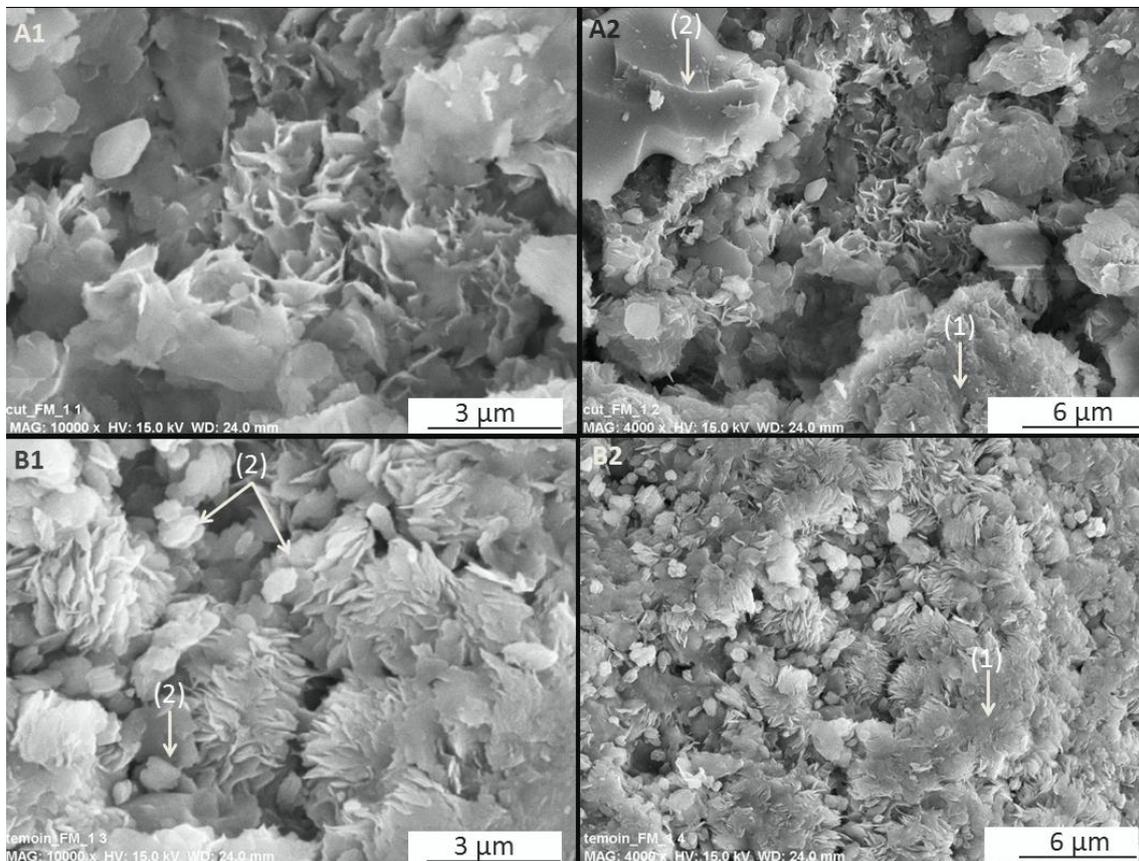


Figure 5-9: Microstructure de surface dans les creux des grains de glauconite ; Clichés MEB (sur grains) ; A1) A2) échantillons de cuttings profonds de l'Albien (Orly, France) (A1 zoom de A2) ; B1) B2) échantillons de subsurface A2_F (N-E Bassin Paris) ; flèche (1) enveloppe des pellets, (2) présence d'écaillés de quartz et microcristaux de silice.

Néanmoins, il existe deux différences importantes entre les agrégats mamelonnés de glauconite provenant des deux sources (cuttings et subsurface) d'échantillonnage de l'Albien.

- La première différence concerne l'enveloppe générale des glauconites : celles provenant de surface montrent un état de surface plus altéré. En effet, il ne reste que des reliquats d'enveloppe, comme le montre la flèche 1, sur la Figure 5-9B2, tandis que pour les glauconites des cuttings profonds d'Orly, l'enveloppe est quasi intacte sur l'ensemble du grain et l'arrangement des feuillets n'est visible que dans les craquelures. La Figure 5-10 illustre une coupe transversale d'une zone d'altération (flèche 1) d'un reliquat de l'enveloppe (flèche 2);
- La deuxième différence concerne une multitude de microcristaux omniprésents de silice subautomorphes, dans l'échantillon de surface, entremêlés dans les feuillets de la glauconite (flèche 2 – Figure 5-9 B1).

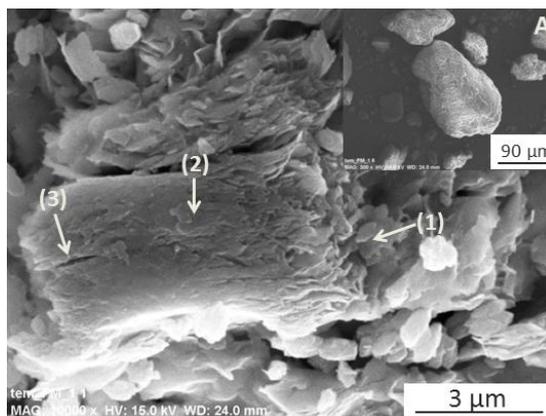


Figure 5-10 : Figure d'altération d'un grain de glauconite provenant de surface (N-E, Bassin de Paris) ; Clichés MEB (sur grains) ; la flèche 2 illustre le reste de l'enveloppe, la flèche 3 une craquelure, la flèche 1 montre l'attaque de l'enveloppe faisant ressortir les feuillets de la glauconite (vue transversale).

Plusieurs hypothèses sont mises en avant quant à la présence de ces microcristaux de silice :

- Les glauconites se seraient formées dans ce milieu riche en micro-grains de quartz en les englobant. Ces micro-grains de silice serviraient donc de squelette. Les glauconites, étant précoces, laisseraient supposer que ces micro-grains néoformés et/ou détritiques existaient dès le début de la sédimentation de l'Albien.
- Les golfes de corrosion à la surface des grains de quartz (assemblage de micro-grains de quartz par exemple) serviraient de support pour la glauconitisation.

Caractérisations physico-chimiques de la glauconite de l'échantillon A2_F

Positions et intensités des raies de diffraction des glauconites isolées et triées (G2) de l'échantillon A2_F

La raie (001) est localisée autour de 10 Å (Figure 5-11). Le pic (002) (≈ 5 Å) indique une grande quantité de fer. L'empilement des feuillets plus ou moins ordonnés de la glauconite est caractérisé par l'intensité plus ou moins forte des raies $(11\bar{1})$, (021), (112), $(11\bar{2})$ et, accessoirement, des raies $(11\bar{3})$ et (023). La constitution minéralogique des glauconites du Bassin de Paris (Douillet 1968) contient :

- La glauconite 1M (bien ordonnée) dont les raies de diffraction $(11\bar{1})$ et (021) ainsi que les raies $(11\bar{2})$ et (112) et les raies $(11\bar{3})$ et (023) sont bien marquées ;
- La glauconite 1Md (désordonnée) dont les raies $(11\bar{2})$ et (112) sont larges et de faibles intensités, les raies $(11\bar{1})$, (021), $(11\bar{3})$ et (023) sont de très faibles intensités.

Les grains de glauconite (G2 de A2_F, Tableau 5-2) montrent une raie (001) à 10,05 Å, avec des pics $(11\bar{2})$ et (112) diffus mais visibles. Les glauconites, étudiées ici, seraient faiblement désordonnées et donc de type 1Md. Sur agrégats orientés, les glauconites ont une raie (001) nette, intense. Cependant, après traitement au glycol, la raie (001) montre un décalage vers les petits angles et une rétraction avec formation d'un pic plus aigu au chauffage. Il y aurait dès lors présence,

en très faible proportion, d'argiles gonflantes. Quelques précautions sont à prendre concernant l'apparence des pics qui peut dépendre de l'orientation des particules durant la diffraction X. Les observations au MEB, décrites précédemment, montrent, en effet, des feuillets glauconitiques très évolués de type illitique. Enfin, sur le diffractogramme effectué sur particules orientées inférieures à 2 μm pour caractériser la fraction argileuse, la présence de quartz en proportion importante a été détectée, corroborant ainsi les observations faites au MEB concernant les microcristaux de quartz de l'ordre du micron.

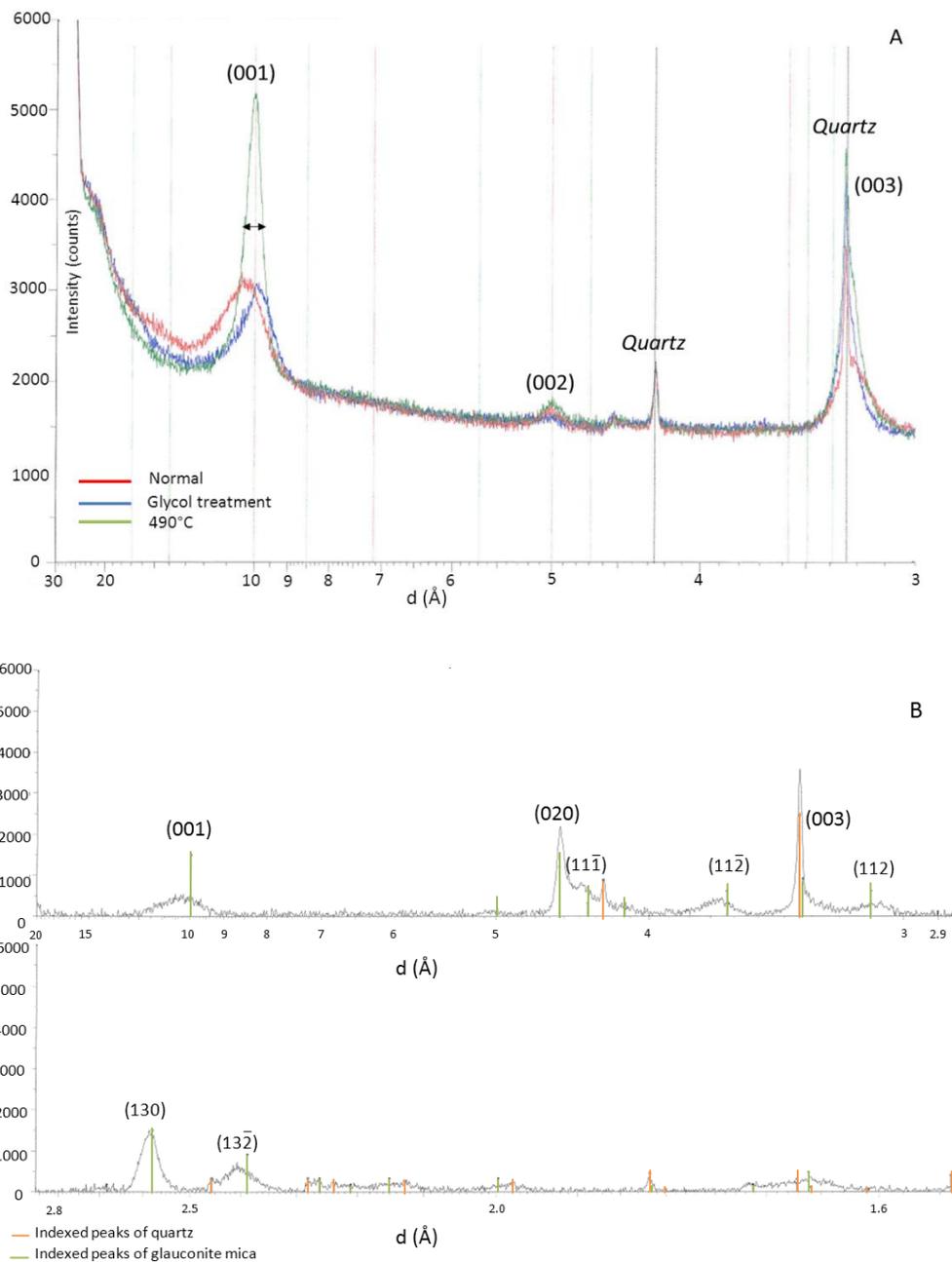


Figure 5-11 : (A, B) Diffractogrammes de la glauconite de surface de l'Albien (A2_F) (N-E Bassin de Paris).

Aspect chimique de la glauconite de surface Nord-Est du Bassin de Paris

Il est important de garder en mémoire que l'analyse du « bulk » ou de l'échantillon tout venant, même enrichi en grains glauconitiques, constitue un mélange de substrat initial et de glauconites authigènes. D'autre part, les nombreuses fissures, craquelures qui apparaissent à la surface, peuvent piéger de nombreuses impuretés.

Les éléments majeurs

Les données de la littérature sur les analyses chimiques de différentes glauconites présentent un certain nombre de caractéristiques communes avec les glauconites étudiées. En effet, la composition chimique de l'échantillon de glauconite (nommée G2, Tableau 5-2) est de $52 \pm 0,2$ % SiO_2 , de $9 \pm 0,2$ % Al_2O_3 ; de $21 \pm 0,05$ % Fe_2O_3 ; $3,6 \pm 0,2$ % MgO et de $6,8 \pm 0,05$ % K_2O . Cette glauconite est faiblement alumineuse et essentiellement riche en fer et potassium. Toutes ces teneurs sont comprises dans l'intervalle de mesure obtenue par Odin et Matter, 1981 ; Jarra, G., 2000. La teneur élevée en potassium de l'échantillon de glauconite G2 confirme le degré de maturation déjà observé au travers des analyses MEB et DRX (partie 3.4).

<i>Eléments</i>	<i>LQ</i>	<i>unité</i>	<i>A1_F</i>	<i>A2_F</i>	<i>A3_F</i>	<i>A1_C</i>	<i>G2</i>
Al_2O_3	0,2	%	1,7	2,6	0,5	< LQ	9,2
CaO	0,1	%	0,1	0,6	< LQ	< LQ	< LQ
Fe_2O_3 t	0,05	%	1,71	4,55	0,31	< LQ	21,2
K_2O	0,05	%	1,03	1,52	0,38	< LQ	6,8
MgO	0,2	%	0,2	0,7	< LQ	< LQ	3,6
MnO	0,02	%	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Na_2O	0,2	%	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P_2O_5	0,05	%	0,05	0,32	0,05	0,07	1,6
SiO_2	0,2	%	95	87,2	98,8	95,4	52
TiO_2	0,05	%	0,11	0,11	< LQ	0,02	0,16
PF	0,1	%	1,06	3	0,25	0,23	4,7

Tableau 5-2 : Analyse élémentaire de la campagne d'échantillonnage solide. PF= perte au feu à 1000°C ; LQ= limite de quantification ; A_i_F correspondant aux échantillons de subsurface $A2_F$ (en gras l'échantillon sélectionné) ; A_i_C l'échantillon de cuttings profonds (Orly, France) ; G2 fraction de glauconite isolée, provenant de l'échantillon $A2_F$ (Analyse multi-élémentaire par ICP/AES).

Les éléments traces

Jarrar et al. (2000), dans une étude sur des glauconites d'âge Crétacé provenant de Jordanie, soulignent un manque de données dans la littérature sur les éléments traces contenus dans l'argile glauconite, empêchant ainsi toute corrélation avec les éléments majeurs la constituant. Les auteurs apportent un complément d'informations en indiquant que les éléments traces ne seraient pas complètement intégrés dans la structure du minéral, et seraient, soit reliés aux reliquats du support de glauconitisation et/ou adsorbés à la surface des grains de glauconite.

La glauconite (G2, Tableau 5-3), provenant de l'échantillon de surface ($A2_F$), est très riche en bore (716 mg/kg). Le bilan de masse vis-à-vis du bore annonce une teneur au minimum de 10% de glauconite dans le cortège minéralogique de l'échantillon brut total ($A2_F$) qui est en accord avec la quantification faite lors de la séparation minéralogique et le tri magnétique.

<i>Éléments</i>	<i>LQ</i>	<i>unité</i>	<i>A1_F</i>	<i>A2_F</i>	<i>A3_F</i>	<i>A1_C</i>	<i>G2</i>
Ag (Argent)	0,2	mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
As (Arsenic)	20	mg/kg	< LQ	25	< LQ	30	36
B (Bore)	10	mg/kg	13	68	< LQ	< LQ	716
Ba (Baryum)	10	mg/kg	88	34	46	45	40
Be (Béryllium)	2	mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	8
Bi (Bismuth)	10	mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cd (Cadmium)	2	mg/kg	< LQ	< LQ	2	< LQ	< LQ
Ce (Cérium)	10	mg/kg	27	32	< LQ	< LQ	20
Co (Cobalt)	5	mg/kg	< LQ	10	< LQ	< LQ	48
Cr (Chrome)	10	mg/kg	24	58	< LQ	< LQ	348
Cu (Cuivre)	5	mg/kg	19	19	18	< LQ	8
La (Lanthane)	20	mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Li (Lithium)	10	mg/kg	< LQ	14	< LQ	< LQ	36
Mo (Molybdène)	5	mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Nb (Niobium)	20	mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ni (Nickel)	10	mg/kg	14	21	10	< LQ	76
Pb (Plomb)	10	mg/kg	27	22	21	10	12
Sb (Antimoine)	10	mg/kg	13	13	17	< LQ	< LQ
Sn (Etain)	10	mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	12
Sr (Strontium)	5	mg/kg	29	43	22	13	24
Th (Thorium)	0,1	mg/kg	2,2	3	1,1	nd	nd
U (Uranium)	0,1	mg/kg	0,72	0,89	0,35	nd	nd
V (Vanadium)	10	mg/kg	35	53	13	< LQ	372
W (Tungstène)	10	mg/kg	12	11	16	11	< LQ
Y (Yttrium)	20	mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Zn (Zinc)	5	mg/kg	28	39	17	9	140
Zr (Zirconium)	20	mg/kg	60	46	< LQ	25	108

Tableau 5-3 : Analyse élémentaire (éléments traces) de la campagne d'échantillonnage solide. PF= perte au feu à 1000°C ; LQ= limite de quantification ; Ai_F correspondant aux échantillons de surface ; Ai_C l'échantillon de cuttings profonds (Orly, France) ; G2 fraction de glauconite isolée, provenant de l'échantillon A2_F (Analyse multi-élémentaire par ICP/AES).

5.1.4.4 Synthèse de l'échantillon solide pour les expérimentations

Le choix final de l'échantillon solide pour les expérimentations a été celui de l'échantillon de surface (échantillon A2_F contenant la glauconite G2). Malgré les conditions de surface (oxydantes et acides), l'échantillon A2_F apparaît non-altéré ou peu altéré, et les glauconites sont très proches, d'un point de vue morphologique, de celle des glauconites prélevées en forage (A1_C). La principale différence entre les échantillons de cuttings et ceux de surface est l'absence de minéraux sulfurés dans A2_F, les sulfures ayant été oxydés sous l'effet des eaux de percolation oxydantes.

La caractérisation chimique et minéralogique des différents échantillons provenant de la formation de l'Albien a permis de mettre en évidence les caractéristiques minéralogiques et de valider le choix final de l'échantillon (A2_F) pour les expérimentations. L'échantillon A2_F contient ainsi une proportion importante de quartz (~80%) de glauconite (10 à 15%), des traces d'apatite, d'ilménite, de rutile, de monazite, d'oxyde de fer et des infratracés de carbonate et de feldspath dont

la quantification est difficile, compte tenu du seuil de détection des méthodes de caractérisation minéralogique (DRX sur poudre etc.).

5.2 CARACTERISATION DE L'EAU DE L'ALBIEN

Les sables de l'échantillon A2_F apparaissent dans des conditions de surface et sont représentatifs du centre du Bassin, malgré quelques minéraux oxydés en surface (sulfures). Par contre, les eaux doivent être échantillonnées en profondeur pour assurer qu'elles sont à l'équilibre avec l'aquifère. Une campagne de recherche d'ouvrages d'eau puis d'opérations *in situ* de prélèvements et d'analyses des échantillons d'eau a été menée.

La première étape consiste en la caractérisation hydrochimique de la nappe de l'Albien dans sa partie captive, à travers des prélèvements réalisés dans les divers forages équipés. Cette campagne de terrain consiste à déterminer la chimie de l'eau de l'Albien et à connaître la teneur des éléments respectifs afin de sélectionner l'eau qui sera utilisée dans les expérimentations.

5.2.1 Choix de l'ouvrage de prélèvement d'eau

Il est d'abord guidé par la position géographique du point dans l'aquifère, vient ensuite la consultation de la coupe technique, enfin la composition de l'eau est examinée. L'eau doit être accessible en surface et ne pas entrer en contact avec l'atmosphère pendant le prélèvement.

La formation albienne affleure sur les bordures du bassin puis s'enfonce progressivement vers le centre et devient captive. Sept ouvrages d'eau captant les niveaux sableux albiens feront partie de la campagne de prélèvement, tous regroupés pour différents critères : distance de la bordure du bassin, teneur en fer, absence de pollution anthropique etc.



Figure 5-12 : Localisation des points d'eau de l'Albien échantillonnés dans le cadre de cette étude.

Parmi ces sept points : trois (Saint Martin d'Abbat, Sainte Geneviève des bois, Montbouy) se situent dans le département du Loiret (45), et un (Bougligny) dans le département de Seine-et-Marne (77). Ces différents points d'eau choisis sont stratégiques : ils sont profonds, caractéristiques du milieu captif, et sont exploités modérément. Les trois autres ouvrages se situent dans la ville de Paris (Maison de la Radio, puits Lamartine et Queuille). Bien qu'il existe dans cette zone un important cône de dépression piézométrique (les cycles de pompage intensif/arrêt en font une nappe malmenée), il

nous a semblé judicieux de prélever les points d'eau en Ile-de-France, afin de pouvoir comparer les paramètres physico-chimiques, et de les intégrer dans un contexte hydrochimique régional. Tous ces points de prélèvement sont ensuite analysés chimiquement.

5.2.2 Classification des eaux et corrélation inter-éléments

De la même façon que pour le matériel solide, il est indispensable pour choisir un échantillon liquide représentatif de la formation de l'Albien pour cette étude, de se renseigner sur les différents types d'eaux présentes dans l'aquifère et de faire un choix éclairé. Afin de situer l'hydrochimisme de cet aquifère de l'Albien, les analyses chimiques des points de prélèvement de cette étude sont superposées avec celles de la littérature.

Cet aquifère multicouche, constitué par l'alternance de niveaux sableux et argileux, va se traduire par une composition chimique caractéristique de l'eau de ces forages. Les Tableaux 5-4 et 5-5 récapitulent la chimie de l'eau de différents ouvrages sur l'ensemble du bassin parisien (avec des valeurs moyennes). Les données chimiques antérieures à la campagne de prélèvement de cette étude sont recueillies dans la banque de données « Accès aux Données sur les Eaux souterraines » (ADES) ainsi que dans les données de Raoult (1999). Les échantillons d'eau annotés de « Exp » ou « terrains » sont issus de la campagne d'échantillons des eaux réalisée dans le cadre de cette étude.

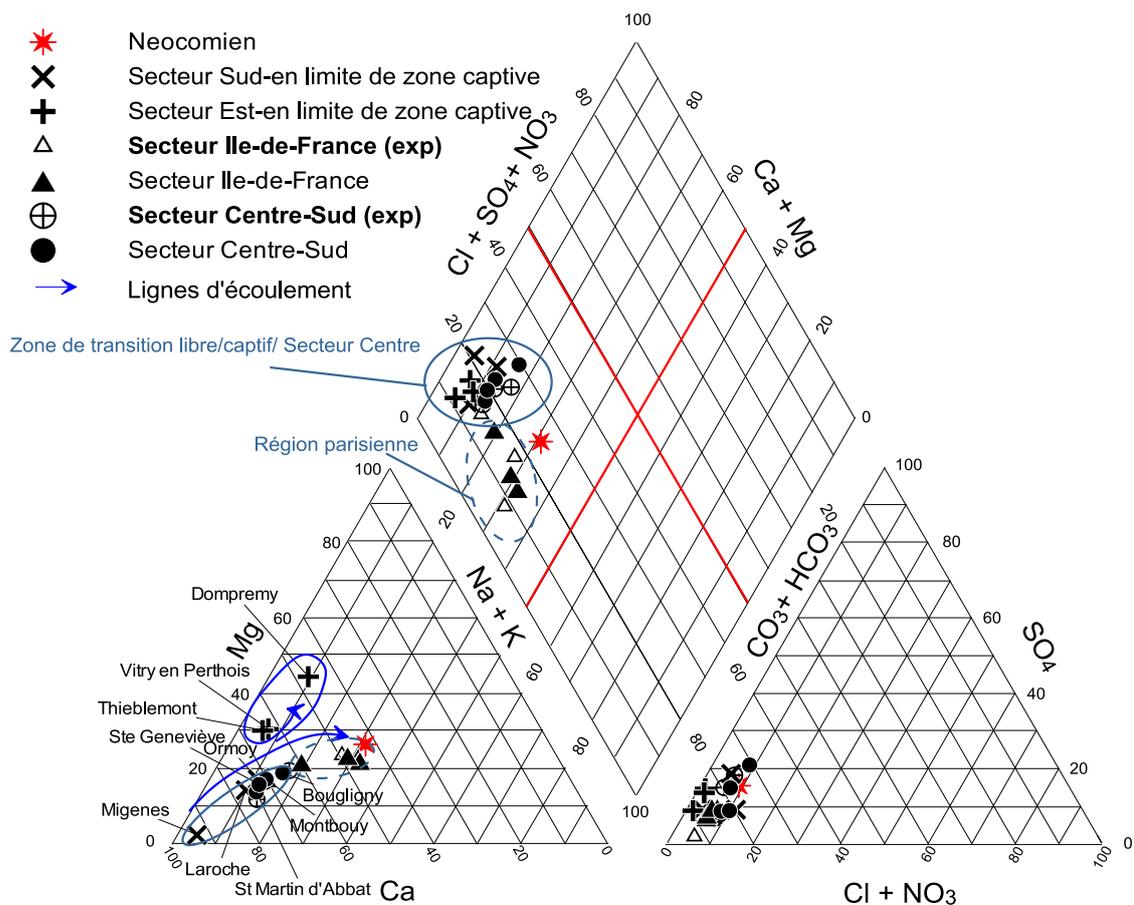


Figure 5-13 : Classification des eaux de l'Albien selon le diagramme trilingéaire de Piper. Les données chimiques proviennent de la littérature Raoult (1999) et de la base de données sur l'eau ADES ; les points notés « exp » sont issus de la campagne d'échantillon dans le cadre de ce travail.

Le Tableau 5-4 et la Figure 5-13 montrent les caractéristiques chimiques des eaux de l'Albien. Le diagramme ternaire de Piper considère des valeurs relatives des éléments majeurs, ramenées en % du total des anions et des cations respectivement ; il est ainsi possible de comparer des minéralisations de valeurs très différentes. En remplaçant chaque analyse par un point, il est possible d'examiner simultanément un grand nombre d'échantillons et de mettre en évidence des évolutions géochimiques. Ces eaux appartiennent donc à la famille des eaux bicarbonatées alcalino-terreuses. Elles sont de plus faiblement minéralisées, tièdes, avec un pH de 7 à 6,6. Il semble se dessiner une évolution géochimique des eaux du Sud du Bassin de Paris vers l'Île de France.

Les compositions chimiques se regroupent en deux pôles : l'un bicarbonaté calcique correspondant aux zones d'alimentation, l'autre bicarbonaté sodique correspondant aux exutoires (chapitre 3). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette distinction chimique (Figure 5-14):

- par effet d'échange de base (fixation du Ca^{2+} dans les argiles et libération du Na^+ en compensation) ;
- l'excès de calcium proviendrait d'échange par drainance avec des roches carbonatées, notamment pour les points au Sud-Est du Bassin ;
- les plus fortes concentrations en sodium de la région parisienne par rapport à celles du centre-Sud s'expliqueraient par drainance et mélange avec les aquifères sous-jacents (Néocomien) dont les concentrations en sodium sont relativement plus fortes ; il peut donc s'agir d'un résidu d'eaux marines anciennes, donc salées (*cf.* partie 3.3),
- l'enrichissement en sodium ne peut provenir de l'altération de silicates (*e.g.* minéraux sodiques comme le plagioclase) car il n'y en a pratiquement plus dans les phases silicatées de ces sables (section 5.1.1).

Libellé	T°C	pH	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	K mg/L	Fe mg/L	HCO ₃ mg/L	F mg/L	Cl mg/L	SO ₄ mg/L	SiO ₂ mg/L	NO ₃ mg/L
Secteur Centre-Sud :													
Bougligny (77) BSS : 03292X0038/F3	26,0	7,00	20,50	3,58	3,20	4,30	6,08	65,73	0,13	4,70	15,60	12,10	0,55
Montbouy (45) BSS : 04004X0132/F	22,7	6,73	27,01	4,00	4,07	2,83	7,17	108,81	0,29	6,29	9,18	11,10	0,375
Saint Martin d'Abbat (45) BSS : 03992X0268/F3	26,4	6,95	43,50	4,90	4,90	5,90	2,00	138,00	0,14	7,50	21,10	15,60	/
Ste Geneviève (45) BSS : 04004X0147/FAEP	21,5	6,80	26,33	3,48	3,33	2,89	7,19	88,58	0,13	6,41	7,81	12,01	
Bougligny (exp)*	22,0	6,65	18,64	3,46	3,25	4,28	5,16	75,64	0,20	3,84	14,67	12,50	<<
St Martin d'Abbat (exp)	27,0	7,25	39,73	3,79	4,87	5,72	1,40	135,42	0,20	5,74	20,46	11,00	<<
Ste Geneviève (exp)	24,8	6,61	23,23	3,31	3,25	2,79	6,87	92,72	0,20	5,24	6,99	13,10	<<
Montbouy (exp)	21,9	6,54	21,07	2,98	3,40	2,34	7,83	104,92	0,20	5,46	6,67	13,10	<<
Région parisienne :													
Maison de la Radio (75) BSS : 01836A0032	26,1	7,64	29,40	8,60	10,80	10,50	0,49	160,00	0,60	9,20	10,90	13,80	0,55
Maisons-Lafitte (78) BSS : 01824X0031/F3	/	7,73	29,24	8,48	16,28	12,03	0,24	164,76	0,53	6,24	10,81	10,05	0,8
Neuilly s/ Seine (92) BSS : 01832C0336/B1	/	7,70	27,01	7,94	12,14	10,62	0,25	144,64	0,40	5,22	10,50	12,60	<<
Orsay (91) BSS : 02191X0003/F	/	7,57	29,96	6,58	5,65	8,87	0,21	125,68	0,19	4,89	11,49	13,88	<<
Lamartine (exp) (75) BSS : 01836A0039	29,0	7,55	29,10	8,40	12,20	10,50	0,52	117,12	0,60	5,80	10,40	12,90	<<
Queuille (exp) (75)	27,7	7,74	37,90	11,20	22,40	12,20	0,21	218,38	1,10	7,50	4,10	13,60	<<
Maison de la Radio (exp)	27,1	7,48	31,50	8,90	14,40	10,70	0,35	164,70	0,60	8,50	10,10	14,00	<<
Secteur Est-en limite de zone captive													
Vitry en Perthois (51) BSS : 02254X001/FAEP	/	7,54	70,53	20,74	5,10	6,18	0,49	286,25	0,28	3,26	40,08	7,97	0,75
Dompremy (51) BSS : 02261X0033/FAEP	/	7,80	56,00	32,30	6,80	9,50	0,50	304,00	0,74	4,00	39,20	7,80	/
Thiéblemont-Farémont (51) BSS : 02261X0060/FAEP	/	7,47	87,87	24,91	4,97	6,64	0,81	361,29	0,26	4,00	28,84	8,57	0,3
Secteur Sud- en limite de zone captive													
Laroche-Saint-Cydroine (89) BSS : 03673X0007/F	/	7,76	44,99	5,11	3,56	5,15	0,00	160,25	0,09	4,00	13,60	9,71	1

Migennes (89) BSS : 03674X0004/F	/	7,32	115,25	1,76	5,31	1,70	0,00	269,63	0,10	22,67	24,93	7,15	41,444
Ormoy (89) BSS : 03678X0056/FAEP	/	7,74	50,65	7,30	5,98	5,05	0,00	165,70	0,19	7,11	32,50	8,60	6
Neocomien (91) BSS : 02571X0027	/	7,50	38,63	14,55	27,47	8,50	/	192,15	0,54	13,20	31,49	7,80	<<

* L'eau de Bougligny a fait l'objet de plusieurs campagnes d'échantillonnage et d'analyses chimiques qui indiquent une constance chimique et isotopique de cette eau (voir Tableau 6-2 et 6-3, Figure 5-20)

Tableau 5-4 : Concentration des ions majeurs dans les eaux de l'Albien dans l'ensemble du Bassin, localisation (département) et code BSS associé (donnée source : Raoult 1999, ADES, campagne d'échantillonnage - notation « exp » et surligné en gris- dans le cadre de ce travail) (les cations majeurs sont analysés par ICP/AES, les anions par chromatographie ionique et les traces par ICP/MS).

Element	LQ	Unité	Secteur Ile-de-France				Secteur Centre-Sud			
			Mais. Radio (07/06/2010)	Lamartine (25/05/2010)	Queuille (25/05/2010)	Montbouy (13/04/2010)	Ste Geneviève (13/04/2010)	Bougligny* (13/04/2010)	St Martin d'Abbat (14/04/2010)	
Al	0,5	µg/l	0,66	35	15	16,1	16,5	15,2	12,1	
As	0,05	µg/l	0,24	0.20	0.38	0,67	0,95	1,56	1,96	
B	0,5	µg/l	66,68	64	250	27,3	12,2	15,2	12,1	
Ba	0,05	µg/l	32,4	29	47	21,6	22,6	45,9	15,4	
Be	0,01	µg/l	< LQ	< LQ	0.01	0,02	0,01	0,02	< LQ	
Cd	0,01	µg/l	< LQ	0.26	0.03	< LQ	0,01	0,04	< LQ	
Co	0,05	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	0,5	0,31	0,19	< LQ	
Cr	0,1	µg/l	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,17	
Cu	0,1	µg/l	0,18	0.29	0.28	0,35	0,22	0,46	0,12	
F	0,1	mg/l	0,6	0.6	1.1	0,2	0,2	0,2	0,2	
Fe	0,02	mg/l	0,345	0.521	0.209	6,45	5,6	5,25	1,38	
Li	0,1	µg/l	9,2	11	9.2	12	12,7	13,2	13	
Mn	0,1	µg/l	43,7	44	33	125	75,4	48	38,7	
Ni	0,1	µg/l	0,75	0.10	0.12	1,42	0,96	0,45	0,43	
Pb	0,05	µg/l	< LQ	0.05	0.07	< LQ	0,06	0,09	< LQ	
Sr	0,1	µg/l	776,09	794	1178	182	160	241	381	
Zn	0,5	µg/l	3,92	0.94	3.91	7,76	5,3	4,92	1,63	

* L'eau de Bougligny a fait l'objet de plusieurs campagnes d'échantillonnage et d'analyses chimiques qui indiquent une constance chimique et isotopique de cette eau (voir Tableau 6-2 et 6-3, Figure 5-20)

Tableau 5-5 : Récapitulatif des teneurs en éléments traces des eaux de l'Albien prélevées dans le cadre de cette étude (LQ : Limite de Quantification) (les cations majeurs sont analysés par ICP/AES, les anions par chromatographie ionique et les traces par ICP/MS).

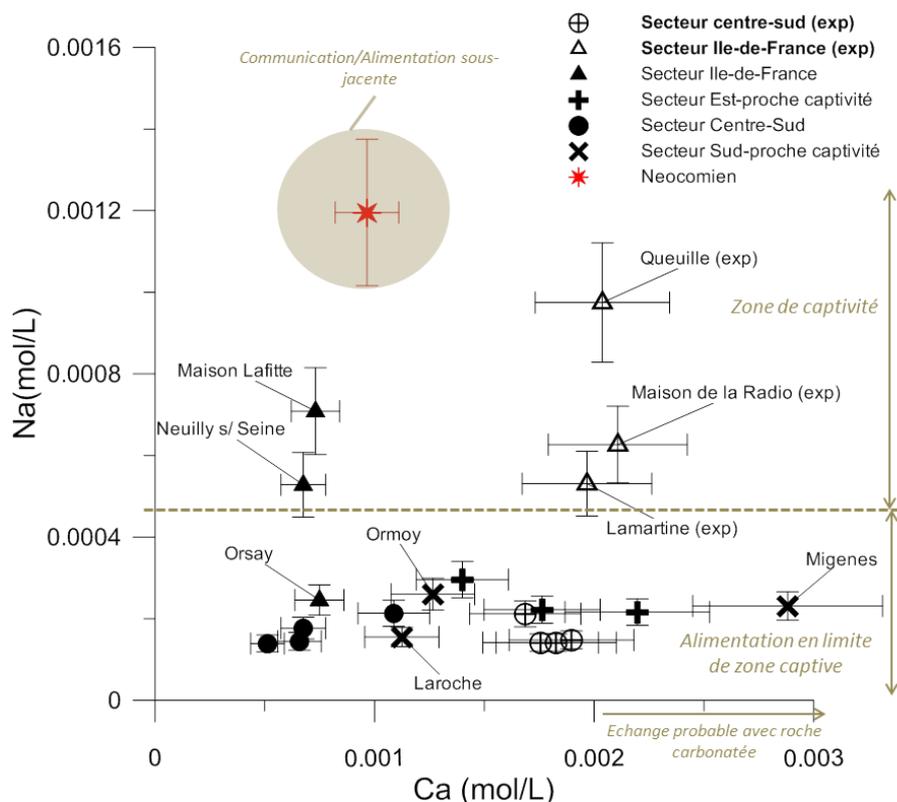


Figure 5-14 : Corrélation calcium versus sodium dans les eaux de l'Albien et mise en évidence des zones d'alimentation et pôle de mélange (notation « exp » correspond aux échantillons analysés pour cette étude).

D'autres corrélations élémentaires et diagrammes binaires permettent d'appréhender la signature géochimique de l'eau. Le chlorure est un élément non réactif qui ne participe pas à la formation de minéraux, hors contexte évaporitique. Toute variation de concentration en chlorure proviendrait alors, dans ce contexte, d'un apport d'un aquifère sus ou sous-jacent, ou d'un apport anthropique. La Figure 5-15 met en avant trois pôles; le premier concerne l'ensemble des points d'eau en limite de zone captive dans le secteur vaste du Centre-Sud et Est avec de faibles concentrations en sodium et chlorure. Aussi vaste soit ce secteur, la valeur relativement constante en chlorure suppose qu'il n'y ait pas d'apport sus et sous-jacent. Le deuxième pôle se limite à un point dans le secteur de Migennes avec une valeur de concentration en chlorure maximale. Ce point correspond à une zone où, très localement, les sables de l'Albien peuvent être en contact avec un aquifère sous-jacent, ou bien résulte d'une contamination anthropique compte tenu de la forte teneur en nitrate (41 mg/L, Tableau 5-4) associé à cette forte valeur en chlorure (Kloppmann, 1995). L'apport anthropique de la nappe libre de « la Craie », marquée également par de fortes teneurs en chlorures et nitrates, pourrait dès lors contaminer la nappe de l'Albien par drainance descendante (Raoult, 1999 ; Vuillaume, 1971). Le troisième pôle regroupe les points de la région parisienne où la teneur en sodium et chlorure augmente. Cette augmentation de teneur serait expliquée par le phénomène de drainance verticale ascendante d'un aquifère sous-jacent comme le Néocomien. En effet, les prélèvements dans le Néocomien montrent pour une même zone, des concentrations plus élevées que dans l'Albien en Cl, Na et F notamment ; l'évolution chimique des eaux dans la région parisienne traduirait un mélange (Raoult, 1999 ; Vernoux et al., 1997).

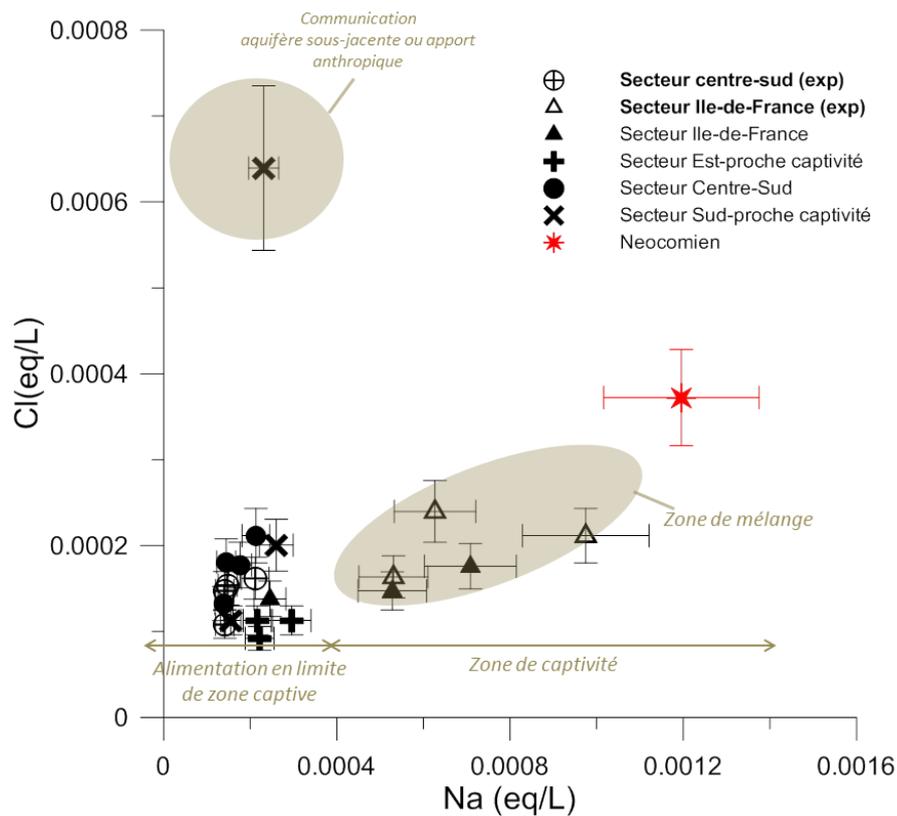


Figure 5-15 : Corrélation élémentaire du sodium vs. Chlorure dans les eaux de l'Albien.

Deux types d'eau se distinguent dans la Figure 5-16 ; les eaux en contact avec des roches carbonatées imposant un fort ratio Ca/Na (cas des eaux dans le secteur Est) et les eaux avec un plus faible ratio Ca/Na (inférieur à 5) qui signifie que la roche est moins carbonatée. Ces eaux montrent une progression dans la minéralisation des eaux qui tend vers un faciès Néocomien dans le secteur Ile-de-France. Raoult (1999) a montré qu'il existait une ligne d'écoulement préférentielle du Sud (proche des affleurements) vers le centre du Bassin ; cette hypothèse justifierait cette corrélation. L'interaction eau-roche serait plus prononcée avec un temps plus long de résidence dans le centre du bassin que dans le Sud.

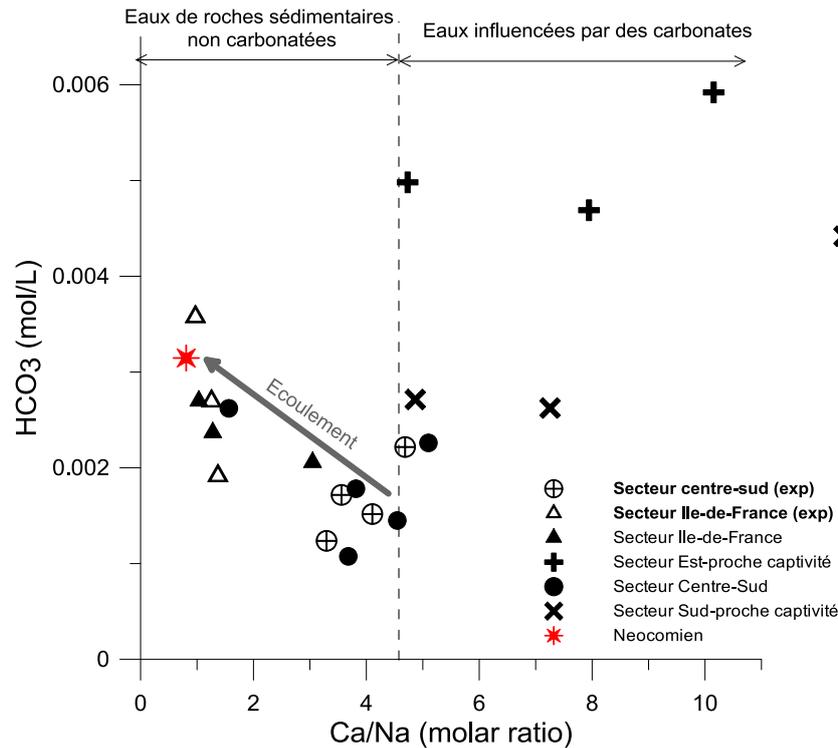


Figure 5-16 : Corrélation entre les ions bicarbonates et le ratio Ca/Na dans les eaux de l'Albien (Raoult 1999 ; faciès d'après Meybeck 1986).

La Figure 5-17 montre que les points d'eau à l'échelle régionale s'alignent sur la droite de dissolution de la dolomite. Les eaux de l'Est sont globalement sursaturées (calcul PHREEQC, Parkurst and Appelo, 1999) vis-à-vis de la calcite et de la dolomite, ce qui n'est pas surprenant car ces eaux peuvent être en contact avec des roches carbonatées. Par contre dans le Sud, l'Ouest et le Nord-Ouest, les eaux de l'Albien sont sous-saturées vis-à-vis de la calcite mais aussi, pour le Sud, vis-à-vis de la dolomite.

Les eaux sont plus acides particulièrement dans les zones d'alimentation et en limite de zone captive. Si ces eaux sont en même temps plus acides, cette sous-saturation vis-à-vis des minéraux carbonatés pourrait s'expliquer par l'acidification résultant de l'oxydation des sulfures au front rédox qui doit être voisin de la limite aquifère libre/aquifère captif.

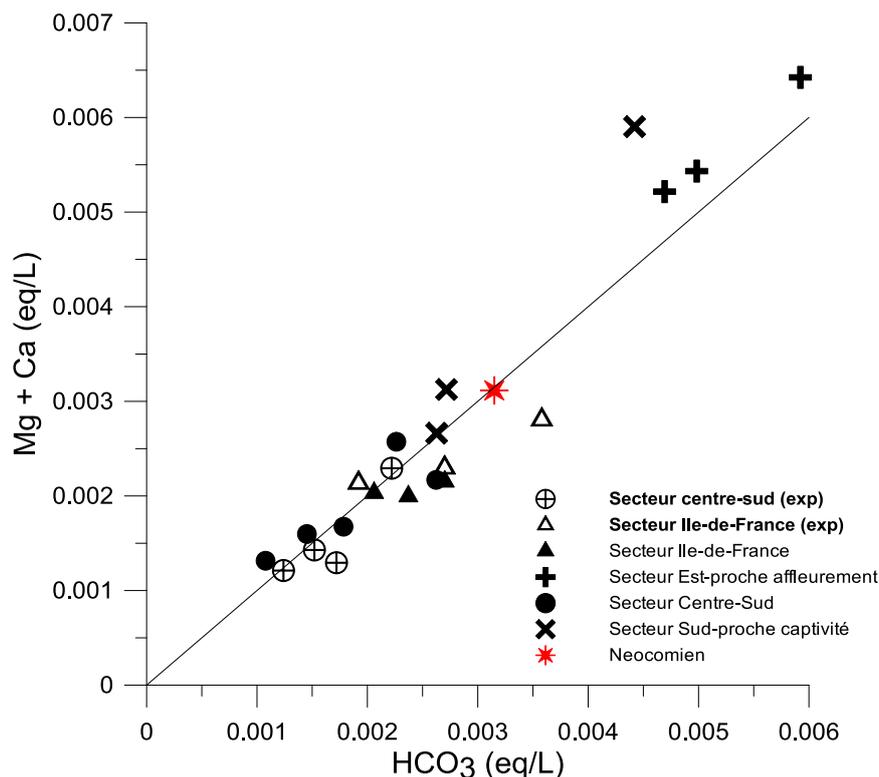


Figure 5-17 : Corrélation magnésium-calcium et bicarbonate dans les eaux albiennes carbonatées ; droite de dissolution de la dolomite.

La teneur en fer dans l'eau est une caractéristique de la nappe de l'Albien. La Figure 5-18 illustre une teneur en fer très variable géographiquement. Les teneurs les plus importantes sont observées pour le sud du Bassin de Paris où l'élément fer atteint une concentration de 8 mg/L (sous forme ferreuse) pour le forage de Montbouy. En Ile-de-France ces valeurs sont très inférieures (autour de 1 mg/L). Cette très nette variation en fer a déjà été soulignée par Vernoux (1997). Des puits de fer par l'intermédiaire de carbonates (e.g. sidérite) peuvent exister en accord avec les indices de saturation. Le fer dissous (Fe^{2+}) résulte de l'oxydation des sulfures dans la partie libre de la nappe ; les variations en fer et en acidité reflètent les zones alimentées par les eaux ayant traversé le front rédox.

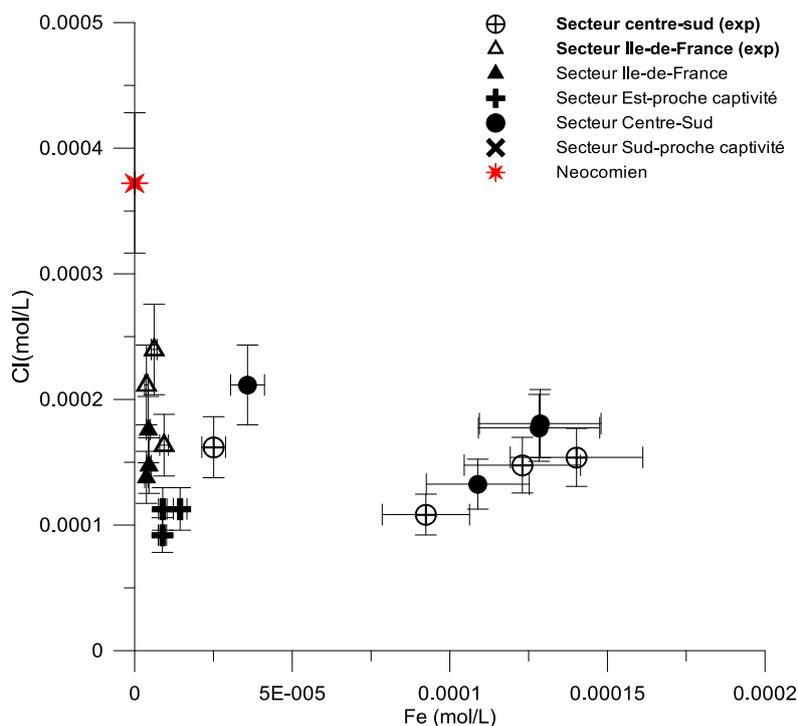


Figure 5-18 : Discontinuité de la teneur en fer dans les eaux de l'Albien.

5.2.3 Choix de l'échantillon et caractérisation chimique et isotopique

La campagne d'échantillonnage pour les eaux de l'Albien montre que les données chimiques sont cohérentes avec les hypothèses hydrochimiques énoncées par Raoult (1999) et Vernoux et al. (1997). L'eau en provenance du forage AEP de Bougligny a été sélectionnée pour cette étude. D'un point de vue stratégique, elle est représentative des conditions hydrochimiques de l'aquifère de l'Albien du centre du Bassin. D'un point de vue pratique, l'échantillon d'eau contient des concentrations en éléments traces les plus importantes qui remplissent donc les critères analytiques pour l'expérimentation. En effet, les éléments qui constituent un intérêt pour le monitoring géochimique isotopique (*i.e.* B, Li, Sr etc.) conditionneront, par leur concentration, le volume à prélever et ainsi le dimensionnement des réacteurs. Les paramètres physico-chimiques mesurés sur site donnent un pH de 6,6, une conductivité électrique de 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un potentiel d'oxydoréduction de 120 mV et une température de 27°C. L'alcalinité mesurée par la méthode de Gran est de 1,3 meq/L. Compte tenu des teneurs en fer de l'eau de l'Albien, une détermination sur site a été réalisée et donne une concentration de 5,8 mg/L de fer sous forme ferreuse Fe(II). Les concentrations des autres espèces aqueuses sont données dans les tableaux 6-2 (ligne « eau initiale »). La modélisation géochimique, avec le code PHREEQC (Parkurst and Appelo, 1999) et la base de données THERMOCHEM (Blanc et al., 2012), a été utilisée pour faire des calculs de spéciation qui prennent ainsi en compte les conditions physico-chimiques du système (pH, alcalinité, redox). Cette étape de modélisation montre une relation forte avec les conditions redox et les minéraux ferreux (Figure 5-19). Il est nécessaire toutefois de considérer les différents produits de solubilité des glauconites (section 3.4.3). Ainsi il est possible de retrouver l'état redox dans les conditions profondes de l'aquifère autour du secteur de Bougligny. Le potentiel redox converge autour des valeurs de -130 mV, ce qui pourrait correspondre au potentiel in-situ de l'eau profonde de l'Albien.

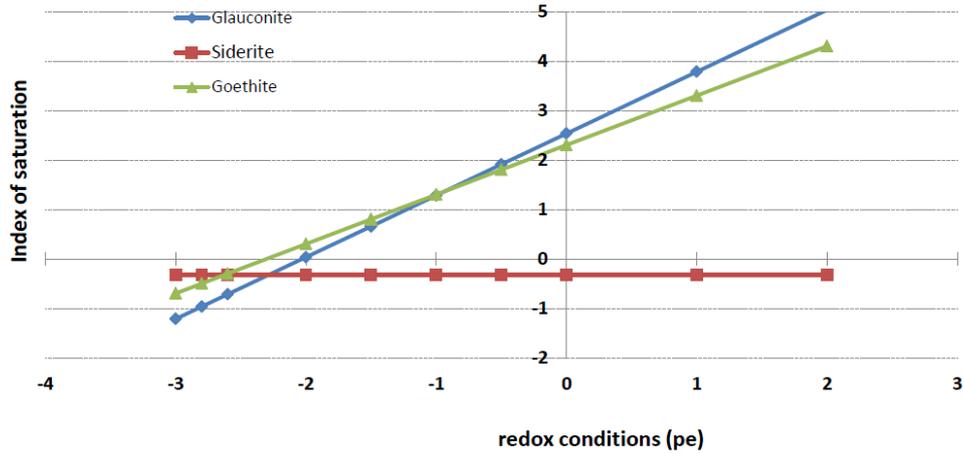


Figure 5-19 : Evolution des indices de saturation des minéraux ferreux en fonction du potentiel redox (pe) dans l'eau de l'Albien dans le secteur de Bougligny ($pe = 16.38 * Eh(V)$, à 298.15°K) (Humez et al., 2012).

Durant les différentes campagnes d'échantillonnages de 2010-2011, les analyses isotopiques de l'eau de Bougligny, en sortie du forage, montrent une valeur en $\delta^{13}C_{CITD}$ du carbone inorganique total dissous qui traduit une source de carbone provenant d'une roche carbonatée d'origine marine ($\delta^{13}C \sim +1\%$) dont le processus de dissolution (ϵ) engendre des valeurs de δ de l'ordre de -10 -11‰.

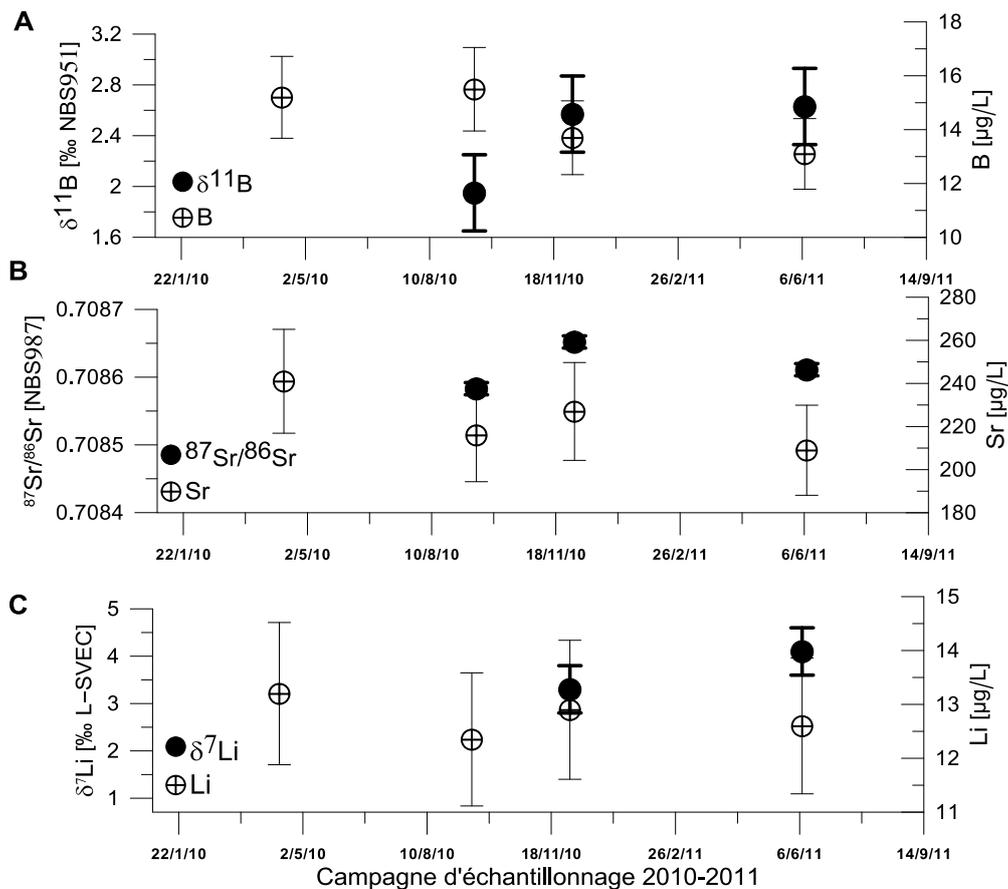


Figure 5-20 : Représentation des valeurs isotopiques en bore, lithium et strontium en fonction de leur teneur chimique en solution de l'eau de l'Albien à Bougligny (77) au cours des campagnes d'échantillonnages 2010-2011 : démonstration d'une stabilité isotopique et chimique.

Les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau, durant les différentes campagnes d'échantillonnage et de caractérisation de l'eau de Bougligny, montrent une gamme de variation de [-61,3; -60,1‰] vs SMOW pour $\delta^2\text{H}$ et de [-9; -8,7‰] vs SMOW pour $\delta^{18}\text{O}$ durant la période du 15/09/2010 à 08/06/2011. Durant cette campagne de prélèvement (le 28/04/2011), un échantillon montre des caractéristiques d'évaporation avec une composition isotopique de -57‰ vs SMOW pour $\delta^2\text{H}$ et de -7,6‰ vs SMOW pour $\delta^{18}\text{O}$, certainement dues à un problème d'échantillonnage (cf. chapitre 8). Le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de Bougligny varie de 0.70858 à 0.70865. Au cours de la campagne 2010-2011 de prélèvement et de caractérisation de l'eau de Bougligny, la composition initiale en bore varie de +1,95 à +2,63‰ NBS951 et la composition initiale en lithium évolue de +3,3 à +4,1‰ L-SVEC. Ces variations isotopiques sont représentées dans la figure 5-20. Compte tenu de l'incertitude analytique, à tout moment de la campagne d'échantillonnage, l'eau de l'Albien à Bougligny (77) démontre la stabilité chimique et isotopique du réservoir.

6 Résultats des interactions eau-roche-CO₂ en batch

6.1 SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE ET CHOIX DES PARAMÈTRES DE SUIVI

Pour reconstituer un système eau-roche-CO₂ dans le contexte de fuite de CO₂ dans l'aquifère de l'Albien (bassin de Paris), les échantillons solides A2_F et l'eau de Bougligny ont été choisis. Les caractéristiques chimiques et minéralogiques figurent respectivement dans les tableaux 5-2 et 5-3 ; 6-1, 6-2 et 6-3 (ligne eau initiale). Dans l'objectif d'enregistrer les processus géochimiques au travers des outils isotopiques, l'eau de Bougligny a été choisie car elle possède des teneurs en éléments traces intermédiaires par rapport aux eaux de prélèvement dans l'Albien. Ce critère permettrait donc de surveiller une évolution, même faible, dans les concentrations de ces éléments et de suivre l'évolution des signatures isotopiques (plus ou moins sensibles) au cours de l'expérience. La démonstration et l'argumentation autour du choix d'un solide dans les conditions de surface sont largement développées dans le chapitre 5. La bonne conservation du sédiment vis-à-vis des minéraux le constituant est le principal argument (ainsi que l'absence de contamination par rapport aux échantillons profonds pollués par les boues de forage).

Echantillon d'eau (Bougligny)	Echantillon solide (A2_F)
<p>Caractéristique: forage AEP</p> <p>pH = 6.6</p> <p>$\sigma = 180 \mu\text{s/cm}$</p> <p>Eh = 120 mV</p> <p>T = 26°C</p> <p>pCO₂ = 0.01 bar</p> <p>Chimie</p> <p>Eau très faiblement minéralisée 0.3 g/L</p> <p>Grande concentration en Fe(II) (5.8 mg/L)</p> <p>et teneur en éléments traces</p> <p>(spéciation/mobilité/choix boîte à outils isotopique)</p> <p>Isotopes</p> <p>⁸⁷Sr/⁸⁷Sr, $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$</p>	<p>Caractéristique: conditions surface</p> <p>Quartz</p> <p>Glaucosite</p> <p>Illite/smectite</p> <p>Microcline (trace)</p> <p>Rutile, ilménite (trace)</p> <p>Chimie (% massique)</p> <p>Teneur importante en SiO₂ (87%) et Fe₂O₃t (4.5%)</p> <p>Faible teneur en CaO et MgO (<0.7%)</p> <p>et teneur en éléments traces</p> <p>(spéciation/mobilité/choix boîte à outils isotopique)</p> <p>Isotopes</p> <p>⁸⁷Sr/⁸⁷Sr, $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{13}\text{C}$</p>

Tableau 6-1 : Synthèse et résultat des méthodes analytiques employées sur les échantillons d'expérimentation.

Dans le scénario de fuite de CO₂, l'échelle expérimentale permet de mettre en avant l'effet du pH, le suivi des éléments majeurs et traces et surtout de tester une approche nouvelle multi-isotopique. La boîte à outils retenue contient les isotopes de la molécule d'eau, du CO₂, du carbone inorganique dissous, du strontium, du bore et du lithium. Les autres isotopes tels que les isotopes du plomb, du sélénium ou encore du chrome abordés en partie (2.6), pouvant nous éclairer sur des processus d'oxydoréduction par exemple, ont été écartés de la liste pour trois raisons ; soit ils sont contraignants d'un point de vue manipulation, soit parce que la limite de détection de ces éléments en solution n'est pas atteinte. Enfin la dernière raison concerne les processus rédox en tant que tels : nous verrons au chapitre 7 que les conditions d'échantillonnage en surface impliquent une forte déviation par rapport aux conditions rédox de l'aquifère captif de l'Albien, ce qui limite fortement

l'intérêt de ces isotopes dans le cadre de cette étude particulière. Leur intérêt devrait être réévalué pour une utilisation in-situ dans laquelle les échantillons d'eau et de roche proviendraient de la même source (par exemple pour un déploiement de notre technologie sur un site réel de stockage).

6.1.1 Indicateurs de la phase d'équilibrage

Une première étape expérimentale a été menée au préalable (en *triplicata*) pour tester l'équilibrage entre le sable albien et l'eau de Bougligny, tous deux bruts (système ouvert, rapport eau/roche =10, sous atmosphère N₂). En effet, l'eau du forage de Bougligny n'est pas initialement équilibrée avec l'échantillon de sable issu des conditions de surface. L'assemblage minéralogique de l'échantillon solide est proche de celui du lieu de prélèvement d'eau ; cependant, les conditions de surface (oxydation, percolation eau de pluie etc.) ont modifié quelque peu ses propriétés.

Cette étape est indispensable à notre étude : nous souhaitons étudier l'influence du CO₂ sur l'équilibre eau-roche, il faut donc s'assurer que les conditions initiales sont aussi proches de l'équilibre que possible (ou au moins connaître l'influence de cette mise à l'équilibre initiale). Pour cette étape expérimentale (Figure 6-1), l'indicateur retenu est la stabilisation du pH (ce qui argumente le dispositif du batch instrumenté avec une électrode pH intégrée pour les interactions eau-roche-CO₂). Cet indicateur est incomplet : des réactions d'équilibrage peuvent se produire sans modification du pH (certaines réactions minérales, certaines réactions de surface, rééquilibrage des fractions isotopiques, notamment de surface). Cependant, cet indicateur donne une idée des cinétiques les plus rapides en jeu dans cette étape. Elles permettent notamment de donner une indication de la durée de cette phase de rééquilibrage. Pour les interactions eau-roche-CO₂, le CO₂ sera injecté après cette durée de mise en contact eau-roche ; en outre, les résultats de l'interaction seront comparés à un témoin eau-roche sans CO₂ pour s'affranchir des réactions d'équilibrage indépendantes de la présence de CO₂.

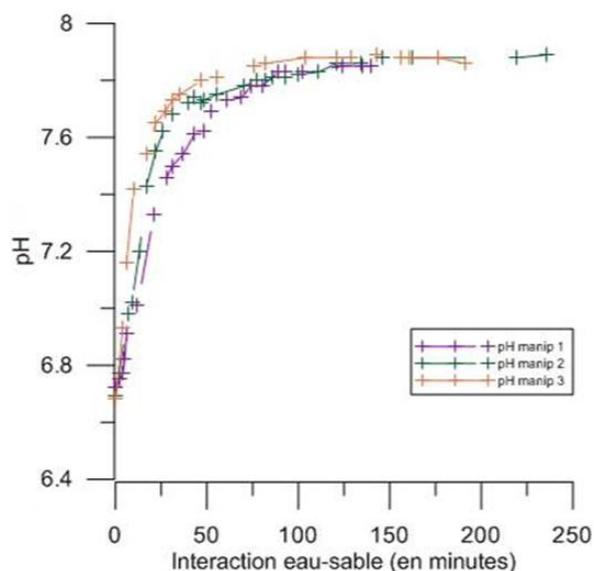


Figure 6-1: Etape d'équilibration du pH sur une manipulation –test.

La description, le protocole expérimental de l'interaction eau-roche-CO₂ et le design des systèmes batch (système instrumenté, témoin sans CO₂, connectique et technique d'injection etc.) sont fournis dans le chapitre 4 et dans l'article Humez et al. (2012), Applied Geochemistry.

Les échantillons solides de surface sont bruts, tamisés et séchés à l'étuve à 35°C pendant 48 h puis ionisés pour éviter toute interaction microbiologique pendant l'expérimentation. Les échantillons d'eau, prélevée en sortie du forage d'adduction en eau potable, sont filtrés à 0,2 µm et subissent un protocole précis (chapitre 4) évitant toute contamination ou évolution de l'eau in-situ avant les expérimentations eau-roche-CO₂.

6.2 ANALYSE DE LA CHIMIE DE L'EAU ISSUE DE L'INTERACTION EAU-ROCHE-CO₂

Au terme d'un mois, les paramètres physico-chimiques ainsi que l'évolution de la chimie peuvent être comparés avec le batch témoin sans CO₂ (Fig. 6-3, Tableaux 6-2 and 6-3). Le pH, à la fin de l'expérience, est de 6,5 pour le témoin, tandis que pour les batch en présence du CO₂ le pH est de 5,1. A la fois pour les systèmes batch avec et sans CO₂, le potentiel redox montre des conditions oxydantes très différentes de l'eau initiale (pour les réacteurs avec CO₂: 400 mV < Eh < 550 mV et pour le témoin Eh = 460 mV). De plus, la concentration CITD pour le témoin de 2 mmol.L⁻¹ est bien inférieure à la valeur maximale de 43,3 mmol.L⁻¹ après un mois de contact avec le CO₂. La concentration en Na, F, Fe, Cl, B et Li à la fin de l'expérience sans CO₂ est du même ordre de grandeur dans les systèmes batch avec les interactions eau-roche-CO₂. Ce n'est pas le cas pour les teneurs en Ca, Si, K, Mg, Sr, Al, As, Mn, Ba et Ni, qui sont significativement plus importantes dans les batch avec le CO₂. Ces espèces, avec le pH et la concentration en CITD, peuvent être considérées dans cette étude comme sensibles à la présence de CO₂.

Au cours de l'expérience, des variations physico-chimiques peuvent être observées suite à l'injection du CO₂. Immédiatement après l'injection du CO₂, le pH chute de 6,6 à 4,9 du fait de la dissolution du CO₂ (phase B dans la figure 6-2). L'alcalinité varie de 1.3 mmol.L⁻¹ dans l'eau initiale à 1,64 mmol.L⁻¹ (1 jour), 1,72 mmol.L⁻¹ (1 semaine), 1,83 mmol.L⁻¹ (2 semaines) et 2,0 mmol.L⁻¹ (1 mois). Des calculs de spéciation avec PHREEQC ont permis d'évaluer la teneur en carbone inorganique dissous (CITD) dans le système. En considérant la chimie de la solution, le pH et l'alcalinité mesurés lors de l'expérimentation comme contrainte dans l'étape de modélisation, il est possible de déterminer la teneur CITD et la P_{CO₂} théorique à l'équilibre dans chacun des systèmes batch (Tableau 6-2). Les pressions d'équilibre calculées sont en accord avec les pressions mesurées. Les résultats montrent une teneur en CITD qui ne varie que très peu au cours de l'interaction eau-roche-CO₂ : de 42,96 mmol.L⁻¹ à un jour à 43,33 mmol.L⁻¹ à un mois.

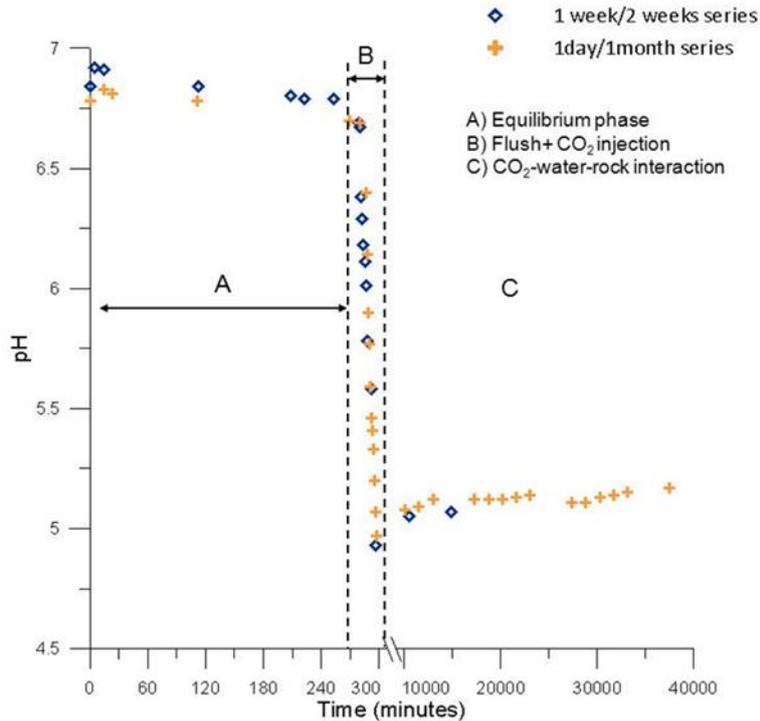


Figure 6-2: Evolution en continu du pH lors de la phase d'équilibre et durant l'injection du CO₂.

La Figure 6-3 montre l'évolution des espèces majeures et traces. Trois types de comportement sont observés.

- I. Le type I concerne les concentrations en Ca, Si et Mg qui augmentent pendant l'expérimentation. Ce groupe contient également du K, Na, P et F.
- II. La teneur en fer diminue après l'injection du CO₂ par rapport à l'eau initiale puis remonte au terme de l'expérience qui constitue le second type de comportement. La teneur en fer au début de l'expérimentation eau-roche-CO₂ est la même que pour le témoin ce qui indique un équilibre qui est indépendant du CO₂. Le point à 30 jours montre un teneur en fer plus élevée tout en restant inférieure à la concentration initiale, dans l'expérimentation eau-roche-CO₂ causée par le CO₂.
- III. Enfin, les teneurs en Cl et en SO₄ restent stables et constituent le type III (Tableau 6-2).

Des calculs de spéciation avec PHREEQC permettent de décrire la forme de ces espèces aqueuses sous forme : Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, H₄SiO₄, F⁻, K⁺.

Un comportement similaire est observé pour les éléments traces mesurés au cours de l'expérimentation (Figure 6-3 et Tableau 6-2).

- I. Le premier groupe qui décrit une teneur croissante, se stabilise au terme de l'interaction eau-roche-CO₂ contient le Li, Ni, Zn, Sr, As, Al, Mn,
- II. La teneur en Be diminue après l'injection du CO₂ et constitue le second groupe. Ce groupe contient le strontium qui montre une tendance à diminuer au terme de l'expérimentation eau-roche-CO₂ (1 mois),
- III. Enfin les teneurs pour l'uranium, le chrome, cobalt ou encore le plomb reste en dessous des limites de quantification.

En terme de spéciation, ces espèces aqueuses se présentent principalement sous forme Sr^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Be^{2+} , Co^{2+} , $\text{B}(\text{OH})_3$, H_2AsO_4^- , d'autres sous forme des complexes aqueux : AlF_2^+ , $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$.

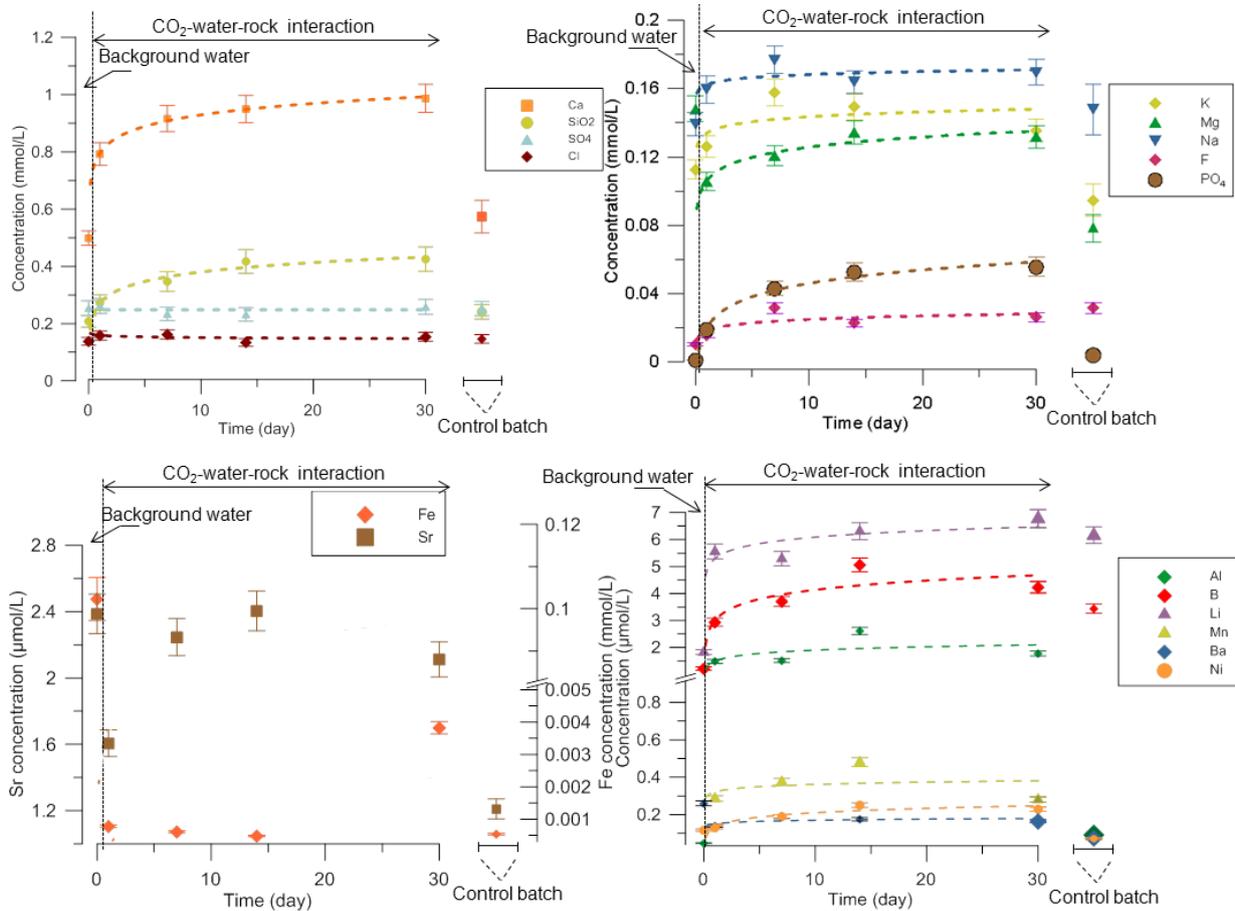


Figure 6-3: Evolution des majeurs et traces au cours de l'interaction eau-roche- CO_2 avec courbe de tendance en pointillé de type logarithmique.

D'un point de vue réglementation, les échantillons d'eau issus d'interaction eau-roche- CO_2 ont un pH non conforme aux recommandations pour l'eau potable. Seules les concentrations en Fe dans l'eau initiale, ainsi que pour le Be le premier jour d'interaction eau-roche- CO_2 , dépassent le seuil réglementaire (Tableau 6-3).

La qualité de l'eau n'est pas altérée par la présence de CO_2 et cette observation est en accord avec la plupart des études sur cette thématique (Little et al., 2010, Lu et al., 2010). Il ne faut pas tirer de conclusion trop hâtive ; les conditions de l'expérimentation se placent dans un scénario de fuite vers un aquifère d'eau douce qui limite donc la quantité de CO_2 présente dans l'aquifère. Cependant, si les conditions de pressions étaient plus fortes, pourraient-elles modifier ces variations chimiques mesurées ? Est-ce qu'un aquifère silicoclastique faiblement minéralisé pourrait détériorer la qualité de son eau uniquement en présence de CO_2 ?

Sample	CITD	Ca	K	Na	SO ₄	Cl	Mg	Si	P	P _{CO₂} calc. bar	P _{CO₂} mes. bar	δ ⁻¹³ C _{DIC} ‰	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	δ ¹¹ B ‰	δ ⁷ Li ‰	δ ¹⁸ O ‰	δ ² H ‰
mmol.L ⁻¹																	
Eau initiale	2,17	0,50 ±0,02	0,11 ±0,00	0,14 ±0,01	0,25 ±0,01	0,14 ±0,01	0,15 ±0,01	0,21 ±0,01	0,00 ±0,00	0,02		-9.3	0.708611	2,63	4,1	-8,7	-61,3
Témoin = état initial	2,23	0,57 ±0,06	0,09 ±0,01	0,15 ±0,01	0,25 ±0,03	0,15 ±0,01	0,08 ±0,06	0,24 ±0,02	0,00 ±0,00	0,03		-12.6	0.709377	2,255	1,6	-8,8	-62,4
1 j CO₂	4,28	0,79 ±0,01	0,13 ±0,01	0,16 ±0,00	0,26 ±0,02	0,16 ±0,01	0,11 ±0,00	0,27 ±0,01	0,02 ±0,00	1,67	1,52	-15.7	0.709429	0,305	1,6	-8	-56
1 sem. CO₂	4,29	0,92 ±0,02	0,16 ±0,01	0,18 ±0,00	0,23 ±0,01	0,16 ±0,01	0,12 ±0,00	0,35 ±0,00	0,04 ±0,01	1,38	1,26	-18	0.709296	-0,04	0,6	-8	-61,2
2 sem. CO₂	4,31	0,95 ±0,02	0,15 ±0,02	0,16 ±0,00	0,23 ±0,01	0,13 ±0,00	0,13 ±0,00	0,42 ±0,02	0,05 ±0,00	1,17	1,20	-19.2	0.709306	-1,045	0,2	-8	-60,3
1 mois CO₂	4,33	0,99 ±0,03	0,14 ±0,00	0,17 ±0,00	0,26 ±0,02	0,15 ±0,01	0,13 ±0,01	0,43 ±0,06	0,06 ±0,00	1,18	1,29	-20.1	0.709233	-2,16	1,3	-8,1	-60,7
Equil-test		0,56 ±0,05	0,17 ±0,02	0,07 ±0,01	0,25 ±0,01	0,18 ±0,01	0,07 ±0,01	0,22 ±0,02	0,00 ±0,00	0,02		-11,4	0.709372	nd	nd	-8,9	-60,3

Tableau 6-2 : Récapitulatif des données chimiques sur les éléments majeurs, et les isotopes ; les incertitudes sont définies par rapport aux données en triplicata pour les expérimentations avec le CO₂ et pour l'eau initiale à partir des variations naturelles obtenues lors des campagnes d'échantillonnages 2010-2011 ; Le témoin figure dans ces expérimentations comme la référence pour toutes comparaisons chimiques. Les données « équil-test » correspondent aux résultats des expérimentations préalables sur la phase d'équilibrage discutées dans la section 6.1 (modifié d'après Humez et al. 2012.). La balance ionique pour chacun de ces échantillons n'excède pas les 5%.

Echantillon	Fe	B	Sr	Li	Ba	Be	Ni	Mn	As	Al	Zn	F
	<u>mol.L⁻¹</u>	<u>μmol.L⁻¹</u>	<u>μmol.L⁻¹</u>	<u>μmol.L⁻¹</u>	<u>μmol.L⁻¹</u>	<u>μmol.L⁻¹</u>	<u>μmol.L⁻¹</u>	<u>μmol.L⁻¹</u>	<u>μmol.L⁻¹</u>	<u>μmol.L⁻¹</u>	<u>μmol.L⁻¹</u>	<u>mmol.L⁻¹</u>
LQ	3,58E-07	4,63E-02	1,14E-03	1,45E-02	3,64E-04	1,11E-03	1,70E-03	1,82E-03	6,67E-04	1,85E-02	7,65E-03	5,27E-03
Eau initiale	102,26 ±4,08	1,21 ±0,11	2,39 ±0,16	1,82 ±0,05	0,26 ±0,05	1,63 ±0,16	0,12 ±0,05	0,92 ±0,03	0,02 ±0,01	0,05 ±0,00	0,19 ±0,05	0,01 ±0,00
Témoin=ref	6,41 ±0,60	3,33 ±0,30	1,21 ±0,10	6,12 ±0,60	0,07 ±0,01	0,01 ±0,00	0,07 ±0,01	0,07 ±0,01	0,01 ±0,01	0,09 ±0,01	0,17 ±0,02	0,02 ±0,00
1 j. CO₂	0,90 ±0,25	3,07 ±0,03	1,61 ±0,05	5,01 ±0,31	0,14 ±0,01	3,71 ±0,29	0,13 ±0,06	0,29 ±0,01	0,04 ±0,00	1,85 ±0,86	0,16 ±0,12	0,03 ±0,00
1 sem. CO₂	0,73 ±0,39	3,70 ±0,04	2,25 ±0,06	5,13 ±0,21	0,19 ±0,00	<LQ	0,19 ±0,02	0,38 ±0,03	0,05 ±0,00	1,51 ±0,68	0,16 ±0,04	0,02 ±0,00
2 sem. CO₂	0,48 ±0,18	4,43 ±0,39	2,39 ±0,05	6,30 ±0,19	0,18 ±0,01	<LQ	0,24 ±0,02	0,49 ±0,01	0,06 ±0,00	2,61 ±0,75	0,40 ±0,02	0,03 ±0,00
1 mois CO₂	20,85 ±11,34	4,23 ±0,07	2,11 ±0,06	6,74 ±0,19	0,16 ±0,01	<LQ	0,23 ±0,14	0,28 ±0,01	0,05 ±0,00	1,04 ±0,67	0,45 ±0,01	0,03 ±0,06
Equil-test	0,8 ±0,2	2,01 ±0,2	1,23±0,1	1,73 ±0,1	0,07 ±0,01							
MCL	US EPA MCL: 5,0 E-06 mol.L ⁻¹					US EPA MCL 0,4 μmol.L ⁻¹	USEPA and WHO MCL 1,2 μmol.L ⁻¹	WHO MCL 7,3 μmol.L ⁻¹	USEPA and WHO MCL 0,13 μmol.L ⁻¹		WHO MCL 60 μmol.L ⁻¹	WHO and US EPA; 0,2mmol.L ⁻¹ and 0,07 mmol.L ⁻¹

Tableau 6-3 : Récapitulatif des données chimiques des éléments traces, les incertitudes sont définies par rapport aux données en triplicata pour les expérimentations avec le CO₂ et pour l'eau initiale à partir des variations naturelles obtenues lors des campagnes d'échantillonnages 2010-2011 ; Le témoin figure dans ces expérimentations comme la référence pour toutes comparaisons chimiques. Les données « équil-test » correspondent aux résultats des expérimentations préalables sur la phase d'équilibrage discutées dans la section 6.1 (modifié d'après Humez et al. 2012). La balance ionique pour chacun de ces échantillons n'excède pas les 5%.

6.3 ANALYSE ISOTOPIQUE DES EAUX ISSUES DES INTERACTIONS EAU-ROCHE-CO₂

6.3.1 Evolution de la composition isotopique de l'eau

Les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau, durant les différentes campagnes d'échantillonnage et de caractérisation de l'eau de Bougligny, montrent une gamme de variation naturelle (cf. discussion partie 5.2.3). Durant l'interaction eau-roche-CO₂, la composition isotopique de l'eau ne varie quasiment pas pour l'intervalle de l'expérimentation (excepté à un jour d'interaction), avec des valeurs autour de -61,2 à -60,3‰ vs SMOW pour $\delta^2\text{H}$ et -8,1 à -8‰ vs SMOW pour $\delta^{18}\text{O}$. En effet, à un jour d'interaction eau-roche-CO₂, la valeur isotopique est quelque peu modifiée avec des valeurs de -56‰ vs SMOW pour $\delta^2\text{H}$ et -8‰ vs SMOW pour $\delta^{18}\text{O}$ (Tableau 6-2). Cette valeur a été mesurée en *duplicata* pour s'assurer de la validité de l'analyse.

Pour le batch témoin (sans CO₂) la composition isotopique de l'eau est de -65,4‰ vs SMOW pour $\delta^2\text{H}$ et -8,8‰ vs SMOW pour $\delta^{18}\text{O}$ qui correspond à la composition isotopique de l'eau initiale utilisée lors de cette expérimentation (Tableau 6-2).

Ces données seront interprétées en chapitre 8.

6.3.2 Evolution de la composition isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en solution

Les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ du CO₂ injecté sont respectivement de -40.0 ‰ vs. PDB et +12.5 ‰ vs SMOW. La valeur $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ de l'eau de Bougligny initiale utilisée pour les expérimentations est de -8.6 ‰ vs PDB durant la campagne d'échantillonnage 2010-2011. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ devient de plus en plus appauvri en isotope lourd avec des valeurs allant de -15.7‰ le premier jour de temps de contact avec le CO₂ jusqu'à -21 ‰ vs. PDB au terme d'un mois d'interaction. Durant cette période, et au bout d'une semaine à deux semaines de contact avec le CO₂, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ varie respectivement de -18.0 ‰ vs PDB à -19.2 ‰ vs PDB (Tableau 6-2).

Le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial de l'eau de Bougligny pendant la campagne d'échantillonnage 2011-2012 est de 0.70858. L'eau utilisée pour les expérimentations a un ratio de 0.70861. Durant l'interaction eau-roche-CO₂, le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau évolue de 0.70861 à 0.70943 le premier jour, avant de redescendre et de se stabiliser à une valeur intermédiaire : 0.70929 après une semaine, 0.70931 après deux semaines et 0.70923 à un mois (Tableau 6-2). Pour le batch témoin (sans CO₂), le ratio est de 0.70937.

Ces données seront interprétées en chapitre 8.

6.3.3 Evolution de la composition isotopique en bore et en lithium en solution

Au cours de la campagne 2010-2011 de prélèvement et de caractérisation de l'eau initiale de Bougligny, la composition isotopique reste constante de +2,4‰ vs NBS951 (cf. section 5.2.3). Au cours de l'interaction eau-roche-CO₂, la solution devient de plus en plus appauvrie en isotope lourd du bore avec des valeurs qui baissent jusqu'à -2,16‰ NBS951 à un mois en contact avec le CO₂

(Tableau 6-2). Le batch témoin (sans CO₂) garde une valeur δ¹¹B de +2,25‰ NBS951, à l'intérieur de l'intervalle initial.

Au cours de la campagne 2010-2011 de prélèvement et de caractérisation de l'eau de Bougigny, la composition initiale en lithium est constante de +3‰ L-SVEC (cf. section 5.2.3). Au cours de l'interaction eau-roche-CO₂, la teneur en isotope dans la solution évolue de manière complexe avec une baisse de δ⁷Li (appauvrissement en isotope lourd) jusqu'à +0,2‰ L-SVEC à deux semaines, avant d'augmenter jusqu'à une valeur δ⁷Li +1,3‰ L-SVEC à un mois. Le batch témoin (sans CO₂) baisse par rapport à l'eau initiale à une valeur δ¹¹B de +1,6‰ L-SVEC (Tableau 6-2).

Ces données seront interprétées en chapitre 8.

6.4 ANALYSE DE LA PHASE SOLIDE

6.4.1 Résultat des phases de lixiviations sur la glauconite

Connaissant l'analyse chimique du bulk (échantillon tout venant) (Tableau 5-2 et Tableau 5-3), une analyse multi-isotopique a été effectuée sur le bulk de la glauconite ; la valeur δ¹¹B est de -3,85 ‰ NBS951 ; le δ⁷Li de +7,9‰ L-SVEC et ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,744524 NBS987. Afin de mieux caractériser chimiquement et isotopiquement le compartiment chimique le plus facilement mobilisable de ce minéral, des étapes de lixiviation avec différents réactifs ont été employées (Figure 6-4, Tableau 6-4). Les réactifs sont : l'eau déminéralisée, le mannitol et la cobaltihexammine (voir chapitre 4 pour le mode opératoire).

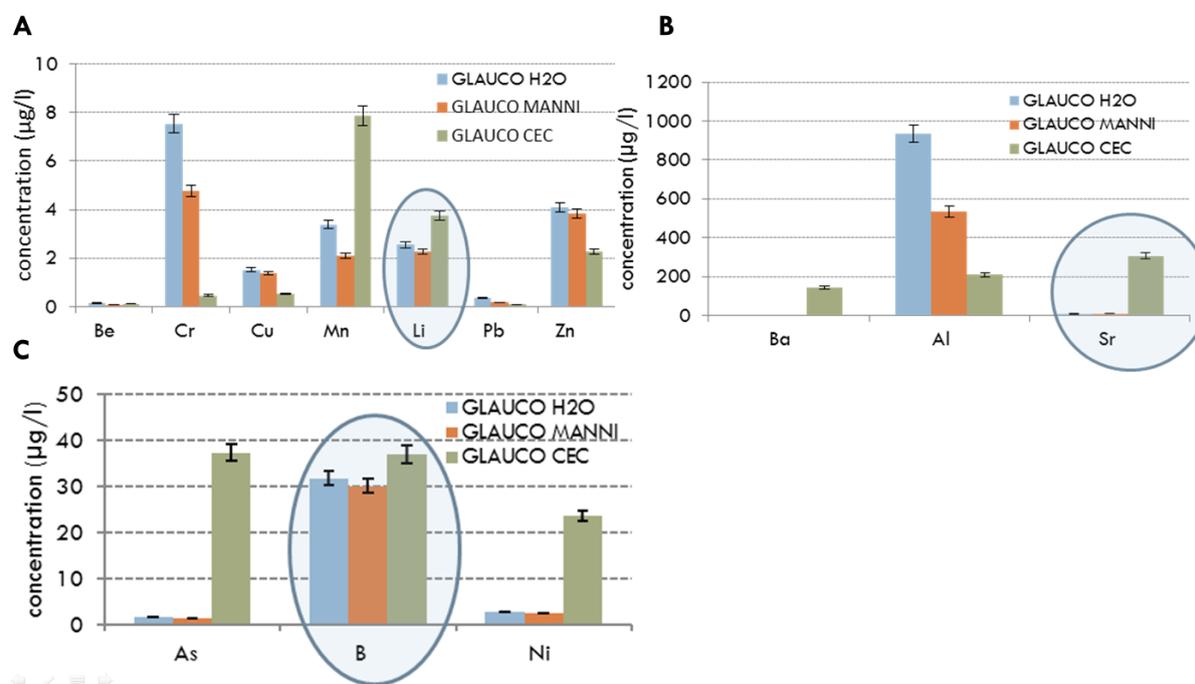


Figure 6-4 : Lixiviation de la glauconite et extraction des traces avec différents réactifs (eau déminéralisée, mannitol, cobaltihexammine).

D'après la Figure 6-4 et le Tableau 6-4, la quantité de traces extraite de la glauconite dépend du réactif. L'ordre relatif des mobilités des éléments avec l'eau déminéralisée est le suivant : Al > B > Sr > Cr > Zn > Mn > Ni > Li > As > Ba > Cu > Pb > Be. Pour le mannitol et la cobaltihexammine l'ordre est le suivant Al > B > Sr > Cr > Zn > Ni > Li > Mn > Ba > As > Cu > Pb > Be et Sr > Al > Ba > As > B > Ni > Mn > Li > Zn > Cu > Cr > Be respectivement. Cet ordre dépend de la charge, de l'affinité des espèces aqueuses vis-à-vis du réactif, de la force ionique et des concentrations relatives en solution.

En ce qui concerne le bore, le lithium et le strontium, la réponse isotopique peut différer selon le réactif employé. La cobaltihexammine est la solution lixivante la plus efficace pour l'extraction du Li et Sr et ainsi la composition isotopique déterminée au cours de cette extraction est la plus pertinente. Pour le bore, l'efficacité de l'extraction est semblable avec l'eau déminéralisée, la cobaltihexammine, et le mannitol. Ces analyses n'ont pu être effectuées que pour caractériser l'état initial, mais pas après réaction eau-roche-CO₂.

Compartiment mobilisable	Unité	Glaucinite H ₂ O	Glaucinite Mannitol	Glaucinite cobaltihexammine
Fe	mg/l	3,825	2,959	<LQ
K	mg/l	2,7	3,2	13,9
Mg	mg/l	0	0,5	4,7
Na	mg/l	0,6	0,5	0,7
Ca	mg/l	2	2	81,5
Si	mg/L	19,7	16,8	12
Be	µg/l	0,15	0,08	0,13
Cr	µg/l	7,54	4,77	0,47
Cu	µg/l	1,52	1,39	0,53
Mn	µg/l	3,39	2,1	7,85
Li	µg/l	2,56	2,28	3,77
Pb	µg/l	0,37	0,18	0,09
Zn	µg/l	4,09	3,85	2,26
As	µg/l	1,56	1,43	37,3
B	µg/l	31,7	30	36,9
Ni	µg/l	2,83	2,39	23,5
Ba	µg/l	1,53	1,59	143
Al	µg/l	935	534	209
Sr	µg/l	7,8	8,6	307
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr [NBS987]		0.710407	0.710476	0.710730
δ ¹¹ B [NBS951]	‰	-2	-2,5	-1,805
δ ⁷ Li [L-SVEC]	‰	+2	-1,9	-5,5

Tableau 6-4 : Analyse chimique et isotopique (B, Sr, Li) des essais de lixiviations sur la glauconite.

6.4.2 Evolution de la phase solide au terme de l'expérimentation CO₂

Le résidu solide, récupéré et conditionné après interaction eau-roche-CO₂ durant 1 mois, est observé au microscope électronique à balayage afin de mettre en évidence toute trace de dissolution ou de néoformation par rapport au matériel initial (*cf.* partie 5.1.4).

6.4.2.1 Le quartz

La pellicule orientée et ordonnée de la fraction initiale présente un aspect plus désordonné après interaction eau-roche-CO₂ (Figure 6-5). La taille des microcristaux de silice formant la pellicule à la surface des quartz est en moyenne plus petite (autour de 0,7 µm contre 1 µm initialement) et l'extrémité anguleuse observée dans la fraction initiale semble ici plus émoussée (clichés A, B, C et D) (*cf.* section 5.1.4 pour comparaison). Les différences de morphologie et d'arrangement des microcristaux de silice à la surface des grains de quartz ne sont que très faiblement perceptibles et ne permettent pas de faire de conclusions catégoriques quant aux traces de dissolution ou de néoformation induite par le CO₂ sur ces minéraux détritiques.

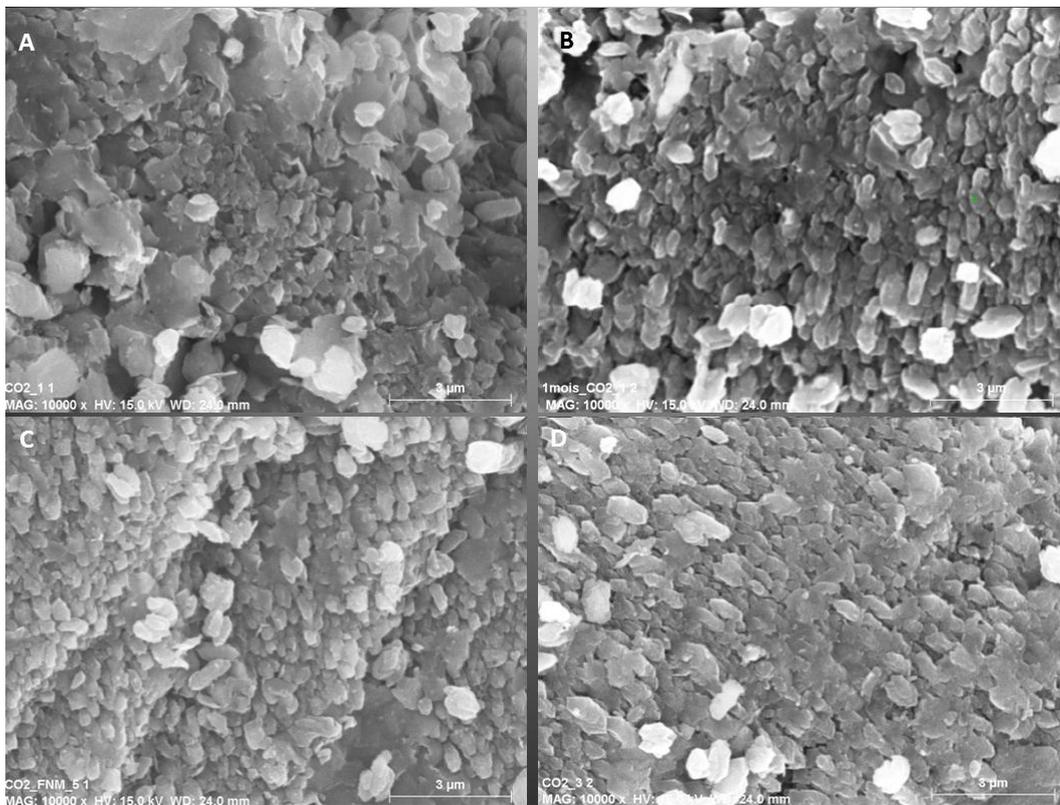


Figure 6-5 : Surface des grains de quartz après interaction-eau-roche-CO₂ ; résidu solide à 1 mois ; Clichés MEB (sur grains) A)B)C)D) aspects désordonnés et émoussés des microcristaux siliceux C) cassure conchoïdale masquée par les phénomènes de précipitation dus aux propriétés de l'eau interstitielle et aux conditions de surface après déformation tectonique au cours du tertiaire.

6.4.2.2 La glauconite

Grâce au protocole de séparation magnétique (chapitre 4), il a été possible de séparer les fractions diamagnétiques et paramagnétiques sur le résidu d'interaction eau-roche-CO₂ de 1 mois. Cette partie se consacre à la recherche de trace de dissolution sur la fraction paramagnétique qui comprend la glauconite. En comparant grains par grains, et en faisant une rétroanalyse entre la fraction avant interaction avec CO₂ et après interaction avec CO₂, il a été possible de mettre en évidence certains changements à la surface des grains de glauconite.

La première impression générale, lors de l'observation des échantillons en contact avec le CO₂, est la présence d'une porosité de surface plus importante. La microstructure dans les creux de certains grains de glauconite est composée majoritairement de microcristaux de silice et de quelques particules argileuses. La Figure 6-6 montre un couple d'échantillons avant et après traitement CO₂. Le cliché B1), détail de B2) de la Figure 6-6, correspond au résidu, après interaction eau-roche-CO₂ de 1 mois. Il montre quelques traces éparses de glauconite (entourées) par rapport aux clichés A1 et A2 avant contact avec le CO₂ où la glauconite est omniprésente. Il est difficile de se prononcer de façon définitive sur la part du rôle joué par le CO₂ de celui joué par les conditions initiales de subsurface.

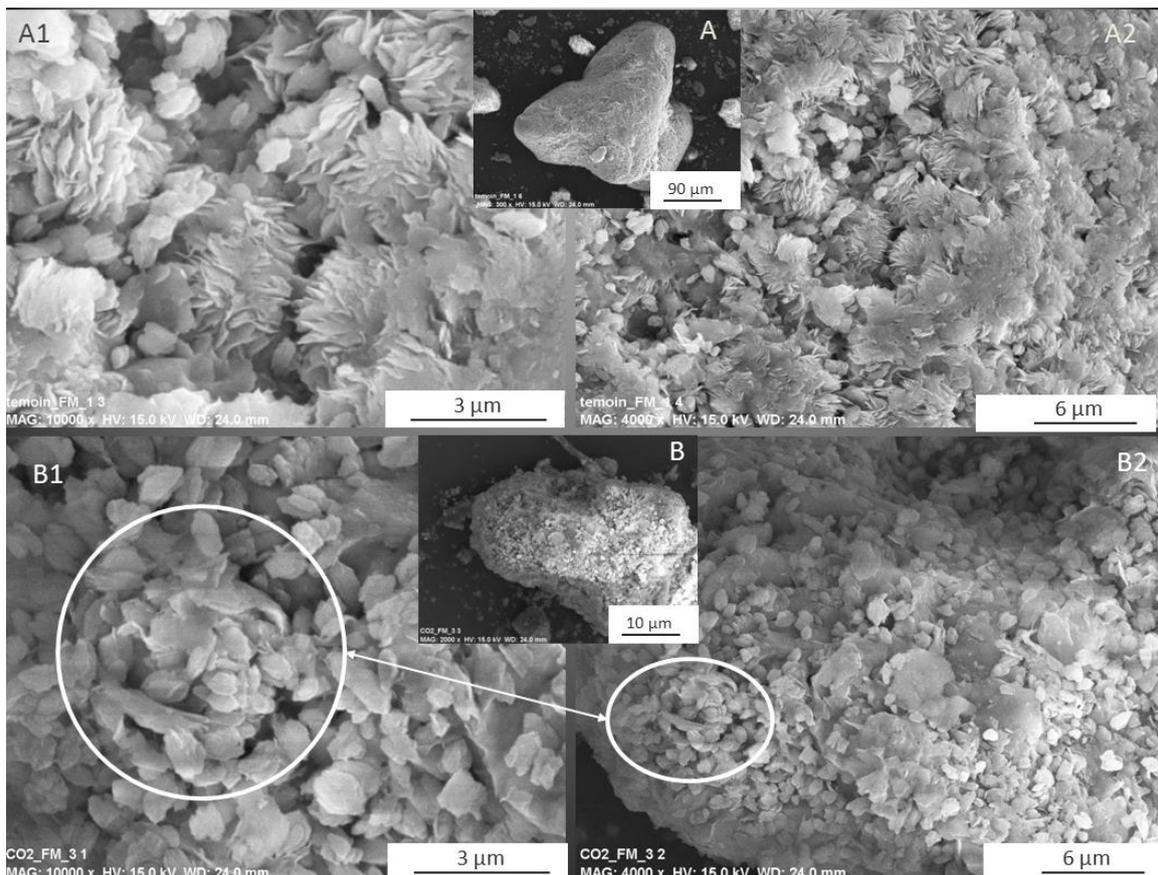


Figure 6-6 : Trace de dissolution de glauconite. Clichés MEB (sur grains) A1) détail de A2) fraction glauconitique avant contact avec le CO₂ ; qui montre les multiples feuilletés de glauconite. Clichés B1) détail de B2) fraction glauconitique du résidu solide d'interaction eau-roche-CO₂ de 1 mois ; quelques traces de feuilleté restant.

La figure 6-7 illustre la population de glauconite rencontrée, avant et après interaction avec le CO₂, durant l'observation des lames minces en MEB/BSE. Certains grains ne montrent aucun

impact, d'autres semblent plus altérés (résultat de l'exposition en surface de ces grains, cf 5.1.5). Après interaction avec le CO₂, les micrographies mettent en évidence des figures d'attaque des surfaces des glauconites qui sembleraient plus accentuées.

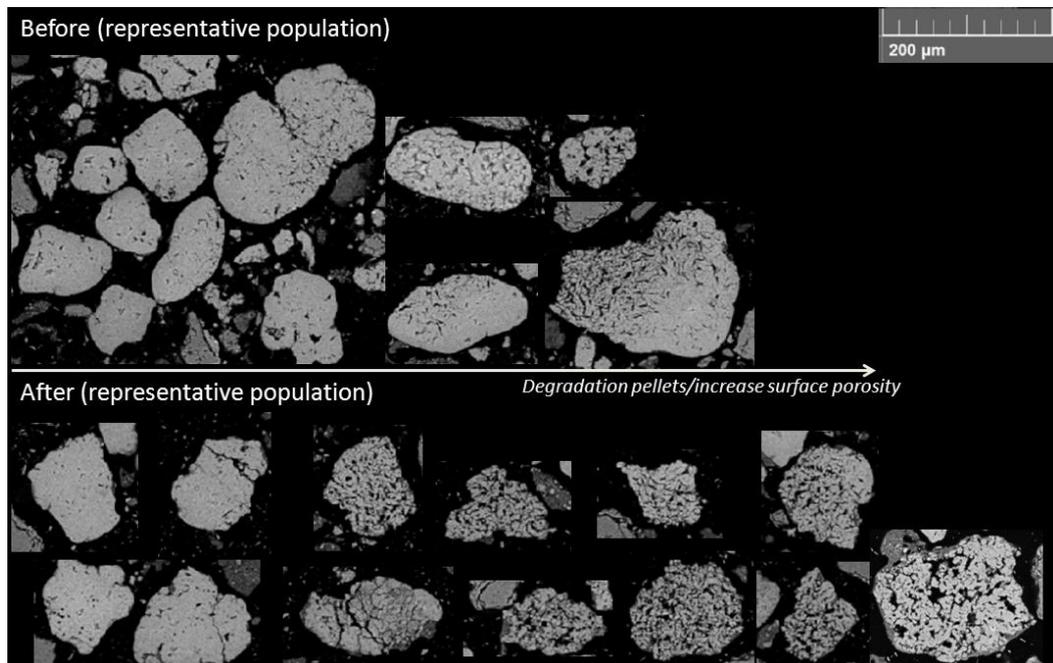


Figure 6-7 : Traces de dissolution/altération des glauconites Clichés MEB/BSE (lame mince).

La plus grande porosité constatée, lors de l'observation des glauconites soumises à l'interaction du CO₂, pourrait ainsi résulter de la dissolution de feuillets argileux. Cette hypothèse est confortée par l'observation de microcristaux de quartz entremêlés dans les feuillets de l'argile. Rappelons d'abord l'hypothèse dans le paragraphe 5.1.5 : la glauconite se serait formée dans le milieu riche en quartz qui aurait ainsi servi de support pour la glauconitisation. Suivant cette hypothèse, l'attaque de la glauconite, par les conditions acides liées à la présence de CO₂, remettrait à jour ces microcristaux de quartz support : ceci est compatible avec les observations des clichés B1 et B2 de la figure 6-6.

Ce phénomène est particulièrement visible sur la Figure 6-8 : un chemin progressif de dissolution a été mis en évidence sur un des grains glauconitiques issu du résidu solide d'interaction eau-roche-CO₂. Comme il a été abordé précédemment, soit les conditions de surface, soit l'attaque de CO₂ (dont l'impact est modéré), entraînent une dégradation de surface (*i.e.* microstructure de surface). L'observation d'une craquelure (zone B), présente sur la surface du grain A mamelonné, illustre ce processus. Elle met en évidence une accentuation du phénomène de dissolution de la droite vers la gauche de la zone. La zone la plus attaquée forme une dépression à la surface du grain et laisse apparaître des microcristaux de quartz en profondeur.

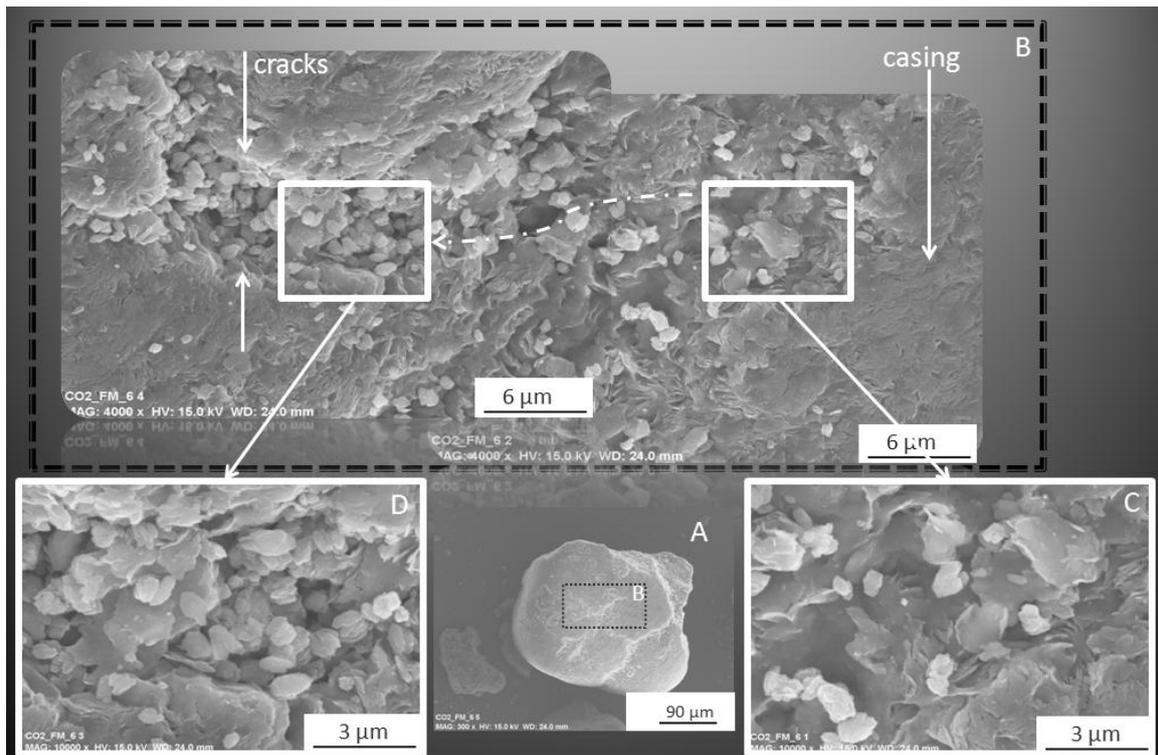


Figure 6-8 : Chemin de dissolution sur la surface glauconitique. Clichés MEB (sur grains) Attaque plus en profondeur le long de la craquelure du cliché C vers le cliché D.

6.4.2.3 Autres traces de dissolution

La Figure 6-9 montre des traces de dissolution sur une apatite.

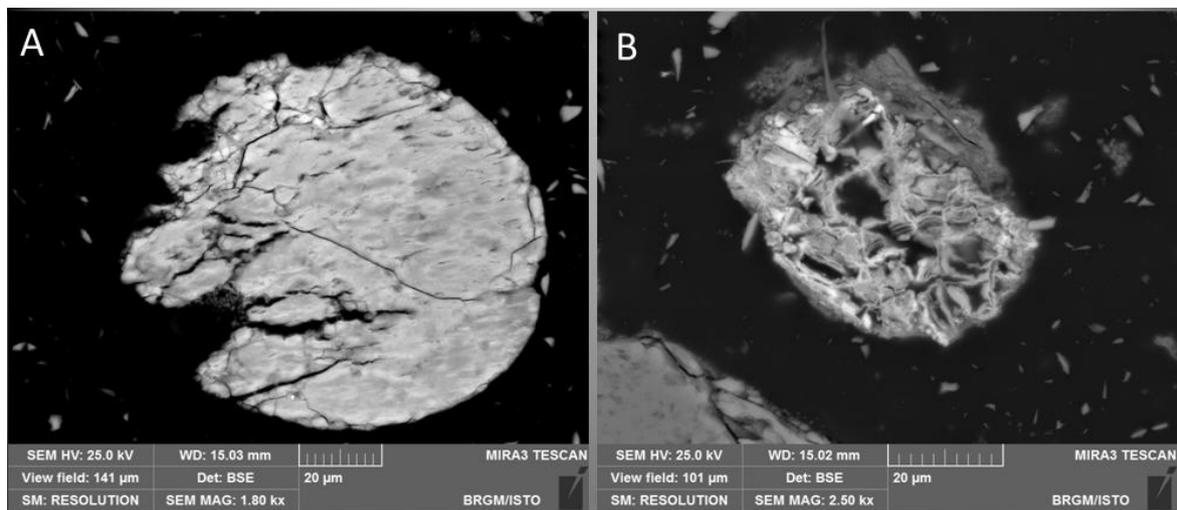


Figure 6-9 : Traces de dissolution après interaction eau-roche-CO₂; clichés MEB/BSE ; A) apatite B) oxy-hydroxyde de fer.

L'inventaire des oxy-hydroxydes de fer observés au MEB montre systématiquement des figures bien cristallisées. Cependant, le cliché B illustre la présence de grains d'oxy-hydroxyde de fer à l'aspect mal cristallisé. Il pourrait s'agir d'une néoformation, laquelle serait en effet cohérente avec l'abaissement de la teneur en fer en solution au cours de l'interaction eau-roche-CO₂. Une hypothèse

alternative est également plausible : ce grain pourrait avoir subi une dissolution partielle dans laquelle seules les zones les moins solubles ont résisté, ce qui lui aurait ainsi donné l'aspect d'un squelette.

Bien que ces observations permettent de faire des hypothèses sur les figures de dissolution/précipitation possibles, il en ressort que l'impact du CO₂ sur la minéralogie (d'autant plus que les cinétiques de dissolution sont lentes) reste très difficile à observer sur une aussi faible période d'interaction. L'observation est d'autant plus difficile en raison du rapport eau/roche utilisé dans le batch. Les résultats seraient très différents dans le cas d'expérimentation en colonne dans un système ouvert.

7 Intepretation sur l'évolution de la chimie et formulation des hypothèses sur les mécanismes en jeu

7.1 EVOLUTION PH ET HYPOTHESES SUR LES PROCESSUS GEOCHIMIQUES RESPONSABLES DE L'EVOLUTION DE LA CHIMIE

La figure 6-2 montre les trois étapes d'évolution du pH. Du début de l'expérience jusqu'à 260 minutes, le pH se stabilise à 6,6, ce qui montre que la phase d'équilibrage entre phase solide et phase liquide est atteinte (phase A) ; bien que cet indicateur ne se réfère théoriquement qu'aux seules réactions chimiques ayant une influence sur le pH, il constitue en pratique un indicateur relativement universel de mise à l'équilibre. Lors de l'injection du CO₂, le pH chute de 6,6 à 4,9 en 40 minutes (de 260 à 300 minutes d'interaction, phase B). Cette chute du pH illustre le processus bien connu de dissolution du CO₂ dont la solubilité dépend des conditions de température, de la force ionique de l'eau, et de la surface d'interface de l'expérimentation. Entre 300 minutes et 1 mois d'interaction, le pH évolue très lentement de 4,9 à 5,3 (phase C). Ainsi, le pH reste à de faibles valeurs durant l'interaction, de par la quantité de CO₂ disponible, puis le pH augmente graduellement et faiblement, reflétant les phénomènes géochimiques plus lents (réactions surface-solution, solide-solution), permettant de tamponner la solution (partie 6.2).

Il est important de connaître la part du gaz injecté qui peut passer en solution aqueuse et les conséquences de la dissolution sur les propriétés de l'eau. La solubilité effective de CO₂(g) est égale à la quantité totale d'espèces carbonatées en solution, notée CITD (carbone inorganique total dissous): $CITD = CO_{2(aq)} + H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$.

Il faut remarquer la présence de deux espèces, d'une part CO_{2(aq)} (soit le CO₂ dissous sous forme moléculaire) – dominante à P_{CO2} élevée et/ou à pH faible –, d'autre part H₂CO₃ (l'acide carbonique). Les mesures ordinaires de solubilité ne les distinguent pas aisément (Udowski, 1982), et fournissent en général l'entité globale : $H_2CO_3^* = CO_{2(aq)} + H_2CO_3$

Dans les conditions de l'expérimentation, la spéciation aqueuse des ions carbonates définit l'espèce H₂CO₃* (H₂CO₃* = CO_{2(aq)} + H₂CO₃) prédominante par rapport à HCO₃⁻ (Tableau 7-1). Au cours de l'interaction eau-roche-CO₂, la teneur en carbone inorganique total dissous n'augmente pas significativement compte tenu de la nature de l'échantillon de type silicoclastique et en accord avec Wilkin et al. (2010). En effet, dans le cas d'un échantillon carbonaté, le pH aurait été tamponné et l'augmentation de l'alcalinité plus marquée. Alors que la teneur en CITD et plus précisément la teneur en H₂CO₃* augmentent, la pression partielle en CO₂ (initialement de 2 bar, en système fermé) diminue du fait d'une dissolution croissante à la fin de l'expérimentation ainsi que par la relaxation du système. Le bilan de carbone, effectué en fin d'expérimentation et présenté dans le Tableau 7-1, doit considérer une incertitude analytique sur le volume qui intervient notamment dans la quantité de mol des espèces aqueuses et dans celle de la phase gazeuse (loi des gaz parfait). En effet, l'injection de l'eau a été réalisée par méthode de pesée et par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (cf. chapitre 4). Il doit ainsi être considéré une erreur de 10 % sur la précision de la balance quant aux volumes d'eau introduits. Ainsi la variation de la pression partielle en CO₂ est en

accord avec la solubilité apparente du CO₂ et le volume gazeux à une incertitude analytique près selon les batch. La précipitation de carbonates comme puits n'est pas retenue.

	phase aqueuse						phase gaz en fin d'exp		bilan carbone
	H ₂ CO ₃ [*]	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ [*]	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pCO ₂	CO ₂ (g)	
	mol/L	mol/L	mol/L	mol	mol	mol	bar	mol	
eau initiale	7,66E-04	2,98E-07	1,38E-03				0,02		
témoin	8,91E-04	2,39E-07	1,33E-03	3,56E-04	9,56E-08	5,33E-04	0,02		
1 jour CO₂	4,13E-02	7,88E-09	1,64E-03	2,19E-02	2,39E-09	6,57E-04	1,67	0,014	0,031 ±0,005
1 sem, CO₂	4,13E-02	8,71E-09	1,72E-03	1,81E-02	3,18E-09	6,88E-04	1,38	0,011	0,029 ±0,004
2 sem, CO₂	4,13E-02	9,90E-09	1,83E-03	1,53E-02	4,27E-09	7,31E-04	1,17	0,010	0,027 ±0,004
1 mois CO₂	4,13E-02	1,17E-08	1,99E-03	1,55E-02	4,99E-09	7,95E-04	1,18	0,010	0,027 ±0,004

Tableau 7-1 : Spéciation des espèces carbonatées en solution au cours de l'expérimentation en batch et bilan de masse. Les incertitudes sur le bilan sont calculées au travers de la précision du volume mesuré soit 10% (méthode de pesée pour injecter le fluide, cf. chapitre 4)

Les différents groupes/types de comportement des espèces en solution définis précédemment sont la conséquence des interactions eau-roche-CO₂. La dissolution du CO₂ modifie un paramètre intensif, le pH, et engendre un déplacement ou une rupture d'équilibre dans un système stable. Il existe dans le système des cinétiques différentes deux processus ; une cinétique rapide, dont témoigne par exemple le pH, et une cinétique plus lente. Cette dernière est mise en avant par les espèces Ca ou Mg en solution qui, par le biais de leur concentration, atteignent un plateau au terme de l'expérimentation.

Pour connaître la contribution de la phase solide à l'augmentation de la concentration en calcium qui domine dans le système, des calculs de bilan de masse ont été réalisés. La phase solide contribue, à 5% au maximum, à l'augmentation de concentration de calcium en solution. Ce bilan massique confirme l'étude microscopique sur la phase solide (partie 6.4) qui montrait déjà la difficulté à formuler des hypothèses précises sur l'évolution microstructurale après interaction eau-roche-CO₂.

Pour préciser le processus géochimique mis en jeu lors de l'expérimentation, il est nécessaire de s'intéresser aux minéraux présents dans l'échantillon solide et ainsi de dissocier les minéraux dont les taux de réaction sont rapides de ceux plus lents. En l'absence de carbonates dans le cortège minéralogique de l'échantillon solide A2_F, les phosphates (Figure 7-1 ; Figure 5-8) sont les seuls minéraux à cinétique de dissolution rapide pouvant jouer un rôle lors de l'interaction eau-roche-CO₂. Les minéraux de la famille des silicates (quartz) et phyllosilicates (, illite/smectite) possèdent une cinétique de dissolution lente (Palandri et Kharaka, 2004), qui ne pourront vraisemblablement pas jouer de rôle à l'échelle de temps de l'expérimentation. Enfin, les minéraux glauconitiques ont des cinétiques de dissolution très variables selon la source (Palandri et Kharaka, 2004, Pham et al., 2011) ; cependant, les observations microscopiques et chimiques démontrent une contribution de la glauconite dans les processus géochimiques déclenchés par la présence de CO₂.

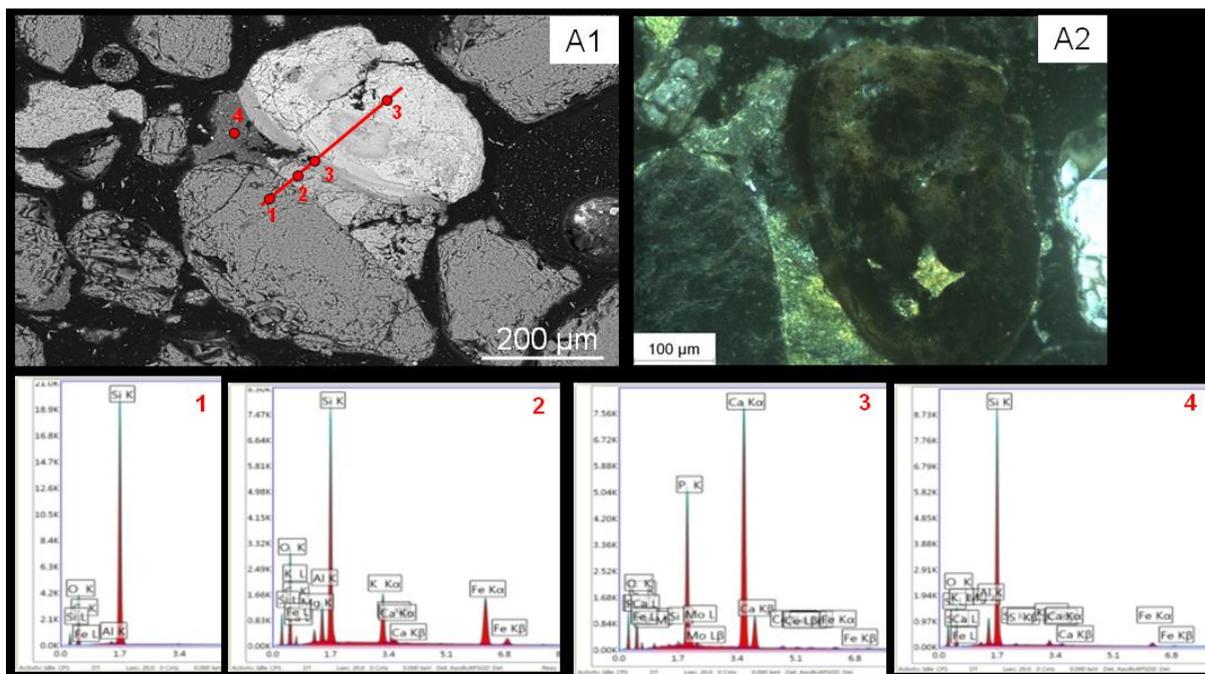


Figure 7-1 : Minéral phosphaté de l'échantillon A2_F correspondant au spectre n°3 entouré d'un ciment argileux avec les spectres n°2 et 4 et un grain de quartz avec le spectre n°1 (A1) Microphotographie MEB et carte chimique avec les observations MEB/BSE (A2) Vue au microscope optique (lumière polarisée) du même grain phosphaté avec un aspect de coquille sur le bas-côté du grain.

Finalement, les processus rapide de dissolution (≤ 1 jour) ne peuvent à eux seuls expliquer l'allure des courbes des majeurs. Un autre processus, rapide, permettant de modifier ces concentrations est donc nécessaire. Cela suggère une contribution des processus de réactions de surface, dont la cinétique serait favorable dans la variation de la chimie au début de l'expérimentation. Ces réactions précèderaient alors des phénomènes géochimiques de dissolution par exemple dont la cinétique est plus lente.

7.2 COMPARAISON INTER-ELEMENTAIRE

Pour préciser les hypothèses sur l'interaction eau-roche mise en jeu lors de l'expérimentation il est important de corréliser l'évolution des espèces en solution. La figure 7-2 met en avant différentes corrélations. Ainsi, il existe une relation entre l'évolution du calcium en solution et les phosphates : cette observation soutient l'hypothèse de l'intervention des minéraux phosphatés de l'assemblage. Les corrélations entre Si et Ca d'une part, Si et Mg d'autre part, suggèrent une contribution des minéraux phyllosilicatés (Figure 7-2 A). Cette représentation des résultats analytique illustre l'interdépendance des processus mis en jeu dans les batch. L'évolution des espèces mineures ou traces en solution peut être reliée aux majeurs. En effet, la Figure 7-2 B, C montre une relation entre le strontium et le calcium et une corrélation entre le magnésium et le barium.

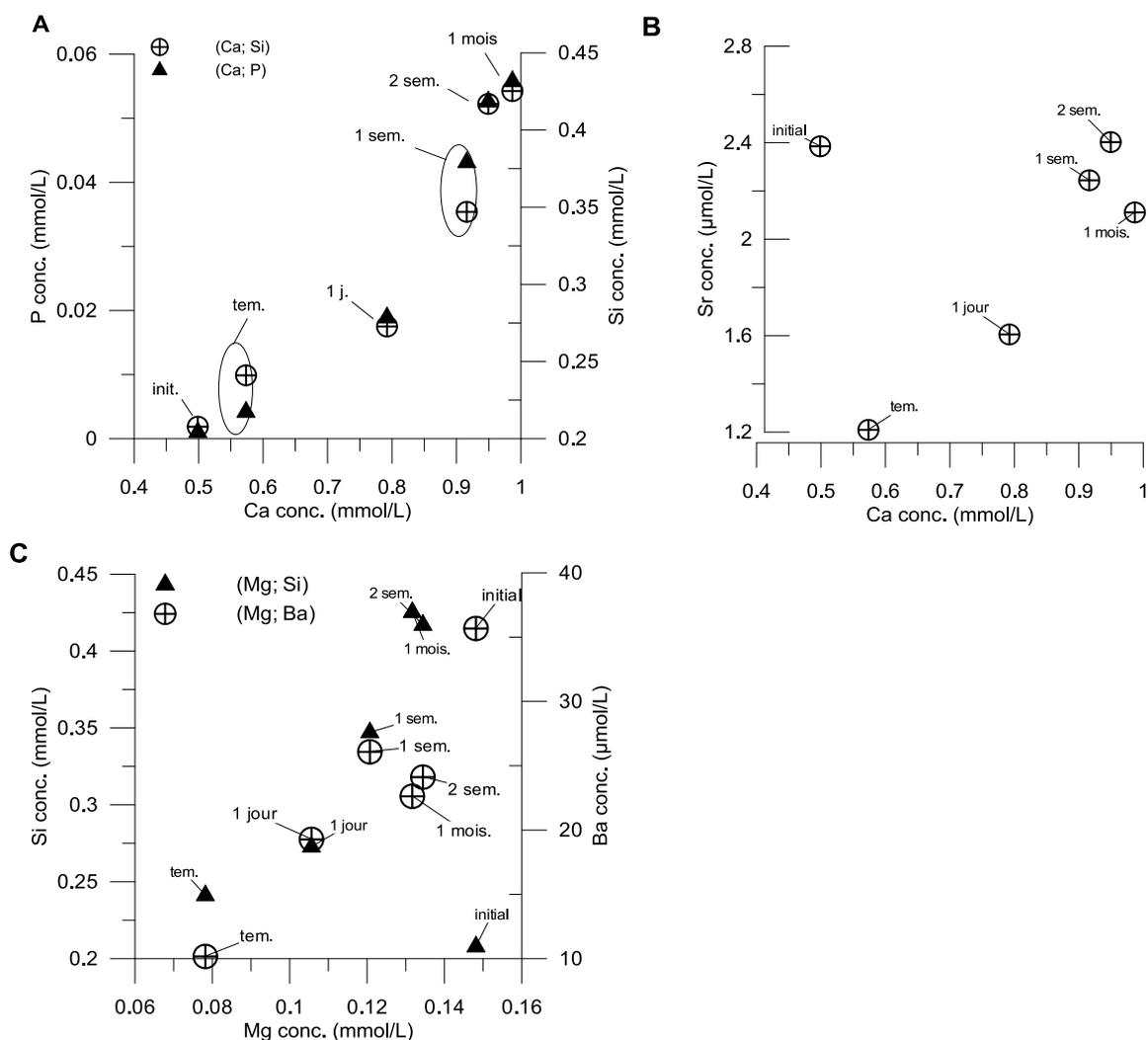


Figure 7-2 : Corrélation entre Ca, P, Si, Mg et espèces mineures en solution au cours de l'interaction eau-roche-CO₂.

L'évolution des espèces Al et Si lors de l'interaction eau-roche-CO₂ (Figure 6-3) suggère qu'il existe également des processus de dissolution au-delà des minéraux phosphatés (*i.e.* l'apatite) qui doivent toucher la glauconite pour expliquer l'évolution du silicium, de l'aluminium en solution.

Le bore en solution, comme l'illustre la Figure 7-3, est corrélé à la fois avec le calcium, l'aluminium et le lithium. L'interaction avec un phyllosilicate comme la glauconite par exemple est donc probable, compte tenu des éléments constitutifs de ce minéral.

Ces hypothèses ont été testées quantitativement sur des calculs de spéciation prenant en compte les paramètres physico-chimiques des systèmes batch (pH, Eh, CO₂).

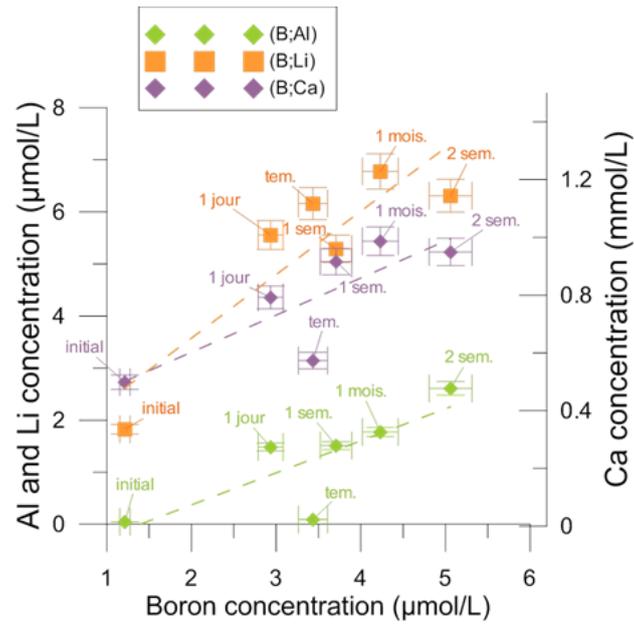


Figure 7-3 : Corrélation inter-élément entre le bore, le lithium, l'aluminium et le calcium lors des expérimentations avec le CO₂.

7.3 EVOLUTION DES INDICES DE SATURATION

7.3.1 Propriétés structurales et thermodynamiques de la glauconite : Estimation du produit de solubilité de la glauconite de l'Albien dans le contexte des expérimentations d'interaction eau-roche-CO₂

Les calculs thermodynamiques reposent sur l'utilisation des constantes de réaction des différentes espèces présentes dans le système. Si elles sont généralement bien renseignées pour les espèces courantes, leur utilisation n'est pas directe pour la glauconite. En effet, le terme glauconite recouvre une diversité minéralogique (cf. chapitre 3). Il convient donc pour ces calculs de déterminer d'abord une formule structurale acceptable, puis d'y associer un produit de solubilité.

Il faut donc suivre plusieurs étapes interdépendantes :

- considérer à la fois les observations et les conclusions faites sur la glauconite de notre étude (cf. chapitre 5),
- tenir compte des données de la littérature en terme de propriété chimique, minéralogique et thermodynamique (cf. chapitre 3),
- procéder à un ajustement du produit de solubilité en accord avec le contexte de cette étude.

Tout d'abord la composition chimique (analyse totale sur roche) de la glauconite a servi de guide et les observations microstructurales au MEB ont permis de mettre en avant une glauconite mature qui se présente morphologiquement en granules bien constituées qui permettent de supposer que ce matériel est déjà diagénétiquement et physicochimiquement évolué. Les observations au MEB ont permis également de mettre en évidence des micrograins de silice. Nous supposons donc que le coefficient stœchiométrique de la silice dans la formule structurale de la glauconite sera surestimé. Enfin, la détermination de la capacité d'échange cationique de la cobalthexammine met en avant une grande quantité de calcium extrait. Nous choisissons donc de l'intégrer dans la formule structurale en partant de celle de Tardy et Duplay (1994). La démarche suivie pour construire la formule structurale est celle de Hendrick and Ross (1941). L'électroneutralité est calculée sur la base de O₁₀(OH)₂. La formule structurale finale associée à la glauconite de cette étude est nommée Glauconite_{PH}(Ca).

Les données thermodynamiques de la littérature sur les glauconites sont multiples et les produits de solubilité obtenues ne peuvent être comparés soit (1) parce que les formules structurales sont différentes soit (2) pour une même formule les modèles de calcul du produit de solubilité diffèrent.

Dans l'objectif d'ajuster le produit de solubilité de la glauconite de cette étude, il est important d'apprécier la variabilité des produits de solubilité, en fonction de la méthode de calcul, pour une même formule structurale à partir de différents modèles.

Pour une même formule structurale, il existe parfois une grande variabilité selon les modèles pour calculer les produits de solubilités (Tableau 7-2).

Pour notre glauconite la valeur du produit de solubilité calée est de -1,8 tandis que celle obtenue avec la méthode de Vieillard (2000,2002) vaut +4. Le produit de solubilité calé pour notre glauconite, a été ajusté afin que l'indice de saturation au terme de l'interaction eau-roche-CO₂ soit proche de l'équilibre en cohérence avec les résultats isotopiques. Il existe, dans ce cas, une très grande différence entre la valeur de log K obtenue par calage et celle calculé à partir de la méthode Vieillard. Cependant, ces différences selon les modèles de calcul se retrouvent pour les autres exemples de glauconite (Tableau 7-2) qui possèdent une stoechiométrie équivalent pour Al et Si.

De plus, la formule structurale de la glauconite de cette étude (glauconite_PH(Ca)) est identique à celle de Tardy et Duplay aux cations interfoliaires près. Ainsi la valeur du produit de solubilité de calage obtenue, peut être comparée et rentre dans l'intervalle des log K obtenu pour la glauconite_TD.

Formule structurale	Log K	Log K _{Vieillard} (ce travail)	Variabilité du produit de solubilité en fonction de la méthode
$K_{0.75}(Mg_{0.25}Fe_{1.25}^{(iii)}Fe_{0.25}^{(ii)}Al_{0.25})(Al_{0.25}Si_{3.75})O_{10}(OH)_2$ <i>Nommée Glauconite_Xu</i>	-3,1 ^A	0,49 ^B	-3,1 < log K < 0,49
$K_{0.75}(Mg_{0.25}Fe_{1.25}^{(iii)}Fe_{0.25}^{(ii)}Al_{0.25})(Al_{0.25}Si_{3.75})O_{10}(OH)_2$ <i>Nommée Glauconite</i>	-1,5 ^{A'}	0,49 ^B	-3,1 < log K < 0,49
$K_{0.75}Fe_{1.58}^{(iii)}Fe_{0.42}^{(ii)}Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$ <i>Nommée Glauconite_Pan</i>	-7,45 ^B	/	/
$Ca_{0.02}K_{0.85}(Al_{0.1}Fe_{1.03}Mg_{1.01})(Al_{0.22}Fe_{0.05}Si_{3.7225})O_{10}(OH)_2$ <i>Nommée Glauconite_TD</i>	-7,6 ^C	1,67 ^B	-7,6 < log K < 1,67
$Ca_{0.28}K_{0.8}(Al_{0.1}Fe_{1.03}Mg_{0.8})(Al_{0.22}Fe_{0.05}Si_{3.71})O_{10}(OH)_2$ <i>Nommée Glauconite_PH(Ca)</i>	-1,80 ^D	4,01 ^B	
<p>A= modèle selon la règle des phases de Gibbs (Xu et al., 2001) ; A' d'après la base de donnée Thermodynamem (Blanc et al., 2012)</p> <p>B= modèle thermodynamique selon la method Vieillard (2000, 2002)</p> <p>C= modèle de solution solide (Tardy et Duplay, 1994) ; formule structurale modifiée d'après Pham et al., 2011</p> <p>D= ajustement à partir de la solution aqueuse en équilibre avec la glauconite de cette étude (validation isotopique)</p>			

Tableau 7-2 : Variété des minéraux glauconitiques et des produits de solubilité selon différents modèles de calcul (Tardy et Duplay, 1994 ; Xu et al., 2001 ; Panigrahy et Raymashay, 2005) ; ajustement, création et définition de la glauconite utilisée pour cette étude Glauconite_PH(Ca).

7.3.2 Résultats des calculs PHREEQC

Après 1 jour, les solutions en contact avec le CO₂ sont initialement sous-saturées vis-à-vis de la glauconite et de la fluorapatite (Figure 7-4). Elles tendent ensuite vers l'état d'équilibre au terme de l'expérimentation. Les constantes cinétiques de dissolution de l'apatite et de la glauconite sont de plusieurs ordres de grandeurs plus rapides que la plupart des autres minéraux silicatés (Valsami-Jones et al., 1998; Guidry and Mackenzie, 2003; Palandri and Kharaka, 2004; Pham et al., 2011). Elles peuvent alors être suffisamment rapides pour permettre à ces minéraux de jouer un rôle dans la variation de la chimie au cours de l'expérimentation.

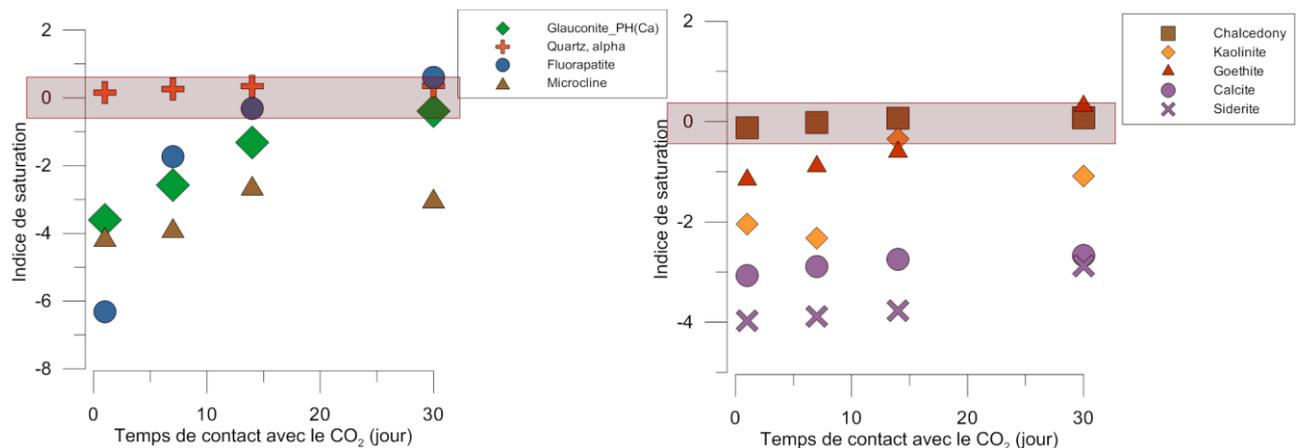


Figure 7-4 : Evolution des indices de saturation au cours de l'expérimentation en batch avec le CO₂ (l'indice de saturation de la glauconite fait appel au minéral intitulé glauconite_PH(Ca)).

L'indice de saturation du quartz est légèrement sur-saturé (IS = 0,4) et la calcédoine est à l'équilibre ; ce qui suggère la précipitation de silice amorphe (un peu moins insoluble que le quartz) comme phase secondaire pouvant donc participer dans le contrôle de la silice en solution. De plus, comme mis en évidence par l'évolution des indices de saturation, la kaolinite à la fin de l'expérience est proche de l'équilibre et doit participer au contrôle de l'aluminium dissous.

L'eau initiale de Bougligny a une teneur en fer élevée (principalement sous forme de Fe⁺⁺), ce qui est cohérent, compte tenu des conditions réductrices mesurées pour l'aquifère confiné de l'Albien. La chute significative de la teneur en fer (groupe/type II), au cours de l'interaction eau-roche (pour le témoin) et lors de l'interaction eau-roche-CO₂, peut être expliquée par la précipitation d'oxyhydroxydes de fer qui, d'après les calculs sous PHREEQC, montre un état proche de l'équilibre et contrôle le fer en solution (Figure 7-4). Ce résultat peut paraître surprenant en l'absence d'oxydant évident suffisamment fort pour oxyder le Fe(II) en Fe(III). Le seul oxydant potentiel est ici l'oxygène dissous introduit dans le système sous forme O₂(g) avant fermeture. Nous testerons cette hypothèse dans le paragraphe suivant par comparaison des masses de réactifs disponibles.

7.4 APPROCHE PAR BILAN MASSIQUE DES PROCESSUS GEOCHIMIQUE ENGENDRES PAR LA PRESENCE DE CO₂

Un grand soin a été porté pour éviter des contaminations du système par l'oxygène de l'air : prélèvement de l'eau de l'aquifère en sac hermétique, travail sous atmosphère azote, balayage des solutions et du ciel gazeux au CO₂ avant fermeture. Cependant, il est possible que de l'oxygène gazeux piégé dans les fissures des grains de l'échantillon A2_F ait pu être introduit. Il est donc important de vérifier cette hypothèse en évaluant la quantité d'oxygène nécessaire et suffisante pour oxyder Fe(II) en Fe(III) dont la précipitation sous forme d'oxy-hydroxyde de fer a été identifiée. Des calculs sous PHREEQC montrent que 2,5x10⁻⁵ mol/L d'oxygène sont nécessaires pour former du Fe(III) en autorisant la précipitation de goethite par exemple ; ce qui expliquerait une telle diminution de la concentration en fer. Ainsi, l'air piégé dans les fissures des grains de conditions de surface (1 bar) contient donc environ 0,2 bar d'oxygène. A température ambiante (T= 293,15°K), en considérant le rapport eau/roche dans le système batch, la loi des gaz parfaits permet de déterminer le volume d'oxygène piégé dans les fissures :

$$V = \frac{n_{O_2}RT}{P_{O_2}} = \frac{2,5 \times 10^{-5} \times 0,4 \times 8,31 \times 293,15}{0,2 \times 10^5} = 1,2 \text{ mL pour } 40 \text{ g de sable dans le batch.}$$

L'hypothèse d'un piégeage d'oxygène dans les fissures des grains reste raisonnable compte tenu de la faible quantité d'oxygène nécessaire.

Une approche par bilan massique est utilisée ici pour relier les variations chimiques en solution à la dissolution ou la précipitation de phase minéralogique primaire et secondaire respectivement. Cette étape s'effectue pas à pas et en fonction des réactions engendrées (Garrels and Mackenzie, 1967) (Tableau 7-3).

Elt	ΔX (optim) (mol.L ⁻¹)	FAP (mol.L ⁻¹)	Minus FAP (mol.L ⁻¹)	Glauconite (mol.L ⁻¹)	Minus Glauconite (mol.L ⁻¹)	Silica (mol.L ⁻¹)	Minus Silica (mol.L ⁻¹)	Surface reaction (mol.L ⁻¹)	Minus surface reaction (mol.L ⁻¹)
K	6.45E-05	/	6.45E-05	6.45E-05	0.00E+00	/			
Mg	7.48E-05	/	7.48E-05	6.45E-05	1.04E-05	/	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00
Ca	1.47E-04	9.60E-05	5.09E-05	2.26E-05	2.84E-05	/	2.84E-05	2.84E-05	0.00E+00
Si	2.51E-04	/	2.51E-04	2.99E-04	-4.83E-05	4.83E-05	0.00E+00		
P	5.76E-05	5.76E-05	0.00E+00	/		/			

FAP : Fluorapatite ; Silica : amorphous silica

Tableau 7-3 : Approche par bilan massique et contribution des phases minérales à la variation de la chimie en solution (modifié d'après Humez et al., 2012).

Parmi les minéraux réactifs du cortège minéralogique de l'échantillon de l'Albien figurent la glauconite [Ca_{0.28}(K_{0.8}Al_{0.1}Fe_{1.03}Mg_{0.8})(Al_{0.22}Fe_{0.05}Si_{3.71})O₁₀(OH)₂] et l'apatite (fluorapatite: [Ca₁₀(PO₄)₆F₂]) constituant les minéraux primaires à dissolution observable. Le quartz n'est pas considéré à cause de sa très lente réactivité. La première étape considère que la variation de concentration en phosphate est attribuée entièrement à la dissolution de l'apatite (FAP) (pas d'autres minéraux concernés dans le cortège de l'échantillon A2_F). Ainsi, la variation de concentration (ΔX) et le coefficient stœchiométrique du minéral demandent une dissolution de $(5,76 \times 10^{-5})/6 = 9,6 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ d'apatite. La dissolution d'apatite contribue également à la variation de concentration du calcium dans le système qui est fonction du coefficient stœchiométrique respectif

dans l'apatite et de la quantité d'apatite dissoutes déjà déterminée. Après avoir soustrait la contribution de la dissolution de l'apatite vis-à-vis du phosphate, la deuxième étape attribue toute variation de potassium à la dissolution de la glauconite. Compte tenu du coefficient du potassium dans la glauconite il faudrait ainsi que $(6,45 \times 10^{-5} / 0.8 =) 8,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de glauconite soit altérée.

Le résultat de ces deux étapes montre que la teneur en silicium en solution est surestimée, ce qui pourrait ainsi impliquer un processus supplémentaire de précipitation de silice amorphe en accord avec les indices de saturation. Pour le calcium et le magnésium, les processus de dissolution de la glauconite et de l'apatite ne permettent pas d'expliquer la totalité des variations en solution, impliquant alors l'intervention de réaction de surface suggérée précédemment.

Ces hypothèses sur les processus géochimiques engendrés par la présence de CO_2 doivent être validées et contraintes par l'application des outils isotopiques : les traceurs isotopiques apportent un éclairage plus fin sur les mécanismes d'interaction eau-roche.

8 Contrainte et précision isotopique sur les processus géochimiques

L'objectif de ce chapitre est de comprendre les variations isotopiques des différents éléments utilisés dans le cadre de cette étude pour tracer les expérimentations d'interaction eau-CO₂-roche. Ceci implique donc d'associer les réponses isotopiques à des processus mis en jeu et d'identifier les sources/puits qui contribuent à la variation des rapports isotopiques. La bonne compréhension du comportement isotopique permettra d'identifier les outils les plus pertinents et les « meilleurs » indicateurs indirects de la présence de CO₂ dans cette étude spécifique.

8.1 SYSTEMATIQUE ISOTOPIQUE DU CARBONE: CONTRIBUTION DANS LES PROCESSUS GEOCHIMIQUES

La systématique isotopique du carbone est très fréquemment utilisée dans la thématique CSC (chapitre 2). Cette revue apporte les éléments nécessaires pour discuter ici directement des résultats isotopiques obtenus lors des expérimentations en batch.

8.1.1 Approche par bilan isotopique

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de -8,6‰ vs. PDB, observées dans l'eau initiale utilisée pour les expérimentations, issue de l'aquifère de l'Albien à Boulogny (voir chapitre 5), sont similaires à celles mesurées *in situ* dans l'aquifère (Vuillaume et al., 1971). Dès le premier jour jusqu'à un mois d'interaction eau-CO₂-roche, les valeurs $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ deviennent de plus en plus appauvries en isotope lourd : de -15,7‰ à -21‰ vs. PDB. Avant de commencer l'étude de la réactivité du CO₂, la courbe de mélange entre le CO₂ injecté et l'eau initiale a été calculée (Figure 8-1) : si une simple courbe de mélange est obtenue elle permettra d'exclure une réactivité du CO₂.

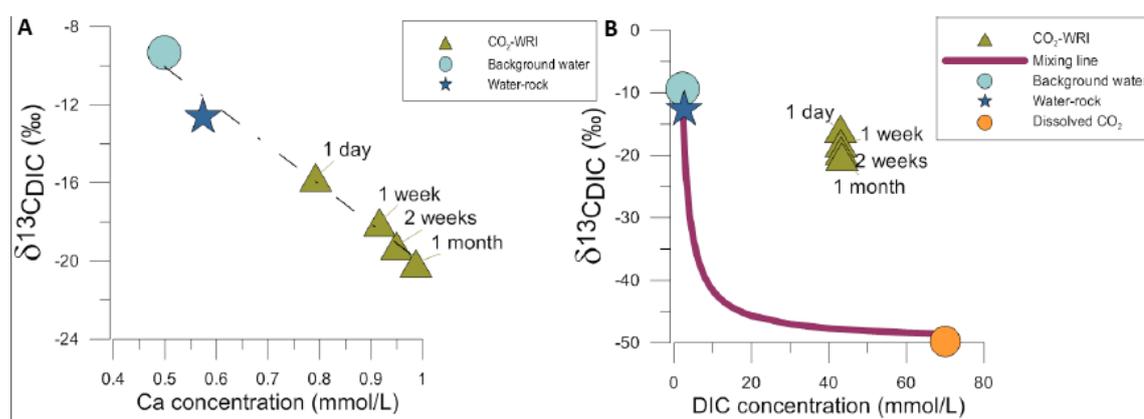


Figure 8-1 : Evolution de la concentration en Ca (mmol.L^{-1}) vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vs. PDB et la concentration en DIC vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vs. PDB (courbe de mélange théorique) à partir du batch témoin sans CO₂ jusqu'au terme de l'expérimentation eau-CO₂-roche (d'après Humez et al., 2012) .

Des calculs de spéciation ont été réalisés avec PhreeQC, afin de déterminer la spéciation des carbonates dans notre système, et en particulier quelle quantité de CO_{2(g)} est dissoute au cours de

l'expérience : cela donne la teneur en CITD du mélange $[CITD]_M = 0,067 \text{ mol/L}$. En comparant aux conditions physico-chimiques, notamment à la teneur CITD initiale de l'eau de Bougligny ($[CITD]_i$) (Tableau 7-1), nous pouvons déterminer la quantité de carbone ajoutée :

$$[CITD]_A = [CITD]_M - [CITD]_i = 0,064 \text{ mol/L} \text{ (Équation 8-1)}$$

Il est alors possible de calculer la composition isotopique $\delta^{13}_A C_{CITD}$ (à l'équilibre) en utilisant le facteur de fractionnement entre les espèces carbonatées ($\epsilon_{CO_2(g)/HCO_3}$ et $\epsilon_{CO_2(g)/HCO_3^*}$) (Mook et al., 1974). En négligeant les carbonates, approximation légitime pour des pH inférieurs à 8, nous obtenons :

$$\delta^{13}_A C_{CITD} = \frac{[HCO_3^-]}{[CITD]} \times (\delta^{13}C_{CO_2(g)} - \epsilon_{CO_2(g)/HCO_3^-}) + \frac{[HCO_3^*]}{[CITD]} \times (\delta^{13}C_{CO_2(g)} - \epsilon_{CO_2(g)/HCO_3^*}) \text{ (Équation 8-2)}$$

Ainsi, les équations de bilan isotopique pour un mélange sans interaction avec la matrice, conduisent à l'équation 8-3:

$$\delta^{13}_M C_{CITD} = \frac{(\delta^{13}_i C_{CITD} + \delta^{13}_A C_{CITD}) \times [CITD]_i}{[CITD]_M} + \delta^{13}_A C_{DIC} \text{ (Équation 8-3)}$$

Où le $\delta^{13}_M C_{DIC}$ est la valeur de mélange, $\delta^{13}_i C_{DIC}$ la valeur de l'eau initiale et $\delta^{13}_A C_{DIC}$ est la valeur théorique du CO_2 dissous. Les indices M, i et A sont les mêmes que pour les teneurs en CITD. A partir de l'équation 8-3, il est possible de déterminer le pourcentage de CITD (considéré comme le rapport entre le CITD initial et le CITD issu du mélange eau- CO_2) à partir de la dissolution du CO_2 et la valeur $\delta^{13}_i C_{CITD}$ de l'eau initiale, la valeur théorique $\delta^{13}_A C_{CITD}$ du CO_2 (à partir du CO_2 injecté) et les valeurs de surveillance du $\delta^{13}_M C_{CITD}$ après l'injection. Nous obtenons alors l'équation 8-4 :

$$\%CITD = \frac{(\delta^{13}_M C_{CITD} - \delta^{13}_i C_{CITD})}{(\delta^{13}_A C_{CITD} - \delta^{13}_i C_{CITD})} \times 100 \text{ (Équation 8-4)}$$

Dans le diagramme $\delta^{13}_M C_{CITD}$ vs. CITD, les valeurs de mélange théorique sont représentées par une courbe hyperbolique : elles montrent les teneurs et $\delta^{13}_M C_{CITD}$ attendues dans le cas d'une dissolution simple sans réaction. Comme on le voit, les valeurs isotopiques mesurées lors de l'expérimentation sont situées bien au-dessus de cette courbe. De plus, selon l'équation 8-4 et le bilan de masse isotopique, la proportion du CITD venant du CO_2 varie de 15% (1 jour d'interaction) à 26% (1 mois d'interaction).

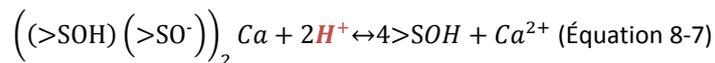
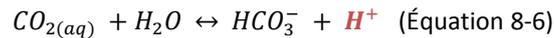
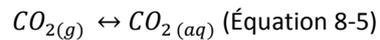
8.1.2 Mise en évidence des interactions avec la matrice

L'évolution des valeurs isotopiques du carbone du CITD du système eau- CO_2 -roche ne s'explique donc pas par un unique processus de mélange entre l'eau initiale et le CO_2 injecté dissous. La composition isotopique du carbone marque donc d'autres processus dans le système batch. L'évolution simultanée de la valeur isotopique et de la concentration en calcium (coefficient de corrélation de 0.97) met en avant différents mécanismes géochimiques dans ce système et illustre la réactivité du CO_2 (Figure 8-1). Cette corrélation est définie dès le premier jour d'interaction, ce qui implique une réaction à cinétique rapide.

Un candidat possible pour une réaction rapide est la dissolution de minéraux carbonatés. Cependant, les carbonates sont en quantité négligeable dans le système (cf. Chapitre 5) et le rapport

eau-minéraux carbonatés est trop grand pour induire une variation isotopique significative dans la phase aqueuse. Il faut donc identifier d'autres mécanismes qui mobilisent du calcium.

Les réactions de surface sont un autre mécanisme rapide qui mobilise en échange du calcium qui entre en solution (Equation 8-5, 8-6, 8-7). En outre, la libération de de calcium est favorisée par une chute du pH ; elle consomme en outre des protons, ce qui a pour effet de tamponner le pH de la solution.



avec $>SOH$, $>SO^-$ un exemple de spéciation de surface d'une phase solide suivant la nomenclature définie dans le chapitre 2.

En conséquence de la loi de Le Chatelier, la consommation des protons permet la dissolution additionnelle de CO_2 afin de rééquilibrer la concentration en protons en solution. Cette augmentation de la solubilité apparente du CO_2 explique l'augmentation du CITD.

Après un jour d'interaction, des processus plus lents se déclenchent comme la dissolution de glauconite ou d'apatite présents dans l'assemblage minéralogique de l'échantillon (Chapitre 5 et Chapitre 7). Ces processus consomment également des protons et peuvent aussi libérer du calcium en solution.

Ainsi, les variations $\delta^{13}C_{CITD}$ obtenues au cours de l'expérimentation sont le résultat de processus consommateurs de protons et qui peuvent engendrer une dissolution de CO_2 supplémentaire ; ce qui justifie l'évolution progressive des valeurs de $\delta^{13}C_{CITD}$ vers la signature isotopique du CO_2 injecté. Ce point montre également que les isotopes du carbone ne peuvent être utilisés comme indicateur simple et direct de la présence de CO_2 puisque ce dernier intervient indirectement dans des réactions géochimiques lentes, ce qui entraîne une évolution du $\delta^{13}C_{CITD}$ au cours du temps.

Il est important de confirmer les hypothèses sur les processus de surface et de dissolution qui se dérouleraient dans le système batch contenant des minéraux réactifs dont la présence dans le cortège minéralogique a été confirmée. Ceci peut se faire à travers une approche multi-isotopique permettant de mieux contraindre des processus géochimiques spécifiques.

Le chapitre 2 passe en revue de nombreuses systématiques isotopiques qui ne sont pas classiquement appliquées dans la thématique CSC, y compris celles du bore, du lithium et du strontium. Cette revue bibliographique apporte les connaissances générales et un aperçu des applications de ces outils et permet ainsi de discuter plus spécifiquement les résultats obtenus avec les isotopes du bore, lithium etc. lors des expériences d'interaction eau- CO_2 -roche.

8.2 LE BORE ET SES ISOTOPES COMME INDICATEURS DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES D'ALTERATION DES ARGILES SOUS INFLUENCE DU CO₂: EXEMPLE DE LA GLAUCONITE

De par la solubilité du bore dans les solutions aqueuses et sa grande variabilité isotopique dans les eaux naturelles, le bore est un traceur intéressant pour des études hydrogéochimiques (Vengosh et al., 1999 ; Kloppmann et al., 2001 ; Kloppmann et al., 2009 ; Lemarchand et Gaillardet, 2006 entre autres). Le bore, en particulier, est un indicateur sensible des interactions eau-roche (Vengosh et al., 1995 ; Barth, 2000; Larsen et al., 2001 ; Vengosh et al., 1994 ; Pennisi et al., 2006a,b). Une description générale de la systématique isotopique du bore est proposée dans le chapitre 2. Le bore est un outil puissant et pertinent dans cette étude pour étudier l'origine des variations isotopiques et enregistrer les interactions eau-roche.

8.2.1 L'apport de la géochimie isotopique du bore dans cette étude

Le bore est un élément léger (masse atomique relative : $10,811 \pm 0,007$) qui possède deux isotopes stables ¹⁰B et ¹¹B dont les abondances naturelles respectives sont égales à 20 et 80%. La grande différence d'abondance relative entre ces deux isotopes engendre des fractionnements isotopiques importants lors des processus physiques et chimiques. La spéciation en solution et la formation de complexes surfaciques lors de processus de sorption figurent parmi les facteurs responsables des grandes variations naturelles et isotopiques du bore (Palmer, 1987). Si les données expérimentales purement chimiques relatives à l'adsorption du bore sont assez nombreuses, les données quantitatives sur les fractionnements isotopiques que peuvent engendrer ces réactions sont très limitées. Plusieurs études ont montré que le bore s'adsorbe fortement sur les différents types d'argiles (Sims et Bingham, 1967 ; Keren et al., 1981 ; Keren et Mezuman, 1981 ; Keren et Gast, 1983 ; Goldberg et Glaubig, 1986 ; Palmer et al., 1987) et l'une d'entre elles (Palmer et al., 1987) a montré que l'adsorption du bore sur les argiles s'accompagne d'un fractionnement isotopique dépendant du pH. Durant les processus d'adsorption, de façon générale, l'isotope léger ¹⁰B tend à être adsorbé préférentiellement sur les minéraux argileux et le fluide résiduel est donc enrichi en isotope lourd (Vengosh et al., 1991a ; Hemming et Hanson, 1992 ; Rose et al., 2000). Ainsi, les minéraux argileux contiennent une fraction de bore mobilisable ou sorbé sur les surfaces latérales/basales et une fraction de bore dans la structure du minéral au niveau des feuillets tétraédriques (*cf.* Figure 2-9 et Figure 9-1) (Williams et al., 2006).

Dans le cadre de cette étude, l'évolution des isotopes du carbone du CITD a permis d'identifier des processus géochimiques de réactions de surface et de dissolution (*i.e.* cinétiques rapides et cinétiques plus lentes). Ces réactions qui consomment des protons déstabilisent le système qui atteint un nouvel état d'équilibre acido-basique par la dissolution de CO₂ supplémentaire. Cette chaîne de réactions déjà mises en avant par la chimie (*cf.* chapitre 7) marque la signature isotopique du carbone (CITD) qui, au fur et à mesure, tend vers la composition isotopique du CO₂ injecté. Cependant, il est nécessaire de disposer d'autres indicateurs de ces différents processus pour confirmer leur rôle. Compte tenu des processus qui régissent le comportement isotopique du bore dans les interactions eau/argile, l'application de cet outil dans cette étude est pertinente du fait de la présence de glauconite dans l'assemblage minéralogique. Ainsi cette systématique est utilisée ici pour apporter des informations sur les processus

géochimiques déclenchés par le CO₂, pour mieux contraindre les processus de surface et de dissolution et pour identifier la ou les phases minérales impliquées. L'évolution chimique et isotopique du bore (Tableaux 6-2 et 6-3) au cours de l'interaction eau-CO₂-roche suscite deux questions principales : (1) quelles sont les phases porteuses du bore ? (2) quels sont les processus géochimiques qui régissent le comportement chimique et isotopique du bore en solution ? Les méthodes de caractérisation des phases solides (isotopiques, physico-chimiques, microscopiques etc.) avec leur seuils de détection respectifs n'ont pas mis en évidence des carbonates dans lesquels le bore pourrait avoir co-précipité. Même si l'on considérait les deux grains de carbonates isolés observés au MEB (cf. Figure 5-4), le rapport eau-minéraux carbonatés est trop faible pour expliquer la variation isotopique analysée. Il doit donc exister une autre phase qui régit le comportement isotopique du bore en solution. Il faut donc trouver une autre source de bore dans l'assemblage minéralogique de l'échantillon de l'Albien (A2_F).

8.2.2 La glauconite : unique source de bore dans le système étudié

Par la séparation minéralogique magnétique effectuée sur le sable albien, il a été possible de séparer la glauconite (susceptibilité magnétique) du reste du cortège minéralogique. La caractérisation de la glauconite est passée par différentes étapes analytiques. L'analyse chimique de la glauconite montre des teneurs en bore de l'ordre de 716 mg/kg tandis que la teneur en bore dans la roche totale est de 68 mg/kg (Tableau 5-3). Si tout le bore était contenu dans la glauconite, sa proportion serait d'environ 10% dans l'assemblage minéralogique total. Or, le protocole de séparation, mis en place pour cette étude, confirme cette proportion en considérant le rapport entre la fraction extraite et la fraction initiale. Ce premier constat est primordial puisqu'il met en avant une phase unique porteuse de bore dans le système. Ce résultat est confirmé par la corrélation inter-élémentaire reliant calcium, lithium et aluminium avec le bore, qui met en évidence une contribution directe de la glauconite dans le comportement de ces espèces en solution (Figure 7-3). Le comportement isotopique du bore au cours de l'expérimentation est ainsi régi par la glauconite.

8.2.3 Fraction mobilisable/structurelle de bore et signature isotopique dans la glauconite

L'analyse isotopique du bore total de la glauconite peut contenir du bore mobilisable/sorbé en plus du bore de structure. Il est ainsi important de l'extraire pour connaître sa signature afin d'identifier les interactions à l'interface solide-liquide dans le système eau-CO₂-roche.

La glauconite étant la seule source de bore dans le système batch, différentes manipulations de lixiviation ont été réalisées pour caractériser chimiquement et isotopiquement les « compartiments » ou fractions de bore, c'est-à-dire les différentes formes de bore associées à la glauconite. Deux compartiments existent : du bore facilement mobilisable (présent à la surface du minéral) d'une part, du bore structural d'autre part. Le choix des méthodes d'extraction ou de lixiviation du bore facilement mobilisable est plus compliqué que pour des cations.

Trois réactifs décrits par la littérature pour l'attaque sélective des phases porteuses de bore ont été utilisés : l'eau déminéralisée, le mannitol et la cobaltihexammine qui sont fréquemment utilisés pour la détermination de la capacité d'échange cationique. Hingston (1964) montre que le mannitol, un polyalcool, lie fortement le bore aux groupements hydroxyles et désorbe le bore

présent sur l'argile. A cet effet, le mannitol est employé dans diverses études sur la systématique isotopique du bore (Tonarini et al., 1997 ; Pennisi et al., 2006 ; Muttik et al., 2011 ; Williams et al., 2005).

Les quantités extraites en bore ainsi que les signatures isotopiques, acquises dans cette étude, sont semblables pour ces trois extractions (~ -2‰ NBS951, Tableau 6-4, partie 6.4.1). Compte tenu du rapport liquide/solide de 20 durant les expérimentations, la concentration dans la phase solide de bore extrait avec l'eau déminéralisée et le mannitol est de 0,53 µg/g_{solide} et celle du bore extrait avec la cobaltihexammine de 0,68 µg/g_{solide}.

Un quatrième protocole d'extraction, moins fréquemment utilisé pour le bore, devrait permettre de déterminer la composition isotopique du bore libéré des argiles par échange de ligands. Le mode opératoire appliqué est celui de Mehlich (1948) avec une solution saturée en phosphate. La manipulation en *triplicata* sur la phase glauconitique donne des concentrations en bore extrait de l'ordre de 10 µg/L soit, en considérant le rapport eau-roche de cette expérience de 100, une teneur de 1 µg/g_{solide}. La signature isotopique du bore extrait varie de -8,79‰ à -9,33 ‰ NBS951 pour les *triplicata* ; cette valeur est très appauvrie en isotope lourd par rapport aux compositions isotopiques en bore des lixiviats précédents (Tableau 6-4). Il pourrait y avoir substitution sélective du ¹⁰B par le phosphate à la surface. La quantité de bore extraite par la solution phosphatée signifierait qu'il y ait 10 µmol/100g de sites actifs pour l'échange anionique.

Cependant, l'affinité des réactifs utilisés dans ces lixiviations (eau déminéralisée, mannitol, cobaltihexammine) pour le bore n'est pas tout à fait appropriée pour extraire proprement les complexes surfaciques en bore. En conséquence, le bore total extrait peut contenir du bore structural en plus du bore sorbé. L'affinité du réactif phosphaté utilisé dans la quatrième lixiviation est plus adaptée pour extraire le bore en surface. Les formes des complexes surfaciques en bore qui ont pu être mobilisés dans cette manipulation sont discutées dans la partie 8.2.5.

8.2.4 Implication du bore dans l'interaction eau-CO₂-roche

8.2.4.1 Evolution isotopique au cours de l'expérimentation

Le Tableau 6-3 et les Figures 6-3 et 8-2 montrent l'évolution du bore au cours de l'interaction eau-CO₂-roche. La signature isotopique du bore dissous varie d'une valeur enrichie en isotope lourd à une valeur très appauvrie en ¹¹B. L'augmentation du bore en solution reflète le bore extrait de la glauconite. Durant l'expérimentation d'un mois sans CO₂ (témoin), la concentration totale de bore en solution a augmenté par rapport à la concentration en bore de l'eau initiale (Figure 8-2). Une hausse de la teneur en bore dissous lors de l'interaction eau-roche-CO₂ sur un jour est également constatée par rapport à l'eau initiale et elle est du même ordre de grandeur. Au terme de l'expérimentation eau-roche-CO₂ d'une durée d'un mois, la teneur en bore est stabilisée ; ce qui signifie que la totalité du bore a été mobilisée. Le bore mobilisé en solution avec ou sans CO₂ est comparable.

Par contre, l'évolution du comportement isotopique du bore au cours des expérimentations en batch est très différente pour les échantillons en contact avec le CO₂ de ceux sans CO₂ (Figure 8-2 et Figure 8-3). De plus, les variations du δ¹¹B s'atténuent au terme de l'expérimentation (un mois).

Plusieurs informations ressortent des Figures 8-2 et 8-3:

- la composition isotopique en bore dans le témoin est proche de celle de l'eau initiale, ce qui implique que le système eau-roche est dans un état d'équilibre vis-à-vis de la glauconite ;
- la composition isotopique du bore dans les conditions acides de l'expérimentation eau-roche-CO₂ devient de plus en plus appauvrie en ¹¹B ;
- la valeur δ¹¹B s'atténue au terme de l'expérimentation avec le CO₂ (1 mois) ce qui implique un nouvel état proche-équilibre avec la glauconite dans les conditions acides imposées par la dissolution et la dissociation du CO₂ ;
- les compositions isotopiques en bore, au cours de l'interaction eau-roche (témoin) et de l'interaction eau-CO₂-roche, sont significativement différentes ($\Delta\delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B}_{\text{CO}_2,1 \text{ mois}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{sans CO}_2,1 \text{ mois}} = -4,4\text{‰}$).

L'interaction eau-glaconite enregistre donc des réponses isotopiques différentes selon qu'il y a présence ou non de CO₂. Les isotopes du bore tracent ainsi des processus géochimiques différents dans le batch témoin et dans le batch avec CO₂. L'injection du CO₂ modifie les paramètres physico-chimiques dans le système batch ; ce qui permet de déclencher une chaîne de réactions géochimiques qui modifient plus fortement la teneur et le fractionnement du bore que pour le témoin.

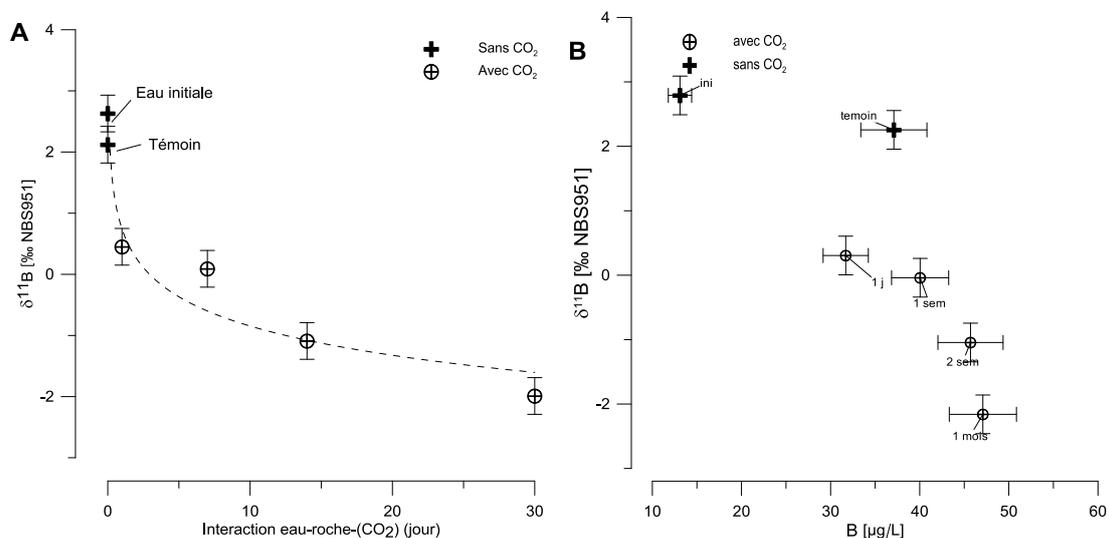


Figure 8-2 : Evolution au cours de l'interaction eau-CO₂-roche de la signature isotopique du bore dissous et corrélation avec la teneur en bore dissous (µg/L).

Ces résultats montrent la sensibilité de la *composition isotopique* du bore à la présence de CO₂ alors que les *concentrations en élément* bore ne semblent pas un indicateur fiable. Ce constat marquant de cette étude permet de sélectionner les isotopes du bore comme indicateur indirect de la présence de CO₂.

Au-delà de ce simple constat, il est souhaitable d'identifier les processus géochimiques mis en jeu et imposés par la glauconite dans cette étude.

La composition isotopique de la glauconite totale ou « bulk » ($\delta^{11}\text{B} = -3.85 \text{ ‰ NBS951}$) (partie 6.4.4) explique, en premier lieu, la tendance au cours de l'expérimentation eau-glaucinite-CO₂ vers des valeurs très négatives par rapport au témoin. En effet :

- la glauconite est l'unique source de bore dans ce système (partie 8.2.2),
- la tendance isotopique est cohérente avec les processus de désorption de bore et de dissolution d'une phase argileuse (i.e. glauconite) connue pour être appauvrie en isotope lourd ¹¹B et dont ces processus augmentent la teneur en bore dissous.

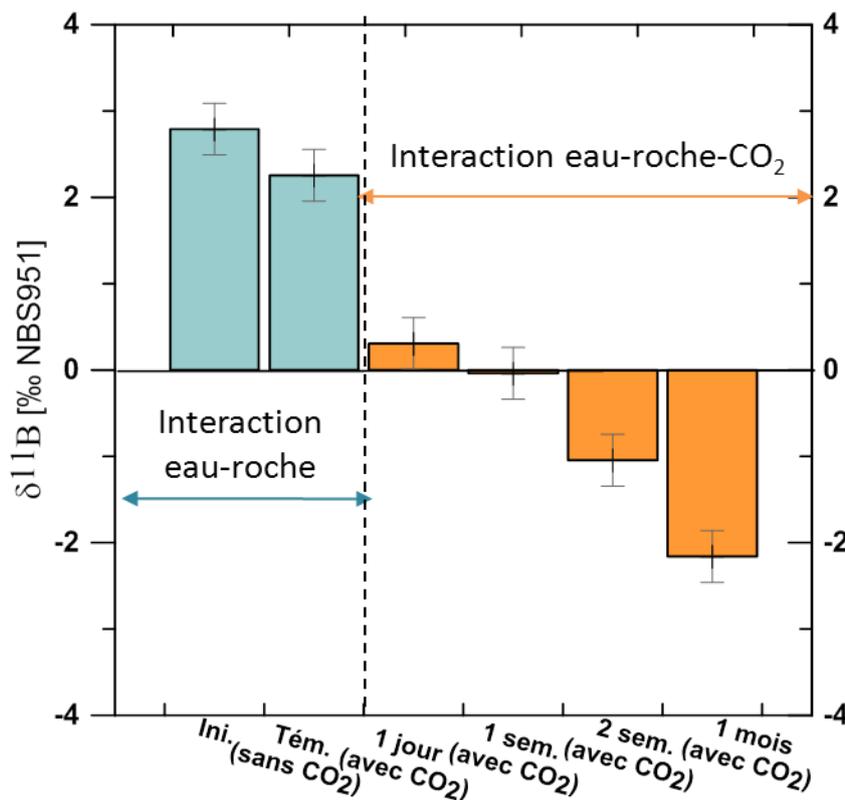


Figure 8-3 : Evolution de la signature isotopique du bore en solution au cours de l'expérimentation eau-CO₂-roche.

La Figure 8-4 permet d'aller plus loin dans la formulation des processus mis en jeu lors de l'interaction eau-glaucinite-CO₂. En effet, dans une étude cristallographique sur des réactions diagénétiques, Williams et al. (2006) analysent la composition isotopique du « bulk » (roche totale) de différentes argiles (avec une proportion illite/smectite différente) de granulométrie différente puis ils extraient la fraction de bore de l'espace interfoliaire pour analyser isotopiquement l'argile dépourvue de bore interfoliaire. Les résultats démontrent que le $\delta^{11}\text{B}$ du « bulk » (i.e. total) de l'argile illitique est toujours plus positif que la composition isotopique du bore substitué dans le réseau, du fait de la préférence du ¹⁰B pour la coordination tétraédrique. Ainsi, d'après Williams et Hervig (2006), le bore interfoliaire contient plus de ¹¹B que la structure du minéral. Plus la proportion d'illite est importante, plus la composition isotopique est appauvrie en ¹¹B.

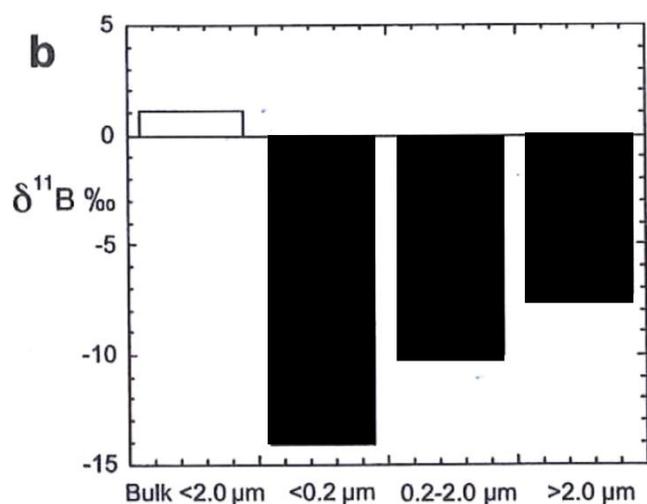


Figure 8-4 : Etude de Williams et al. (2006) sur les argiles qui montre une signature isotopique en bore du bulk (barre blanche) plus positive que la composition isotopique du bore structural (barre noire) ; mise en évidence des « compartiments » de bore dans les argiles.

L'implication des travaux de Williams et al. (2006) dans cette étude est déterminante puisqu'elle suggère que, selon la fraction de bore mobilisé en solution, l'impact sur la composition isotopique de la solution sera différent.

8.2.4.2 Processus impliqués dans le batch témoin

L'évolution isotopique du bore entre l'eau initiale et la solution finale pour le batch-témoin semble enregistrer des processus de surface et plus particulièrement des réactions de désorption, ce qui expliquerait l'augmentation de la teneur significative du bore en solution (Tableaux 6-2, 6-3).

Ce processus ne montre pas d'évolution significative dans le rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ (en considérant l'erreur analytique) en comparaison avec celui de l'eau initiale.

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer ces observations :

- l'eau initiale de l'aquifère de l'Albien (prélevée à Bougligny) est donc en équilibre avec le même type de glauconite puisqu'il n'y a pas de variation isotopique,
- la glauconite de l'étude est plus riche en bore, ce qui expliquerait l'augmentation de la teneur du bore en solution après la mise en contact,
- l'évolution de la composition isotopique du batch-témoin résulte de la mise en solution d'une partie du bore sorbé, ce qui peut engendrer un fractionnement isotopique (Gonfiantini et al., 2006 ; Pennisi et al., 2006).

8.2.4.3 Processus cinétiquement rapides et lents impliqués dans lors de l'interaction eau- CO_2 -roche

L'échantillon issu de l'interaction eau- CO_2 -roche sur un jour, montre une valeur isotopique très appauvrie en isotope lourd par rapport à la réponse isotopique du témoin (sans CO_2) alors que la teneur en bore est semblable entre ces deux échantillons. Compte tenu de l'absence de minéraux avec des cinétiques de réaction rapide, il est suggéré que les processus de désorption peuvent

expliquer la variation isotopique observée sur un jour. Dans ces conditions plus acides que le témoin (diminution du pH par dissociation de l'acide carbonique), l'appauvrissement en isotope lourd dans la solution témoigne donc d'une mobilisation de bore riche en ^{10}B qui peut être le résultat d'un mélange de fraction de bore sorbé et de bore structural ; sinon la même signature isotopique que le témoin serait observée à un jour. La mobilisation du bore structural peut être le début de la dissolution de la glauconite contrainte cinétiquement. Au-delà d'un jour de contact avec le CO_2 , la dissolution de la glauconite devient prédominante ce qui permet d'expliquer la tendance isotopique progressive.

Le bore structural de la glauconite est plus appauvri en isotope lourd (du fait que le bore occupe les feuillets tétraédriques privilégiant ainsi le bore léger) que le compartiment de bore sorbé (Williams et al., 2006 ; Spivack et al., 1987). Cette répartition des isotopes au sein de la glauconite explique à la fois les valeurs isotopiques en solution et la cinétique de l'évolution. Au terme d'un mois, la solution est dans un état proche de l'équilibre vis-à-vis de la glauconite. Cette observation est en accord avec les indices de saturation calculés dans le chapitre 7, qui montrent un état proche de l'équilibre avec la glauconite de cette étude.

Ces manipulations en batch démontrent l'existence de trois formes de bore en solution: le bore dissous initial dans l'eau de l'albien, le bore « désorbé » de la glauconite et le bore issu du réseau cristallin de la glauconite.

8.2.4.4 *Approche multi-isotopique avec le carbone*

Le $\delta^{13}\text{C}$ du CITD est corrélé avec le $\delta^{11}\text{B}$ dans la Figure 8-5. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ témoigne des processus consommateurs de proton et de la dissolution supplémentaire du $\text{CO}_{2(\text{g})}$, comme évoqué dans la section 8-1, tandis que $\delta^{11}\text{B}$ relie les réactions impliquées avec le comportement de la glauconite. Alors que la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ tend vers le pôle CO_2 , le $\delta^{11}\text{B}$ évolue vers la signature du bore total de la glauconite.

La bonne corrélation ($R^2 = 0.94$) entre ces deux traceurs permet de confirmer les processus de surface pour expliquer l'évolution isotopique rapide pour le bore dès le premier jour de l'expérimentation et la prédominance de la dissolution de la glauconite pour le reste de l'expérimentation.

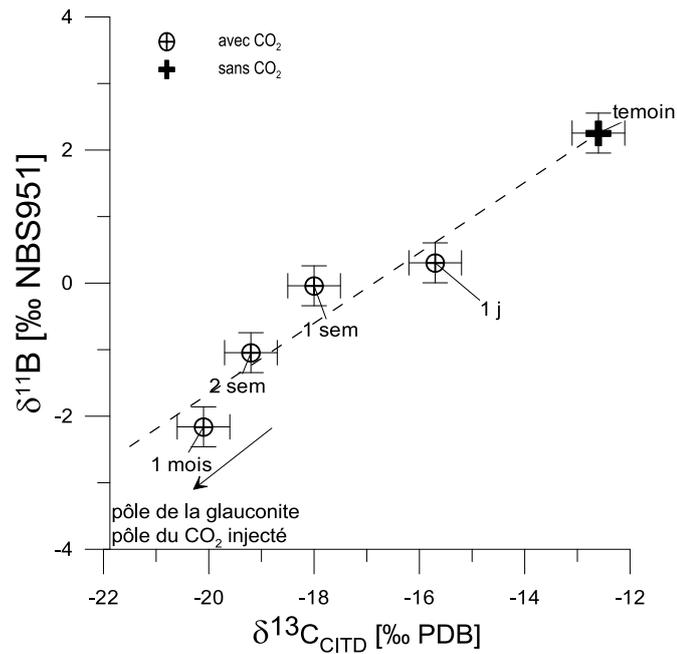


Figure 8-5 : Corrélation ($R^2 = 0.94$) entre $\delta^{13}C_{CITD}$ et $\delta^{11}B$ au cours de l'interaction eau- CO_2 -roche.

Pour aller plus loin dans la réflexion et pour identifier l'origine des complexes surfaciques en bore mobilisés en solution, la partie suivante s'intéresse à l'interface solide-liquide et aborde les fractionnements isotopiques accompagnant les différents processus impliqués dans l'expérimentation.

8.2.5 Discussion : Fractionnement isotopique du bore et complexes surfaciques en bore

Une attention particulière doit être apportée à la mobilisation d'espèces échangeables/mobilisables (ioniques ou moléculaires) dont la signature isotopique peut interférer avec la composition isotopique de la structure même de l'argile. Ceci a déjà été étudié avec les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène (Girard et Savin, 1996 ; Sheppard et Gilg, 1996 ; Marumo et al., 1995) et peut donc être transposable aux isotopes du bore (Williams et Hervig, 2005). Pour comprendre la répartition des isotopes du bore à l'interface solide-solution, il est nécessaire au préalable de comprendre les phénomènes physico-chimiques.

8.2.5.1 Vision générale sur les processus d'adsorption et de désorption du bore et précision sur les fractions de bore « mobilisable »

Lorsque le bore est sorbé, il n'est pas piégé dans la structure du minéral et reste en équilibre avec la solution si un échange permanent avec celle-ci est maintenu.

Dans les processus d'adsorption, le bore est extrait de la solution par des réactions de surface sur la phase solide. Il existe plusieurs types de sites de surface : les sites latéraux et les sites basaux (dans les argiles) (cf. chapitre 2 et chapitre 9).

En effet, pour les sites basaux des argiles, la répulsion électrostatique du fait de la charge permanente négative (espace interfoliaire) minimise les processus d'adsorption. Particulièrement, dans le cas des illites (argile non gonflante), l'espace interfoliaire est fermé et occupé par des cations interfoliaires (e.g. potassium) qui remplissent le critère d'électroneutralité en réponse aux

substitutions isomorphiques. Il existe, dans cet espace interfoliaire, majoritairement, des cations qui, en fonction de l'argile, peuvent être solvatés. Cependant, l'environnement de l'argile et la concentration en bore dans le milieu au cours de la diagenèse est déterminant.

Par contre, sur les sites latéraux (qui se trouvent aussi sur les oxydes etc.), la répulsion électrostatique est variable en fonction du pH, ce qui peut favoriser les processus de sorption. En effet, les sites de surface peuvent se protoner ou se déprotoner, donnant ainsi lieu à une spéciation de surface ($[≡\text{SOH}]$, $[≡\text{SOH}_2^+]$, $[≡\text{SO}^-]$), qui est fonction (1) du pH de la solution et de la force ionique (2) du type de solide (3) des paramètres surfaciques du solide et notamment des constantes d'équilibre des réactions de protonation et déprotonation des sites latéraux et donc du point de charge nulle du minéral (PZC). Tous ces paramètres doivent être pris en compte pour toute comparaison de résultat avec les travaux de la littérature sur les processus d'adsorption et de désorption. En ce qui concerne les réactions de surface avec le bore, l'adsorption maximale sera fonction de tous les paramètres précédemment cités, y compris la répartition des espèces $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

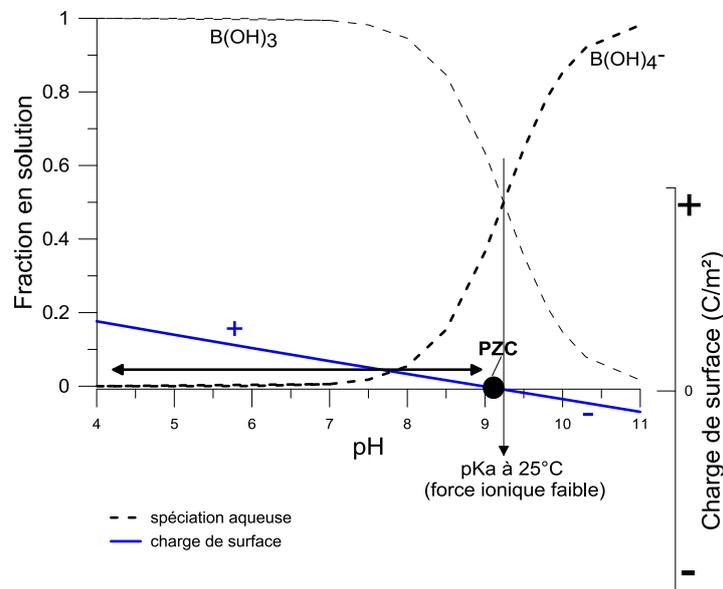


Figure 8-6 : Schéma conceptuel et superposition de différents paramètres déterminants pour une adsorption maximale du bore sur la surface des phases solides (pH, PZC et les constantes d'équilibre des réactions de protonation et de déprotonation, force ionique, proportion en ion borate et plus largement la CEC pour des argiles).

Par exemple, pour les oxydes et hydroxydes, les études menées sur l'adsorption du bore sur la surface goethite, gibbsite et birnesite (Goldberg et al., 2000 ; Lemarchand et al., 2005) montrent que lorsque le pH augmente, et si la teneur en bore est suffisante, l'espèce $\text{B}(\text{OH})_4^-$ prédomine par rapport aux ions OH^- et à l'acide borique et ainsi, le coefficient de partage K_d ($= \frac{B_{\text{adsorbé}}}{B_{\text{dissous}}}$) augmente. Pour de très grandes valeurs de pH, la teneur en OH^- est si importante que le K_d diminue du fait de la compétition entre l'ion hydroxyle et l'ion borate ($\text{pK}_{\text{a borique/borate}} \sim 9,2$ à température ambiante et force ionique très faible). Cependant, il y a un autre facteur plus important dans les processus d'adsorption : l'état de charge de surface du solide. En effet, il est primordial de relier ces minéraux au pH_{PZC} qui, à titre d'exemple, s'élève à 9-9,7 pour la goethite, (Sverjensky, 2005). En combinant la proportion d'ion borate en solution et le pH_{PZC} , il est possible de définir un

domaine où l'adsorption en bore est maximale. Au-delà du pH_{PZC} , la charge de surface sera négative et l'adsorption des ions borate quasi-nulle. La figure 8-6 illustre à la fois la répartition des espèces en solution en fonction du pH et l'état de charge de surface d'un minéral caractérisé par son PZC. Ces deux paramètres déterminent le maximum d'adsorption pour un minéral donné.

En ce qui concerne les processus d'adsorption du bore sur les argiles, les travaux de la littérature montrent que le maximum d'adsorption, pour une solution contenant 5 mg /L de B, est atteint à pH 7-9 pour la kaolinite avec 0,5-1,5 mmol/kg de bore adsorbé ; à pH entre 8-10 pour l'illite avec 1,5-2 mmol/kg de bore adsorbé et à pH entre 9-11 pour la montmorillonite. Ces quantités de bore adsorbé, proportionnelles à la fraction de $B(OH)_4^-$, sont, à 25°C, de 23% à pH 7-9, de 61% à pH 7-9 ; et de 90% à pH 9-11 respectivement (Goldberg et Glaubig, 1986). De plus, d'après Goldberg et al. (2000), les sédiments avec une grande capacité d'échange cationique (CEC) ont une plus grande teneur en bore sorbé. La CEC permet d'accéder à certaines informations, notamment sur la proportion des sites actifs en position basale ou latérale.

La donnée du pH_{PZC} est une information précieuse quant à l'interprétation de ces travaux. Avena et al. (2003) donnent un pH_{PZC} pour la montmorillonite qui se situe entre 7-8 ; entre 5-7 pour l'illite et pour la kaolinite autour de 4-5. L'adsorption maximale du bore sur ces argiles dépend donc du PZC (qui explique la dépendance des K_d des argiles du pH), de la CEC et de la proportion de $B(OH)_4^-$, qui sont les trois paramètres, dans le cas des argiles, qui expliquent l'amplitude du K_d .

Cette partie met en avant différents points forts :

- la précision des différentes fractions de bore sur les argiles: fraction de bore « interfoliaire » (sur les sites basaux) et la fraction de bore structural définies par Williams et al. (2006), et également une fraction de bore mobilisable sur les sites latéraux de charge variable ;
- l'origine du bore sorbé et la détermination des paramètres nécessaires pour favoriser l'adsorption du bore, qui peut être intéressant pour comprendre la provenance du bore mobilisé par le processus de désorption.

Il est également possible d'aller plus loin dans les processus de sorption en considérant les différentes formes de complexes surfaciques en bore. En effet, les réactions de complexation de surface avec le bore par exemple sur les sites latéraux peuvent être réparties selon différents plans dans l'interface solide-liquide : plan ou sphère interne et plan ou sphère externe. Au sein de ces plans électriques se forment des complexes surfaciques tétraédriques ou trigonaux qui subissent des contraintes électrochimiques et stéréochimiques (Peak et al., 2003 ; Goldberg et al., 2000 ; Goldberg et al., 2005). Ces processus de surface mettent en avant une spéciation de surface qui est toujours différente de la spéciation en solution. Il ne s'agit pas ici de développer cette partie puisque les données expérimentales ne permettent pas de formuler des hypothèses plus précises. Les fractions de bore sorbé sur la glauconite et conditions d'ouverture des feuillets de glauconite

Le préambule du début section 8.2.5 ouvre la discussion des valeurs isotopiques obtenues lors de la lixiviation sélective et lors des expériences en batch d'interaction eau-CO₂-roche.

La glauconite étudiée dans cette étude a un degré de maturation avancé (cf. chapitre 5) qui la classe dans la famille des illites. Tout le bore éventuellement contenu dans l'espace interfoliaire de la glauconite provient d'un environnement spécifique riche en bore (argile d'origine marine, chapitre

3). Compte tenu du type d'argile (illitique), l'espace interfoliaire est relativement fermé et l'accessibilité est donc limitée. En raison des conditions acides imposées par les manipulations de lixiviation, et lors des essais en systèmes batch avec le CO₂, les feuillets ont pu s'ouvrir et donner accès à des informations spécifiques en terme d'isotopie.

La figure 8-7 récapitule les données chimiques et isotopiques relatives au bore extrait.

L'affinité du réactif utilisé lors des étapes de lixiviation sera déterminante quant aux signatures isotopiques du bore mobilisé en solution.

Pour l'eau déminéralisée à pH 5, la force ionique très faible entraîne la déstabilisation de la glauconite jusqu'à atteindre un équilibre de la solution vis-à-vis des éléments constitutifs de la glauconite. La signature isotopique du bore structural doit se superposer à la signature isotopique du bore surfacique (interfoliaire et sur la surface latérale) par mélange des deux fractions. Il en est de même pour la cobalthexammine et le mannitol. Les lixiviations avec la cobalthexammine et le mannitol ont la capacité d'ouvrir les feuillets des argiles, pour l'un, ou ont une forte affinité vis-à-vis du bore, pour l'autre. Au vu des réponses isotopiques dans les trois cas, le bore mobilisé en solution a été extrait dans des conditions aussi « agressives » que pour le CO₂. Ainsi, la signature isotopique du complexe surfacique mobilisé est mélangée (à des proportions inconnues) avec celle des autres fractions de bore (interfoliaire, structurelle, complexe de surface latéral).

La manipulation avec la solution saturée en phosphate donne une signature isotopique en solution qui est extrêmement appauvrie en isotope lourd notamment par rapport aux autres lixiviations. Nous ne disposons pas de données suffisamment précises pour connaître exactement la fraction de bore mobilisé. Cependant, il est certain que la forte capacité des phosphates à extraire les anions a, peut-être, permis, d'ouvrir les feuillets de la glauconite comme la cobalthexammine (vis-à-vis des cations et non pas avec le bore) et d'extraire sélectivement un bore très fortement lié ou compacté du fait de son affinité avec le bore. Le résultat conduit donc à une composition isotopique spécifique d'un bore extrêmement appauvri en ¹¹B par rapport à l'extraction du bore mobilisé par les autres lixiviations dont la composition isotopique est plus enrichie en ¹¹B.

En somme, pour les trois réactifs utilisés, tous les compartiments de la glauconite sont affectés de la même manière avec une réactivité moindre que pour la solution phosphatée ; ce qui peut s'entendre si le phosphate est le réactif sélectif adapté. Les autres lixiviations (mannitol, eau déminéralisée, cobalthexammine) n'étant pas sélectives affectent la signature de la glauconite « bulk » même avec peu de bore extrait (Figure 8-7).

Les résultats isotopiques acquis par ces expérimentations de lixiviation permettent de discuter la composition isotopique de la glauconite qui est donc la somme des différentes fractions de bore à la surface du minéral, dans l'espace interfoliaire ou sur les surfaces latérales. Certaines fractions de bore montrent des valeurs isotopiques de l'ordre de -2‰ (mannitol, eau déminéralisée, cobalthexammine), d'autres fractions de l'ordre de -9‰ (phosphates) ; le tout donne une composition « bulk » de la glauconite autour de -4‰.

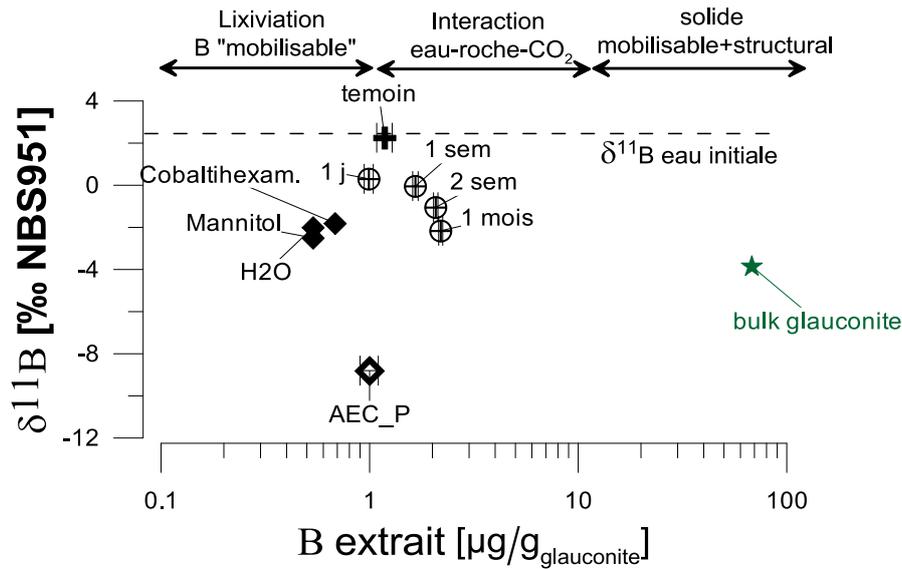


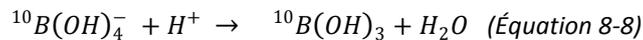
Figure 8-7 : Evolution de la signature isotopique du bore et de la teneur en bore extraite (normalisée par rapport à la glaucosite) lors des expérimentations eau-CO₂-roche, des lixiviations (eau déminéralisée H₂O, mannitol, cobaltihexammine et avec les phosphates AEC_P) et la composition isotopique et chimique en bore de la glaucosite (phase solide).

Les processus de désorption mis en avant dans l'interaction eau-roche (témoin sans CO₂) montrent que, dans un des cas, la composition chimique de l'eau (force ionique, pH, concentration en bore) permet d'accéder probablement à un bore surfacique sur les sites latéraux de la glaucosite ; en effet, les conditions physico-chimiques de l'eau de l'albien initiale ne permettront pas d'ouvrir les feuillets de la glaucosite ou d'accéder à un bore interfoliaire qui est au préalable peu accessible. Dans l'autre cas, le CO₂ a accéléré la dissolution contrainte cinétiquement de la glaucosite par son acidité qui impose un rapport ¹¹B/¹⁰B à la solution plus faible dès le début de l'expérimentation. Cette nouvelle composition isotopique de l'eau au terme d'un mois d'interaction est le résultat d'un mélange de bore mobilisable (surface latérale ? possible ; surface basale ? possible aussi si on admet un début de dissolution de la glaucosite et l'ouverture des feuillets) et du bore structural. Sinon la composition isotopique serait la même que pour le témoin. Avec le CO₂ (à un jour), la perturbation diminue la signature isotopique de la solution plus que le témoin pour des quantités de bore extraites moindres. Cela suggérerait un effet pH qui viendrait modifier les conditions d'échange anionique avant de solliciter la fraction structurale de la glaucosite.

De plus, la quantité de bore extrait dans le témoin sans CO₂ et dans la solution issue de l'interaction eau-roche-CO₂ est du même ordre de grandeur que pour le lixiviat avec le phosphate. Il est possible dès lors que l'apport de ¹⁰B (surface et interfoliaire) soit masqué et dilué par l'eau de formation initiale, à la différence de l'essai de lixiviation avec les phosphates exempt de bore (Figure 8-7).

Au-delà d'un jour d'interaction avec le CO₂, la dissolution la glaucosite va prédominer et mobiliser le bore structural comme terme de source de bore isotopiquement plus léger que le bore désorbé, au vu des tendances des valeurs δ¹¹B. Lors de la dissolution de la glaucosite, nous n'envisageons pas de fractionnement isotopique (*i.e.* $\Omega_{\text{glaucosite}} = \frac{Q}{K_S} < 0$, cf. chapitre 2) en raisonnant sur une répartition constante ¹¹B/¹⁰B dans tout le système à la différence des processus de sorption

ou de précipitation. Durant le processus de dissolution, et compte tenu de la gamme de pH où l'acide borique est prédominant, l'espèce B mobilisé va se transformer partiellement en acide borique et imposer le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ en solution (Equation 8-8). C'est ce dernier point qui cause la variation isotopique et non la transformation d'une espèce en solution (e.g. bilan massique/isotopique).



Cette caractéristique confère aux isotopes du bore, dans cette étude, le rôle d'un traceur potentiel des sources d'altération du minéral argileux (ici la glauconite).

8.2.6 Conclusion sur l'utilisation de la systématique isotopique du bore

En dépit de ces processus qui rendent la compréhension du comportement géochimique du bore compliquée, les isotopes du bore ont prouvé, dans diverses études, qu'ils étaient de bons traceurs de l'origine et des interactions eau-roche. La possibilité de déterminer et de discuter la signature isotopique des différents compartiments du bore dans la glauconite a permis une interprétation détaillée des analyses de l'évolution de la composition isotopique de la solution. Dans cette étude, l'application de cette systématique témoigne de l'altération de la glauconite dans les conditions acides et permet d'avancer des hypothèses sur les mécanismes (de surface) qui régissent le comportement du bore dissous. Si nous ne pouvons avancer d'hypothèse claire quant aux trois fractions identifiées de bore mobilisé provenant de la glauconite (interfoliaire, surface basale, structure) nous pouvons avec certitude en identifier deux, compte tenu de l'évolution isotopique différente aux cours de l'interaction eau-roche (+ CO_2): la fraction facilement mobilisable et la fraction moins mobilisable (dans des conditions de pH naturelles).

Cette systématique isotopique du bore est ainsi un puissant outil d'analyse des interactions eau-roche : elle constitue un bon indicateur indirect de la présence de CO_2 et de l'altération de la glauconite et permet même de discriminer les différents types de réactions en jeu autour de la glauconite.

Cependant, il est indispensable d'employer une approche multi-isotopique pour s'assurer que le CO_2 est bien la source des perturbations et des conditions acides puisque les étapes de lixiviation ont montré une réponse isotopique en bore aussi agressive qu'avec le CO_2 .

8.3 EVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE LA MOLECULE D'EAU AU COURS DE L'INTERACTION EAU-CO₂-ROCHE

8.3.1 Implication des isotopes de l'eau dans l'interaction eau-CO₂-roche

La figure 8-8 montre l'évolution de la composition isotopique de la molécule d'eau au cours de la campagne d'échantillonnage de l'eau de Bougligny (cf. partie 5.2.3) et lors des expérimentations eau-CO₂-roche en batch (cf. partie 6.3) dont les données figurent dans les chapitres 5.2.3 et 6.3 (Tableau 6-2).

Craig (1961) et Dansgaard (1964) ont déterminé une relation entre les valeurs de $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations dans de nombreuses parties du monde avec la relation $\delta^2\text{H} = s * \delta^{18}\text{O} + d$. Cette relation est connue sous le nom de Droite des Eaux Météoriques Mondiales (DMM) et elle est caractérisée par une pente $s = 8$ qui est expliquée par le rapport entre les fractionnements à l'équilibre de l'hydrogène et de l'oxygène lors du processus de condensation des précipitations ; d se définit comme l'excès en deutérium interception avec l'axe $\delta^2\text{H}$.

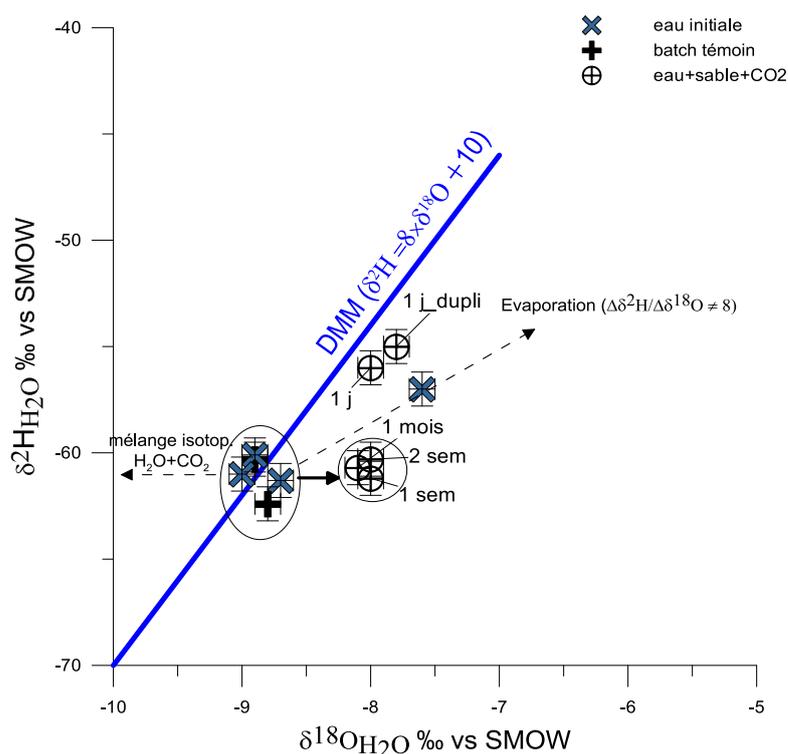


Figure 8-8: Evolution $\delta\text{O}-\delta\text{D}$ en solution durant les campagnes de prélèvement et au cours de l'interaction eau-CO₂-roche.

Les eaux initiales de Bougligny présentent des compositions isotopiques semblables. Cependant, un processus d'évaporation est suspecté sur l'un des échantillons dont la variation isotopique est marquée par une pente différente de 8 (Figure 8-8). Cette variation s'explique

par un mauvais conditionnement de l'échantillon (*i.e.* le flacon de prélèvement non rempli à ras bord) et nous ne prenons pas en compte cet échantillon dans la discussion qui suit.

L'eau issue de l'interaction eau-roche témoin (sans CO₂) possède une composition isotopique qui est identique à l'eau initiale de Bougligny. Or, pendant l'interaction eau-CO₂-roche, les valeurs isotopiques de l'eau diffèrent de celles du témoin. En effet, l'analyse isotopique du premier jour d'interaction eau-CO₂-roche montre déjà une valeur enrichie en ¹⁸O et ²H. Au-delà d'un jour, les valeurs isotopiques issues de l'interaction eau-CO₂-roche sont très homogènes. Les compositions isotopiques de l'eau issue de l'interaction (supérieure à un jour) eau-CO₂-roche montrent uniquement un enrichissement en isotope lourd pour l'oxygène par rapport au témoin tandis que la valeur isotopique de l'hydrogène est constante.

L'enrichissement en isotope lourd, sur un jour de temps de contact avec le CO₂, pourrait s'expliquer par une évaporation de l'eau en contact avec le CO₂ initialement sec. Une hypothèse plausible est de considérer que le mélange H₂O+CO₂ est dans un état métastable vis-à-vis de ¹⁸O ce qui serait cohérent avec le temps de contact de l'échantillon avec le CO₂. De plus, la plupart des modes opératoires pour l'analyse isotopique de l'oxygène suggère un temps de contact d'au minimum 24 heures ; cependant la variation isotopique du deutérium ne peut retenir cette hypothèse. Il existe donc un artefact pour ce point de contact à un jour qui est en amont de l'expérimentation eau-roche-CO₂ car l'eau initiale évaporée a été utilisée pour la série d'interaction eau-roche-CO₂ d'un jour. Nous écartons donc le point de mesure à un jour pour nos interprétations, et nous nous intéressons uniquement aux points isotopiques ultérieurs, regroupés autour de la valeur isotopique en oxygène de -8‰.

La variation même faible entre l'eau issue de l'interaction eau-CO₂-roche et celle issue du témoin demande une explication ($\Delta = \delta^{18}O_{H_2O}^f - \delta^{18}O_{H_2O}^i = 0,9 \pm 0,1\text{‰}$) ; avec l'exposant « *f* » correspondant à la composition isotopique finale de l'eau et « *i* » à la composition initiale. Il existe plusieurs possibilités pour expliquer cette tendance (1) le résultat de l'établissement d'un équilibre isotopique entre H₂O-CO₂, (2) la dissolution de la glauconite qui impose sa signature isotopique par ouverture des feuillets (Clark et Fritz, 1997) (3) la combinaison de ces deux processus. La présence d'oxygène piégée dans les fissures des grains de l'échantillon solide et quantifiée dans la partie 7.4 n'impacte pas la signature isotopique de l'oxygène puisqu'aucune variation n'est observée pour le témoin (eau + sable sans CO₂) par rapport à l'eau initiale.

Pour favoriser l'une de ces hypothèses, il est nécessaire d'évaluer les processus isotopiques qui pourraient marquer les systèmes H₂O+CO₂ ou H₂O+minéral.

8.3.2 Evolution de l'oxygène dans les systèmes H₂O-CO₂ et H₂O-argile

8.3.2.1 Système H₂O-CO₂ et équation de mélange isotopique

Considérons que les sources d'oxygène dans le milieu sont l'oxygène de l'eau initiale H₂O et celui du CO₂. Soient les relations (8-9) et (8-10) vraies pour t=0 (initial, équation 8-9) et t=T (à l'équilibre ou final, équation 8-10) :

$$\delta^{18}O_{tot} = \delta^{18}O_{H_2O}^i \times (1 - X_{O_CO_2}) + \delta^{18}O_{CO_2}^i \times (X_{O_CO_2}) \quad (\text{Équation 8-9})$$

$$\delta^{18}O_{tot} = \delta^{18}O_{H_2O}^f \times (1 - X'_{O_CO_2}) + \delta^{18}O_{CO_2}^f \times (X'_{O_CO_2}) \quad (\text{Équation 8-10})$$

avec $X_{O_CO_2}$ et $X'_{O_CO_2}$ les fractions des moles d'oxygène du CO₂ sur les moles d'oxygène total à l'état initial et à l'état final, les exposants f et i des valeurs isotopiques correspondent aux valeurs finales et initiales respectivement.

Dans le système eau-CO₂-roche, la quantité initiale d'oxygène dans les molécules d'eau est d'environ 55,5 × 0,4 soit 22,2 moles. Compte tenu des conditions de pression et de température dans le batch, la quantité de moles d'oxygène contenue dans le CO₂ du volume de « headspace » est de $2 \frac{PV}{RT} = 2 \times \frac{1.67.10^5 \times 4.10^{-4}}{8,31 \times 293,15} = 2,74. 10^{-2}$ mol (loi des gaz parfaits). Ainsi, $X_{O_CO_2} = \frac{n_{O_CO_2}}{n_{O_CO_2} + n_{O_H_2O}} = 1,2. 10^{-3}$ mol, ce qui est très faible. De cette valeur nous pouvons considérer alors que $X_{O_CO_2} \approx X'_{O_CO_2}$.

Connaissant, le facteur d'enrichissement $\varepsilon_{CO_2(g)-H_2O} (= \delta^{18}O_{CO_2(g)}^f - \delta^{18}O_{H_2O}^f = +40,1\text{‰}$ à 20°C, (Bottinga, 1968) (Équation 8-11). Il est possible de combiner les équations 8-9, 8-10 et 8-11 :

$$\delta^{18}O_{H_2O}^f = \delta^{18}O_{H_2O}^i \times (1 - X_{O_CO_2}) + (\delta^{18}O_{CO_2}^i - \varepsilon_{CO_2(g)-H_2O}) \times X_{O_CO_2} \quad (\text{Équation 8-12})$$

Le système d'équations de 8-9 à 8-12 est identique pour le calcul de la composition isotopique finale du compartiment gazeux.

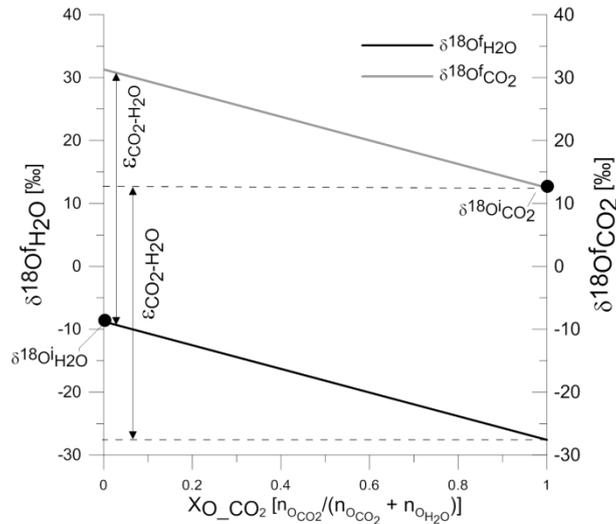


Figure 8-9: Evolution isotopique de l'oxygène dans le système en fonction de X_O et $\epsilon_{CO_2(g)-H_2O}$ (Bottinga, 1968); appauvrissement en isotope lourd du compartiment H_2O lorsque la contribution en oxygène du CO_2 augmente dans la phase aqueuse et par compensation enrichissement en isotope lourd dans la phase $CO_2(g)$.

D'après le facteur X_{O,CO_2} , la contribution des oxygènes du CO_2 n'influence que très peu la composition isotopique de l'eau finale. En considérant le facteur X_{O,CO_2} , le $\delta^{18}O_{CO_2}^i = +12,5\text{‰}$, $\delta^{18}O_{H_2O}^i = -8,8\text{‰}$ et $\epsilon_{CO_2(g)-H_2O}$ de l'équation 8-11, le $\delta^{18}O_{H_2O}^f$ calculé est de $-8,82\text{‰}$. Ainsi la contribution de l'oxygène du CO_2 appauvrirait la solution en oxygène ^{18}O ce qui va dans le sens opposé à l'évolution isotopique au cours de l'expérimentation eau- CO_2 -roche avec un enrichissement constant en ^{18}O (Figures 8-8 et 8-9). Pour mieux appréhender la tendance isotopique de la valeur $\delta^{18}O_{H_2O}^f$ résultante du mélange H_2O-CO_2 , une gamme de variation de X_O est considérée et elle est plus importante, comprise entre 0 et 1 (=100% de contribution des oxygènes du CO_2 en solution) (Figure 8-9).

Les résultats suivent l'équation 8-12 et ils montrent que plus la contribution du CO_2 augmente en solution, plus la valeur isotopique résultante en solution $\delta^{18}O_{H_2O}^f$ s'appauvrit en ^{18}O en solution ($\delta^{18}O_{CO_2}^f$ augmente et s'enrichit en ^{18}O par compensation). Cette étape de calcul permet d'affirmer que la quantité de CO_2 n'est pas suffisante pour marquer la signature isotopique de l'eau.

8.3.2.2 Le système glauconite- H_2O

Une autre source possible d'oxygène dans la phase aqueuse est la contribution de la glauconite qui, après l'interprétation des isotopes du bore, se dissout au cours de l'interaction eau- CO_2 -roche. Il existe plusieurs « fractions » d'oxygène dans la glauconite : (1) l'oxygène des molécules d'eau d'hydratation des cations dans l'espace interfoliaire (2) l'oxygène des hydroxydes de surface (surface latérale) (3) l'oxygène provenant du réseau cristallin $O_{10}(OH)_2$ de l'argile. Les trois fractions (cf. les isotopes du bore) peuvent contribuer par différents

processus (1) l'ouverture des feuillets de la glauconite permet de libérer l'oxygène des molécules d'eau d'hydratation (2) les réactions de complexation de surface permettent d'échanger des atomes d'oxygène avec l'eau via des liaisons hydroxyles (cf. chapitre 9) et (3) les réactions de dissolution/précipitation par la destructuration (au moins partielle) du réseau cristallin.

Les expériences de Whitney et Northrop (1988) ont apporté une contrainte significative sur les mécanismes d'illitisation qui font intervenir différentes étapes (smectite -> interstratifié I/S désordonné (R0) -> interstratifié ordonné (R1) -> illite). Ces derniers ont montré qu'au cours de l'illitisation expérimentale d'une smectite, la composition isotopique du fluide et de la phase solide converge vers une valeur stable à la fin du processus de réaction. L'effet isotopique est plus important lorsque les interstratifiés ordonnés prédominent. Ceci implique qu'une partie de la structure initiale de la smectite est directement incorporée dans les I/S désordonnés, sans rupture des liaisons chimiques. Il s'agit donc d'une réaction de transformation avec héritage partiel de la composition isotopique du matériel initial (smectite). En revanche, le rééquilibrage total de l'oxygène, couche par couche, lors de la formation des R1 indique cette réaction est une réaction de dissolution/précipitation. Ainsi, nous suggérons compte tenu de la stabilité de la signature isotopique de l'eau au cours de l'interaction eau-roche-CO₂ (au-delà d'une semaine d'interaction) que (1) les deux mécanismes de transformation partielle et dissolution/précipitation sont envisageables dans notre cas (bien que les conditions expérimentales soient différentes) puisque les effets isotopiques de ces deux mécanismes vont dans le même sens ; et (2) la prédominance de l'oxygène provenant des processus de destructuration (au moins partielle) du réseau cristallin de la glauconite comme démontré par les isotopes du bore.

La fraction X_{O_glauco} évaluant la contribution de l'oxygène issue de la dissolution de la glauconite au cours de la manipulation eau-CO₂-roche est négligeable par rapport à la quantité d'oxygène dans l'eau. Il est néanmoins intéressant de procéder de la même manière que pour le système H₂O-CO₂, c'est-à-dire d'évaluer la tendance isotopique qui résulterait du mélange entre l'O_{H₂O} et l'O_{glauconite}. Ainsi le même système d'équation que pour H₂O-CO₂ est appliqué pour le système glauconite-H₂O. Dans les conditions de température de l'expérimentation, le facteur d'enrichissement considéré est celui d'une illite (ce qui est cohérent avec la glauconite mature de type illitique de cette étude) et vaut : $\epsilon_{illite-H_2O} = +23\text{‰}$ (Clark et Fritz, 1997).

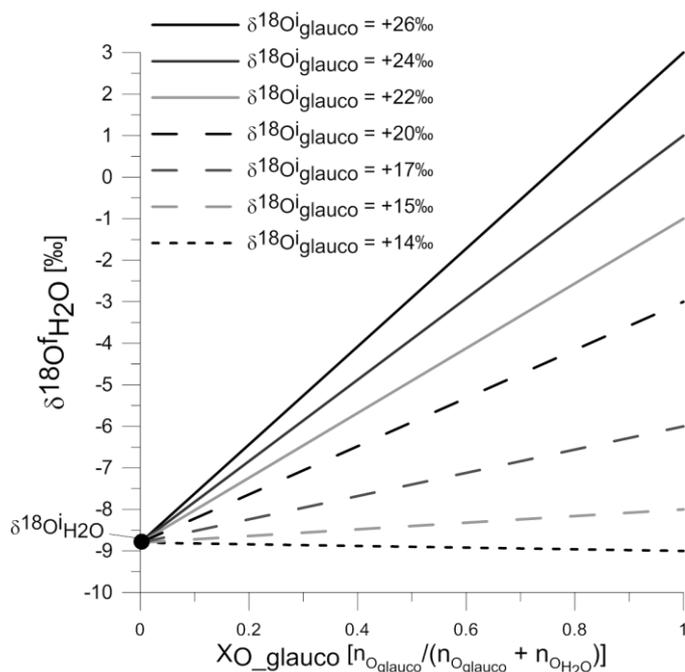


Figure 8-10 : Evolution isotopique de l'oxygène dans le système H₂O-glaucosite et gamme de tendance en fonction des signatures isotopiques en oxygène initiales des glaucosites (Savin et Epstein, 1970) en fonction de X_{O_glauco} et de $\epsilon_{argile-H_2O}$ (James et Baker, 1976).

Les données de la littérature ont permis d'établir une gamme de composition isotopique de l'oxygène de la glaucosite variant de +14 à +26‰ et probablement vers des valeurs isotopiques encore plus riches en ¹⁸O selon l'origine de la glaucosite (Savin et Epstein, 1970 ; Clauer et Chaudhuri, 1995). Cette étape permet d'évaluer la tendance et l'impact d'une dissolution du minéral engendrée dans les conditions spécifiques du CO₂ sur la composition isotopique finale de l'eau. La figure 8-10 montre que, pour des fortes valeurs isotopiques $\delta^{18}O_{glaucosite}^i$ initiales, la solution finale issue du mélange devient de plus en plus riche en ¹⁸O en fonction de la contribution croissante de l'oxygène du minéral et du facteur d'enrichissement ϵ . Cette observation conforte l'idée que la dissolution de la glaucosite a pu marquer au cours de l'interaction eau-CO₂-roche la signature isotopique de l'eau. Enfin, compte tenu du rapport eau-roche dans les systèmes batch, la signature isotopique en oxygène de la glaucosite a pu être masquée.

8.4 COMPLEMENT D'INFORMATION/CONTRAINTES SUPPLEMENTAIRES SUR LES PROCESSUS MIS EN JEU DANS LE SYSTEME : EAU/ROCHE/CO₂ : LE STRONTIUM ET LE LITHIUM

L'état de l'art de ces deux systématiques est abordé en chapitre 2.

8.4.1 Apport de la géochimie isotopique du lithium dans cette étude

8.4.1.1 Les caractéristiques isotopiques et l'apport de la systématique du lithium dans cette étude

Le lithium de masse atomique relative : $6,941 \pm 0,002$ a deux isotopes de masse 6 et 7 avec des abondances relatives de 7,5 et 92,5% respectivement. Le lithium est un élément mobile qui tend à passer préférentiellement dans la phase aqueuse durant les interactions eau-roche. La différence relative de masse entre ces deux isotopes engendre des fractionnements très importants. L'étude des isotopes du lithium dans l'environnement est relativement récente et cet élément est utilisé comme nouveau traceur bien qu'on n'ait pas encore beaucoup de recul sur les processus qui génèrent des fractionnements. Cependant, le lithium est utilisé dans différentes études qui concernent notamment le suivi des interactions eau-roche (Huh et al., 1998, 2001 ; Pristiner et Henderson, 2003 ; Millot et Négrel, 2007). Ces études ont montré que le fractionnement isotopique favorise l'enrichissement de l'isotope lourd en solution, le ⁶Li étant préférentiellement retenu dans les minéraux secondaires par exemple. De plus, le lithium en solution existe sous forme de cation monovalent et donc l'adsorption et les réactions d'échange cationique peuvent être favorisées.

Les processus géochimiques qui régissent le comportement isotopique du lithium sont relativement proches de ceux du bore. Le suivi de cet élément permet donc de confronter les réponses isotopiques des différents outils dans l'interaction eau-CO₂-roche. Les sources/puits des espèces aqueuses (reliés par des processus) peuvent se superposer.

8.4.1.2 Où se trouve le lithium dans l'assemblage minéralogique ?

La grande différence avec le bore, c'est que le lithium ne possède pas une source unique dans l'assemblage minéralogique de notre expérimentation. Les teneurs en lithium de la glauconite et de la roche totale sont de 14 µg/g et 36 µg/g respectivement ; la glauconite est ainsi seulement un minéral, parmi d'autres (sites de surface du quartz, minéraux phosphatés), qui peut contrôler le lithium en solution.

Les étapes de lixiviation permettent de caractériser la composition chimique et isotopique du lithium de la glauconite (sorbé et structural). Les teneurs en lithium, extraites avec l'eau déminéralisée et le mannitol, sont du même ordre de grandeur (0,04 µg/g), alors que celles extraites avec la cobaltihexammine sont un peu plus importantes avec 0,07 µg/g. A la différence du bore, les réponses isotopiques en lithium sont très différentes de +2‰ (eau

déminéralisée), -1,9‰ (mannitol) à -5,5‰ (cobalthexammine) vs. L-SVEC (Figure 8-11). La signature isotopique du Li issu de la lixiviation avec la cobalthexammine semble la plus juste, compte tenu de l'affinité de ce réactif pour les cations et, de plus, parce que sa taille et sa charge sont plus communes aux autres cations sorbés (*e.g.* Ca, K). Ces extractions du lithium de la glauconite mobilisent des fractions de Li avec des compositions isotopiques très différentes, ce qui distingue le lithium du bore (partie 8.2 et Tableau 6-4).

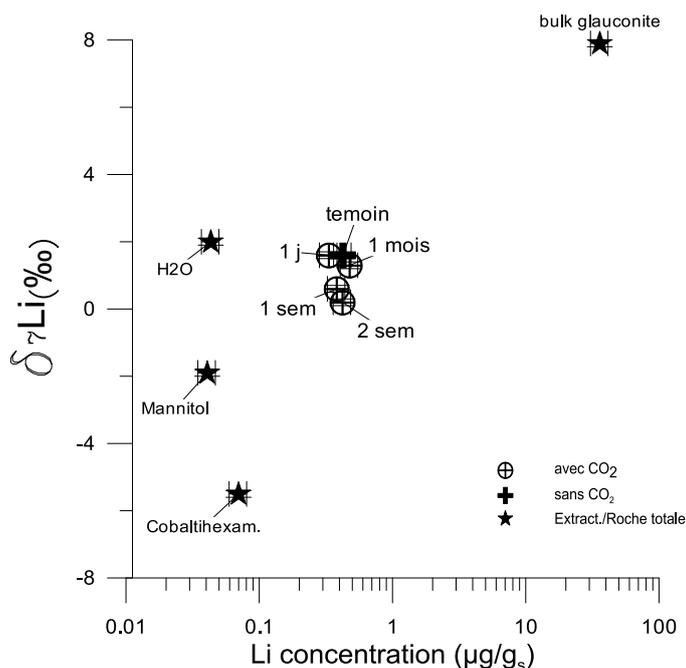


Figure 8-11 : Evolution de la signature isotopique du lithium en solution vs. la concentration en lithium au cours de l'interaction eau-CO₂-roche et lors des manipulations de lixiviation.

La signature isotopique du lithium total de la glauconite est de +7,9‰. Le lithium semble occuper le réseau cristallin de la glauconite. En effet, Hofmann et Kleman (1950), Williams et al. (2006) et Calvet et Prost (1971) émettent l'hypothèse que le lithium migre dans les espaces vacants des sites octaédriques pour éliminer le défaut de charge des substitutions isomorphiques (*e.g.* Al³⁺ par Mg²⁺). De plus, Theng et al. (1997) postulent que le lithium peut être en position ditrigonale ou pseudo-hexagonale dans les feuillets tétraédriques. Enfin, Stackhouse et Coveney (2002) proposent un chemin pour la migration du lithium dans les argiles, depuis l'espace interfoliaire jusqu'en position ditrigonale dans les feuillets tétraédriques, puis dans les sites octaédriques.

Ainsi, la composition isotopique du lithium désorbé, issue de l'extraction avec la cobalthexammine, est isotopiquement très légère par rapport au lithium total de la glauconite, ce qui illustre que la fraction mobilisable est riche en ⁶Li par rapport au reste de la structure de la glauconite. Comme pour le bore, les lixiviations sollicitent différents compartiments de

lithium dans l'argile (voir Figure 2-9, chapitre 2), et il est difficile de connaître exactement la fraction de lithium mobilisé (interfoliaire, surface latérale, structure).

8.4.1.3 *Implication de la systématique isotopique dans l'interaction eau-CO₂-roche*

Les Tableaux 6-2 et 6-3 montrent tout d'abord que le témoin (sans CO₂) possède une teneur en lithium (6,2 µmol/L) plus importante que l'eau initiale (1,8 µmol/L), associée à un appauvrissement en ⁷Li (chute significative de 4,1‰ à 1,6‰ vs L-SVEC). Comme précédemment signalée avec les isotopes du bore, l'évolution de la chimie dans le batch témoin est due à des réactions de surface de type désorption. Ce processus explique l'augmentation de la concentration en lithium associée à un appauvrissement en ⁷Li dans le batch témoin. Une fraction du lithium (complexe surfacique) est appauvrie en ⁷Li par rapport au lithium total. Cette fraction est désorbée par différentes extractions (dont la cobalthexammine) sans qu'il soit formel qu'il y ait une « mobilisation préférentielle de ⁷Li » et donc fractionnement isotopique.

Alors que les variations des teneurs en lithium ne sont pas significatives (Figure 8-11), l'évolution isotopique du lithium au cours de l'interaction eau-CO₂-roche montre une évolution significative comme pour les autres outils isotopiques (i.e. B, C, O). Au cours du temps (jusqu'à deux semaines) le lithium en solution s'appauvrit en ⁷Li. Puis au-delà de deux semaines d'interactions, le lithium s'enrichit en isotope lourd. Ainsi, si aucun prélèvement intermédiaire en eau n'avait été fait entre le début de l'expérimentation et un mois d'interaction, aucun changement isotopique n'aurait été constaté (Figures 8-11, 8-12). Cette observation a donc une implication sur l'application d'une telle systématique comme indicateur indirect de la présence de CO₂; cependant la variation isotopique du lithium confirme une nouvelle fois les processus mis en avant par le bore et le carbone.

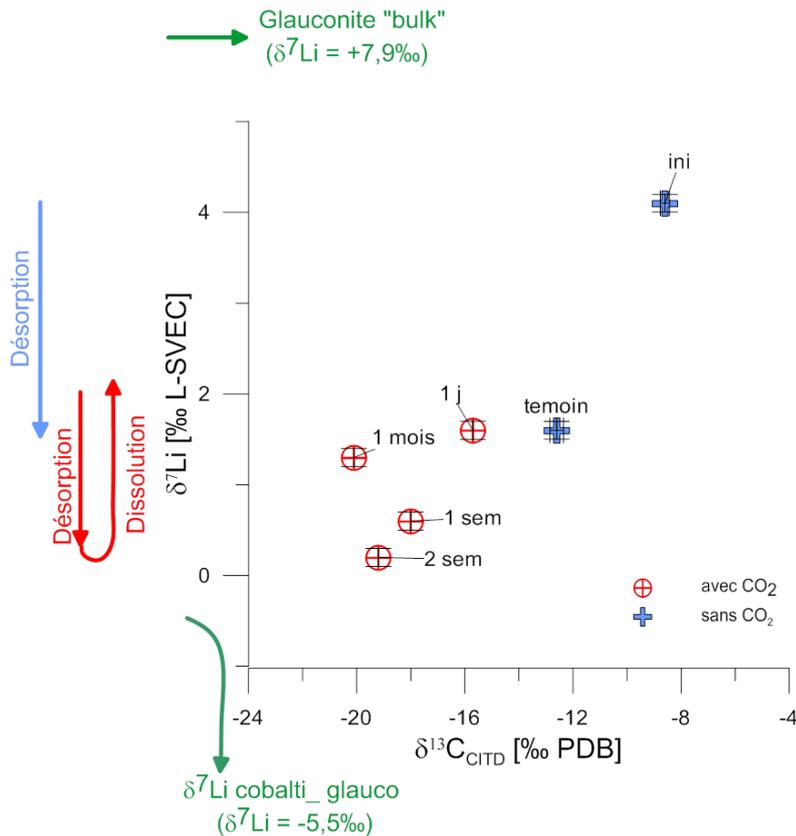


Figure 8-12 : Corrélation $\delta^{13}C_{CITD}$ vs. δ^7Li au cours de l'interaction eau- CO_2 -roche.

La figure 8-12 confronte l'évolution de $\delta^{13}C_{CITD}$ et de δ^7Li et illustre, durant la période entre 1 jour et 2 semaines d'interaction avec le CO_2 , la mise en solution d'une fraction de lithium appauvrie en 7Li qui peut être assimilée au lithium désorbé de la surface d'une phase minérale. Or, nous le savons, la glauconite n'est pas la seule source de lithium dans le système, la désorption peut alors concerner les surfaces de la glauconite ou du quartz par exemple. A un mois d'interaction eau-roche- CO_2 , la valeur δ^7Li à un mois se décale de la droite de corrélation $\delta^{13}C_{CITD}$ vs δ^7Li ce qui indique que la valeur δ^7Li est plus enrichie en isotope lourd, le $\delta^{13}C_{CITD}$ montre qu'il reste du $H_2CO_3^*$ disponible pour fournir des protons. Compte tenu de la valeur isotopique du lithium du « bulk » (fractions mobilisables + structure de la glauconite) très enrichie en 7Li , la dissolution de la glauconite est suggérée ici et marque les isotopes du lithium en solution. Cette hypothèse n'est pas exclusive. Il pourrait y avoir des phénomènes d'adsorption du lithium sur le quartz, compte tenu de la PZC de ce minéral et des conditions pH de l'expérimentation qui définissent un état de charge de surface négative du quartz (PZC de l'ordre de 3, Sverjensky et al. 2006) ; cependant, ce processus ne serait pas en accord avec une réaction consommatrice de protons. Enfin, la dissolution de minéraux à cinétique plus lente et de composition isotopique riche en 7Li n'est pas à exclure puisque la glauconite n'est pas l'unique source de lithium. L'approche multi-isotopique et la convergence des réponses isotopiques au vu des processus géochimique mis en jeu favorisent toutefois l'implication de la glauconite (définie isotopiquement) y compris pour la systématique du lithium.

Les isotopes de lithium comme ceux du bore parviennent à discriminer des processus de surface et la dissolution de phase minérale. Cependant, ils sont moins bien adaptés à l'étude de l'évolution du système en raison des multiples sources de lithium du système. Ils constituent ainsi un bon complément du bore (à titre de validation), mais ils ne permettraient pas seuls de donner des résultats aussi riches que ceux obtenus avec la systématique du bore.

8.4.2 Le strontium

L'évolution du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ au cours de l'interaction eau- CO_2 -roche est significative compte tenu de la composition initiale ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,7086) qui est associée à une variation de teneur en Sr (Figure 8-13). Dans l'objectif d'évaluer les processus géochimiques qui régissent le comportement chimique et isotopique du strontium, l'identification des sources de Sr dans le système est nécessaire.

La composition isotopique du Sr de l'eau est contrainte par le Sr apporté par l'altération chimique d'une ou plusieurs phases minérales porteuses de strontium (Dogramaci and Herczeg, 2002; Négrel et al., 1997; Négrel and Pauwels, 2004). En effet, la géochimie du strontium dissous est très proche de celui du calcium. Le fractionnement des isotopes du strontium dans les processus géochimiques est souvent considéré négligeable, car non mesurable, et la signature isotopique des roches est principalement contrôlée par l'âge géologique du matériel et par son ratio Rb/Sr. Ainsi, dans l'eau, le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reflète souvent celui du cortège minéralogique si le temps de contact est suffisamment long pour atteindre un équilibre (*cf.* chapitre 2).

La Figure 8-13 reporte les possibles pôles minéralogiques présents dans le sable Albien utilisé pour l'expérience qui peuvent jouer un rôle dans l'interaction eau- CO_2 -roche. Le strontium total de la glauconite a un ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,7445 et une teneur de 43 mg/kg, tandis que l'ensemble du sable Albien a une signature de 0,7163 et une teneur de 24 mg/kg. A la différence du bore, le bilan massique montre que la glauconite n'est pas la seule source de strontium. De plus, la lixiviation par de la cobaltihexammine sur la glauconite a permis de connaître la teneur et la signature du strontium sorbé. Cette étape de lixiviation, bien mieux contrôlée que pour le bore par exemple, donne des teneurs en strontium de 5,69 $\mu\text{g/g}$ de solide associées à un ratio 0,7107. Les autres échantillons de glauconite issus des lixiviations au mannitol ou à l'eau distillée montre un rapport isotopique quasi-identique de celle à la coblatihexammine (Figure 8-13, Tableau 6-4). La teneur en strontium pour l'eau distillée et pour le mannitol est du même ordre de grandeur soit 0,2 $\mu\text{g/g}$ de solide ; ce qui est très inférieur à la fraction de strontium extraite avec la coblatihexammine. La signature isotopique montre cependant la même source de strontium. Enfin, le lixiviat issu de la manipulation avec la solution saturante en phosphate (nommé glauconite_AEC) a été analysé en termes d'isotopie. Le rapport isotopique pour le strontium est très différent des autres lixiviations avec une valeur de 0.7086. Cette valeur confirme l'hypothèse, émise avec les isotopes du bore, d'une autre source/compartiment, accessible par la solution lixiviante phosphatée marquée isotopiquement, qui pourrait être l'espace interfolaire de la glauconite. De plus, il est remarquable de noter que le rapport isotopique en strontium issu de cette lixiviation avec le

réactif saturée en phosphate possède une signature isotopique très proche de l'eau initiale de la formation de l'Albien ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7081$). La signature isotopique du compartiment mobilisable (e.g regroupant l'ensemble des fractions extraites avec les lixiviations) de la glauconite peut avoir une composition différente de celle de la structure. Cette propriété peut être engendrée par une interaction eau-glauconite possible avec une eau plus récente et un environnement différent de celui de la diagenèse de la glauconite. La signature isotopique du strontium total de la glauconite ne peut être unique, étant donnée la diversité des glauconites d'un point de vue minéralogique et chimique. En effet, les variations isotopiques d'un même groupe de glauconite peuvent être reliées à la teneur en K_2O qui peut induire une teneur variable en Rb, et par ce fait impacter le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Still et Clauer, 1994).

La glauconite figure comme un pôle minéralogique dans la variation et l'évolution du ratio au cours de l'expérimentation eau-roche- CO_2 . La signature relativement radiogénique de la glauconite ne suffit pas pour expliquer celle mesurée dans l'eau ; il est nécessaire d'identifier une autre source. Les diagrammes inter-élémentaires (cf. chapitre 7) montrent également une bonne corrélation pour les couples Ca, P et Ca ; Sr (Figure 7-2A). On peut donc considérer l'apatite (fluorapatite), présente dans le cortège à faible proportion, comme autre pôle (~ 2-4% d'après la DRX).

Parce que l'apatite est peu abondante dans le cortège minéralogique, elle ne peut être isolée pour l'analyse isotopique du reste des minéraux. Par conséquent, nous n'avons pu utiliser qu'une estimation de la valeur isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'apatite tirée des travaux de Bonhomme (1967) qui considère une valeur de 0.709 sur la base d'échantillons du massif des Vosges (Brézouard). Cette localisation pourrait coïncider avec celle des sables de l'Albien : le cortège minéralogique l'Albien, d'origine détritique, pourrait provenir de l'érosion du socle hercynien. La composition isotopique de l'apatite de Bonhomme (1967) ne semble pas hors contexte (sédimentologique) et l'âge de l'apatite donc son rapport Rb/Sr compatible avec l'échantillon solide de cette étude (voir Chapitre 5).

Il existe de bonnes corrélations respectivement entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et entre Ca et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ qui confirment les processus géochimiques en jeu notamment l'altération minérale du fait des conditions acides (Figure 8-13). La Figure 8-13 montre l'évolution du ratio isotopique de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs Ca/Sr en solution. Au début de l'expérimentation après un jour de contact eau- CO_2 -roche, la valeur $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ devient plus radiogénique par rapport au témoin (sans CO_2). Cette observation illustre la contribution de la glauconite, probablement par désorption, qui augmente à la fois la teneur en Sr et le ratio. A partir du premier jour d'interaction avec le CO_2 et jusqu'au septième jour de contact, le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la solution est moins radiogénique.

Deux pôles sont alors mis en avant : le pôle apatitique et probablement la contribution du strontium provenant de l'espace interfolaire de la glauconite (mis en évidence par la lixiviation avec la solution saturante en phosphate glauco_AEC) par ouverture de feuillet. Les isotopes du strontium montrent les chemins réactionnels permettant d'expliquer les teneurs en strontium et l'évolution des signatures isotopiques au cours de l'interaction eau-roche- CO_2 : altération de l'apatite (FAP), réactions de surface du type complexation de surface et échange ionique sur la glauconite.

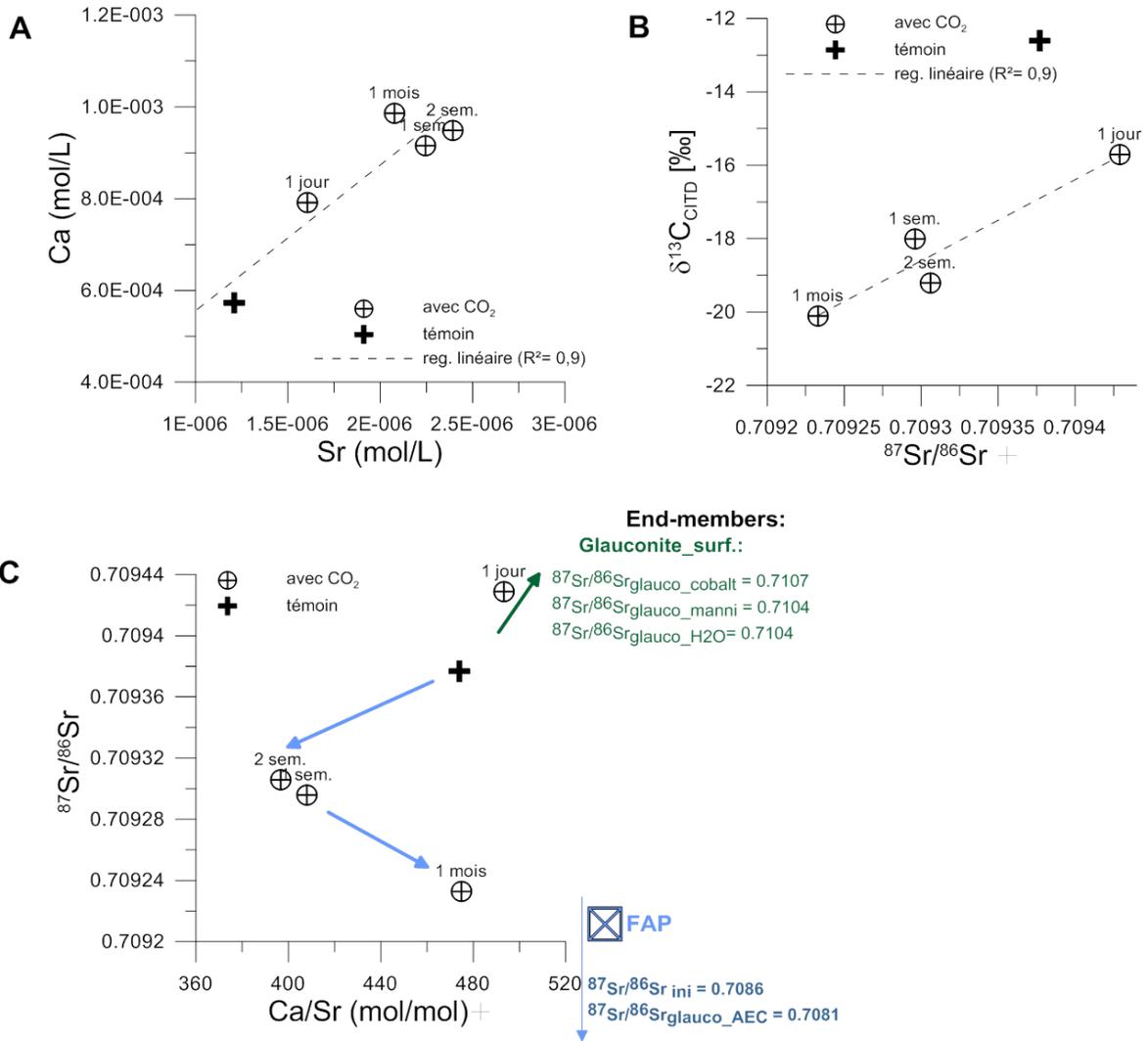


Figure 8-13 :A) Corrélation entre le calcium (mol/l) et le Sr (mol/L) B) le rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. δ¹³C_{CITD} C) rapport vs. rapport Ca/Sr (mol/mol) au cours de l'expérimentation eau-CO₂-roche et pôles minéralogiques potentiels (FAP = Fluorapatite ; glauco_X avec X= manni, cobalt, H₂O, AEC font références aux lixiviations avec la cobaltihexammine, le mannitol et l'eau déminéralisée ainsi qu'avec la solution saturée en phosphate développée en 8.3) (modifié d'après Humez et al., 2012).

Les isotopes du carbone et du strontium montrent les mêmes processus géochimiques, cependant la signature isotopique du strontium apporte des informations/hypothèses plus précises quant à la source potentielle de strontium et à l'altération de minéraux réactifs (glaucosite et apatite). Enfin, la systématique isotopique du strontium mérite d'être utilisée à plus grande échelle et peut également être un indicateur potentiel des intrusions dans les aquifères sus-jacents de fluides en provenance des réservoirs de stockage de CO₂, notamment des eaux plus salées et/ou de composition chimique et isotopique différente (cf. Chapitre 10).

8.5 BILAN : QUELS SONT LES « MEILLEURS » OUTILS ISOTOPIQUES INDICATEUR INDIRECT DE LA PRESENCE DE CO₂ ?

L'approche multi-isotopique a permis de contraindre les processus mis en jeu lors des interactions eau-CO₂-roche et ainsi de décomposer le signal isotopique. Les grandes caractéristiques développées dans ce chapitre sont récapitulées dans la Tableau 8-1.

Systématiques isotopique	Caractéristiques
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$	+ Marqueur des processus consommateurs de protons-dissolution du CO ₂ (g) - Dépendance à d'autres outils isotopiques
$\delta^{11}\text{B}$	+ Marqueur de l'interaction eau-argile + Possibilité de discriminer les processus de surface et de dissolution de la glauconite
$\delta^7\text{Li}$	+ Marqueur de l'interaction eau-roche-processus de surface (désorption-adsorption) - Difficulté d'interprétation liée aux sources multiples de Li
$\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$	+ Ouverture feuillets de glauconite - Non contribution d'un mélange isotopique dans le système H ₂ O-CO ₂
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	+ Implication des minéraux réactifs : glauconite et apatite de signatures isotopiques différentes - Contrainte sur la caractérisation isotopique minéralogique
<div style="display: flex; align-items: center; gap: 10px;"> <div style="width: 20px; height: 10px; background-color: #cccccc; border: 1px solid black;"></div> Réponse isotopique différente avec CO₂/sans CO₂ (témoin) = indicateur indirect de la présence de CO₂ </div> <div style="display: flex; align-items: center; gap: 10px; margin-top: 5px;"> <div style="width: 20px; height: 10px; background-color: #90ee90; border: 1px solid black;"></div> Réponse isotopique proche avec CO₂/sans CO₂ (témoin) </div>	

Tableau 8-1 : Points forts et faiblesses des systématiques isotopiques appliquées aux interactions eau-roche-CO₂.

9 Analyse thermodynamique des processus géochimiques mis en jeu à l'aide d'un modèle numérique

9.1 CONCEPTUALISATION D'UN MODELE MULTI-SITE ET MULTI-MINERAUX

Le but à terme vise à connaître la contribution du processus d'adsorption/désorption vis-à-vis du processus de précipitation/dissolution lors de l'évolution des concentrations en éléments chimiques au sein de la phase aqueuse du système eau-roche-CO₂ considéré lors de la phase expérimentale.

9.1.1 Etat de l'art et objectif

La connaissance et l'acquisition des propriétés électrochimiques des surfaces minérales, pour les minéraux argileux, par exemple, sont primordiales pour appréhender les aspects géochimiques et environnementaux du transfert des composés chimiques. En plus des processus de précipitation-dissolution et de la complexation aqueuse, un des processus géochimiques majeurs contrôlant la chimie des eaux au sein d'un aquifère est en effet l'adsorption des composés chimiques sur les minéraux argileux (Angove et al., 1998 ; Wanner et al., 1994 ; Avena et De Pauli ,1998; Baeyens et Bradbury, 1997 ; Tombacz et al.,2004; Du et al., 1997; Sinitsyn et al.,2000) mais également sur les phases oxydes ou sur la matière organique.).

Pour les minéraux argileux illitiques, qui attirent notre attention vis-à-vis de la glauconite réactive contenue dans l'assemblage minéralogique, le développement de modèle de complexation de surface a été étudié par Du et al. (1997), Beene et al. (1991), Lu et Smith (1996), Sinitsyn et al. (2000). Plus précisément, la plupart de ces travaux ont principalement tenté de simuler l'évolution de la protonation d'un échantillon d'illite en fonction du pH à l'aide d'un modèle de complexation de surface associé à un modèle d'échange d'ions. Ce type de modèle a permis de reproduire ces données de titration pour différentes concentrations d'illite en suspension et de forces ioniques. Sur la base de ces résultats, ces auteurs ont conclu que l'illite présentait des propriétés de surface analogues à celles de la silice. Sinitsyn et al. (2000) suggèrent toutefois que la simulation des propriétés de surface de l'illite nécessite de prendre en compte les différents sites présents à la surface de ce minéral : (i) les groupements aluminols, (ii) les groupements silanols et les sites issus des substitutions isomorphiques chargés de manière permanente négativement.

En raison du nombre de sites spécifiques à considérer, la simulation de la capacité d'adsorption des minéraux argileux tels que l'illite vis-à-vis des différents ions en solution est ainsi plus délicate que pour des phases de solides chargés plus simples tels que les oxydes. De

plus, certaines incertitudes concernant les propriétés de surface des minéraux argileux persistent en raison, par exemple, des problèmes liés aux méthodes expérimentales employées (titration en mode continu, en mode « batch », titrage en retour), à la pureté et la cristallinité du solide étudié et à la prise en compte ou non du processus de dissolution pouvant se mettre en place lorsque le pH du milieu devient extrême (i.e. $\text{pH} < 3$ et $\text{pH} > 9$). Lorsque le pH est en effet très acide, les densités surfaciques de protons sont parfois corrigées afin de tenir compte de la dissolution des argiles et de l'hydrolyse des cations libérés (Schroth et Sposito, 1997; Huertas et al., 1998 ; Cama et al., 2002 ; Baeyens et Bradbury., 1997; Tournassat et al., 2004). En raison de ces différents problèmes expérimentaux, l'estimation du point de charge nulle des minéraux argileux reste complexe, notamment dans le cas des minéraux argileux 2:1. En fonction des courbes de titration considérées, le point de charge nulle de l'illite varie d'une valeur comprise entre 5 et 7. Une variation similaire est également obtenue pour la smectite, i.e. point de charge nulle compris entre 6 et 8. En plus de ces difficultés expérimentales, l'évaluation du point de charge nulle des minéraux argileux est rendue complexe en raison de la présence de charge permanente sur la face basale des argiles.

Ce préambule sur les argiles rend compte de la difficulté à modéliser les processus d'adsorption se déroulant à la surface de la glauconite, minéral caractéristique de la formation de l'Albien.

Les réactions mises en jeu lors de l'interaction eau-roche- CO_2 ont déjà été formulées et sont donc connues par la géochimie isotopique (C, B, Li, Sr et O). Les systématiques isotopiques de cette étude ont mis en avant des processus d'adsorption (complexation de surface et échange d'ion) et des processus de dissolution/précipitation au sein du système. De manière complémentaire, ce chapitre se focalise sur l'analyse thermodynamique de ces processus responsables de l'évolution chimique au sein du système eau-roche- CO_2 . En raison de leur abondance dans le système et/ou de leur réactivité, il est supposé que le quartz et la glauconite sont les deux principaux minéraux supportant ces processus d'adsorption et de dissolution/précipitation. Plus précisément, la glauconite présente des capacités à fixer des éléments comparables aux autres minéraux argileux (Smith et al., 1995). Cependant, la complexité chimique et microstructurale de la glauconite, et des argiles en général, rend délicate la paramétrisation des modèles thermodynamiques d'adsorption et de dissolution. En effet, l'approche de modélisation d'adsorption considérée dans ce chapitre, et déjà utilisée pour l'illite (Schindler et al., 1987 ; Stumm, 1992 ; Charlet et al., 1993), implique de séparer la contribution des sites basaux ayant une charge permanente et les sites latéraux ayant une charge variable (aluminol et silanol). Les paramètres thermodynamiques ont été estimés d'après ceux définis pour des phases minérales plus étudiées, telles que les oxydes.

Les objectifs de cette étude de modélisation multi-site, multi-minéraux et multi-processus sont: (1) de développer un modèle d'adsorption sur les deux types de solides majoritairement présents dans le système minéralogique de l'Albien (le quartz et la glauconite); (2) d'identifier les paramètres thermodynamiques de ce modèle d'adsorption et (3) de considérer les paramètres cinétiques de dissolution/précipitation de phases minérales présentes dans le cortège minéralogique de l'Albien. Cette étude de modélisation procèdera

en plusieurs étapes basées sur l'ajout successif des modules de réactions de surface et de dissolution/précipitation. Dans un premier temps, le pH sera d'abord fixé d'après les mesures réalisées lors de la phase expérimentale pour chacune de ces étapes afin de considérer uniquement l'effet du pH sur les processus d'adsorption-désorption et de précipitation-dissolution. Dans une deuxième étape, la capacité des processus d'adsorption-désorption et de précipitation-dissolution à modérer l'acidification induite par l'injection de CO₂ sera également testée, en calculant l'évolution du pH au sein du système eau-roche-CO₂. Au sein de cette deuxième étape, les effets du pH sur les processus géochimiques et réciproquement sont ainsi considérés.

En résumé, le modèle ainsi développé sera un modèle mécanistique dont la construction aura été basée sur les résultats obtenus à partir des systématiques isotopiques et des descriptions minéralogiques et microstructurales du système eau-roche-CO₂. Plus précisément, les systématiques isotopiques ont permis l'identification des processus géochimiques mis en jeu dans la formation de l'Albien impactée par une fuite de CO₂ tandis que les descriptions minéralogiques et microstructurales ont permis de définir la valeur de certains paramètres d'entrées du modèle.

La prise en compte simultanée des processus d'adsorption/désorption et de précipitation/dissolution suscite des questions plus larges. En effet, la dissolution engendre alors une diminution de la quantité des sites de surface. Doit-on s'attendre à une libération des espèces en solution, du fait de la disparition des sites de surface ? Ou inversement, face à un nombre restreint de sites de surface, la compétition entre les éléments destinés à être fixés sera-t-elle plus accentuée ? La capacité de la glauconite à fixer des espèces dans ce scénario de fuite de CO₂ sera-t-elle être significative ?

9.1.2 Modèle conceptuel

En plus des réactions d'adsorption, sur le quartz et la glauconite, le modèle développé dans cette étude prend en compte également les processus de dissolution/précipitation. Ce module de dissolution/précipitation considère les différents minéraux réactifs présents dans l'assemblage minéralogique de l'échantillon étudié comme l'apatite et la glauconite (cf. chapitre 5). La précipitation de plusieurs minéraux tels que les oxydes et hydroxydes de fer, la silice amorphe, est également considérée.

Les minéraux primaires concernés dans ce travail de modélisation multi-sites et multi-minéraux sont alors: la glauconite, le quartz, la fluorapatite. Les minéraux secondaires pris en compte sont la silice amorphe ainsi que les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium. Une attention particulière est apportée à la glauconite qui dans le cadre de ce travail demande quelques étapes supplémentaires pour construire le modèle multi-site d'adsorption qui permettent de rendre compte de la spécificité des critères morphologiques et microstructurels de cette argile.

9.1.2.1 *Choix des scénarios*

Pour réaliser un modèle qui prenne en compte les processus d'adsorption/désorption (complexation de surface et échange d'ions) et les processus de dissolution/réaction pour reproduire les points expérimentaux mesurés lors de l'interaction eau-roche-CO₂, il est nécessaire de suivre une approche méthodologique précise et de réaliser différents scénarios.

Le premier scénario considère uniquement les processus d'adsorption se déroulant sur les deux phases minéralogiques considérées (glaucosite et quartz)

Le deuxième scénario associe le modèle utilisé lors du scénario 1 à un modèle permettant de simuler les cinétiques de dissolution ou de précipitation de glaucosite et de fluorapatite présents dans l'assemblage minéralogique de la formation de l'Albien. Les réactions de précipitation d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium à l'équilibre thermodynamique ont également été considérées dans ces scénarios.

Le troisième scénario reprend la structure développée pour le scénario 2 mais se distingue dans la simulation de l'injection de CO₂. Dans les précédents scénarios, l'injection de CO₂ au sein du système eau-roche était représentée sous la forme des variations de pH mesurées lors de la phase expérimentale. Dans le scénario 3, l'injection de CO₂ au sein de la formation de l'Albien est simulée explicitement.

9.1.2.2 *Choix du modèle d'adsorption/désorption : complexation de surface de type triple couche sur les sites latéraux et d'échange ionique sur les sites basaux*

Le modèle TLM (« Triple Layer Model » ou Modèle Triple Couche) décrit la double couche diffuse entourant les minéraux solides chargés en considérant trois plans électrostatiques : le plan « 0 », le plan « β » et le plan « d », sur lesquels se répartissent les espèces ioniques adsorbées. Le TLM permet de rendre compte de l'évolution du processus d'adsorption-désorption en fonction de l'évolution de la composition chimique de la phase aqueuse du système eau-roche-CO₂. Ces paramètres peuvent être rassemblés en deux groupes : les paramètres relatifs aux propriétés de surface (i.e. la densité de site, la surface spécifique, la concentration en phase solide chargée et les capacitances internes et externes) et les paramètres relatifs aux réactions thermodynamiques se déroulant à la surface de ces phases solides (i.e. les constantes d'équilibre, la stœchiométrie et les facteurs de boltzmann des différentes réactions d'adsorption considérés). Ce modèle de complexation de surface a été utilisé pour décrire les réactions d'adsorption/désorption se déroulant sur les sites latéraux de la glaucosite et à la surface du quartz. Concernant les sites chargés de manière permanente négative, présents à la surface de la glaucosite, le modèle d'échange d'ions a été choisi (Figure 9-1).

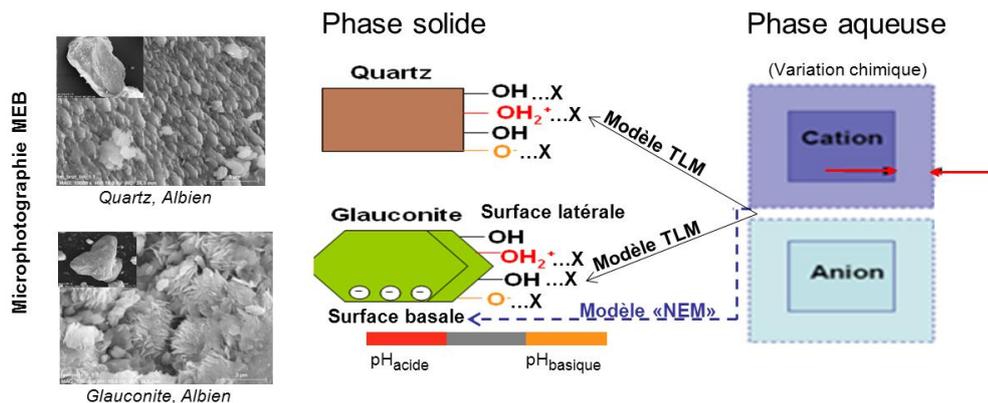


Figure 9-1 : Modèle conceptuel des processus de surface considérés pour la glauconite et le quartz. Les microphotographies MEB de ces deux minéraux illustrent la complexité microstructurale pour l'un (glauconite) et les irrégularités de surface sièges de réactions chimiques, pour les deux (quartz et glauconite). Utilisation des modèles TLM (Triple Layer Model) et NEM (Non Electrostatic Model).

9.1.2.3 Construction du modèle de surface multi-site de la glauconite

La simulation du processus d'adsorption/désorption à la surface de la glauconite requiert l'utilisation de paramètres qui doivent être en accord avec la réactivité de surface d'un minéral argileux de type 2:1 (ou TOT). En effet, les différents minéraux argileux appartenant à la famille des phyllosilicates de type 2:1 possèdent une caractéristique structurale commune : l'empilement de feuillets séparés par des espaces interfoliaires. Les feuillets sont constitués d'un empilement de trois couches : tétraédrique, octaédrique et tétraédrique (TOT). La structure de base peut se compliquer du fait de substitutions partielles fréquentes qui impliquent des déficits de charge pour le feuillet qui sont compensés par la présence de contre-ions. En conséquence, la face basale d'un feuillet tétraédrique de glauconite (plan 001) présente des sites chargés de manière permanente négativement, susceptibles d'adsorber des cations. Plus précisément, le plan 001 de la glauconite peut être considéré comme une base de Lewis dont la réactivité dépend des substitutions isomorphiques (Sposito, 1984) où ont lieu des réactions d'échange d'ions. Le second type de site est situé sur les bordures des cristaux, là où la charge du nuage électrique des atomes d'oxygène n'est pas totalement contrebalancée par des atomes de Si ou d'Al. Il s'agit de groupements hydroxydes de type silanol ($>Si_g$) et aluminol ($>Al_g$).

Ces propriétés de la glauconite impliquent d'utiliser les concepts déjà établis basés sur la prise en compte simultanée des réactions d'échanges d'ions impliquant les sites à charge constante (X_a) ainsi que des réactions de complexation de surface se déroulant sur les sites silanols ($>Si_g$) et aluminols ($>Al_g$) à charge variable (Charlet et al., 1993; Kulik et al., 2000; Sinitsyn et al., 2000). Les paramètres thermodynamiques et électrostatiques, nécessaires pour simuler les différentes réactions d'adsorption/désorption sur les sites latéraux à charges variables, ont été estimés d'après ceux obtenus, d'une part, pour des minéraux constitués de sites silanols (e.g. quartz), et d'autre part, pour des oxyhydroxydes d'aluminium constitués de groupements aluminols tels que la gibbsite. Similairement, les paramètres utilisés pour décrire

les réactions d'échange d'ions sur les sites basaux de l'illite ont été utilisés car ce minéral présente de nombreuses analogies avec la glauconite. Dans le cas des paramètres relatifs aux propriétés de surface de la glauconite, ceux-ci ont été fixés sur la base des caractéristiques morphologiques et microstructurales de la particule glauconitique considérée dans la présente étude. Plus précisément, la glauconite de cette étude est bien cristallisée et consiste en des cristallites en forme de lamelles (voir chapitre 5). La surface spécifique a été déterminée pour la glauconite par la méthode BET (chapitre 2, chapitre 5) soit d'environ : 65 m²/g. Parce qu'il existe des impuretés, voire des inclusions, dans la glauconite naturelle qui surestime la valeur surface spécifique mesurée, nous choisissons la valeur obtenue par Smith et al.(1995) de 48,7 m²/g. L'échantillon a une capacité d'échange cationique (CEC) de 10meq/100g qui permet de quantifier le nombre de sites à la surface de la glauconite. Approximativement 70% des sites totaux sont attribués aux sites basaux. En accord avec la morphologie de la particule glauconitique, il a été retenu un ratio d'environ 3:2 entre les sites silanol (0,49 sites/nm²) et aluminol (0,37 sites/nm²) de la surface latérale constituant les 30% restants.

La glauconite est de type illitique de par sa maturité. Son espace interfoliaire est donc peu accessible par rapport aux argiles gonflantes. La prise en compte de la réactivité des sites basaux peut être pertinente si les feuillettes de la glauconite peuvent s'ouvrir du fait de la dissolution (dans le contexte du CO₂).

9.1.2.4 *Le modèle de surface du quartz*

Le quartz ne possède pas une grande surface réactive (4,1 m²/g, Sverjensky et al., 2006), cependant sa prédominance (près de 80%) dans l'assemblage minéralogique lui confère un rôle dans le processus d'adsorption/désorption. Les paramètres thermodynamiques et électrostatiques pour les réactions de surface ainsi que les paramètres nécessaires pour représenter les propriétés de surface de ce minéral sont directement issus de la littérature (Tableau 9-1).

9.1.2.5 *Module cinétique de dissolution/précipitation*

La glauconite de cette étude ne constitue pas seulement une contrainte pour le développement du modèle d'adsorption/désorption mais également pour le modèle de dissolution/précipitation. Il est indispensable de construire et d'ajuster de manière cohérente l'identité du minéral du point de vue de sa formule structurale, de ses propriétés thermodynamiques, du produit de solubilité et de ses constantes cinétiques. La formule structurale retenue pour la glauconite est : Ca_{0,28}(K_{0,8}Al_{0,1}Fe_{1,03}Mg_{0,8})(Al_{0,22}Fe_{0,05}Si_{3,71})O₁₀(OH)₂ avec un log K de -1,8. L'argumentation autour de l'appropriation de cette formule structurale est basée sur une approche méthodologique en plusieurs étapes (voir chapitre 7).

Parmi les autres minéraux présents dans l'assemblage minéralogique, l'apatite de formule structurale Ca₁₀(PO₄)₆F₂ figure comme un minéral suffisamment réactif dans le système pour intervenir au cours de l'interaction eau-roche-CO₂. Les autres minéraux sous forme d'oxyhydroxydes, considérés dans le module de dissolution, servent de contrainte pour

certaines paramètres physicochimiques (*e.g.* redox, Fe, Al) et leurs constantes sont si rapides qu'ils sont au préalable mis à l'équilibre dans le système.

La validation de chaque étape du modèle se fait par rétroaction avec l'évolution des éléments constitutifs, au cours de l'interaction eau-roche-CO₂ dans les systèmes batch, des phases minérales considérées (Al, K, Mg, Fe, Si, Ca, Fe, P).

9.1.3 Paramétrisation

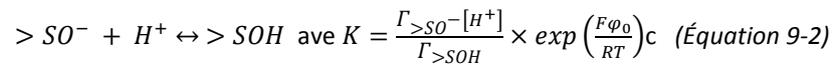
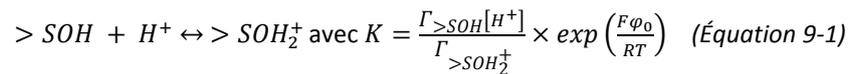
Le formalisme appliqué dans cette section est celui du chapitre 2.

9.1.3.1 Données thermodynamiques du modèle de complexation de surface

Le modèle TLM a été choisi dans cette étude pour décrire le comportement d'adsorption des alcalino-terreux et de certains métaux sur les sites de surfaces du quartz et ceux présents sur la face latérale de la glauconite. Cette application du modèle TLM dans cette étude considère plusieurs réactions de complexation décrites ci-dessous.

Type de surface latéral amphotère

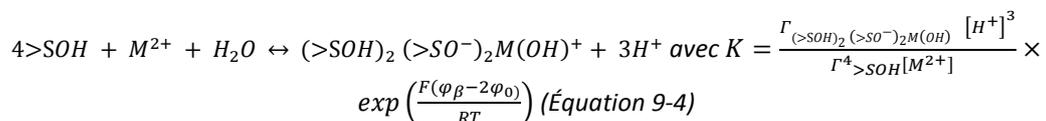
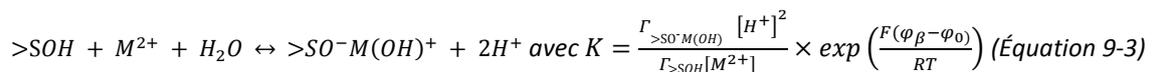
La glauconite, ou encore le quartz, présentent des espèces de surface qui peuvent tamponner le pH à travers des réactions de surface. En effet, les deux réactions importantes qui déterminent la chimie acide/base des surfaces minérales sont les réactions de surface de type protonation et déprotonation (Equation 9-1 et 9-2).

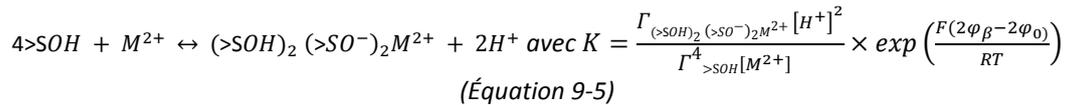


avec la notation générale $>SOH$ pour représenter, de manière générale sans préciser la nature du groupement hydroxyle, un site présent sur la surface réactive du quartz ou de la glauconite. Les valeurs des paramètres thermodynamiques et électrostatiques associées à chacune des réactions de protonation/déprotonation se déroulant sur le quartz ou la glauconite sont présentées dans le Tableau 9-1.

Réactions de complexation de surface avec les alcalino-terreux

Selon Yates (1975), l'interaction des ions provenant de la solution avec la surface chargée peut être envisagée comme la formation d'un complexe entre les ions et les sites de surface chargés. Le type de liaison au sein du complexe permet de rendre compte de l'affinité des contre-ions adsorbés avec la surface du quartz et de la glauconite. Le Tableau 9-1 récapitule les réactions de complexation entre les différents sites de surface et les alcalino-terreux qui sont basées sur les réactions de spéciation de surface suivantes :





Le modèle de réaction de complexation de surface (pour la glauconite et le quartz) s'inscrit dans un modèle TLM pour lesquels les protons, les ions hydroxydes et les espèces ioniques s'adsorbent directement à la surface, dans le plan « 0 », engendrant alors une charge de surface σ_0 ou dans le plan « β », présentant une charge σ_β . Dans le souci de l'électroneutralité, la charge globale ($\sigma_0 + \sigma_\beta$) sera compensée par une charge présente dans le plan « d », σ_d . Compte tenu de ces charges surfaciques, des potentiels électriques caractérisent chacun des plans cités précédemment (φ_0 , φ_β , et φ_d), définissant ainsi l'état électrique en tout point du modèle à triple couche. L'ensemble de ces trois couches de charges et des potentiels électriques se comporte comme ceux de condensateurs adjacents ayant des capacitances égales à $C_1 (=1,4 \text{ F/m}^2)$ et $C_2 (=0,2 \text{ F/m}^2)$ pour la glauconite et $C_1 (=1,0 \text{ F/m}^2)$ et $C_2 (=0,2 \text{ F/m}^2)$ pour le quartz.

9.1.3.2 Type de surface d'échange (charge permanente)

Les sites basaux de la glauconite possèdent une charge permanente et négative du fait des substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin de l'argile. Afin de respecter l'électroneutralité de l'argile, tous les sites dans cet espace sont occupés par des cations. Plusieurs auteurs ont considéré qu'un modèle non électrostatique peut être utilisé pour les échanges ioniques (e.g. Kulik et al., 2000). Le modèle non électrostatique (NEM) ne prend donc pas en compte les différentes couches électriques car il considère que les potentiels électrostatiques sont toujours nuls. En effet, la charge négative permanente des sites basaux de la glauconite est considérée suffisamment forte pour être toujours occupée par des espèces aqueuses cationiques, ce qui annule ainsi toutes contributions des plans électriques. Ainsi, les corrections coulombiennes sont donc très faibles et non prises dans l'expression de la loi d'action de masse. Pour assurer une importante occupation des cations sur les sites basaux, une réaction de référence a ainsi été choisie (Tableau 9-1). La convention adoptée pour exprimer ces réactions d'échange est celle de Gaines-Thomas développée dans le chapitre 2.

Minéral	LogK	Paramètres électriques		Réf
Aluminol (Al_gOH)		ξ_0^*	$\xi_\beta^\#$	
(1) $>Al_gOH + H^+ \leftrightarrow >Al_gOH_2^+$	5,8	1	0	[1]
(2) $>Al_gO^- + H^+ \leftrightarrow >Al_gOH$	11,7	1	0	[1]
(3) $>Al_gOH + M^{2+} + H_2O \leftrightarrow >Al_gO^-M(OH)^+ + 2H^+$	-16,8	-1	1	[1], [2]
(4) $4>Al_gOH + M^{2+} + H_2O \leftrightarrow (>Al_gOH)_2 (>Al_gO^-)_2M(OH)^+ + 3H^+$	-17,6	-2	1	[1], [2]
(5) $4>Al_gOH + M^{2+} \leftrightarrow (>Al_gOH)_2 (>Al_gO^-)_2M^{2+} + 2H^+$	-8,2	-2	2	[1], [2]
Avec M: Ca, Mg, Sr, Ba				
Silanol (Si_gOH)				
(1) $>Si_gOH + H^+ \leftrightarrow >Si_gOH_2^+$	-1,2	1	0	[1]
(2) $>Si_gO^- + H^+ \leftrightarrow >Si_gOH$	7,2	1	0	[1]
(3) $>Si_gOH + M^{2+} + H_2O \leftrightarrow >Si_gO^-M(OH)^+ + 2H^+$	0,4	-1	1	[1], [3]
(4) $4>Si_gOH + M^{2+} + H_2O \leftrightarrow (>Si_gOH)_2 (>Si_gO^-)_2M(OH)^+ + 3H^+$	-6,7	-2	1	[1], [3]
(5) $4>Si_gOH + M^{2+} \leftrightarrow (>Si_{gOH})_2 (>Si_{gO^-})_2M^{2+} + 2H^+$	-13,7	-2	2	[1], [3]
Avec M: Ca, Mg, Sr, Ba				
Surface basale: modèle d'échange d'ion (Xa⁻)				
$>Xa^- + Na^+ \leftrightarrow >XaNa$	0	/	/	
$>XaNa + H^+ \leftrightarrow >XaH + Na^+$	1,1	/	/	[4]
$2>XaNa + Ca^{2+} \leftrightarrow >Xa_2Ca + 2Na^+$	0,50	/	/	[4]
$2>XaNa + Mg^{2+} \leftrightarrow >Xa_2Mg + 2Na^+$	0,38	/	/	[4]
$2>XaNa + Sr^{2+} \leftrightarrow >Xa_2Sr + 2Na^+$	0,50	/	/	[4]
$2>XaNa + Ba^{2+} \leftrightarrow >Xa_2Ba + 2Na^+$	0,50	/	/	[4]
Quartz (Qz_OH)				
(1) $>Qz_OH + H^+ \leftrightarrow >Qz_OH_2^+$	-1,2	1	0	[1]
(2) $>Qz_O^- + H^+ \leftrightarrow >Qz_OH$	7,2	1	0	[1]
(3) $>Qz_OH + M^{2+} + H_2O \leftrightarrow >Qz_O^-M(OH)^+ + 2H^+$	0,4	-1	1	[1], [3]
(4) $4>Qz_OH + M^{2+} + H_2O \leftrightarrow (>Qz_OH)_2 (>Qz_O^-)_2M(OH)^+ + 3H^+$	-6,7	-2	1	[1], [3]
(5) $4>Qz_OH + M^{2+} \leftrightarrow (>Qz_OH)_2 (>Qz_O^-)_2M^{2+} + 2H^+$	-13,7	-2	2	[1], [3]
Avec M: Ca, Mg, Sr, Ba				
* « coefficient stœchiométrique » du terme coulombien dans le plan « 0 »		[1] Sverjensky 2006		
# « coefficient stœchiométrique » du terme coulombien dans le plan « β »		[2] Huang et Stumm, 1973		
(1) expression de la constante d'équilibre voir Equation 9-1		[3] Riese, 1983		
(2) expression de la constante d'équilibre voir Equation 9-2		[4] Leroy et al. 2007		
(3) expression de la constante d'équilibre voir Equation 9-3				
(4) expression de la constante d'équilibre voir Equation 9-4				
(5) expression de la constante d'équilibre voir Equation 9-5				

Tableau 9-1: Récapitulatif des données thermodynamiques appliquées aux réactions de surface de la glauconite et du quartz pour le modèle Triple couche et le modèle d'échange d'ions.

9.1.3.3 Densité de surface

Pour construire un modèle triple couche, il est nécessaire de connaître le nombre de sites actifs à la surface de la glauconite et du quartz. Pour le quartz, la concentration dans le batch est de 80 g/L et le nombre sites à la surface est de 4,5 sites/nm² (Sverjensky, 2006).

Pour la glauconite, le choix a ainsi été fait d'estimer la densité de sites latéraux et basaux en utilisant :

- la mesure de la CEC effectuée sur la glauconite considérée dans cette étude,
- le ratio densité de sites latéraux/densité de sites basaux défini par Gu et Evans (2007), 20-40%/80%-60%, pour une illite ayant des caractéristiques de surface analogues à celles de la glauconite considérée dans cette étude.

Ce calcul implique que la densité de sites latéraux soit proche de 1 site/nm². Cette valeur est proche de celle définie par Smith et al. (1995) pour une glauconite.

Pour les deux minéraux, la concentration en sites en mol/L peut être obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$N_s \text{ (mol/L)} = \frac{S_{mnx} \times m_{mnx} \times d_{site}}{N_a} \text{ (Équation 9-6)}$$

avec S_{mnx} la surface réactive du minéral en m²/g, m_{mnx} la concentration de la phase solide en g/L et d_{site} la densité de sites en site/m².

Le Tableau 9-2 récapitule les résultats considérés pour la concentration, la surface spécifique et la densité de site pour chacun des deux minéraux considérés comme supportant le processus d'adsorption-désorption.

9.1.3.4 PZC de la glauconite et du quartz

Les pH_{PZC} des sites aluminol (pH_{PZC} = 8.75) et silanol (pH_{PZC} = 3) calculés en utilisant l'équation proposée par Venema et al. (1996), $\text{pH}_{\text{PZC}} = \frac{1}{2}(\log K_{\text{H1}} + \log K_{\text{H2}})$, à partir des constantes thermodynamiques des réactions de protonation et de déprotonation impliquant ces sites sont en accord avec la littérature (Venema, 1996).

	Concentration dans batch (g/l)	Nsbasaux (mol/L)	Nslatéraux (sites/nm ²)	Silanol (mol/L)	Aluminol (mol/L)	pH _{PZC}	S (m ² /g)
Glauconite	10	0,002	~1	0,0004	0,0003	5,61	48,7-65
Quartz	80	/	4,1	0,002	/	3	4,1

Tableau 9-2 : Densité de sites de la glauconite et du quartz évaluée pour les réactions de surface.

9.1.3.5 Les paramètres cinétiques de précipitation/dissolution

Le module de dissolution/précipitation concerne la glauconite et la fluorapatite. Compte tenu du temps de l'expérimentation et des constantes cinétiques du quartz, la dissolution du quartz peut être négligée. En fonction de la teneur en silice en solution, il est possible que la silice amorphe puisse précipiter (e.g. calcédoine). Le module de dissolution inclut également la précipitation d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium comme contrainte supplémentaire des paramètres physico-chimiques dans les réacteurs batch. Le formalisme de dissolution/précipitation le plus souvent cité est le même que celui décrit dans le chapitre 2.

Les constantes cinétiques de la glauconite apportées par la littérature sont très variables. Cette observation ne semble pas surprenante, étant donnée la diversité minéralogique en terme de composition chimique, de formule structurale associée à des produits de solubilités très vastes selon la littérature (voir chapitres 3 et 7). Palandri et Kharaka (2004) fournissent une constante cinétique (pour des pH acides) de l'ordre de $1,58 \cdot 10^{-5}$ mol/m²/s qui est aussi rapide que pour les carbonates, alors que Pham et al. (2011) proposent une constante de l'ordre de $4,8 \cdot 10^{-10}$ mol/m²/s.

Pour l'apatite la constante cinétique est de l'ordre de $5,75 \cdot 10^{-6}$ mol/m²/s d'après Guidry et Mackenzie (2003). Toutefois, cette valeur a été obtenue dans des conditions expérimentales allant de pH = 2-5 à pH = 5. Valsami-Jones (1998) trouvent des constantes à pH acide de l'ordre de 10^{-9} mol/m²/s.

Minéraux	Log K	k_H (mol/m ² /s)	n	m*	S*
Glauconite Ca _{0,28} (K _{0,8} Al _{0,1} Fe _{1,03} Mg _{0,8})(Al _{0,22} Fe _{0,05} Si _{3,71})O ₁₀ (OH) ₂	-1,8	$4,8 \cdot 10^{-10}$	0,7	0,02	487
		[1]	[2]		
Fluorapatite Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	-6.72	$8,75 \cdot 10^{-6}$	0,81	0,001	0,01
	[3]	[4]	[3]		[4]
Silice SiO ₂ (am)	-3.45	$10^{-12,7}$	/	1,33	328,0
	[5]	[5]			[6]

Le paramètre p (f(taille et distribution des grains) est égal à 0,67 pour les trois minéraux
*considération de l'assemblage minéralogique de l'échantillon solide de l'Albien (A2_F) : surface réactive (m²/g) × concentration de solide dans le batch (g/L)

[1] Pham et al. 2011
[2] Palandri et Kharaka (2004)
[3] Guidry et Mackenzie (2003)
[4] Optimisé d'après Guidry et Mackenzie (2003)
[5] Appelo et Postma (2005)

Tableau 9-3 : Récapitulatif des paramètres cinétiques pour la glauconite, l'apatite et la silice.

Enfin les processus à l'interface solide-liquide comme les processus de sorption, de dissolution/précipitation, se déroulent sur des zones favorables énergétiquement, c'est-à-dire sur toutes les irrégularités sur la surface des grains comme l'illustre la figure 9-3.

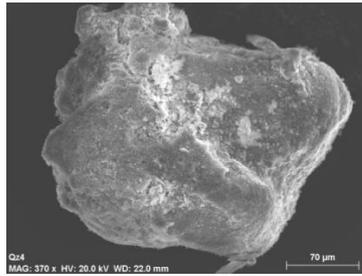


Figure 9-2 : Microphotographie au MEB d'un grain de quartz de l'échantillon d'étude présentant des irrégularités sur la surface en forme « de marche » favorables aux réactions d'interface solide-liquide.

9.1.3.6 Composition chimique du compartiment total

Après avoir défini le nombre de sites actifs sur la glauconite et sur le quartz pour les processus d'adsorption/désorption, il est nécessaire de constituer une réserve initiale en espèces chimiques. Cette réserve contient à la fois la composition chimique initiale de l'eau (Tableau 6-2 et Tableau 6-3) et les concentrations en cations extraites lors de la lixiviation avec la cobaltihexammine sur la roche totale. En effet, cette étude dispose de plusieurs informations sur la capacité d'échange cationique : celle sur la glauconite séparée du reste des minéraux qui a été utilisée pour dimensionner le nombre de sites sur la glauconite (cf. chapitre 4 sur le protocole d'extraction magnétique de la glauconite et Tableau 6-4) et celle sur la roche totale, c'est-à-dire sur l'ensemble des minéraux présents dans l'échantillon. Ces deux types de manipulations permettent d'encadrer les teneurs en cations extraites considérées dans les réactions de surface pour le calcium (26 ± 3 mg/L $<Ca_{CEC} < 81 \pm 8$ mg/L), le magnésium ($2 \pm 0,2$ mg/L $<Mg_{CEC} < 4,7 \pm 0,5$ mg/L), le strontium (117 ± 12 µg/L $<Sr_{CEC} < 307 \pm 31$ µg/L), le Ba (60 ± 6 µg/L $<Ba_{CEC} < 140 \pm 14$ µg/L) et le zinc ($1,5 \pm 0,1$ µg/L $<Zn_{CEC} < 2,3 \pm 0,2$ µg/L).

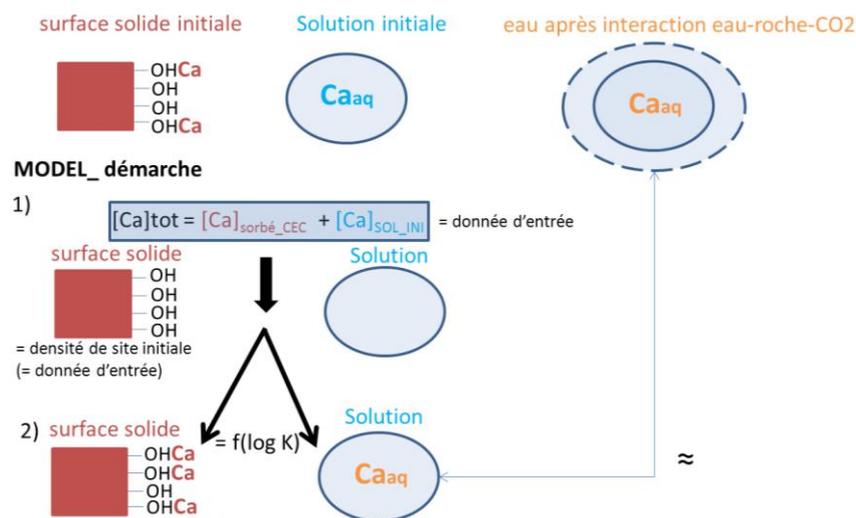


Figure 9-3 : Schéma simplifié de la répartition des espèces de la réserve totale sur la phase solide et aqueuse.

En fonction des paramètres de surface, du pH de la solution et des constantes d'équilibre entre les sites de surface et les espèces considérées, les cations à disposition dans la solution initiale

(ou réserve) se répartiront sur les sites (Figure 9-3). La concentration résultante en solution est donc comparée aux valeurs expérimentales obtenues lors des interactions eau-roche-CO₂.

9.1.3.7 Analyse statistique et indicateur d'écart

Le carré moyen des erreurs, ou erreur quadratique moyenne, est la moyenne arithmétique des carrés des écarts entre les résultats de modélisation et les résultats expérimentaux (en anglais RMSE : root mean squared error). Cette approche statistique est un outil qui permet de justifier de la bonne corrélation entre l'approche numérique et expérimentale sur les variations chimiques de l'interaction eau-roche-CO₂. Il est ainsi possible d'évaluer l'écart entre les valeurs modélisées (« p_i ») et les paramètres mesurés (« r_i »).

$$\text{RMSE} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(p_i - r_i)^2}{N}} \text{ (Équation 9-7)}$$

9.2 RESULTAT ET DISCUSSION

9.2.1 Présentation des résultats

9.2.1.1 Scénario 1 : les processus de surface

Les résultats du modèle d'adsorption/désorption, considérant à la fois la complexation de surface (TPM) et l'échange d'ions vis-à-vis des espèces chimiques (Ca, Mg, Ba, Sr, Zn), sont présentés dans la Figure 9-4 et Figure 9-5. Cette première étape sur les processus de surface est obtenue en considérant l'effet de l'injection du CO₂ uniquement à travers son effet sur le pH. Les simulations ainsi réalisées étant très éloignées du système eau-roche-CO₂, elles ne sont pas comparées aux résultats expérimentaux. De plus, les résultats obtenus sur une gamme de pH allant de 4 à 9 sont présentées afin de couvrir la gamme de pH mesurée entre les systèmes eau-roche impactés ou non par une injection de CO₂.

Concernant les sites aluminol présents sur les faces latérales de la glauconite, ceux-ci sont majoritairement sous forme neutres (>Al_gOH) et/ou protonés (>Al_gOH₂⁺) lorsque le pH du système eau-roche-CO₂ est acide ou neutre. Lorsque le pH devient supérieur à 9, ce type de groupement hydroxyle devient majoritairement déprotoné (>Al_gO⁻). Cette évolution de la spéciation des sites aluminol en fonction du pH implique que ces sites aient une charge positive lorsque la formation de l'Albien est à l'état initial ou lorsqu'elle est impactée par une fuite de CO₂. Les calculs montrent ainsi que la charge de l'ensemble des sites aluminol est maximum, 2,5 10⁻² C/m², pour le pH le plus acide considéré (pH = 4) et que cette charge devient négative (-2,8 10⁻² C/m²) uniquement pour le pH le plus alcalin simulé (pH = 9)

Le comportement et la spéciation des sites silanol de la glauconite et du quartz montrent que ces sites sont majoritairement sous forme déprotonée pour les conditions initiales (i.e. Si_gO⁻ et Qz_O⁻ pour la glauconite et le quartz, respectivement). Lorsque le pH diminue comme suite à une injection de CO₂, les sites silanol deviennent de plus en plus protonés, ce qui implique que le nombre de sites ayant une charge négative diminue à la surface du quartz et de la glauconite. Par exemple, la charge totale des sites silanols présents sur les faces latérales de la glauconite diminue de -3,0 10⁻¹

C/m² à pH 9 à -1,5 10⁻¹ C/m² à pH 4. Cette évolution de la charge des sites silanol est due au faible pH_{PZC} de ces sites (pH_{PZC} = 3).

En accord avec le modèle TPM utilisé, cette évolution des charges silanol et aluminol implique que la charge du plan « 0 » du quartz et de la glauconite évolue.

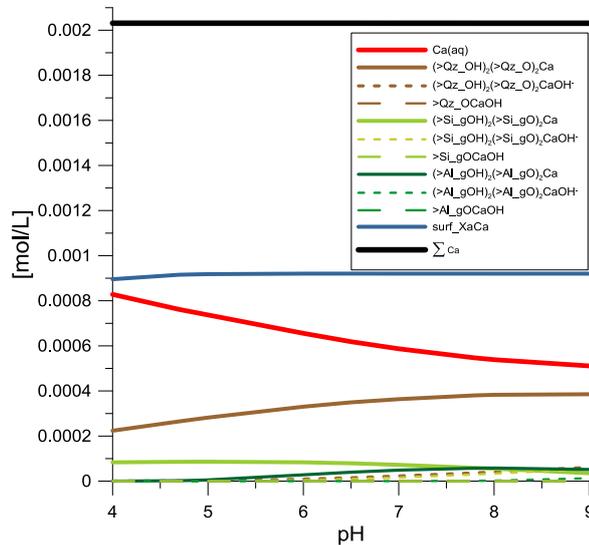


Figure 9-4 : Spéciation de surface avec le calcium dans le plan β de la triple couche pour les sites latéraux aluminol/ silanol (>Al_g / >Si_g) et pour les sites basaux (Xa) de la glauconite et du quartz (>Qz).

En plus de ces réactions de protonation/déprotonation, la charge des sites aluminol et silanol évolue également du fait de la réaction de complexation de surface entre les espèces alcalino-terreuses et le zinc présents en solution et sur ces sites. Les charges apportées par ces réactions de complexation sont distribuées sur le plan « β ».

Afin d'illustrer ces réactions de complexation de surface impliquant les alcalino-terreux, l'exemple du calcium a été choisi (Figure 9-4). A pH 4, 44% du calcium est présent en solution, le reste est adsorbé à la surface du quartz et de la glauconite. La répartition du calcium en surface est la suivante : 41% >Xa₂Ca, 11% (>Qz_OH)₂(>Qz_O)₂Ca²⁺, 4% (>Si_gOH)₂(>Si_gO)₂Ca²⁺. A ces pH, tous les autres complexes surfaciques aluminol, silanol de la glauconite ou ceux du quartz, dont la spéciation figure dans le Tableau 9-1, sont négligeables. A pH 9, le calcium est réparti à la surface des différents minéraux de la manière suivante : 45% >Xa₂Ca, 19% (>Qz_OH)₂ (>Qz_O)₂Ca²⁺ et 2% (>Si_gOH)₂(>Si_gO)₂Ca²⁺. En plus de ces complexes de surface principaux, le calcium est également adsorbé, mais dans une moindre mesure sous forme de (>Al_gOH)₂(>Al_gO)₂Ca²⁺ (3%), (>Al_gOH)₂(>Al_gO)₂CaOH⁻ (1%), (>Qz_OH)₂(>Qz_O)₂CaOH⁻ (3%) et (Si_gOH)₂(Si_gO)₂CaOH⁻ (3%). Dans ces conditions alcalines, 25% du calcium considéré comme initialement présent dans le système eau-roche est présent en solution (Figure 9-4). A ces pH tous les autres complexes surfaciques aluminol, silanol ou ceux du quartz, dont la spéciation figure dans le Tableau 9-1, sont négligeables. Pour des valeurs de pH plus alcalines, la concentration en solution du calcium (Figure 9-4) diminue puisque la charge des sites de surface devient de plus en plus négative. Les sites de surfaces sont en effet majoritairement sous forme déprotonée dans ces conditions (>S₀⁻).

Par conséquent, la charge dans le plan « β » peut évoluer fortement selon les sites de surface particulièrement celle du quartz où le σ_β varie de $+1,5 \cdot 10^{-1}$ à $3 \cdot 10^{-1}$ C/m² de pH 4 à 9 du fait de la densité de ($>Qz_OH$)₂ ($>Qz_O^-$)₂Ca²⁺ qui augmente avec le pH. Les sites de la glauconite, de par leur densité, montrent un rôle moins important vis-à-vis du calcium. La charge des sites (σ_β) se stabilise autour de $3 \cdot 10^{-2}$ C/m² pour les sites silanol dans la gamme de pH, tandis que pour les sites silanol, la charge varie de $4 \cdot 10^{-5}$ C/m² à pH 4 jusqu'à $2,6 \cdot 10^{-2}$ C/m² à pH 9. Dans le respect de l'électroneutralité, la variation de charges des plans 0 et β est compensée par la couche diffuse.

Cette évolution de la distribution du calcium entre la phase solide et la phase aqueuse est similaire pour les autres alcalino-terreux considérés dans cette étude (le magnésium, le strontium et le baryum) ainsi que le zinc comme l'illustre la figure 9-5. Ceci explique le comportement semblable des espèces en solution lors de la variation du pH. Le calcium étant l'ion dominant en solution et en surface, il influence également les autres éléments en compétition avec lui. La compétition entre les cations métalliques et les protons de la solution est également à l'origine de cette observation. En d'autres termes, le pH influence fortement l'équilibre d'adsorption/désorption. En effet, lorsque le pH augmente, la quantité de protons en solution diminue, la compétition entre protons et cations métalliques devient moins importante (probabilité plus forte de fixer les cations métalliques).

Cette analyse des réactions de protonation/déprotonation et des réactions de complexation se déroulant à la surface du quartz et de la glauconite montrent que plusieurs paramètres influencent la spéciation de surface des sites de surface : (1) la densité de site initiale en lien avec la CEC (2) les constantes d'équilibre des réactions de surface (3) le pH de la solution (4) les concentrations des espèces mises en jeu dans les réactions de surface (5) la PZC du minéral.

Bien que le quartz ait une capacité d'adsorption plus élevée que la glauconite en raison de la prédominance de ce minéral dans le cortège minéralogique total de la phase solide, la glauconite influence fortement l'évolution de la composition chimique aqueuse du fait de sa CEC élevée, résultant notamment de sa concentration en sites basaux élevés.

Il est important de préciser quelques points forts sur le rôle notamment de la glauconite dans les processus de surface:

- la maturité de la glauconite de cette étude de type illitique possède un espace interfoliaire (sites basaux) qui est relativement fermé (argiles non gonflantes),
- la réactivité des sites basaux est limitée surtout pour de grandes valeurs de pH,
- la dissolution du minéral (pour des pH plus acides) peut permettre une accessibilité plus importante aux sites basaux par ouverture des feuillets,
- à de grandes valeurs de pH, la réactivité des surfaces latérales devient de plus en plus importante compte tenu de la capacité tampon des sites de surface et de l'affinité plus importante pour les cations puisque la charge de surface est répulsive vis-à-vis des cations.

La figure 9-5 montre que les processus de surface ne suffisent pas à expliquer l'ensemble des points expérimentaux. En effet, cette étape est bien corrélée avec les points expérimentaux issus de l'interaction eau-roche et les points expérimentaux issus du premier jour d'interaction eau-roche-CO₂ en cohérence avec la cinétique de ces processus qui est très rapide. Cependant, pour les points au-delà de l'interaction eau-roche-CO₂ d'un jour, les processus de surface ne sont pas bien corrélés.

Cette observation est en parfaite accord avec les isotopes et la chimie. Il est nécessaire d'inclure dans la modélisation un processus cinétiquement plus lent : le module de dissolution/précipitation, qui permet de faire la transition sur les scénarios 2 et 3.

9.2.1.2 *Scénarios 2 et 3 : module de dissolution/précipitation et de réaction de surface par fixation du pH puis par variation naturelle avec le CO₂*

La présence du CO₂ entraîne une acidification système, qui implique que certains minéraux, initialement à l'équilibre thermodynamique dans les conditions initiales, puissent se dissoudre dans ces nouvelles conditions. Ces réactions de dissolution peuvent fortement affecter les concentrations des espèces chimiques en solution. Il est donc nécessaire de considérer la dissolution des minéraux réactifs comme la glauconite et l'apatite, dont les constantes cinétiques sont compatibles avec la durée de l'expérimentation. Les paramètres de dissolution figurent dans la section 9.1.3.4.

Dans les scénarios 2 et 3, un modèle de précipitation/dissolution est donc associé à un modèle d'adsorption/désorption. Les sites de surface de la glauconite sont à présent affectés à un minéral autorisé à se dissoudre dans les conditions acides imposées par la dissolution. La concentration en sites sur les faces latérales de la glauconite est donc susceptible d'évoluer en fonction du temps. En ce qui concerne le quartz, les constantes cinétiques de précipitation/dissolution sont si faibles qu'il n'est pas envisagé de faire varier la densité de site à la surface du quartz.

Le chapitre 7 montre un indice de saturation des oxyhydroxydes de fer (goethite FeO(OH)) à l'équilibre en fin d'expérimentation. La goethite est donc considérée à l'équilibre dans ce travail de modélisation pour permettre à la fois le contrôle du potentiel d'oxydoréduction et la teneur en fer en solution. De plus, les teneurs très basses en aluminium au cours de l'expérimentation eau-roche-CO₂ et les indices de saturation dans la catégorie des oxydes et hydroxydes, montrent un indice de saturation légèrement sursaturé vis à vis de la diaspore (AlO(OH)) qui sera considérée au même titre que la goethite pour le fer, comme contrôle de l'aluminium en solution. Enfin, le module de dissolution/précipitation autorise la précipitation de silice amorphe comme contrôle ou puits de silicium en solution. En conséquence, la précipitation d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium ainsi que de silice amorphe est considérée ici.

Les scénarios 2 et 3 considèrent ainsi les mêmes processus, à une exception près ; le scénario 2 simule implicitement l'injection de CO₂ en considérant la variation de pH qu'induit ce phénomène tandis que le scénario 3 considère explicitement l'injection de CO₂, ce qui implique un calcul du pH dans le système eau-roche-CO₂ (voir paragraphe 9.1.2.). Ce calcul de l'injection de CO₂ a été élaboré en considérant les différentes étapes réalisées lors des expérimentations (*cf.* chapitre 4), c'est-à-dire (1) la période de flush au CO₂ pour éliminer tout l'azote du volume gazeux et (2) la fermeture des vannes et la montée en pression.

L'étape (1) de flush induit donc une dissolution du CO_{2(g)} au préalable. Ainsi la teneur en carbone inorganique total dissous dans la réserve est supérieure à celle de l'eau initiale. La teneur en carbone inorganique dans la réserve est de l'ordre de 4,5 mmol/L. Compte tenu du dispositif expérimental, le CO_{2(g)} est injecté à une pression initiale de l'ordre de 2 bar dans un volume constant de 0,2 L.

Les résultats de modélisation sont présentés dans les figures 9-5 et 9-6 (scénario 2: courbe ocre en continu et scénario 3: courbe en pointillé). La prise en compte des réactions de dissolution et de précipitation permet une bonne corrélation avec le calcium, le magnésium ; bien que la prise en compte des processus de dissolution de la glauconite et de la fluorapatite permette de calculer des concentrations en strontium, baryum et zinc en solution, du même ordre de grandeur que celles mesurées expérimentalement. Néanmoins, les simulations ne sont pas totalement en adéquation avec les données mesurées expérimentalement. Cette légère divergence peut être expliquée par le fait que la présence de baryum, de strontium et de zinc au sein de la formule structurale de la glauconite et de la fluorapatite n'a pas été prise en compte par méconnaissance de leur coefficient stœchiométrique. En effet, les formules structurales des minéraux considérés dans nos simulations sont issues de résultats obtenus pour des minéraux purs, négligeant la présence d'impuretés ou d'éléments traces qui peuvent néanmoins être présents dans les minéraux d'origine naturelle tels que ceux utilisés dans cette étude. Il est donc évident que si aucun processus de puits d'éléments postérieurs n'est considéré, la dissolution d'un minéral ne pourra augmenter la concentration de ces traces en solution.

A l'inverse, l'évolution de la concentration en silicium, en potassium, en phosphate, en fluor constitutifs de la glauconite et de la fluorapatite est bien corrélée aux points expérimentaux pour les deux scénarios 2 et 3. Le fer et l'aluminium dont les concentrations sont contrôlées, par la dissolution de la glauconite et la précipitation des oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, sont d'un ordre de grandeur satisfaisant par rapport aux points expérimentaux.

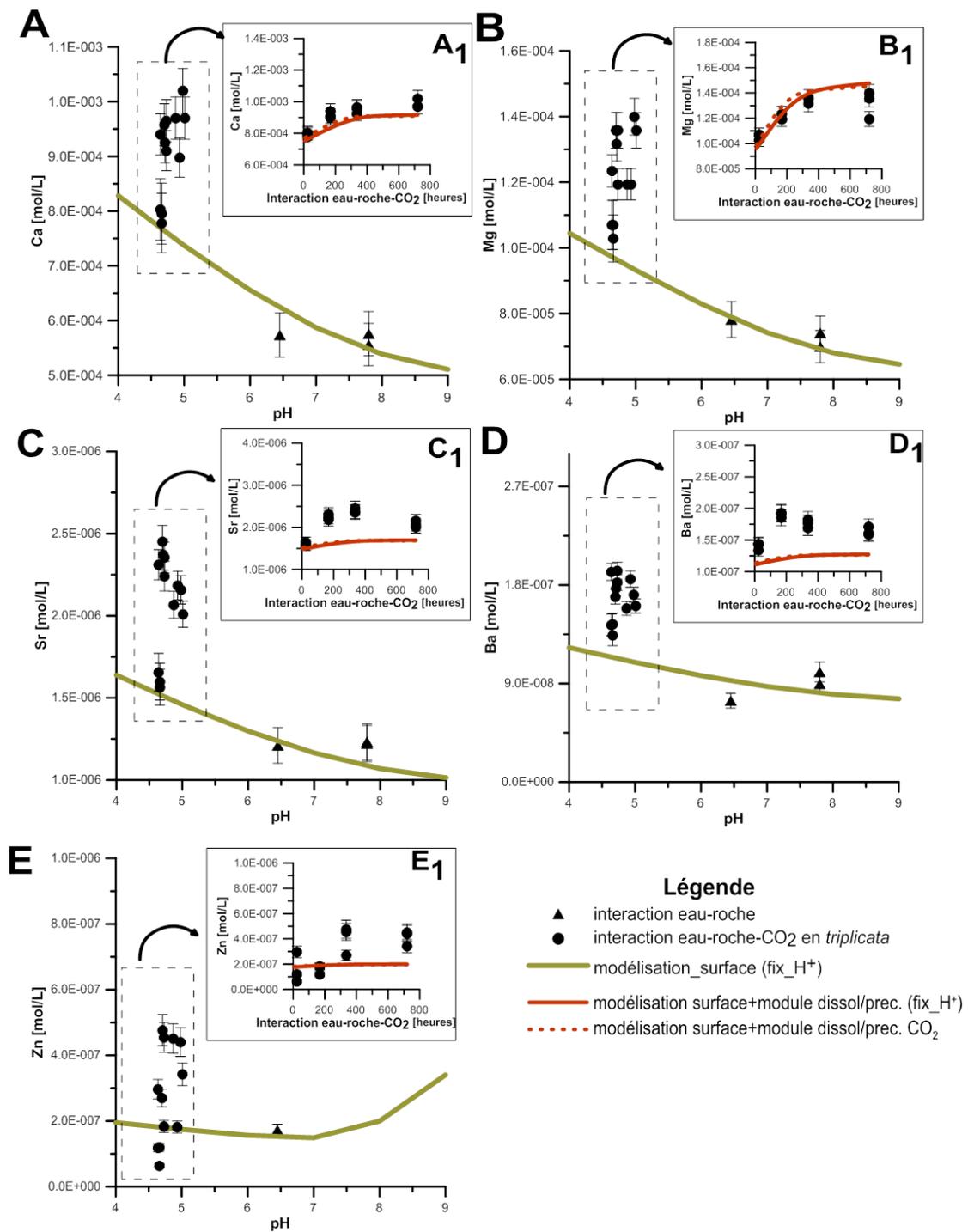


Figure 9-5 : A)B)C)D)E) Résultats de modélisation des processus de surface et évolution des espèces en solution en fonction du pH ; A₁)B₁)C₁)D₁) E₁) Evolution des espèces en fonction du temps après ajout du module de dissolution de la glauconite et de la fluorapatite.

9.2.2 Comparaison avec les données expérimentales

Cette étude de modélisation fait appel aux outils statistiques d'indicateur d'écarts pour apprécier la corrélation des teneurs calculées via la modélisation et celles mesurées lors de l'expérimentation (Tableau 9-4).

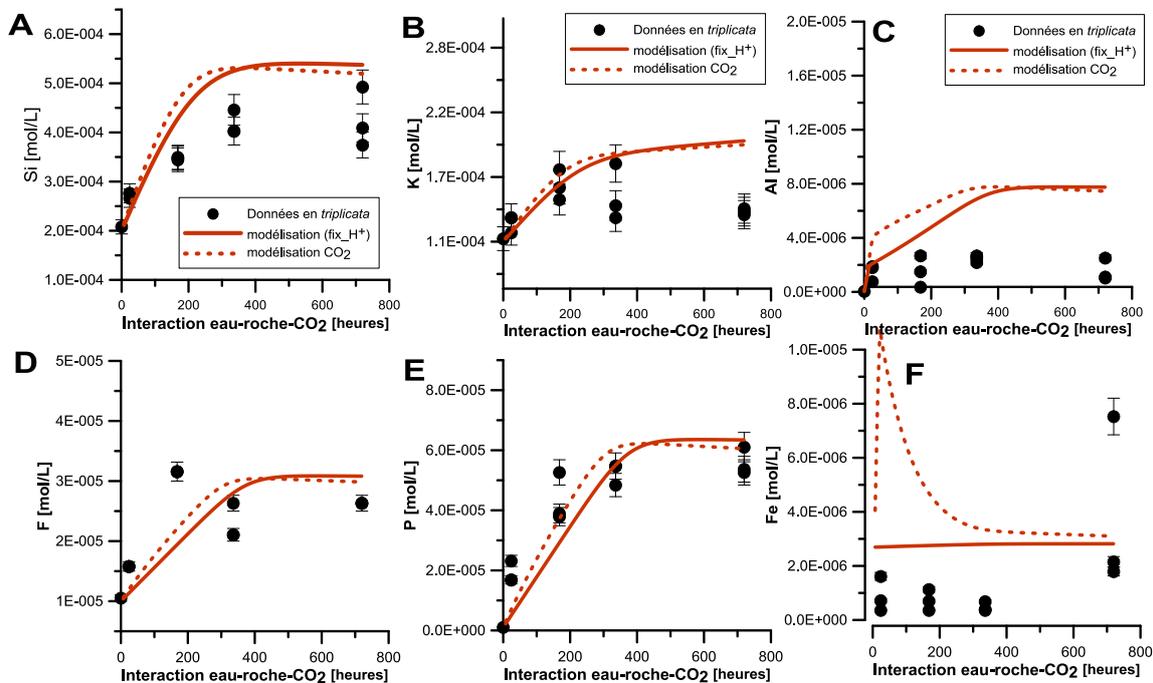


Figure 9-6 : Evolution au cours de l'expérimentation eau-roche-CO₂ des teneurs en Si, K, Al, F, P, Fe : résultat des scénarios 2 et 3 (pH imposé sans et avec CO₂) et des processus de dissolution/précipitation de la glauconite et de la fluorapatite dans le système.

D'une façon générale, les scénarios 2 et 3 montrent une bonne corrélation avec les points expérimentaux. En effet, plus l'erreur quadratique est faible, meilleure est la corrélation. Les teneurs en fer et en aluminium modélisés ne sont pas de très bonne qualité et les processus pris en compte ne suffisent donc pas à expliquer précisément la variation obtenue lors de l'expérimentation. Cependant, les données expérimentales pour le fer et l'aluminium montrent une variabilité assez importantes dans les batch *en triplicata*. La modélisation avec l'injection de CO₂ montre des écarts encore plus faibles que le scénario 2, notamment vis-à-vis du calcium, magnésium, phosphore et fluor. L'évolution du silicium dans les deux scénarios est très bien corrélée avec les points expérimentaux.

Au terme de la simulation du scénario 3, la pression partielle en CO₂ est de 1,2 bar obtenue en considérant un volume initial fixe. La teneur en carbone inorganique total dissous est de $4,22 \cdot 10^{-2}$ mol/L. La teneur en bicarbonate évolue de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L à $1,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Ces valeurs obtenues au cours de l'interaction eau-roche-CO₂ simulée, sont du même ordre de grandeur que les données expérimentales.

L'objectif de modélisation de reproduire les données expérimentales est validée. Il est, à présent, intéressant de quantifier la contribution des processus mis en jeu à la variation des teneurs en solution des différentes espèces chimiques.

Espèces	Intervalle de variation mesurée (mol/L)	Err. Quadratique moyenne (scénario 3 = sans CO ₂) (mol/L)	Err. Quadratique moyenne (scénario 4 = avec CO ₂) (mol/L)
Ca	[5,6E-4; 1E-3]	5,14E-05	4,26E-05
Si	[2,2E-4; 4,2E-3]	8,13E-05	8,61E-05
K	[9,4E-5; 1,58E-4]	3,18E-05	3,12E-05
Mg	[7,2E-5; 1,3E-4]	7,72E-06	7,53E-06
P	[4,2E-6; 5,6E-5]	1,05E-05	7,88E-06
F	[1,6E-5; 3,16E-5]	7,37E-06	6,49E-06
Al	[1,0E-7; 3,0E-6]	4,06E-06	4,74E-06
Fe	[5,4E-7; 3,8E-6]	1,86E-06	5,26E-06

*excepté pour le fer les bornes sont en accord avec une évolution croissante entre le début et la fin de l'expérience d'interaction eau-roche-CO₂

Tableau 9-4 : Analyse statistique (RMSE) et indice des écarts entre les teneurs calculées et mesurées lors de l'expérimentation eau-roche-CO₂ dans les systèmes batch.

9.2.3 Hiérarchisation des processus

Il s'agit ici de décomposer la variation obtenue en chimie de solution et de l'associer aux processus géochimiques modélisés.

La démarche est exactement la même que celle développée en chimie (cf. chapitre 6). Il s'agit d'affecter un élément à un minéral en particulier et à un processus, puis de retirer sa contribution, et ainsi de suite, de façon « itérative », si un élément/espèce appartient à plusieurs minéraux ou est sollicité dans différents processus.

Connaissant par la modélisation :

- la spéciation de surface pour les espèces concernées par les processus de surface (e.g. Ca, Mg),
- le taux de dissolution des minéraux réactifs : glauconite et fluorapatite (noté FAP),
- le coefficient stœchiométrique des éléments majeurs constitutifs des formules structurales de ces minéraux,

il est possible de connaître la contribution de ces processus dont le Tableau 9-5 fait le bilan.

La première étape est de faire le bilan de la variation totale des teneurs entre le début et la fin de la modélisation, puis de retirer la contribution des processus de surface qui adsorbent/désorbent des espèces (respectivement Ca et Mg). Les teneurs résultantes (vis-à-vis de Ca, Mg, K, Si, F, P) sont donc le résultat des processus de dissolution ou de précipitation.

La deuxième étape considère le taux de dissolution de la fluorapatite calculé dans cette modélisation. Il est donc possible de soustraire la variation de teneur en phosphore, calcium et fluor (en tenant compte du coefficient stœchiométrique) apportée par cette dissolution à la concentration en solution. Ainsi le bilan est atteint pour le phosphore et le fluor. Cependant, le calcium ne satisfait pas le bilan. Ce qui permet la transition à la troisième étape. Celle-ci considère le taux de dissolution de la glauconite calculé par la modélisation. De la même façon, il faut soustraire la variation de teneur en potassium, silicium, calcium, magnésium (en tenant compte des coefficients

stœchiométriques de ces éléments dans la formule structurale de la glauconite) aux concentrations en solution résultant de l'étape 2.

Ainsi le bilan est atteint pour la plupart des éléments, sauf pour le silicium en solution qui a une teneur résultante « négative ». Ce qui engendre la quatrième et dernière étape d'itération qui consiste donc à considérer la précipitation de silice amorphe dont la modélisation fournit le taux de dissolution.

A la fin de ces étapes pour le scénario 2 et 3, le bilan pour l'ensemble des éléments est satisfait.

Els	Apport de l'altération minérale			glauco	minus glauco	FAP	minus FAP	Silice amorphe	minus Silice
	ΔX (mol/L)	Process surface (mol/L)	Bilan_aq (mol/L)	Dissol. (mol/L)	Contrib. glauco (mol/L)	Dissol. (mol/L)	Contrib. FAP (mol/L)	Précipit. (mol/L)	Contrib. silice am
K	8,57E-05	/	8,57E-05	8,56E-05	ϵ	/		/	/
	8,24E-05		8,24E-05	8,24E-05	ϵ				
Mg	5,17E-05	3,17E-05	8,34E-05	8,56E-05	ϵ	/		/	/
	4,67E-05	3,27E-05	7,94E-05	8,24E-05	ϵ				
Ca	1,64E-04	-3,28E-05	1,31E-04	3,00E-05	1,01E-04	1,0E-04	ϵ	/	/
	1,38E-04	-1,37E-05	1,24E-04	2,88E-05	9,5E-05	9,92E-05	ϵ		
Si	3,37E-04	/	3,37E-04	3,97E-04	-6,0E-05	/		-6,0E-05	ϵ
	3,20E-04		3,20E-04	3,82E-04	-6,3E-05			-6,3E-05	ϵ
P	6,24E-05	/	6,2E-05	/	6,2E-05	6,2E-05	ϵ	/	/
	5,95E-05		5,95E-05		5,95E-05	5,95E-05	ϵ		
F	2,08E-05	/	2,1E-05	/	2,1E-05	2,1E-05	ϵ	/	/
	1,98E-05		1,98E-05		1,98E-05	1,98E-05	ϵ		

ΔX = (concentration finale – concentration initiale) dans la phase aqueuse
 valeur : résultat du scénario 2 (sans CO₂)
 valeur : résultat du scénario 3 (avec CO₂)
 ϵ Bilan de masse atteint

Tableau 9-5 : Contribution des processus géochimiques à la variation des teneurs en solution.

La contribution de chacun des processus dépend de l'espèce chimique considérée. Par exemple, si l'on regarde la variation de la concentration en silicium en solution, le processus majoritaire qui est responsable de cette évolution est donc la dissolution de la glauconite.

A l'inverse, la variation de la concentration en calcium en solution dépend de plusieurs processus : les réactions d'adsorption, la dissolution de la glauconite, la dissolution de la fluorapatite (Figure 9-5 et Tableau 9-5). Sur la base des simulations réalisées dans ce chapitre, il a ainsi été possible de montrer que du batch témoin (à pH 6,5) jusqu'au premier jour de contact entre la

formation de l'Albien et le CO_2 , l'évolution de la concentration en calcium en solution est contrôlée par la modification du processus d'adsorption/désorption en réponse à l'acidification. Après le premier jour d'interaction entre le système eau-roche et le CO_2 , l'évolution de la concentration en Ca implique également la dissolution de la fluorapatite, et dans une moindre mesure celle de la glauconite comme l'illustre le Tableau 9-5. En résumé, la variation du calcium en solution, depuis le témoin considéré ici comme la phase d'équilibrage entre l'eau et la roche (interaction eau-roche sans CO_2 à pH 6,5) jusqu'au terme de l'expérimentation eau-roche- CO_2 (1 mois), est attribuée pour 55% à la part des processus de surface, pour 12% à la part de la dissolution de la glauconite, et pour 33% à la dissolution de la fluorapatite.

9.2.4 Discussion et limite du modèle

L'objectif premier de cette étude de modélisation qui consiste à reproduire les données obtenues au cours de l'interaction eau-roche- CO_2 est atteint. De plus, ce travail prend en compte la morphologie et la microstructure de la glauconite pour construire le modèle de surface. Ce modèle de surface considère à la fois les sites de surface latéraux, avec un modèle TPM qui rend compte des réactions de complexation de surface, et les sites basaux, avec un modèle d'échange d'ions permettant de reproduire ces réactions. Une des originalités majeures de ce travail a donc été d'estimer les paramètres thermodynamiques et électrostatiques permettant de reproduire ces différents types de réactions d'adsorption à la surface de la glauconite. Similairement, la solubilité de la glauconite considérée dans le cas de ces travaux a également pu être déterminée.

Bien que l'approche méthodologique utilisée dans le cadre de cette thèse dans le but de construire un modèle géochimique mécaniste puisse être appliquée à d'autres types de travaux, les résultats obtenus sont spécifiques au système eau-roche- CO_2 étudié.

Plus précisément, l'argile de cette étude est propre à notre travail. L'ensemble des paramètres (constantes cinétiques, formules structurales, produit de solubilité, densité de site) dont les valeurs ont été optimisées pour permettre d'améliorer l'adéquation entre les simulations et les mesures sont donc spécifiques. Il est toutefois important de souligner que les valeurs de ces paramètres sont en adéquation avec la gamme de valeurs définie dans la littérature pour de tels paramètres. Par exemple, les paramètres thermodynamiques et électrostatiques des réactions de protonation/déprotonation sont cohérents avec ceux définis d'après les travaux menés par Smith et al. (1995) sur différentes glauconites, ayant des propriétés proches de celles des illites comme la glauconite considérée dans cette étude.

Dans le but de renforcer la validité du modèle proposé, il semble indispensable de déterminer avec précision l'évolution de la charge de surface de la glauconite en fonction du pH de la phase aqueuse en raison de l'impact de cette propriété du minéral sur l'évolution des réactions d'adsorption de nombreux autres éléments chimiques. Pour ce faire, il serait essentiel de réaliser une courbe de titration acido-basique de la glauconite puis de réinterpréter ces données à l'aide d'un modèle TPM afin de mieux déterminer les paramètres thermodynamiques et électrostatiques des réactions de protonation/déprotonation se déroulant sur les sites latéraux de ce minéral car ces réactions permettent d'explicitement l'évolution de la charge de surface d'un minéral en fonction du pH de la solution. En plus de ces réactions de protonation/déprotonation, il est important de souligner que l'interprétation de ces données nécessiterait la prise en compte de l'hydrolyse éventuelle de

cations libérés par dissolution du minéral (dépendante de la cinétique) qui affecte la balance ionique, et de la charge structurale de l'argile. De manière similaire, les paramètres thermodynamiques et électrostatiques des réactions de complexation de surface peuvent constituer également une limite quant à l'utilisation des modèles d'adsorption/désorption. En effet, l'utilisation de tels modèles requiert la définition de nombreux paramètres thermodynamiques et électrostatiques, qui ne sont pas toujours présents dans la littérature.

Il existe d'autres limites, notamment la modélisation en batch. Les résultats issus de cette étude pourraient être différents dans le cas de la modélisation en colonne, par exemple. Bien entendu, il serait envisageable techniquement, de transformer la modélisation batch en modélisation 1D pour le changement d'échelle par exemple. Compte tenu des différents paramètres contraignants cités précédemment, et l'absence de points expérimentaux pour valider l'approche 1D, la qualité du travail de modélisation est limitée. De plus, et en guise de rappel, cette étude de modélisation a eu pour objectif principal de faire une analyse thermodynamique des processus mis en jeu et formulés notamment par les isotopes. Il en ressort d'ailleurs un résultat fort de validation de ces processus et, pour la première fois, ce travail met en avant une rétroaction entre l'approche géochimique isotopique et l'approche numérique dans le contexte du CO₂.

9.2.4.1 *Vers une modélisation des processus isotopiques*

Jusqu'ici, on a fabriqué un modèle thermodynamique+cinétique appliqué aux majeurs et aux réactions de dissolution/précipitation et réactions de surface. Ces modèles sont contraints par les données de l'expérience au laboratoire: données physiques, analyses chimiques et observations minéralogiques. L'originalité de l'étude, l'analyse des données isotopiques permet d'être beaucoup plus précis sur la compréhension des phénomènes en jeu et de guider les choix/hypothèses du modèle.

On peut penser à une autre utilisation des isotopes en relation avec les modèles: la simulation explicite du fractionnement isotopique couplé aux autres processus chimiques. Le résultat serait un modèle extrêmement contraint, donc très convaincant. Les possibilités d'utilisation de tels modèles sont encore très limitées: seuls quelques rares codes de géochimie intègrent ce phénomène, et leurs hypothèses simplificatrices sont souvent trop restrictives. Il n'a pas été possible de s'engager dans cette voie dans le temps imparti à ce travail.

Partie III : Simulation de fuite sur un site expérimental

10 CO2FIELDLAB : site expérimental de fuite de CO₂ [article]

Ce travail a fait l'objet d'un article scientifique soumis au journal *Chemical Geology* et constitue le chapitre 10.

Le projet CO2FieldLab, « CO2 Field Laboratory for Monitoring & Safety Assessment », est un projet de recherche qui s'articule autour d'un site expérimental où est reproduit une remontée contrôlée de CO₂. L'objectif du projet est de mettre en place un protocole de monitoring qui permette la détection de la fuite et la prédiction de son comportement via des outils de simulations numériques. Ce projet a obtenu le label « Eurogia+ », il est cofinancé par les gouvernements français et norvégiens. La Direction Générale de la Compétitivité, de l'Industrie et des Services (DGCIS), fournit l'aide pour les partenaires français tandis que les financements norvégiens sont effectués à travers le programme CLIMIT dirigé par Gassnova. Le projet est coordonné par SINTEF et regroupe les partenaires suivants : WesterGeco (SSR), Norwegian Geotechnical Institute, Schlumberger Carbon Services, Bureau Veritas, BGS, Géosciences Montpellier, imaGeau et Le BRGM.

Le site expérimental est situé à 50 km au Sud d'Oslo en Norvège dans la moraine de Svelvik à 20 m de profondeur.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons eu l'opportunité d'appliquer les outils de monitoring géochimiques et isotopiques testés à l'échelle du laboratoire (batch, chapitres 4 à 8) à cette expérience d'injection de CO₂ grandeur nature. L'applicabilité des outils isotopiques dans un système naturel avec des conditions hydrogéologiques et géochimiques de terrain a ainsi été testée.

La boîte à outils isotopiques, développée dans la thèse et appliquée au projet CO₂FIELDLAB, contient les systématiques isotopiques du bore, du lithium, du strontium, auxquelles s'ajoutent les systématiques isotopiques plus couramment associées à la thématique CSC, comme les isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates et les isotopes stables de l'eau.

Le projet CO₂FIELDLAB a mis en place un réseau de puits et des équipements pour surveiller les anomalies liées à l'injection de CO₂ dans l'aquifère superficiel à 20 m de profondeur. Ainsi, sur la zone de surveillance des piézomètres, des puits équipés de crépines à trois profondeurs différentes (5, 10 et 15 m) permettent de prélever l'eau pour analyser directement les paramètres in-situ (pH, conductivité, alcalinité, rédox, température) et pour conditionner les échantillons pour analyses chimiques et isotopiques dans le cadre de notre étude. Une campagne d'échantillonnage a été réalisée avant, pendant et après la période d'injection du CO₂ en août-septembre 2011.

L'article fait le point sur le contexte et les conditions expérimentales. Il détaille les résultats des analyses des eaux (paramètres physicochimiques, majeurs et isotopes).

Enfin, une analyse des résultats est proposée, qui permet de discriminer l'effet de l'injection du CO₂ des variations naturelles dans un système aquifère stratifié.

CO₂-water-mineral reactions during CO₂ leakage: Geochemical and isotopic monitoring of a CO₂ injection field test

Pauline Humez (1), Philippe Négrel (1), Vincent Lagneau (2), Julie Lions (1), Wolfram Kloppmann (1), Frédéric Gal (1), Romain Millot (1), Catherine Guerrot (1), Christine Flehoc (1), David Widory (1, 3), Jean-François Girard (1)

(1) BRGM, Orléans, France

(2) MINES ParisTech, Fontainebleau, France

(3) now at GEOTOP/UQAM, Montréal, Canada

Abstract

A novel experiment at the CO₂FieldLab field site near Svelvik (Norway), consisted of injecting CO₂ at the shallow depth of 20 m from a 45° inclined well into a phreatic aquifer. Its aim was to test several geophysical and geochemical monitoring tools for integration into a package for near-surface leakage monitoring. A total of 1.67 tons of CO₂ was injected over a period of six days in September 2011. Groundwater level was at 60 cm depth and a transition from fresh to salt water was located at 12 m depth. The nature and ratios of in-situ CO₂-fluid-rock reactions during the experiment were investigated. From baseline conditions to the post-CO₂ injection phase, pH, temperature and electrical conductivity of the groundwater were measured, collecting water samples at three different depths (5, 10 and 15 m) for analyses of major-, minor-, and trace-elements, and isotopes ($\delta^{11}\text{B}$, $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$). This multi-isotope combined with chemistry-data approach allowed assessing in-situ CO₂-fluid-rock interactions and is a highly promising tool for detecting CO₂ leakage in different geological settings. Significant changes in chemical and isotope signatures of water over the duration of the experiment indicated two processes: 1) Binary mixing with seawater and rainwater as the possible end-members due to a near-seashore location, and 2) CO₂-water-rock interactions enhanced by dissolved CO₂ causing acid conditions and favouring rock dissolution and alteration effects. This comprehensive geochemical and isotope approach separated reactive mechanisms from non-reactive (mixing) ones associated with CO₂ leaks, in a field experiment within an aquifer with a strongly stratified water-conductivity profile and various mineral contents.

Keywords: isotopes; CO₂ geological storage; field experiment; groundwater; CO₂ leakage

1. Introduction

Leakage of CO₂ or brine from CO₂ geological storage sites is a risk for overlying fresh groundwater resources that has not yet been sufficiently analysed. However, during the selection and characterization of suitable CO₂ storage sites, the juxtaposition with

1 groundwater resources must be considered at the regional scale and potential impacts on
2 groundwater must be investigated (IEA-GHG, 2011; Lemieux, 2011).

3 Considering a scenario where CO₂ – or brine or both – escapes from the storage formation
4 (Bouc et al., 2009; Humez et al., 2011; IEA-GHG, 2011; Lemieux, 2011; Keating et al., 2012;
5 Kharaka et al., 2010; Apps et al., 2010; Carroll et al., 2009; Zheng et al. 2009; Zheng et al.,
6 2011), different independent mechanisms may affect groundwater quality. The inflow of CO₂
7 into a balanced system creates physical and chemical disequilibria and changes (i.e. pH, redox,
8 pCO₂), which in turn will modify the water-rock interactions in the aquifers. The drop in pH due
9 to CO₂ dissolution and the subsequent dissociation of carbonic acid can lead to an enhance of
10 mineral alteration, in particular carbonates and feldspars (Lu et al., 2010), sulphides (Apps et
11 al., 2010) and oxy-hydroxides (Kharaka et al., 2010). These reactions buffer the pH and
12 increase the dissolved content of elements like Ca, Na and alkalinity, key parameters for
13 monitoring groundwater quality.

14 The impact of CO₂ intrusion on water quality was earlier investigated by geochemical
15 modelling, by laboratory experiments or directly on site. Modelling approaches were limited
16 by the complexity of the mechanisms involved, which are not systematically taken into
17 account. Previous studies showed impacts on groundwater quality that ranged from negligible
18 to significant. In some cases, drinking-water quality limits were exceeded, for instance for Pb
19 and As (Apps et al., 2010; Viswanathan et al. 2012). Furthermore, these models were rarely
20 calibrated due to a lack of experimental data, as experiments for determining the impact of
21 CO₂ on water quality under laboratory conditions have only been carried out recently (Smyth
22 et al., 2009; Little and Jackson, 2010; Lu et al., 2010; Humez et al., 2012). These studies
23 brought rocks in contact with water and CO₂ under controlled conditions, in order to
24 characterize the evolution of water composition and quantify the release of trace elements.

1 The few field studies mainly focused on the storage formation itself (Matter et al., 2007;
2 Kharaka et al., 2010). Impact on groundwater has not yet been studied in cases where no
3 obvious physical evidence of CO₂ leakage from a reservoir exists and where chemical
4 anomalies in the overlying formations may be used as indirect or direct indications of leaks.
5 Study of the Frio pilot site—high-permeability brine-bearing sandstone of the Frio Formation
6 beneath the Gulf Coast of Texas, USA—for which groundwater-quality aspects were addressed
7 (Kharaka and Hanor, 2007), identified the dissolution of iron oxy-hydroxides as a driving force
8 for the release of metals such as Fe, Mn, Zn and Pb, thus highlighting the potential impact that
9 CO₂ might have on the degradation of water quality. At the ZERT pilot site (Bozeman,
10 Montana, USA), Spangler et al. (2010) studied the potential effects of CO₂ injection into fresh-
11 water aquifers and soils. Gaseous CO₂ was injected into the aquifer formation at a depth of
12 2.5 m, to study migration processes and test CO₂-leak detection techniques (Lewicki et al.,
13 2007). Minimal dissolution of CO₂ in the groundwater was observed because almost all of the
14 injected CO₂ was rapidly found in the unsaturated zone due to the shallow injection depth.
15 Kharaka et al. (2010) studied the effect of injecting 300 kg of CO₂/day for one month and
16 observed dissolution of carbonates and desorption of certain elements. CO₂ injection is
17 potentially responsible for the mobilization of metals (Fe, Mn), a decrease in pH values (from 7
18 to 5.6) and an increase in some solute contents (HCO₃, Ca, Mg). Literature reviews of the
19 potential impact of free CO₂ migration toward shallow aquifers (IEA GHG, 2011; Lemieux,
20 2011), showed that numerical simulation can predict the possible mobilization of trace
21 elements, but that their concentrations rarely exceed drinking-water limits and that more
22 investigations were needed to determine the specific impacts on site.

23 Here, we performed CO₂-fluid-rock reactivity experiments in-situ in a natural groundwater
24 system, as part of the CO₂FieldLab project in Svelvik, Norway (Dillen et al., 2009). The
25 experiment provided a complementary approach, highlighting processes that cannot be

1 studied or are not necessarily taken into account in laboratory and numerical studies, e.g.
2 salinity and mixing effects. The objective of the CO₂FieldLab project is to reduce risks related to
3 carbon storage by obtaining reliable knowledge on how to monitor CO₂ migration in geological
4 formations. The project also provided an opportunity for testing and validating several
5 monitoring techniques at field scale. A field study superposes the complexity of geological and
6 hydrogeological characteristics with the physico-chemical processes studied in numerical or
7 laboratory work.

8 The aim of the present study is to investigate, in a real case of CO₂ injection, how a multi-
9 isotope approach ($\delta^{11}\text{B}$, $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^2\text{H}$) combined with water-
10 chemistry data can elucidate in-situ CO₂-fluid-rock reactions, indirectly tracing CO₂ reactivity
11 (Humez et al., 2009,; Humez et al.,2012). A multi-isotope approach highlights different
12 processes occurring in a natural and dynamic system during and after CO₂ injection, such as
13 mixing processes of recharge components (e.g. rainwater and seawater) and their interaction
14 with intruding CO₂ and the aquifer-rock matrix. Carbon isotopes of injected CO₂ and dissolved
15 inorganic carbon (DIC) were analysed during the same experiment and will be presented in
16 detail elsewhere (Gal et al., 2012, in prep).

17 The concept of CCS (CO₂ capture and storage) and the use of isotope (mainly C and O isotopes)
18 monitoring in this context have been explored at different spatial scales, ranging from
19 laboratory studies to pilot scale (Emberley et al., 2005; Kharaka et al., 2006; Raistrick et al.,
20 2006; Assayag et al., 2009; Johnson, 2009; Johnson et al., 2011; Myrntinen et al., 2010; Jeandel
21 et al., 2010), and within natural and industrial settings (Pauwels et al., 2007; Frondini, 2008;
22 Jeandel, 2008; Lafortune et al., 2009; Battani et al., 2010). Indeed, as components of the CO₂
23 molecule, C and O isotope systematics are often associated with CO₂ geological storage
24 projects as direct indicators of CO₂ presence. However, the multiplicity of C and/or O sources,

1 sometimes with large isotope fractionation, can complicate interpretation. The main
2 characteristic of our multi-isotope approach is to combine isotope tools that may fractionate
3 during natural processes like water-rock interactions (B, Li, S...), or not fractionate (like Sr). Sr
4 isotopes are good tracers of water/rock interactions and are extensively used in hydro-system
5 studies for providing information on the origin and mixing proportions of the different fluids,
6 and on the nature and intensity of the water/rock interaction processes (e.g. Négrel and
7 Casanova, 2005; Millot and Négrel, 2007). Boron is used as a tracer in aquatic systems because
8 of its high solubility, as well as its measurable abundance and the large variations of its isotopic
9 composition in natural waters, as summarized by Négrel et al. (2012) and references therein.
10 And the use of Li-isotope systematics as a tracer in hydro-systems is relatively new, but
11 processes controlling isotopic fractionation are increasingly well constrained, thus allowing this
12 tracer to be included in the context of water/rock interactions studies (Millot et al., 2011;
13 Négrel et al., 2012).

14 **2. General features of the field site, methodology and analytical methods**

15 **2.1 CO₂ shallow injection test and site**

16 The field laboratory for monitoring CO₂ migration and leakage was established on the Svelvik
17 ridge in South Norway, as part of the European CO₂FieldLab project (Figure 1 a, b). The
18 superficial formations in the Drobak district of southern Norway are mostly terminal moraines,
19 both east and west of Oslofjord. Located about 50 km south of Oslo, there is one zone of
20 marginal glacial deposits in a branch of Oslofjord, called Drammensfjord. Here the “Svelvik
21 moraine”, mainly consisting of fluvioglacial gravel from the last Holocene deglaciation, nearly
22 bars the fjord, being cut through on the western side only, forming a narrow peninsula. The
23 depth to bedrock is between 300 and 400 m. The geology of the Oslo Region includes Permian
24 sedimentary bedrock of the Svelvik moraine and granite (Holtedahl et al., 1934). The central

1 part of the ridge rises to 70 m above sea level, constituting a phreatic aquifer in a sand body
2 with a depositional dip of about 10° south. The groundwater table lies about 60 cm below
3 surface, with a transition from fresh- to salt water below 12 m.

4 The experiment took place in September 2011, consisting of an injection of 1.67 tons of CO₂
5 from 7 to 12 September at a depth of 20 m from a 45° inclined well, thus simulating CO₂
6 leakage. This was followed by post-CO₂ injection observation up to 19 September. Four
7 observation wells around the CO₂ leak zone (Fig. 1c) monitored the geochemical water
8 evolution due to CO₂ presence. Water monitoring for chemical and isotopic analyses at three
9 different depths (5, 10 and 15 m) took place through screened borehole levels with peristaltic
10 pumps. Prior to the injection, cuttings from 1 to 24 m depth were collected for mineralogical
11 and chemical analyses.

12 **2.2 Analytical methods**

13 From baseline conditions to post CO₂-injection, a total of 28 water samples was collected for
14 chemical analysis and 12 water samples were analysed for isotopes and sampling was decided
15 according to stated deviations from baseline database. Water temperature, pH, electrical
16 conductivity and alkalinity were measured on site. Water samples were filtered through
17 0.45 µm pore-diameter filters (PVDF filters) and stored in pre-rinsed polyethylene bottles. One
18 fraction of each sample was analysed immediately for alkalinity, and another was acidified
19 with 2% HNO₃ and stored at 4° C for subsequent major- and trace-element analyses. Alkalinity
20 was measured on site by acid titration (HCl) and Gran method. Anions were determined by ion
21 chromatography (accuracy 5-10%) and cations by inductively coupled plasma emission
22 spectrometry (ICP-AES, accuracy 5-10%). Trace-element contents (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co,
23 Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, SiO₂, Sr, U and Zn) were determined by inductively coupled plasma
24 mass spectrometry (ICP-MS, accuracy 5%).

1 Samples for stable isotopes of the water molecule were stored in 50 ml high-density
2 polyethylene bottles with small necks and caps sealed with paraffin film. The stable isotopes ^2H
3 and ^{18}O were measured using a Finnigan MAT 252 mass spectrometer following the gas-water
4 equilibration technique of Epstein and Mayeda (1953) and Oshumi and Fujini (1986) with a
5 precision of 0.1‰ vs. SMOW (Standard Mean Ocean Water) for $\delta^{18}\text{O}$ and of 0.8‰ for $\delta^2\text{H}$.
6 Boron isotopic compositions were determined following the method described in Millot et al.
7 (2011) using the positive-TIMS Cs_2BO_2 technique. The reproducibility of $\delta^{11}\text{B}$ determination
8 was $\pm 0.3\text{‰}$ (2σ) and the internal uncertainty better than 0.2‰ ($2\sigma_m$). The accuracy and
9 reproducibility of the procedure were verified by repeated measurements of the IAEA-B1
10 seawater standard for which the mean $\delta^{11}\text{B}$ value obtained over a long period is +39.19‰
11 ± 0.34 (2σ , $n=67$), in agreement with the accepted value for seawater.

12 Lithium isotopic compositions were measured using a Thermo Finnigan Neptune Multi-
13 Collector ICP-MS (Millot et al., 2004). Typical in-run precision on the determination of $\delta^7\text{Li}$ was
14 about 0.1–0.2‰ ($2\sigma_m$). Higher uncertainties for some samples ($\approx 0.4\text{‰}$) were due to low-
15 intensity signals for Li isotopic analysis. Before mass analysis, solution samples were prepared
16 with chemical separation and purification by ion chromatography in order to produce a pure
17 mono-elemental solution. Chemical separation of Li used a cationic resin and HCl acid media
18 (0.2 N). Accuracy and reproducibility of the entire method (purification procedure + mass
19 analysis) was estimated from repeated measurements of seawater (IRMM BCR-403), yielding a
20 mean value agreeing with the authors' long-term measurements ($\delta^7\text{Li} = +31.0\text{‰}$, ± 0.5 , 2σ ,
21 $n=30$, Millot et al., 2004) and with values reported in the literature.

22 In the field, sulphates were precipitated as BaSO_4 from the filtered solution by adding BaCl_2
23 solution. The precipitate was then filtered off and left to dry and a fraction ($\approx 350 \mu\text{g}$) of BaSO_4
24 was mixed with vanadium pentoxide in a tin capsule (Gieseemann et al., 1994), injected in a

1 flash combustion elemental analyser (Flash EA) where BaSO₄ is reduced to SO₂ at 1700-1800°C.
2 The purified SO₂ was analysed for S isotopes by a continuous-flow isotope-ratio mass
3 spectrometer (CF-IRMS: Thermo Delta Plus XP). A BaSO₄ (≈200 µg) aliquot, placed in a silver
4 capsule, was injected in a high-temperature conversion elemental analyser (TC/EA) reactor
5 with a graphite insert at 1450 °C. The resulting CO was analysed by CF-IRMS for oxygen
6 isotopes. Sulphur and oxygen isotopes were measured twice. The error, based on repeated
7 measurements of international and in-house standards, was 0.3‰ for δ³⁴S and 0.4‰ for δ¹⁸O.

8 Chemical purification of Sr (3 µg) was done with an ion-exchange column (Sr-Spec) before
9 mass analysis (following the method reported in Millot et al., 2011), with total blank <1 ng for
10 the entire chemical procedure. After chemical separation, Sr was analysed with a Finnigan
11 MAT262 thermal ionization mass spectrometer. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios were normalized to an
12 ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr ratio of 0.1194 (Nier, 1938). An average internal precision of ±10 ppm (2σ_m) was
13 obtained and the reproducibility of the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio measurements was tested by repeated
14 (n=10) analyses of the NBS987 standard, for which we obtained a mean value of 0.710249 ±
15 0.000008 during the period of analysis.

16 The isotopic composition of the studied elements, except Sr (direct use of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios), is
17 expressed in the usual delta notation as a per mil (‰) deviation of the heavy-to-light isotope
18 abundance ratio (³⁴S/³²S, ¹⁸O/¹⁶O, ²H/¹H, ¹¹B/¹⁰B, ⁷Li/⁶Li) in the sample from a standard

19
$$\delta\text{‰} = \left(\frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right) \times 1000$$

20 where R is the particular isotopic ratio for sample and standards (CDT standard for sulphur
21 isotopes, SMOW for oxygen and hydrogen, NBS951 for boron isotopes, L-SVEC for lithium
22 isotopes).

1 The chemical composition of the cuttings was determined after tri-acid digestion (HF-HNO₃-
2 HClO₄) for most elements, except for the volatile elements boron and silica for which HNO₃-HCl
3 digestion in a closed system and alkaline fusion were used, respectively.

4 Powder fractions for XRD were used for identifying the crystalline sample phases. Powder X-
5 ray diffractograms were recorded between 2° and 60° 2-Theta with CuKα cross ($\alpha_{1,2}$ 1.5419 Å).
6 Oriented X-ray patterns were obtained with the same instrument settings with glycol-
7 saturated, air-dried and heated sample aliquots.

8 The exchangeable strontium was extracted during the first step by exchanging the cations with
9 cobaltihexamine trichloride, using a method adapted from Orsini and Rémy (1976) and
10 Ciesielski and Sterckeman (1997). Major cations (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺) were determined in
11 the exchange solution by ion chromatography with a conductivity detector (DIONEX).
12 Concurrently, the equilibrium content of the leachate was determined colorimetrically (Co
13 absorption band at 473 nm) on a UNICAM UV-visible spectrometer that gives the CEC (cation
14 exchange capacity).

15 **3. Results and comments**

16 **3.1. Chemistry and mineralogy of the host-rocks**

17 The sediments down to 24 m depth show a composition dominated by quartz (35-50%),
18 plagioclase feldspar (albite 23-33%), potassic feldspar (orthose 8-12%), mica (annite 1%,
19 muscovite 3-6%), chlorite (nimitite 3-9%), amphibole (Mg-hornblende 2-6%) and calcite (2-4%).

20 The presence of illite/mica and smectite in the samples should be noted. The relative
21 proportion of the different minerals is constant over depth. The chemical composition in the
22 solid phase shows different trends from the surface to 24 m depth (Fig. 2): (ii) Ca, Fe, B, Li, Ni,
23 Sr contents reach a maximum between the surface and 24 m depth, but (i) for Al, Be, K, Mn, Si,

1 As the value remains constant with depth. Despite minor variations, the chemical and
2 mineralogical profile with depth is relatively homogeneous. Finally, the cation exchange
3 capacity (CEC), analysed on the same cutting samples, was shown to be homogeneous around
4 1 ± 0.15 meq/100g with no effect of depth.

5 **3.2 Evolution of physico-chemical parameters and the chemical and isotope composition of** 6 **groundwater**

7 The main parameters, chemical and isotopic results of water from the baseline determinations
8 to post-CO₂ injection are summarized in Tables 1 and 2.

9 *3.2.1 Initial state (baseline)*

10 Water samples collected at three depths in monitoring borehole A2, showed a distinct
11 chemical stratification with a relatively homogeneous temperature around 13 °C. At 15 m
12 depth, the water was salty with an electrical conductivity (EC) of 9370 μ S/cm and a pH of 8.32,
13 while at 10 m depth the water had a relatively low mineral content with an EC of 845 μ S/cm
14 and a pH of 8.17. At 5 m depth, immediately before CO₂ injection on 5 September, the
15 groundwater had a pH of 7.6 and an EC of 3860 μ S/cm, the latter being higher than during the
16 pre-injection period of 31 August - 1 September (around 700 μ S/cm). This indicates a rapid and
17 important change in salinity before CO₂ injection, leading to a salinity inversion between 5 m
18 and 10 m depth. If we consider the 5 September EC values that agree with the chloride content
19 (Fig. 3), the density of water at 5 m depth was greater than at 10 m. Such salinity inversions
20 are common in coastal aquifers (Appelo and Postman, 2005; Ataie-Ashtiani et al., 1999) due to
21 tidal effects, pumping from wells, and rain events, causing rapid fluctuations in the water table
22 and of the salt/fresh interface, which become more important than in the steady state and
23 lead to a complex salinity distribution with depth. It must be pointed out that the density

1 distribution over depth induces an initially unsteady state of the local groundwater system
2 with a 5 m density greater than at 10 m before the start of CO₂ injection.

3 *3.2.2 Evolution during CO₂ injection*

4 In the field, CO₂ injection took place from 7 to 12 September 2011. CO₂ dissolution in water
5 was followed by the formation of carbonic acid and its dissociation into aqueous carbonate
6 species (HCO₃⁻ and CO₃²⁻), entailing a proton increase in the system and inducing more acidic
7 conditions and a concomitant alkalinity decrease (Table 1). This mechanism, associated with
8 CO₂ release, was first detected in the water at 10 m depth, indicating the real injection depth
9 (in agreement with Denchik et al., 2012) as illustrated by the pH decrease from 8.2 to 6.1 on 9
10 September, after which the pH remained constant at this value for the rest of the CO₂ injection
11 and post-injection phases. The alkalinity evolved from 4 mmol/L to 22.5 mmol/L
12 (19 September). For water at 5 m depth, the pH decreased from 7.6 to 6.2 (11 September),
13 four days after starting the CO₂ injection, but then it rose again to reach 7.38 on 19 September.
14 The alkalinity increased from an initial value of 2.4 mmol/L up to 14 mmol/L on 11 September
15 and then decreased to its initial value. At 15 m depth, the pH decreased from 8.3 to 6.3 on 15
16 September and then increased again to 7.3.

17 Significant variations of other chemical and isotopic parameters were observed at the 5 and
18 10 m levels. Selected ion behaviour is illustrated in Figures 3 and 4. Significant shifts are seen
19 for chloride, deuterium, sulphate and sulphur isotopes over time and depth (Fig. 3). At 5 m
20 depth, the ion concentrations and δD values (Table 1) decreased throughout the experiment to
21 reach a minimum value in the end. Chloride contents varied from 30 mmol/L at the start to
22 less than 1 mmol/L at the end of experiment. For sulphate contents, a decrease from 2 mmol/L
23 to 0.5 mmol/L was observed. The δ³⁴S_{SO₄} value of water at 5 m depth varied from +14.8‰ at

1 the start of the experiment to +1.1‰ on 19 September while the δD varied from -71.2‰ to -
2 78.4‰.

3 At the 10-m level, the ion contents (SO_4 and Cl) and δ -values (δD , $\delta^{34}S_{SO_4}$) were more
4 homogeneous (Fig. 3). The sulphate and chloride contents remained about 0.5 mmol/L and
5 below 1 mmol/L, respectively. The $\delta^{34}S_{SO_4}$ value of water at 10-m depth varied from +0.1‰ to
6 +0.7‰ at the start and end of the experiment, with a maximum value of +1.2‰ measured
7 from 10 to 12 September. For water at 10-m depth, the δD values varied from -79.5‰ to -
8 78.6‰.

9 At 15-m depth, the ions concentrations and the δ -values decreased during the experiment and
10 then increased again to close to their initial values (Fig. 3). Chloride varied from initially 75
11 mmol/L to a minimum of around 35 mmol/L. Sulphate ranged from around 4 mmol/L at the
12 start of the experiment to a minimum of 2 mmol/L. The $\delta^{34}S_{SO_4}$ values of water at 15 m depth
13 remained close to +18‰ during the experiment, the minimum around 16 September being
14 less distinct than for the other parameters. The most enriched $\delta^{34}S_{SO_4}$ values at 15 m were
15 associated with the highest SO_4 contents. The δD values go through a clear minimum, from -
16 71‰ to -77‰ and back to -71‰.

17 Figure 3 shows the nearly constant characteristics at 10 m depth during the experiment for the
18 parameters classically considered as conservative. The water at 5-m depth had a chemical
19 composition similar to that of the 10 m level at the end of the experiment. That of the 15 m
20 level showed a shift toward a 10 m-type composition, before returning to the initial state.

21 Figure 4 shows the time evolution of calcium and silica contents, lithium isotopes and the
22 strontium ratio for different depths. We will discuss later the element concentrations
23 associated with B, Li and Sr isotopes. At 5-m depth, a significant decrease was observed for

1 calcium content, from 7 mmol/L at the start to 1 mmol/L at the end of experiment, while a
2 silica maximum was observed around 0.2 mmol/L during the experiment with a reverse
3 evolution to the initial value of around 0.05 mmol/L. At 10-m depth, an increasing trend was
4 obtained for Ca and Si contents that varied by a factor of 5 and 3, respectively. At 15-m depth,
5 a Ca peak occurred before a return to initial values as for Si (Fig. 4).

6 The lowest strontium contents were found in the water at 10-m depth (3.77 $\mu\text{mol/L}$) before
7 CO_2 injection, compared to waters at 5 m (14.64 $\mu\text{mol/L}$) and at 15 m (14.32 $\mu\text{mol/L}$). After CO_2
8 injection, the Sr content increased to 17.56 $\mu\text{mol/L}$ (12 September) and then decreased to
9 14.81 $\mu\text{mol/L}$. After that, the Sr content in the water at 5-m depth continuously decreased
10 from 14.64 $\mu\text{mol/L}$ at the start to 1.89 $\mu\text{mol/L}$ at the end of experiment on 19 September. The
11 water at 5 m depth had an initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 0.711 that decreased with time to 0.7103,
12 i.e. the value at the 10-m level. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio at 15-m depth remained homogeneous
13 (Fig. 4, Table 2).

14 In the water at 5-m depth, boron decreased from 1.69 $\mu\text{mol/L}$ before CO_2 -injection to
15 0.81 $\mu\text{mol/L}$ after injection. In the water at 10-m depth, B contents varied from 4.77 at
16 baseline conditions to 3.61 $\mu\text{mol/L}$ after CO_2 injection, with a minimum value of 1.57 $\mu\text{mol/L}$
17 (12 September). At 15-m depth, B content ranged from 82.06 $\mu\text{mol/L}$ during baseline to
18 74.45 $\mu\text{mol/L}$ at the end of observations. The highest $\delta^{11}\text{B}$ value (+39.4‰, close to seawater,
19 Spivack and Edmond, 1987; Casanova et al., 2005) was obtained on 5 September in the water
20 at 5-m depth, which then decreased significantly to +12.1‰ with a variation amplitude of over
21 27‰. In the intermediate level at 10 m, the $\delta^{11}\text{B}$ varied from +9.81 at the start to 1.07‰ at the
22 end of experiment (variation of -8.74‰). The highest B content obtained in water at 15-m
23 depth was not associated with the highest $\delta^{11}\text{B}$ value that showed relatively slight variations

1 from +34.3 to +33.8‰, with a minimum value of +26.2‰ (16 September) in water at 15 m
2 depth (Fig. 4, Table 2).

3 Lithium content at 5-m depth significantly decreased from the beginning to the end of the
4 experiment, from 2.88 $\mu\text{mol/L}$ to 0.33 $\mu\text{mol/L}$. At 10 m, it increased from 1.96 $\mu\text{mol/L}$ to
5 3.46 $\mu\text{mol/L}$. Finally, at 15 m, Li rather homogeneous with concentrations ranging from 4.88
6 $\mu\text{mol/L}$ to 5.84 $\mu\text{mol/L}$. A significant variation of $\delta^7\text{Li}$ was recorded in the water at 5-m depth,
7 which decreased from +9.2‰ at the start of the experiment down to -4.8‰ (variation of –
8 about 14‰). The $\delta^7\text{Li}$ values of water at 10-m depth also decreased from +21.4‰ to +12.9‰
9 (variation of -9‰). And finally, the $\delta^7\text{Li}$ value at 15-m depth varied from +30.9‰ (which is the
10 $\delta^7\text{Li}$ seawater signature, see Millot et al., 2004 and references therein) to +24.5‰ (Fig. 4, Table
11 2).

12 **3.3. Hydrochemical water types**

13 The chemical composition of the water is illustrated in a Piper diagram (Fig. 5) according to
14 depth. The water at 15-m depth is dominated by Na^+ and Cl^- ions and shows a clear seawater
15 chemical type that can however weakly evolved during CO_2 injection toward a more HCO_3^- type
16 and then returned to the initial Na-Cl composition. The composition of fresh groundwater at
17 10-m depth is dominated by Ca^{2+} and HCO_3^- ions, with a more pronounced HCO_3^- -Ca type
18 during CO_2 injection. The chemical composition of the saline water at 5 m with a Ca-Cl type is
19 shown in the Piper diagram, which may agree with the previous assumption of saline intrusion
20 into this level leading to a salinity and density inversion before CO_2 injection. Chemical shifts of
21 the seawater type by cation exchange are commonly observed during saline intrusion and can
22 lead to a pronounced Ca-Cl type compared to the Na-Cl type of seawater, whereas during
23 freshening this trend can be reversed (Appelo and Postman, 2005).

1 **3.4 Inter-element relationships and conservative/reactive indicators**

2 As stated before, chloride and hydrogen isotopes probably are the most conservative tracers
3 for this study site (Dyrssen, 2001). Figure 3 illustrates a very similar behaviour of chloride and
4 sulphate contents, and hydrogen and sulphur isotope values, suggesting that sulphate behaves
5 conservatively. Figure 4 regroups potentially reactive elements that can be considered as
6 indicators of water/rock interaction, and Figure 5 describes different hydrochemical facies of
7 waters. In the following, we will discuss those groups separately, distinguishing physical
8 (mixing) and chemical processes (water rock interaction, WRI).

9

10 *3.4.1 Conservative tracers and origin of salinity gradient*

11 The binary diagram in Figure 6 illustrates the good correlation between chloride (conservative
12 in the low salinity range of our study; Dyrssen, 2001) and sulphate with an R-squared of 0.99.
13 All points align along the seawater-dilution line, suggesting that both Cl and SO₄ evolve
14 between two end-members for which the Cl/SO₄ ratio is constant and equal to that of
15 seawater. The strong relationship between Cl and SO₄ confirms a conservative behaviour of
16 these two elements and variations that can be described by a mixing scheme. Seawater and
17 coastal rain, the latter with a Cl/SO₄²⁻ ratio close to seawater, are the potential candidates for
18 the saline and fresh mixing end-members. There is a similar trend between δ³⁴S_{SO4} and SO₄
19 content (fig.7a), with both decreasing δ-values and concentrations that suggest the occurrence
20 of mixing processes that govern both content and isotopic composition of the sulphate in
21 solution. Figure 7b shows the main potential reservoirs of sulphur in a δ³⁴S_{SO4} vs. δ¹⁸O_{SO4}
22 diagram, including evaporites with δ³⁴S values of +10 to +30‰, seawater with a δ³⁴S value of
23 +21‰ and sedimentary sulphides (Pearson and Rightmire, 1980; Clark and Fritz, 1997). The
24 most enriched δ³⁴S was found in Ca-Cl-SO₄ salt water at 5-m depth at the start of the
25 experiment and in Na-Cl salt water at 15-m depth during the experiment, which highlights a

1 marine contribution as saline end-member in this system. Low $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ values occur
2 in water at 10 m, indicating the influence of a second end-member in the system (Table 1,
3 Fig. 7b). Such depleted $\delta^{18}\text{O}$ values could indicate interaction between water and solid phases,
4 such as oxidation of sulphides in the mineralogical assemblage by rainwater interacting with
5 the aquifer matrix.

6

7 *3.4.2 Chemical reactive indicator of CO₂ presence*

8 The binary diagram between sulphates and bicarbonate (Fig. 8a) describes different
9 behaviours than those of Figure 6. Variations in the sulphate content reflect mixing with
10 seawater and a low-concentration end member, like rainwater that may have interacted to
11 some extent with the rock matrix as illustrated by the previous correlation with chloride
12 (Fig. 6), and by the $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ isotope values. In the present case, bicarbonate is
13 directly related to CO₂ dissolution due to the injection-induced processes. Thus, the correlation
14 with bicarbonate shows a CO₂-plume migration in the groundwater at different depths through
15 time and space. The groundwater at 15-m depth had a hysteresis-like evolution, the last
16 sampling point being identical to the first one. The water at 5-m depth had a reversible anti-
17 clockwise evolution, the last sample being depleted in SO₄ compared to the first one reflecting
18 bicarbonate enrichment due to the CO₂ injection and a decrease in the sulphate content
19 during the injection due to dilution. The water at 10-m depth showed only a bicarbonate
20 evolution during CO₂ injection, the SO₄ content being invariant, which is consistent with the
21 other conservative tracers, nearly invariant for the 10-m level. The evolution at the 10-m level
22 indicates mainly CO₂ dissolution without mixing, whereas for the 5-m and 15-m levels CO₂-
23 dissolution was superposed onto mixing.

24 Through the buoyancy effect of CO₂(g) moving upward (density of 1.8 kg/m³ at P,T conditions
25 of 1 bar and 287 °K for the CO₂ injection), the increase of bicarbonate content in the adjacent

1 levels was the result of a dispersion mechanism transport D^* . Considering a velocity u in the
2 aquifer of around $2 \cdot 10^{-5}$ m/s, the time t of CO_2 detection in seconds, and a medium dispersivity
3 $\alpha_{L,T}$ of $1/10^{\text{th}}$ of the observation scale, i.e. around 1, we obtain a porous media distance L of
4 over 4 m that agrees with the observations ($L \propto \sqrt{t \times D_T} \propto \sqrt{t \times \alpha_T \times u}$). The effect of
5 diffusion is negligible in this case, with an effective diffusion $\leq 10^{-9}$ m²/s. Additionally, the stable
6 isotopes of the water molecule (Table 1) indicate a temporary impact by CO_2 on water at 15-m
7 depth, but the identical hydrogen-isotope signatures of water at 5-m depth at the end of
8 experiment and the water at 10-m depth (Fig. 3) confirm mixing, probably caused by CO_2 -
9 induced displacement.

10 The addition of CO_2 can also cause the dissolution of mineral phases as seen in Figure 8b
11 between HCO_3 and SiO_2 , mainly due to more acidic conditions leading to an increase in silica
12 content. Some minerals like feldspars, amphiboles and mica can be partly dissolved, reflected
13 in the water chemistry by the addition of cations and silica. Additionally, the trace elements
14 initially present on the surface or in the structure of mineral can also affect the water
15 chemistry by desorption and/or co-dissolution. Figure 9 shows the evolution of strontium vs.
16 bicarbonate in solution. The distribution of the points suggests three components in the
17 studied site: freshwater with low bicarbonate and Sr contents, saltwater with low HCO_3 and
18 higher Sr content, and the CO_2 -impacted component with a large increase in bicarbonate and a
19 high Sr content.

20 **4. Discussion**

21 **4.1 The mixing model for aquifer layers**

22 As suggested by Figures 3 and 6, the variation of conservative tracer amounts indicates mixing
23 processes between several end-members, which need quantification. The first step is to define

1 the chemical composition of the end-members consistent with the site context, considering
 2 that of seawater (Berner and Berner, 1996) as representative of the highly concentrated end-
 3 member (Fig. 6). For rainwater input, we considered the chemical composition of precipitation
 4 observed in the world average of coastal rains (<100 km from the sea, Berner and Berner,
 5 1996, Table 1). As this chemical composition may be modified during the recharge processes,
 6 we compared the chemical composition of coastal rains from the literature (Cl=0.17 mmol/L;
 7 Berner and Berner, 1996) with the extreme point showing the lowest Cl content (5-m depth,
 8 19 September, with Cl=0.08 mmol/L). The small difference between them allows to constrain
 9 the low-concentrated end-member (e.g. the recharge) and in the mixing model we will thus
 10 consider the 19 September data point at 5-m depth as the recharge signature. The seawater
 11 fraction, f_{sw} is calculated using the Cl^- content of the sample, Cl^- being assumed to be a
 12 conservative parameter. The Cl^- -based fraction of seawater is based on equation 1:

$$13 \quad f_{sw} = f_{Cl} = \frac{m_{Cl,sample} - m_{Cl,RW}}{m_{Cl,SW} - m_{Cl,RW}} \quad (\text{Equation 1})$$

14 After that, we calculated the theoretical composition of mixed water by conservative mixing of
 15 seawater (SW) and rainwater (RW) using equation 2:

$$16 \quad m_{i,mix} = f_{Cl} \times m_{i,SW} + (1 - f_{Cl}) \times m_{i,RW} \quad (\text{Equation 2})$$

17 where m_i is the content of element i (mmol.L⁻¹), f_{sw} the fraction of seawater in the mixed
 18 water, and the subscripts 'mix', SW and RW indicating a conservative mixture, seawater and
 19 rainwater, respectively. Any change in the content $m_{i,WRI}$ due to water-rock interaction,
 20 hereafter referred to as WRI, then can be expressed by equation 3:

$$21 \quad m_{i,WRI} = m_{i,sample} - m_{i,mix} \quad (\text{Equation 3})$$

1 where $m_{i,\text{sample}}$ is the measured content in the sample.

2 We used the propagation of uncertainty to determine errors (e.g. equation 4, Appendix A) of
3 each variable pass-through functions. Table 3 illustrates the results of a mixing model based on
4 the water analysis given in Table 1. The calculated fraction of seawater (f_{Cl} , equation 1) varies
5 from 0 to 14% in the system with respect to Cl variations; the most important fraction being
6 attributed to the water at 15-m depth. Using equations 2 and 4, we computed mass balances
7 for the background water and two end-members (SW and RW) for Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^-
8 SO_4^{2-} .

9 This mixing model can be further constrained by the stable isotope of the water molecule
10 (Fig. 10). Indeed, the $\delta^{18}\text{O}$ and δD values plot to the right of the global meteoric water line
11 (GMWL, Craig, 1961), reflecting some input other than rainwater, and agree with the stable
12 isotopic composition observed close to the site location (Dansgaard, 1964; Danish
13 groundwater, Jorgensen, 2008; Jorgensen et al., 2008). All data points reflect a mixing line
14 between seawater and fresh groundwater as end-member chosen in the mixing model with Cl.
15 No impact of CO_2 dissolution on $\delta^{18}\text{O}$ due to isotopic exchange is recorded, except perhaps for
16 water at 10-m depth on 13 September ($\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2,\text{inj}} = +12.9\text{‰}$) shifted to the left of the GMWL.
17 Considering a fractionation factor (ϵ) between H_2O and CO_2 (g) of $+43.2\text{‰}$ ($T \sim 15^\circ\text{C}$) (Zeebe,
18 2001), it is suggested that the variation of $\delta^{18}\text{O}$ in water at 10-m depth compared to the mixing
19 line (13 September) is due to CO_2 injection. We thus postulated that the $\delta^{18}\text{O}$ for water at 10-m
20 depth, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O},\text{ini}}$, seems to correspond to the final water in contact with the injected CO_2 . The
21 two end-members are the water in contact with CO_2 , e.g. $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ in the proportion X_{CO_2} and the
22 initial signature $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O},\text{ini}}$ with a value of around $10.9 \pm 0.1\text{‰}$ in a proportion $1 - X_{\text{CO}_2}$. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$
23 corresponds to the $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2,\text{inj}} - \epsilon$, and the obtained value for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O},\text{fin}}$ is $-11.2 \pm 0.1\text{‰}$ and
24 X_{CO_2} is close to 0.015. This value represents the fraction of oxygen from CO_2 contributing to the

1 oxygen of the water molecule (through bicarbonate-system equilibrium reactions). This
2 contribution is weak and the related low oxygen isotope variations are probably due to the low
3 CO₂ partial pressure (a small CO₂ quantity compared to water) and probably the short CO₂
4 contact time in the system.

5 Using the same approach applied for calculating the mixing proportions by Cl (equation 1),
6 with seawater and the 5-m sample on 19 September ($\delta^{18}\text{O} = -10.9\text{‰}$; $\delta\text{D} = -78.4\text{‰}$), the mixing
7 calculation shows a seawater proportion ranging from 0 to 0.11 (Fig. 10). The greater mixing
8 fraction concerns water at 5-m depth collected on 9/10 September and water at 15-m depth.
9 This agrees with the proportions calculated with f_{Cl} , despite a slight underestimation for water
10 at 5-m depth on 5 September in the Cl-mixing approach. This $\delta^{18}\text{O}$ - δD diagram shows the
11 adequacy of the conceptual model with coherent proportions of the two end-members, and
12 confirms the saline intrusion in the beginning of the experiment as recorded at the 5-m level.

13 **4.2 Water-rock interaction processes: ion exchange vs. dissolution-precipitation**

14 In addition to the mixing model, the use of equation 3 allows evaluating the mass
15 excess/depletion due to water/rock interaction, from either dissolution/precipitation, or
16 exchange processes (Table 3). Figure 11 correlates the measured content with the modelled
17 mixing content of Na, Ca, Mg and K. Data points lying on the 1:1 line indicate a mixing-only
18 process. Measured data points above (resp. below) the mixing line indicate depletion (resp.
19 excess) compared to the modelled mixing content and thus highlight a water-rock interaction
20 contribution. Error bars associated with the points are the result of the propagation law of
21 uncertainty and were calculated for $\text{Ca}^{2+}_{\text{WRI}}$, $\text{Na}^{+}_{\text{WRI}}$, $\text{Mg}^{2+}_{\text{WRI}}$, $\text{K}^{+}_{\text{WRI}}$, $\text{HCO}_3^{-}_{\text{WRI}}$ and $\text{SO}_4^{2-}_{\text{WRI}}$
22 (Table 3). For water at 5-m depth, considering the period before CO₂ migration and including
23 the baseline from 5 September until 10/11 September, we identified a Na⁺ depletion (Na⁺_{WRI}
24 ranging from $-9.23 \pm 6.75 \text{ mmol.L}^{-1}$ on 5 September to $-1.03 \pm 1.00 \text{ mmol.L}^{-1}$ on 11 September)

1 compared to the modelled mixing content and slightly depleted to excess values for Mg^{2+}
2 ($\text{Mg}^{2+}_{\text{WRI}}$ ranging from $-1.57 \pm 0.74 \text{ mmol.L}^{-1}$ on 5 September to $-0.01 \pm 0.29 \text{ mmol.L}^{-1}$ on 11
3 September) compared to the modelled mixing content, revealing a water-rock interaction.
4 During this period, the measured Ca^{2+} and HCO_3^- were greater than their mixing values,
5 resulting in positive $\text{Ca}^{2+}_{\text{WRI}}$ and $\text{HCO}_3^-_{\text{WRI}}$, whereas K^+ and SO_4^{2-} were close to the mixing value
6 (i.e K^+_{WRI} and $\text{SO}_4^{2-}_{\text{WRI}}$ close to zero). These results show that, before CO_2 -induced perturbation
7 and salinity inversion, the water at 5-m depth on 5 September already showed signs of water-
8 rock interaction.

9 For the water collected on 5 September at 10-m depth, there is no difference between the
10 measured content and the one modelled with the mixing scheme for Na, Mg, K, SO_4 . This
11 indicates that Na^+_{WRI} , $\text{Mg}^{2+}_{\text{WRI}}$, K^+_{WRI} and $\text{SO}_4^{2-}_{\text{WRI}}$ were close to 0 whereas measured Ca^{2+} and
12 HCO_3^- were greater than the modelled mixing content, resulting in positive $\text{Ca}^{2+}_{\text{WRI}}$ and $\text{HCO}_3^-_{\text{WRI}}$.
13 For water at 15 m, the initial state on 5 September showed negligible $\text{Ca}^{2+}_{\text{WRI}}$, Na^+_{WRI} ,
14 $\text{Mg}^{2+}_{\text{WRI}}$, K^+_{WRI} , $\text{HCO}_3^-_{\text{WRI}}$ and $\text{SO}_4^{2-}_{\text{WRI}}$, the measured content corresponding to the mixing one.

15 During CO_2 migration, $\text{Ca}^{2+}_{\text{WRI}}$, Na^+_{WRI} , $\text{Mg}^{2+}_{\text{WRI}}$, K^+_{WRI} , $\text{HCO}_3^-_{\text{WRI}}$ and $\text{SO}_4^{2-}_{\text{WRI}}$ values >0 were
16 obtained for the 5-m depth, suggesting water-rock interaction followed by a decrease after
17 passage of the CO_2 plume. The same observation was made for water at 10-m depth during
18 CO_2 migration. Finally, considering the uncertainties, the water at 15-m depth showed a
19 positive value for $\text{Ca}^{2+}_{\text{WRI}}$, $\text{Mg}^{2+}_{\text{WRI}}$, K^+_{WRI} , $\text{HCO}_3^-_{\text{WRI}}$ from 13 to 19 September. No variations were
20 recorded for Na and SO_4 , indicating that these elements behave conservatively at this depth
21 (Table 3).

22 This calculation highlights the geochemical pathways before and after CO_2 injection. The
23 relative depletion of Na^+ and enrichment of Ca^{2+} compared to the mixing calculation for water
24 at 5-m depth at the start of the sampling campaign may be the result of a base-exchange

1 reaction with clay minerals. The changes to more positive values for $\text{HCO}_{3\text{WRI}}$, Ca_{WRI} , Mg_{WRI} , K_{WRI}
2 suggest dissolution of carbonate and/or silicate phases. Nevertheless, it is necessary to
3 distinguish the different water-rock-interaction processes and to break down the different
4 geochemical pathways. One of them is the reaction of percolating rainwater and intruding
5 seawater with the rock matrix, as marked by Na depletion and Ca and HCO_3 excess before CO_2
6 injection. It is thus important to quantify this effect prior to injection, better to understand the
7 contribution of the CO_2 -water-rock interaction that is the second geochemical pathway.

8 The results of a conservative mixing approach and the evaluation of natural or enhanced (by
9 CO_2) water-rock interactions as a contribution to chemical variations, point out mechanisms
10 that can modify the original chemical and isotopic compositions. These are, for instance, 1)
11 base-exchange reactions with clay minerals, and 2) dissolution-precipitation of carbonate or
12 silicate phases. These processes will be discussed hereafter.

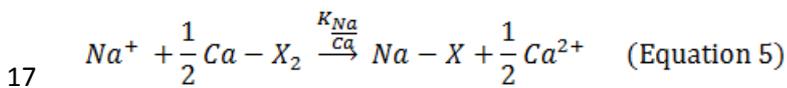
13

14 **4.2.1 Water-rock interaction controlled by the salt/fresh water interface displacement: ion** 15 **exchange processes**

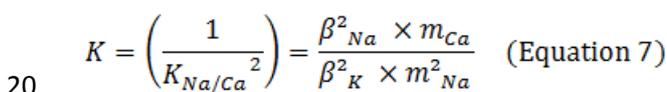
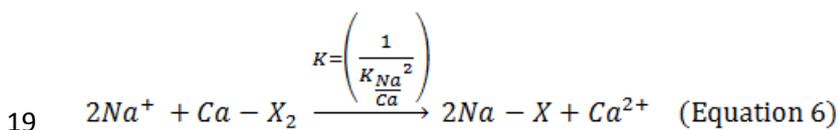
16 The impact of cation-exchange has to be quantified for better constraining other geochemical
17 processes, particularly those involved with CO_2 injection. We thus considered that, under
18 steady-state chemical conditions, the composition of a cation exchanger had to be in
19 equilibrium with the groundwater described by the initial water at 10-m depth on 5
20 September. We first assumed that the chemical characteristic of the water at 10 m also
21 reached an equilibrium state between rainwater infiltration and rock matrix. Then, in
22 agreement with existing electrical conductivity data, we assumed that this fresh groundwater
23 occupied the 5 to 10 m levels. As mentioned before, low electrical conductivity was measured
24 at 5-m depth before 5 September, the fresh/salt interface thus being below 10 m depth at that
25 time. We focused on the depth profile for 5- to 10-m depth where cation excess/deficit was

1 calculated. The uncertainty propagation for the water at 15-m depth resulted in large error
 2 intervals that rendered the water-rock interaction negligible. Because of a salinity rise at 5 m
 3 around 5 September and the subsequent freshening due to the CO₂-induced movement of the
 4 salt/fresh interface, we assumed that the cation exchanger—initially in equilibrium with fresh
 5 groundwater—readjusted its composition to the new groundwater content.

6 The PHREEQC code (Parkhurst and Appelo, 1999) was used for modelling the exchanger
 7 composition in equilibrium with fresh groundwater. Then, we simulated saltwater and
 8 freshwater flushing of the aquifer containing the exchange complex in order to evaluate the
 9 evolution of the water composition. The degree of flushing was fixed according to the
 10 theoretical mixing composition. In order to define the composition of the exchanger, we
 11 considered different exchange equations. We also considered that the CEC of the sediment
 12 was constant over depth at 10 meq/kg (measured in the cuttings), with a bulk density of 2.0
 13 g/cm³ due to the abundant quartz and a porosity of 0.30, so that CEC was estimated around 60
 14 meq/L. We only considered Na, Ca and Mg in cation-exchange and neglected K because of its
 15 low contents. For ion exchange between Na⁺ and Ca²⁺ (the formalism is the same for Mg²⁺), we
 16 used the Gaines-Thomas convention (Gaines and Thomas, 1953) as given by equation 5:



18 From equation 5 we derived the following equations 6 and 7:



1 where m_i denotes molalities. We consider in this study that the activity of each exchangeable
 2 ion is expressed as an equivalent fraction: $\beta_I = \frac{meq_I - x_i}{CEC} = \frac{meq_I - x_i}{\sum_{I,J,K...} meq_I - x_i}$ with $\sum \beta = 1$.
 3 It is possible to express m_{Ca} as a function of $K_{Na/Ca}$, β_i and m_{Na} . Thus, we evaluated the
 4 exchangeable fractions in equilibrium with a fresh groundwater composition of $Na^+ = 1.43$
 5 $mmol/L$, $Mg^{2+} = 1.02$ $mmol/L$, $Ca^{2+} = 1.38$ $mmol/L$, being $\beta_{Na} = 0.0134$, $\beta_{Mg} = 0.313$, $\beta_{Ca} = 0.674$
 6 (respectively) and associated with $m_{Na-X} = 0.0008$ meq/L , $m_{Ca-X2} = 0.0404$ meq/L , $m_{Mg-X2} = 0.0188$
 7 meq/L (respectively). The cation exchanger is dominated by Ca^{2+} adsorption, which explains the
 8 dominant β_{Ca} fraction as Ca is available in the water (Table 4). The composition after the ion-
 9 exchange process is determined by equation 8:

$$10 \quad m_{Na_f^+} + 2 \times m_{Ca_f^{2+}} + 2 \times m_{Mg_f^{2+}} = \sum anions_{mix} \quad (\text{Equation 8})$$

11 where m_{if} ($i = Na, Ca, Mg$) is the final content in solution after ion-exchange, and $\sum anions_{mix}$, the
 12 anion content of the flush solution, is fixed by the theoretical content from the mixing
 13 calculation.

14 Combining equations 7 and 8, we evaluated the impact of this flush on the defined exchanger
 15 and the evolution of exchangeable fraction by solving the polynomial equation 9:

$$16 \quad \left(\frac{2\beta_{Ca} \times K^2_{Na/Ca}}{\beta^2_{Ca}} + \frac{2\beta_{Mg} \times K^2_{Na/Mg}}{\beta^2_{Ca}} \right) \times m^2_{Na_f} + m_{Na_f} - \sum anions_{mix} = 0 \quad (\text{Equation 9})$$

17 The results are summarized in Table 4. In order to define the predominant water-rock
 18 interaction processes in the system, we compared the contents from the conservative
 19 approach (*i.e.* $m_{i,WRI}$) with the contribution of ion-exchange process. The impact of ion-
 20 exchange processes on the variation of elements ($m_{i,exc}$) is obtained by subtracting the initial

1 theoretical mixing composition or flush solution composition ($m_{i,mix}$) from the content of
2 elements after the ion-exchange process ($m_{i,f}$) according to equation 10:

3
$$m_{i,exc} = m_{i,f} - m_{i,mix} \quad (\text{Equation 10})$$

4 The result shows that Na^+ is the predominant cation after the sudden salinity rise. When salt
5 water displaces fresh water in an aquifer, an exchange of cations takes place and Na^+ is taken
6 up by the exchanger while Ca^{2+} is released. This reaction is reversible during a subsequent
7 freshening phase. According to equation 11, we can thus compare these results with the
8 water-rock interaction contribution ($m_{i,WRI}$),:

9
$$m_{i,diss} = m_{i,WRI} - m_{i,exc} \quad (\text{Equation 11})$$

10 Taking into account the error propagation, the chemical variations in the water at 5 and 10 m
11 depth—evaluated before CO_2 injection—are the result of mixing plus ion-exchange processes
12 (Table 4). Indeed, $m_{i,diss} = 0$ ($i = \text{Na}, \text{Ca}$), confirming ion-exchange as the only geochemical
13 process except for magnesium depletion with $m_{\text{Mg},diss}$. Then, during CO_2 injection, the $m_{i,WRI}$
14 content is larger than $m_{i,exc}$, which is more marked for calcium, with contents up to a maximum
15 value of 1.35 ± 0.91 mmol/L (at 5-m depth) and 9.83 ± 1.31 mmol/L (10-m depth).

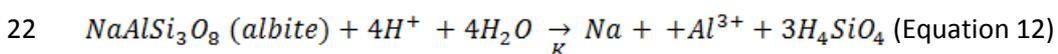
16 This approach permits to dissociate the contribution of mixing process and water-rock
17 interaction in the chemical variation. We can even identify in water-rock interaction the
18 contribution of the ion exchange process induced by fresh-water displacement interface and
19 the impact of CO_2 with dissolution processes which mark some chemical elements (e.g.
20 calcium). Thus, we need to perform calculation of mineral index to evaluate reactive mineral
21 responsible for such chemical variations which are not explained by ion exchange processes.

1

2 **4.2.2 The Dissolution/precipitation processes**

3 The mineralogical composition of the Quaternary sand shows that quartz dominates, but more
4 easily weatherable minerals like carbonates, plagioclase, K-feldspar and mica are also present.
5 Moreover, previous calculations showed the contribution of dissolution processes as reflected
6 by an excess of Ca, Na, Si, K, Mg, HCO₃, which cannot be explained solely by mixing and ion-
7 exchange processes. We used the PHREEQC code for calculating the saturation state of
8 groundwater at different depths for different minerals. As expected, carbonates were affected
9 by CO₂ injection and groundwater was found to be undersaturated with dolomite-type
10 minerals (Fig. 12) with a high P_{CO2}, suggesting dissolution and increase of calcium and
11 magnesium in solution, probably associated with trace elements (Sr, etc.,). The calcite
12 saturation index in the system is well equilibrated for all depths, salinities ranging from -0.5
13 (the lowest values of f_{cl} in water at 5-m depth) to 0.5 (initial value of water at 10-m depth).

14 Saturation indexes of the mica group (celadonite) and plagioclase (albite) are found to be
15 undersaturated for albite and celadonite in the more acidic pH range. Moreover, these
16 saturation values are particularly low for water at 5-m depth during the period of 16 to 19
17 September, when the dilution factor (f_{cl}) had its lowest value. This indicates strong dilution and
18 a decrease in the constitutive elements of albite. This is well illustrated by Figure 12d:
19 excluding the points concerned by ion-exchange or the mixing process that depleted sodium,
20 the linear correlation between log[Na⁺] and log[Al³⁺] agrees with albite weathering,
21 considering the following stoichiometric equilibrium:



1 The saturation state of gibbsite in the same waters shows an opposite pattern with an
2 approximate-equilibrium/supersaturated state for more acidic pH values. This relation
3 demonstrates the behaviour of primary silicate minerals during weathering. Among silicate
4 phases, the mica group (celadonite) and plagioclase (albite) seem to be responsible for the Na,
5 Al, K, Si rise. The quartz-saturation index in the system is well equilibrated with different
6 solutions over depth, ranging from -0.2 to 0.6. The moderately high saturation index of 0.6
7 concerned water at 10-m depth during CO₂ migration, indicating Si release from the
8 weathering of other silicate phases.

9 **4.3 Multi-isotope constraints on the aquifer scheme during the CO₂ injection experiment:** 10 **mixing processes and water rock interaction**

11 An important step when using mixing models is to characterize the end-members of the
12 system. The lack of trace elements and isotopic values for rainwater near the study site makes
13 this approach more difficult to constrain. The evolution of strontium, boron and lithium
14 contents with chloride over depth and time, illustrated in Figure 13, help defining the end-
15 members. As stated above, the chloride content of coastal rainwater, about 0.016 mmol/L,
16 allows considering the water at 5 m collected on 19 September as the low-concentrated end-
17 member with a known isotope signature, even if this point was affected by water-rock
18 interaction between infiltrating rainwater and the matrix aquifer. This point is considered as
19 the recharge entering the system. The mixing curve is thus named “optimised dilution line” in
20 Figure 13. The seawater line is the linear equation between Sr and Cl considering a zero y-
21 intercept, which permits calculating the ideal Sr content from the Cl content of water at 5-m
22 depth. However, considering the large variation in Sr content in dilute water, we refined our
23 mixing model by considering the Sr content of water at 5 m on 19 September. Figure 13
24 compares the theoretical mixing and the measured concentrations over depth and time. All
25 points that are located on the seawater line involve a pure mixing process. All points above or

1 below suggest water-rock interaction and, more precisely, excess or deficit content due to
 2 adsorption/desorption and/or dissolution/precipitation (same approach as in section 4.2).
 3 Figure 13a shows that the measured strontium content is in excess compared to mixing for
 4 water at 5- and 10-m depth. The strontium content at 15 m is located on the mixing model
 5 line, with the exception of an excess value on 16 September that indicates water-rock
 6 interaction in agreement with major elements. Figure 13b, representing B vs. Cl, shows that all
 7 points at 10-m depth are above the mixing line involving a supplementary boron source. The
 8 water at 15-m depth has a slight B excess compared to mixing, whereas the water at 5-m
 9 depth is significantly depleted in boron particularly at the start of the experiment. Finally, for
 10 Li, Figure 13C shows a Li excess for all waters compared to the mixing model.

11 In order to determine the theoretical binary mixing proportion for all isotope systematics over
 12 time and depth, the classical mixing equation is the following:

$$13 \quad \delta_{i,mix} \times m_{i,mix} = \delta_{i,RW} \times m_{i,RW} \times (1 - f_{Cl}) + \delta_{i,SW} \times m_{i,SW} \times f_{Cl} \quad (\text{Equation 13})$$

14 where f_{Cl} is the defined Cl⁻ based fraction of seawater (see above), δ_i the $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^7\text{Li}$, or $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
 15 ratio, the subscripts 'mix', SW and RW referring to the mixture, seawater and rainwater end-
 16 members, respectively.

17 The modern seawater end-member is considered to have a strontium isotope ratio of 0.70919,
 18 (Faure, 1986), a $\delta^{11}\text{B}$ of +39.5‰ (Spivack and Edmond 1987) and a $\delta^7\text{Li}$ of +32‰ (Chan et al.,
 19 1992). The dilute end-member RW, reflecting recharge, corresponds to a shallow groundwater
 20 sample at 5-m depth on 19 September. This had a strontium-isotope ratio of 0.71036 with the
 21 lowest strontium content of 1.89 $\mu\text{mol/L}$, a $\delta^{11}\text{B}$ of +12.1‰ with a boron content of 0.81
 22 $\mu\text{mol/L}$, and a $\delta^7\text{Li}$ of -4.76‰ with a lithium content of 0.33 $\mu\text{mol/L}$. These values fall within the
 23 large range of values observed in rainwater and recharge (Andersson et al., 1990; Chetelat et

1 al., 2005; Chabaux et al.; 2005; Négrel et al. 2007; Millot et al., 2010). The large natural
2 variations of coastal rain are another reason for using a real sample (i.e. 5 m, September 19th)
3 instead of literature values.

4 4.3.1. *Strontium isotopes*

5 Figure 14a illustrates the relationship between the strontium-isotope ratio and Sr-element
6 concentrations. The $\delta_{i,mix}$ vs. $m_{i,mix}$ relation is also plotted and describes mixing-hyperbolas.
7 Comparing these mixing lines, some points plot above/below the theoretical mixing hyperbola,
8 indicating the occurrence of additional chemical processes. The Sr isotopes at 5-m depth on 5,
9 10 and 12 September, and at 10-m depth on 10, 12 and 19 September, plot above the
10 theoretical mixing curve, and both excess Sr and radiogenic values are recorded. For the points
11 at 10-m depth, a Sr excess occurs at a near-constant isotopic ratio. The points of water at 15 m
12 are located on the theoretical mixing curve and show no evidence of water-rock interaction. At
13 different levels and salinities, different water-rock interaction processes seem to occur. Figure
14 15 shows the evolution of measured Ca and Sr, mixing proportions and the water-rock
15 interaction contribution calculated with equations 3 and 4. Thus, for each measured
16 concentration we can determine if mixing or water-rock interaction is the main factor.
17 Strontium behaves similar to calcium and thus participates in the water-rock interaction in a
18 similar way. The results at 5- and 10-m depth can only be explained by water-rock interactions
19 that override mixing, whereas at 15 m mixing is predominant. As was highlighted for calcium,
20 the Sr excess, particularly for the period of 5 to 10 September for water at 5 m depth, was
21 probably the result of ion-exchange processes (Andersen et al., 2005; Jorgensen et al., 2008)
22 during a naturally occurring seawater intrusion. The similar behaviour of Ca and Sr and the
23 calcium release in concordance with a Na depletion (Figs. 11 and 13, Tables 3 and 4) is
24 associated with the release of exchangeable Sr. No fractionation of the strontium isotope can

1 be determined during natural processes like weathering (Négre et al., 1997; Négre and
2 Pauwels, 2004). The exchangeable Sr reflects the composition of water with which it has
3 interacted (Pennisi et al., 2006a, b). Thus, the high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios that describe the
4 exchangeable Sr value most likely originated from matrix-derived strontium released from
5 weathered crystalline rock ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.710$, Négre, 2006; Jorgensen et al., 2008), which is the
6 major constituent of the glacial-fluviatile aquifer matrix (see section 2). However, the
7 significant shift in the strontium-isotopic ratio associated with the decrease of strontium
8 concentrations observed at 5-m depth cannot be explained by ion exchange. We suggest a
9 mixing between two end-members: one of them being the initial water at 5 m affected by
10 strontium release through cation exchange processes after the saline event, the other being
11 the dilute end-member as represented by water of September the 19th. We calculated the
12 mixing model with a previous isotopic mass balance approach and performed iteration with
13 the proportion of exchangeable Sr as variable to obtain the upper mixing line in Figure 14a,
14 which explains the trend of Sr isotope ratios for water at 5-m depth.

15 On Figure 15, we suggest dissolution processes of matrix-derived strontium released from
16 crystalline rocks to explain the increase in Sr concentration and the constantly high strontium
17 isotope ratio for water at 10-m depth. We see that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio increases as ion-exchange
18 processes evolve, retaining a value that is greater than that of the bulk aquifer matrix (Fig. 14).
19 Finally, the modelled mixing process between seawater and dilute water explains the
20 strontium-isotope ratio variation of water at 15 m depth.

21

22 4.3.2. Boron isotopes

23 Figure 14b illustrates the relationship between the boron isotope ratio and B elemental
24 concentrations, together with the $\delta_{i,mix}$ vs. $m_{i,mix}$ relationship. The depletion of boron
25 observed in water at 5-m depth and the boron excess at 10 m, indicate some water-rock

1 interaction (Fig. 13). Figure 14 shows that the B-isotope values at 5 m lie above the mixing line,
2 whereas from 12 September until the end of experiment, the points are located on the mixing
3 line. For water at 10-m depth throughout the experiment, the measured boron content was
4 slightly greater than the theoretical mixing content, while $\delta^{11}\text{B}$ was depleted. The water at 15-
5 m depth with the highest salinity and chloride factor has a boron-isotopic signature slightly
6 below seawater (+39.5‰). Therefore, a mixing process between seawater and dilute-water
7 end-members cannot explain alone the boron isotopic evolution, and the impact of salt/fresh
8 interface displacement and CO_2 intrusion must be taken into account. Indeed, the low boron
9 content for water at 5-m depth on 5 September associated with a high boron-isotope value
10 already indicates sorption processes during saline inversion.

11 Dissolved boron can be partly removed by adsorption on the aquifer matrix, inducing a
12 preferential removal of the lighter boron ^{10}B from the solution (Vengosh et al., 1994; Palmer et
13 al., 1996; Pennisi et al., 2006a; Négrel et al., 2012). As the fixed fraction consists mainly of light
14 ^{10}B , the heavier ^{11}B is thus enriched in the solution, which could explain the slightly positive
15 shift at 5-m depth (5 September) in agreement with pH of solution 7.8 where boric acid and
16 borate ion (in minority) are present. The decrease of both $\delta^{11}\text{B}$ and boron concentration at 5 m
17 can be explained by mixing between the initial water at 5 m depth and the dilute-water end-
18 member (19 September). Desorption can not explain this trend, as the first would result in ^{11}B
19 enrichment and the second in total B concentration increase. Thus, the mixing between these
20 two end-members is calculated and added on Figure 14 (upper line). This model agrees with
21 strontium-isotope and conservative-element (Cl , SO_4 , etc.) modelling.

22 Water-rock interaction is also shown for water at 10-m depth with a $\delta^{11}\text{B}$ decrease over time
23 and a general decrease of the boron concentration. However, all water at 10-m depth is
24 enriched in B and depleted in ^{11}B , compared to the conservative mixing model of seawater and

1 recharge (red arrow on Fig. 14b). This indicates additional boron release (water-rock
2 interaction) with lower $\delta^{11}\text{B}$ from the matrix even under fresh conditions and before CO_2
3 injection. Only at 15-m depth, reversible boron-isotope behaviour is observed with a shift
4 toward a decrease in boron content and isotope values. This could be the result of mixing with
5 an adjacent level with a lower $\delta^{11}\text{B}$ and B content (e.g. 10-m depth). It should be emphasized
6 that the boron-isotope values for water at 15-m depth are not close to the mixing line,
7 contrary to other elements, which indicates water-rock interaction probably due to a longer
8 residence time in the aquifer.

9 The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{11}\text{B}$ diagram (Fig. 14d) shows different end-members in the system and
10 different geochemical results and pathways: ion exchange driven by saline intrusion,
11 dissolution and mixing.

12 4.3.3. *Lithium isotopes*

13 As for strontium and boron, Figure 14c illustrates the relationship between the lithium isotope
14 ratio and elemental concentrations, together with the $\delta_{i,mix}$ vs. $m_{i,mix}$ relationship. Li-excess for
15 nearly all waters indicates water-rock interaction during the whole experiment, even before
16 CO_2 injection, and particularly for waters at 5- and 10-m depth (Fig. 13c). For water at 5-m
17 depth on 5, 10 and 12 September, the points plot below the theoretical mixing hyperbola in
18 the $\delta^7\text{Li}$ vs. Li diagram (Fig. 14c). For these points, the lithium-isotope values are lower than the
19 isotope values resulting from the mixing-calculation hyperbola, while the lithium content is
20 greater (Figs. 13 and 14). For water at 10-m depth, an increase in lithium content is also
21 observed over time with a decrease of lithium-isotope values. Finally, for water at 15-m depth,
22 the points at the end of the experiment on 16 and 19 September are below the mixing line. As
23 for boron isotopes, lithium can be affected by adsorption/desorption processes that may
24 trigger Rayleigh-type processes leading to isotopically lighter lithium for sorption (Zhang et al.,

1 1998; Williams and Hervig, 2005; Millot et al., 2011; Négrel et al., 2012). For water at 10-m
2 depth, the increase in lithium concentration indicates a depleted Li source. Multiple sources of
3 Li can exist and, due to various mineral phases, it is difficult to identify the Li-isotope signature
4 of each of them. A Li-isotope signature can also be the result of fractionation during water-
5 rock interaction. We thus suggest that it is likely that desorption or dissolution of carbonate
6 and/or silicate phases (as suggested by the saturation index, Fig. 12) can prevail for the water
7 at 10-m depth, resulting in an increase in lithium content and a decrease of lithium isotopes
8 due to CO₂ presence. This agrees well with the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio observed at the same depth. And
9 this was also illustrated by Négrel et al. (2012) in deep groundwater from a large sedimentary
10 aquifer in south-western France. The situation at 5-m depth is more complicated and two
11 steps have to be considered. The initial saline intrusion entails ionic exchange that can affect
12 lithium contents as a result of Na/Li exchange (Figs. 11 and 13, Tables 3 and 4) and δ⁷Li
13 variation. The increase in lithium content and the decrease of δ⁷Li can be attributed to
14 displacement of the salt/fresh interface. Subsequently, this lithium issued from cation
15 exchange can be mixed with fresh water to explain both ⁷Li depletion and decreasing Li
16 concentrations, as for boron and strontium. The δ¹¹B vs. δ⁷Li diagram (Fig. 14e) shows a strong
17 relationship between boron and lithium isotopes, suggesting exchange at 5-m depth due to
18 salinity inversion and then mixing and CO₂-WRI for water at 10-m depth.

19 We note that the same lithium-isotope signature is observed for initial water at 5-m depth (5
20 September) resulting from sorption processes, and for final water at 10-m depth resulting from
21 CO₂-water-rock interaction and dissolution processes. This correspondence highlights the
22 ability of isotopes for deciphering two processes—one due to saline inversion and the second
23 due to CO₂—which lead from an initial metastable state to a pseudo-final state with the same
24 lithium signature through two independent geochemical pathways.

5. Conclusions

O-, H-, B-, Sr and Li-isotope ratios of groundwater were monitored during a CO₂-injection experiment at the CO₂FieldLab field site near Svelvik (Norway). This experiment consisted of CO₂ injection at a depth of 20 m from a 45°-inclined well into a shallow phreatic aquifer, aimed at the field testing of geochemical monitoring tools that were first tested in the laboratory (Humez et al., 2012). These tools will be integrated in a set of techniques for near-surface leakage monitoring.

The chemical and isotopic variations observed in the water reflect two major features: 1) A linear relationship between Cl, Na, Mg and SO₄ indicates mixing processes with a saline end-member (seawater), and 2) A non-linear relationship between Cl⁻ and other ions (Si and trace elements such as Sr, Al, Fe, etc.) suggests predominant water-rock interaction. Moreover, rapid and systematic changes following CO₂ injection occur in the chemical and isotopic parameters measured on site, though the mixing processes accompanying the displacement of salt/fresh water interface—inducing supplementary water-rock interactions—conceal some of these trends. Quantitative interpretation of the chemical and isotopic analyses of samples taken from the Svelvik site, discriminated the chemical processes associated with mixing processes from those associated with different types of water-rock interaction. This interpretation used a four-step approach: 1) Definition of realistic mixing end-members in the groundwater system; 2) Calculation of mixing and dilution factors for each water type vs. depth and time; 3) Calculation of the theoretical element content due to mixing only; and 4) Evaluation of the water-rock interaction for each water type vs. depth and time, and distinction of different WRI processes, notably dissolution and exchange.

This multi-isotopic approach converges toward the same complex superposition of geochemical processes, i.e. the mixing of different salinities, interaction between saline- or

1 fresh-water and rock, and interaction between CO₂, water and rock. This explains the variation
2 in both chemistry and isotope signatures, and indicates that these processes involved different
3 mineral phases. Each isotope systematic deciphers different processes, such as [$\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$]_{H₂O}
4 and [$\delta^{34}\text{S}-\delta^{18}\text{O}$]_{SO₄}, that show the origin of salinity and recharge, mixing processes and system
5 dynamics (CO₂, mass water transfer and saline flux). In addition, strontium-, boron- and
6 lithium-isotope systematics help understanding water-rock interaction, ion exchange, and
7 dissolution and precipitation processes.

8

9 **Acknowledgments**

10 This work was financially supported by BRGM as part of the first author's PhD and the
11 Industrial Education and Research Chair "Capture, Transport and Storage of the CO₂" grouping
12 the teaching and research centres of MINES ParisTech, Le Havre University, Ponts ParisTech
13 and BRGM. The work benefited from the collaboration of E. Proust, G. Braibant, M. Brach, F.
14 Koch for their contribution during the CO₂ injection experiment, and from M. Robert, F. Lenain
15 and A.M. Gallas (BRGM Mass-Spectrometry team), who provided the isotopic analyses. The
16 authors wish to thank A. Lassin for ion-exchange processes discussions. This work also
17 benefited from the collaboration of J.P. Ghestem and T. Conte of the BRGM Chemistry
18 laboratories for major and trace elemental analyses. We are grateful to H.M. Kluijver for
19 proofreading and editing the English text. This publication is based on the results from the
20 CO₂FieldLab project, funded by CLIMIT research programme (through Gassnova) and DGCIS
21 (French ministry). The authors acknowledge the partners: SINTEF, BGS, BRGM, Bureau Veritas,
22 NGL, CNRS, imaGeau, Schlumberger Services Pétroliers and WesternGeco for their support.

23

24 **References**

25

26 Andersson, P., Löfvendahl, R., Åberg, G., 1990. Major element chemistry, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a
27 snow profile across central Scandinavia. *Atm. Env Part A. General Topics*, 24(10), 2601-2608.

28 Apello, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edition, A.A. Balkema
29 Publishers, Leiden; p. 65

30

31 Apps, J.A, Zheng, L., Zhang, Y, Xu, T., 2010. Evaluation of potential changes in groundwater quality in
32 response to CO₂ leakage from deep geologic storage. *Transport Porous Med.*, 215-246

33 Assayag, N., Matter, J., Ader, M. Goldberg, D. Agrinier P., 2009. Water-rock interactions during a CO₂
34 injection field-test: Implications on host rock dissolution and alteration effects. *Chem. Geol.* 265,
35 227-235.

36 Ataie-Ashtiani, B., Volker, R.E., and Lockington, D.A., 1999. Tidal effects on sea water intrusion in
37 unconfined aquifers. *J. Hydrol.* 216, 17-31.

38

- 1 Battani A., Deville E., Faure J.L., Jeandel E., Noirez S., Tocqué E., Benoit Y., Schmitz J., Parlouar D., Sarda
2 P., Gal, F., Le Pierres, K., Brach, M., Braibant, G., Beny, C., Pokryszka, Z., Charmoille, A.,
3 Bentivegna, G., Pironon, J., de Donato, P., Garnier, C., Cailteau, C., Barrès, O., Radilla, G., Bauer,
4 A., 2010. Geochemical study of natural CO₂ emissions in the French Massif Central: how to
5 predict origin, processes and evolution of CO₂ leakage. *Oil & Gas Sci. and Technol.Rev. IFP*, , 65
6 615-633.
- 7 Berner, E.K., Berner, R.A., 1996. *Global environment: Water, air, and geochemical cycles*. Prentice Hall,
8 376 p.
- 9 Bouc, O., Audigane, P., Bellenfant, G., Fabriol, H., Gastine, M., Rohmer, J., Seyedi, D., 2009. Determining
10 safety criteria for CO₂ geological storage. *Energy Proc.* 1, 2439-2446.
- 11 Carroll, S., Hao, Y., Aines, R., 2009. Transport and detection of carbon dioxide in dilute aquifers. *Energy*
12 *Proc.* 1, 2111-2118.
- 13 Casanova, J., Négrel, P., and Blomqvist, R. 2005. Boron isotope fractionation in groundwaters as an
14 indicator of past permafrost conditions in the fractured crystalline bedrock of the fennoscandian
15 shield. *Water Research* 39, 362-370.
- 16
- 17 Chabaux, F., Riotte, J., Schmitt, A.D., Carignan, J., Herckes, P., Pierret, M.C., Wortham, H., 2005. Variations of
18 U and Sr isotope ratios in Alsace and Luxembourg rain waters: Origin and hydrogeochemical
19 implications. *C. R. Geosci.* 337, 1447–1456.
- 20 Chan, L.H., Edmond, J.M., Thompson, G., Gillis, K., 1992. Lithium isotopic composition of submarine
21 basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 108, 151-160.
- 22 Chetelat, B., Gaillardet, J., Freydisier, R., Négrel, Ph., 2005. Boron isotopes in precipitation: Experimental
23 constraints and field evidence from French Guiana. *Earth Planet. Sci. Let.* 235(1–2), 16-30.
- 24 Ciesielsky, H., Sterckemann, T., 1997. Determination of exchange capacity and exchangeable cations in
25 soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie* 17,
26 1-7.
- 27 Clark, I., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, 328p.
- 28 Craig, H., 1961. Standard for reporting contents of Deuterium and Oxygen-18 in natural waters. *Science*
29 133, 1833-1834.
- 30 Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-468
- 31
- 32 Denchik, N., Pezard, P., Paris, J., Geeraert, M., Henry, G., Baqué,L., Barry, S., Neyens, D., 2012.
33 CO₂FIELDLAB project. Near-surface downhole electrical resistivity monitoring for CO₂ shallow
34 injection at the Svelvik ridge (Norway). *Geophysical Research abstracts*, vol. 14, EGU2012-10213.
- 35 Dillen, M., Lindeberg E., et al., 2009. A field laboratory for monitoring CO₂ leakage. *Energy Proc.* 1, 2397-
36 2404.
- 37 Dyrssen, D.W., 2001. Conservative Elements. *In Encyclopedia of Ocean Sciences (Second Edition)*, H.S.
38 Editors-in-Chief: John, K.T., Steve A.T., eds. (Oxford, Academic Press), 626-629.
- 39 Emberley, S., Hutcheon, I., Shevalier, M., Durocher, K., Mayer, B., Gunter, W.D., Perkins, E.H., 2005.
40 Monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage through produced fluid sampling at the
41 Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *App. Geochem.* 20,
42 1131-1157.
- 43 Epstein, S., Mayeda, T., 1953. Variation of O18 content of waters from natural sources. *Geochim.*
44 *Cosmochim. Acta* 4, 213-224.
- 45 Faure, G., 1986. *Principles of Isotope Geology*. John Wiley and Sons. 589 p.
- 46 Frondini, F., 2008. Geochemistry of regional aquifer systems hosted by carbonate-evaporite formations
47 in Umbria and southern Tuscany (central Italy). *App. Geochem.* 23, 2091-2104.

- 1 Gaines, G. L. and Thomas, H. C. 1953. Adsorption studies on clay minerals II. A formulation of the
2 thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21, 714-718.
- 3 Gal, F., Widory, D., Proust, E., Humez, P., Braibant, G., Brach, M., Koch, F., Girard, J.F. CO₂FieldLab team,
4 2012. CO₂FieldLab project: An induced leakage into shallow aquifer – Monitoring of the soil gas
5 and aquifer compartments. In prep., to be submitted to *Internat. J. Greenhouse Gas Control*
- 6 Giesemann, A., Jaeger, H.J., Norman, A.L., Krouse, H.R., and Brand, W.A., 1994. Online Sulfur-Isotope
7 Determination Using an Elemental Analyzer Coupled to a Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* 66,
8 2816-2819.
- 9
- 10 IEA-GHG (IEA Greenhouse Gas R&D Programme), 2011. Potential impacts on groundwater resources of
11 CO₂ geological storage, Report Number 2011/11.
- 12 Holtedahl, O., Schetelig, J., Rosendahl, H., Størmer, L., 1934. The geology of the Oslo region, and the
13 adjacent sparagmite district. *Proceedings of the Geologists' Association* 45, 314-IN14.
- 14 Humez, P., Audigane, P., Lions, J., Chiaberge, C., Bellenfant. G., 2011. Modeling of CO₂ leakage up
15 through an abandoned well from deep saline aquifer to shallow fresh groundwaters. *Transport*
16 *Porous Media*. DOI 10.1007/s11242-011-9801-2.
- 17 Humez, P., Audigane, P., Lions, J., Négrel, Ph., and Lagneau, V., 2011. Tracking and CO₂ leakage from
18 deep saline to fresh groundwaters: Development of sensitive monitoring techniques. *Energy Proc.*
19 4, 3443-3449.
- 20
- 21 Humez, P., Lagneau, V., Lions, J., Négrel, Ph., 2012. Assessing the potential consequences of CO₂ leakage
22 to freshwater resources: A batch-reaction experiment towards an isotopic tracing tool. *App.*
23 *Geochem.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.07.014>.
- 24 Jeandel, E., 2008. Monitoring géochimique par couplage entre les gaz rares et les isotopes du carbone:
25 étude d'un réservoir naturel. PhD thesis. Orsay
- 26 Jeandel, E., Battani, A., Sarda, P., 2010. Lessons learned from natural and industrial analogues for
27 storage of carbon dioxide. *Internat. J. Greenhouse Gas Control.* 4, 890-909.
- 28 Johnson, J.W., 2009. Integrated modeling, monitoring, and site characterization to assess the isolation
29 performance of geologic CO₂ storage: Requirements, challenges, and methodology. *Energy Proc.*
30 1, 1855-1861.
- 31 Johnson, G., Mayer, B. Nightingale, M., Shevalier, M., Hutcheon, I., 2011. Using oxygen isotope ratios to
32 quantitatively assess trapping mechanisms during CO₂ injection into geological reservoirs: The
33 Pembina case study. *Chem. Geol.* 283, 185-193.
- 34 Jørgensen, N.O., Andersen, M.S., Engesgaard, P., 2008. Investigation of a dynamic seawater intrusion
35 event using strontium isotopes (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr). *J. Hydrol.* 348, 257-269.
- 36 Keating, E.H., Alexandra Hakala, J., Viswanathan, H., William Carey, J., Pawar, R., Guthrie, G.D.,
37 Fessenden-Rahn, J., 2012. CO₂ leakage impacts on shallow groundwater: field-scale reactive-
38 transport simulations informed by observations at a natural analog site. *App. Geochem.* , doi:
39 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.007>
- 40
- 41 Kharaka, Y.K., Cole, D.R, Thordsen, J.J., Kakouros, E., Nance, H.S., 2006. Gas-water-rock interaction in
42 sedimentary basins; CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. *J. Geochem. Explor.* 89,
43 183-186.
- 44 Kharaka, Y.K., Hanor, J., 2007. Deep Fluids in the continents: I. Sedimentary Basins. In, J.I. Drever (ed.),
45 *Surface and Ground Water, Weathering and Soils, Treatise on Geochemistry* 5, 1-48.
- 46 Kharaka, Y.K, Thordsen, J.J., Kakouros, E., Ambats, G., Herkelrath, W.N., Beers, S.R., Birkholzer, J.T., Apps,
47 J.A., Spycher, N.F., Zheng, L., Trautz, R.C., Rauch, H.W., Gullickson, K.S., 2010. Changes in the

1 chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO₂ at the ZERT field site,
2 Bozeman, Montana. *Environ. Earth Sci.* 60, 273-284.

3 Lafortune, S., Moreira, M., Agrinier, P., Bonneville, A., Schneider, H., Catalette, H., 2009. Noble gases as
4 tools for subsurface monitoring of CO₂ leakage. *Energy procedia*, GHGT-9, 2185-2192

5 Lemieux, J., 2011. Review: The potential impact of underground geological storage of carbon dioxide in
6 deep saline aquifers on shallow groundwater resources. *Hydrogeol. J.* 19, 757-778.

7 Lewicki, J.L., Birkholzer J., Tsang, C.F., 2007. Natural and industrial analogues for leakage of CO₂ from
8 storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned. *Environ.*
9 *Geol.* 52, 457-467.

10 Little, M.G., Jackson, R.B., 2010. Potential impacts of leakage from deep CO₂ geosequestration on
11 overlying freshwater aquifers. *Environ. Sci. Technol.* 44, 9225-9232.

12 Lu, J., Partin J.W., Hovorka, S.D., 2010. Corinne Wong Potential risks to freshwater resources as a result
13 of leakage from CO₂ geological storage: a batch-reaction experiment. *Environ. Earth Sci.* 60, 335-
14 348.

15 Matter, J.M., Takahashi, T., Goldberg, D., 2007. Experimental evaluation of in-situ CO₂-water-rock
16 reactions during CO₂ injection in basaltic rocks: Implications for geological CO₂ sequestration.
17 *Geochem.y Geophys. Geosys.* 8.

18 Millot, R., Guerrot, C., Vigier, N., 2004. Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in
19 two reference materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 153-159.

20 Millot, R., Négrel, Ph., 2007. Multi-isotopic tracing ($\delta^7\text{Li}$, $\delta^{11}\text{B}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and chemical geothermometry:
21 evidence from hydro- geothermal systems in France. *Chem. Geol.* 244, 664-678.

22 Millot, R., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., Négrel, Ph., 2010. Multi-isotopic composition ($\delta^7\text{Li}$ - $\delta^{11}\text{B}$ - δD -
23 $\delta^{18}\text{O}$) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. *App. Geochem.* 25,
24 1510-1524.

25 Millot, R., Guerrot, C., Innocent, C., Négrel, Ph., Sanjuan, B., 2011. Chemical, multi-isotopic (Li-B-Sr-U-
26 H-O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. *Chem. Geol.*
27 283, 226-241.

28 Myrntinen, A., Becker, V., van Geldern, R., Würdemann, H., Morozova, D., Taubald, H., Blum, P., Barth,
29 J.A.C., 2010. Carbon and oxygen isotope indications for CO₂ behaviour after injection: first results
30 from the Ketzin Site (Germany). *Internat. J. Greenhouse Gas Control* 4, 1000-1006.

31 Négrel, Ph., Fouillac, C, Brach, M., 1997. A strontium isotopic study of mineral and surface waters from
32 the Cezallier (Massif Central, France): implications for the mixing processes in areas of
33 disseminate emergences of mineral waters. *Chem. Geol.* 135, 89-101.

34 Négrel, Ph., Pauwels, H., 2004. Interaction between the different water bodies in catchments in Brittany
35 (France): characterizing multiple sources in waters through isotopic tracing. *Wat. Air Soil Poll.*
36 151, 261-285.

37 Négrel, Ph., Casanova, J., 2005. Comparison of the Sr isotopic signatures in brines of the Canadian and
38 Fennoscandian Shields. *App. Geochem.* 20, 749-766.

39 Négrel, Ph., 2006. Water-granite interaction: clues from strontium, neodymium and rare earth elements
40 in saprolite, sediments, soils, surface and mineralized waters. *App. Geochem.* 21, 1432-1454.

41 Négrel, Ph., Guerrot, C., Millot, R., 2007. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater
42 in France: influence of sources and hydrogeochemical implications. *Isotopes Env. Health Stud.* 43,
43 179-196.

44 Négrel, Ph., Millot, R., Guerrot, C., Petelet-Giraud E., Brenot, A., Malcuit, E., 2012. Heterogeneities and
45 interconnections in groundwater: coupled B, Li and stable isotope variations in a large aquifer
46 system (Eocene sand aquifer, France). *Chem. Geol.* 296-297, 83-95.

- 1 Nier, A. O., 1938. The Isotopic Constitution of Strontium, Barium, Bismuth, Thallium and Mercury.
2 Physical Rev. 54(4), 275-278
3
- 4 Orsini, L., Remy, J.C., 1976. Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée
5 de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Sci. Sol* 4, 269-275.
- 6 Oshumi, T., Fujini, H., 1986. Isotope exchange technique for preparation of hydrogen gas in mass
7 spectrometric D/H analysis of natural waters. *Anal. Sci.* 2, 489-490.
- 8 Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) — A computer program for
9 speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S.
10 Geol. Surv. Water-Resour. Invest. Rep. 99-4259.
- 11 Pauwels, H., Gaus, I., Le Nindre, Y.M., Pearce, J., Czernichowski-Lauriol, I., 2007. Chemistry of fluids from
12 natural analogue for a geological CO₂ storage site (Montmiral, France): Lessons for CO₂-water-rock
13 interaction assessment and monitoring. *App. Geochem.* 22, 2817-2833.
- 14 Pearson, F.J., Rightmire, C.T., 1980. Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulfur compounds. In: P.
15 Fritz and J. Ch., Fontes (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 179-226.
- 16 Pennisi, M., Bianchini, G., Muti, A., Kloppmann, W., Gonfiantini, R., 2006a. Behaviour of boron and
17 strontium isotopes in groundwater-aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy). *App.*
18 *Geochem.* 21, 1169-1183.
- 19 Pennisi, M., Gonfiantini, R., Grassi, S., Squarci, P., 2006b. The utilization of boron and strontium isotopes
20 for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western
21 Tuscany, Italy). *App. Geochem.* 21, 643-655.
- 22 Raistrick, M., Mayer, B., Shevalier, M., Perez, R.J., Hutcheon, I., Perkins, E., Gunter, B., 2006. Using
23 chemical and isotopic data to quantify ionic trapping of injected carbon dioxide in oil field brines.
24 *Environ. Sci. Technol.* 40, 6744-6749.
- 25 Smyth, R.C., Hovorka, S.D., Lu, J., Romanak, K.D., Partin, J.W., Wong, C., 2009. Assessing risk to fresh
26 water resources from long term CO₂ injection—laboratory and field studies. *Energy Proc.* 1, 1957-
27 1964
- 28 Spangler, L.H., Dobeck L.M., et al., 2010. A shallow subsurface controlled release facility in Bozeman,
29 Montana, USA, for testing near surface CO₂ detection techniques and transport models.
30 *Environm. Earth Sci.* 60, 227-239.
- 31 Spivack, A.J., Edmond, J.M., 1987. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust.
32 *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1033-1043.
- 33 Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S., and Kasher, R., 1994. Boron Isotope Application for Tracing
34 Sources of Contamination in Groundwater. *Environm. Sci & Technol.* 28, 1968-1974.
35
- 36 Viswanathan, H., Dai, Z., Lopano, C., Keating, E., Hakala, J. A., Scheckel, K. G., Zheng, L., Guthrie, G. D.,
37 and Pawar, R., 2012. Developing a robust geochemical and reactive transport model to
38 evaluate possible sources of arsenic at the CO₂ sequestration natural analog site in Chimayo,
39 New Mexico. *J. Greenhouse Gas Control*, 10, 199-214.
- 40 Williams, L.B., Hervig, R.L., 2005. Lithium and boron isotopes in illite-smectite: The importance of crystal
41 size. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5705-5716.
- 42 Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D., 2001. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Elsevier
43 *Oceanography Series* 65, 346 pp.
- 44 Zhang, L., Chan, L.-H., and Gieskes, J.M., 1998. Lithium isotope geochemistry of pore waters from ocean
45 drilling program Sites 918 and 919, Irminger Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2437-2450.

1 Zheng, L., Apps, J.A., Zhang, Y., Xu, T., Birkholzer, J.T., 2009. On mobilization of lead and arsenic in
 2 groundwater in response to CO₂ leakage from deep geological storage. Chem. Geol. 268,281-
 3 297.

4 Zheng, L., Apps, J. A., Spycher, N., Birkholzer, J. T., Kharaka, Y. K.; Thordsen, J., Beers, S. R.,Herkelrath,
 5 W. N., Kakouros, E., Trautz, R. C., 2011. Geochemical modeling of changes in shallow
 6 groundwater chemistry observed during the MSU-ZERT CO₂ injection experiment. Int. J.
 7 Greenhouse Gas Control. 7, 202-217

8

9

10 **Appendix A: Supporting material: law of uncertainty propagation**

11 We used a mass balance approach, i.e. the effect of variable uncertainties or errors on the
 12 uncertainty of a function based on them. Most commonly, the error on a quantity, Δx, is given
 13 as the standard deviation σ. As the variables are experimental-measurement values, they have
 14 uncertainties due to measurement limitations (e.g. instrument precision) that define variables
 15 in the function. We systematically considered the propagation of errors of different primary
 16 variables, such as m_i that is the content of element I in the mixture and the end-members in
 17 the functions f (e.g. the fraction of the end-members in the mixture). The value of the
 18 measured or calculated quantity and its error were expressed as x±Δx. We assumed a
 19 statistical probability distribution of the previous variables of 15%. Therefore, it was possible
 20 to derive confidence limits for describing the region within which the true value of the variable
 21 is found, with the common formula for independent variables proposed by the NIST (National
 22 Institute of Standards and Technology) according to equation 4:

23
$$\Delta_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \times \Delta_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \times \Delta_y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \times \Delta_z^2 + \dots}$$
 Equation 4

24 This formula is based on the linear characteristics of the gradient of function f and on an
 25 estimated standard deviation of function f, as long as Δ_x², Δ_y², Δ_z²,... are small compared to the
 26 partial derivatives. The f fraction is first studied to determine the Δ_f as a function of m_{i, sample}:

1 $m_{Cl,end-members}$ variables; which then become a variable in the function $m_{i,mix}$ of f ; $m_{i,end-members}$
2 variables. Finally, the $m_{i,react}$ is a function of the $m_{i,mix}$ and $m_{i,sample}$ variables.

3

4 **Figure captions**

5 Figure 1a-d: CO₂FieldLab site

6 a) Location map

7 b) Air photo looking north on the Svelvik area at the outlet of the Drammensfjord; the ridge in the fjord
8 is formed by deglaciation deposits. The photo shows the sand excavation on the ridge and the dredged
9 channel, Svelvikstraumen, on the west side (Dillen et al., 2009)

10 c) Location of water monitoring wells with longitude and latitude coordinates

11 d) North-South profile through Svelvik ridge (Dillen et al., 2009)

12 Figure 2: Chemical composition vs. depth in the solid phase from cuttings of A2 water monitoring well

13 Figure 3: Evolution of sulphate (A), chloride concentration (B) (mmol/L), hydrogen isotopes of water (C)
14 and sulphur isotopes of sulphate (D) values during the CO₂-injection experiment; group of conservative
15 tracers with the same trend through time and depth (with manual trend)

16 Figure 4: Evolution of calcium (A), silica (B) concentration (mmol/L), lithium (C), boron (D) and strontium
17 (E) concentration (μmol/L), and strontium-isotope (G) ratios and lithium (H)/boron (F) -isotope values
18 during the CO₂-injection experiment; group of non-conservative and reactive indicators of water-rock
19 interaction

20 Figure 5: Piper diagram for the classification of water from A2 water monitoring at 5-m, 10-m and 15-m
21 depth; Different typical geochemical (Ca,Mg)SO₄; (Ca,Mg)Cl₂, (Ca,Mg)HCO₃, (Na,K)SO₄, Na,K(Cl)₂ and
22 seawater types are located on the diagram plus different possible mechanisms controlling the
23 geochemical evolution of water

24 Figure 6: Plot of Cl (mmol L⁻¹) vs. SO₄ (mmol L⁻¹) in groundwater at different depths and with time (f(t))

25 Figure 7: δ³⁴S_{SO4}-SO₄ (mmol L⁻¹) (A) δ³⁴S_{SO4} - δ¹⁸O_{SO4} diagram (B): evidence of mixing processes and origin
26 of salinity in the system

27 Figure 8: Plot of SO₄ (A, mmol L⁻¹) and Si (B, mmol L⁻¹) vs. HCO₃ (mmol L⁻¹) in groundwater at different
28 depths

29 Figure 9: Plot of Sr (μmol L⁻¹) vs. HCO₃ (mmol L⁻¹) in groundwater at different depths

30 Figure 10: Diagram of stable water isotopes (δ¹⁸O and δD) with Global Meteoric Water Line (GMWL) and
31 linear fit between water at different depths and its confidence interval (R-squared of 0.97) and the
32 determination of seawater-dilution factor of each point to validate the mixing approach. Strong
33 similarity with Danish water (Jørgensen et al., 2008)

34 Figure 11: Measured content with the theoretical and modelled mixing contents of Na, Ca, Mg and K (all
35 in mmol L⁻¹) evaluation of depletion and excess content for water at 5-, 10- and 15-m depth

36 Figure 12: Evolution of the saturation index of albite, celadonite, gibbsite and carbonate (dolomite) in
37 the system with PHREEQC calculation

- 1 Figure 13: Evolution of the strontium, boron and lithium (all in $\mu\text{mol L}^{-1}$) contents vs. chloride (mmol L^{-1})
2 for water at 5-, 10- and 15-m depth
- 3 Figure 14: Plot of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Sr ($\mu\text{mol L}^{-1}$), $\delta^{11}\text{B}$ vs. B ($\mu\text{mol L}^{-1}$), $\delta^7\text{Li}$ vs. Li ($\mu\text{mol L}^{-1}$), concentrations in
4 groundwater collected at 5-, 10- and 15-m depth; calculation of mixing isotope value and representation
5 along modeled mixing hyperbola and evidence of water-rock interaction in the system
- 6 Figure 15: Measured Ca and Sr, mixing proportions and water-rock contribution calculation with mass
7 balance approach: evidence of water and rock interaction
- 8 **Table captions**
- 9 Table 1: Summary of evolution of physico-chemical parameters, chemical composition and isotope
10 values of water at 5-, 10- and 15-m depth, and seawater, from Berner and Berner (1996)
- 11 Table 2: Summary of chemical composition evolution for trace elements and isotope value of water at 5-
12 10- and 15-m depth
- 13 Table 3: Results of theoretical mixing values of major ion and, compared with measured data, the
14 evidence of water contribution with error bars in water at 5-, 10- and 15-m depth according to
15 equations 1 to 4
- 16 Table 4: Results of decomposition of the water-rock contribution with ion-exchange processes and
17 dissolution/precipitation processes in water at 5-, 10- and 15-m depth; each chemical result is
18 associated with error bars according to equations 1 and 5 to 11
- 19
- 20
- 21

Sample identification	pH	Conductivity μs/cm	K mmol/L	Mg mmol/L	Na mmol/L	SO ₄ mmol/L	Si mmol/L	Cl mmol/L	HCO ₃ mmol/L	Ca mmol/L	δ ³⁴ S _{SO4} ‰	δ ¹⁸ O _{SO4} ‰	δ ¹⁸ O _{H2O} ‰	δ ² H _{H2O} ‰
A2-5m/5-Sep	7.6	3860	0.44	1.28	15.53	1.98	0.08	28.48	2.43	6.96	14.8	4.3	-9.9	-71.2
A2-5m/9-Sep	6.9	3550	0.41	1.47	12.31	1.70	0.10	24.59	4.15	6.81	nd	nd	-9.6	-70
A2-5m/10-Sep	6.5	4370	0.45	1.63	12.86	1.62	0.16	23.52	10.26	8.49	16.2	4.6	-9.5	-69.9
A2-5m/11-Sep	6.2	2560	0.37	1.02	7.69	0.89	0.18	9.77	14.44	7.13	nd	nd	-10.3	-74.8
A2-5m/12-Sep	6.3	2130	0.31	0.70	4.59	0.55	0.17	3.30	13.44	5.76	8	-0.8	nd	nd
A2-5m/13-Sep	6.4	1388	0.25	0.53	2.93	0.41	0.17	0.94	13.69	5.13	nd	nd	-10.9	-78.4
A2-5m/14-Sep	6.5	1317	0.25	0.53	3.06	0.44	0.17	1.22	12.38	4.64	nd	nd	-10.9	-78.1
A2-5m/16-Sep	6.5	807	0.15	0.26	0.99	0.34	0.09	0.10	6.93	2.91	nd	nd	-10.9	-78.1
A2-5m/19-Sep	7.4	347	0.07	0.09	0.40	0.34	0.06	0.08	2.61	1.25	1.1	-6.4	-10.9	-78.4
A2-10m/5-Sep	8.2	845	0.29	1.02	1.43	0.54	0.23	1.95	4.05	1.38	0.1	-6.4	-11	-79.5
A2-10m/9-Sep	6.3	1683	0.38	1.68	1.12	0.41	0.36	1.12	16.90	6.64	nd	nd	-11	-79
A2-10m/10-Sep	6.1	2170	0.36	1.65	0.95	0.37	0.43	0.79	22.26	9.89	1.2	-5.6	-10.9	-78.6
A2-10m/12-Sep	6.1	2130	0.31	1.40	0.64	0.34	0.39	0.39	22.66	9.94	1.2	-5.7	nd	nd
A2-10m/13-Sep	6.1	2130	0.31	1.37	0.51	0.35	0.38	0.32	22.34	9.79	nd	nd	-11.2	-78.5
A2-10m/19-Sep	6.1	1921	0.34	1.86	1.05	0.37	0.45	0.87	20.00	8.36	0.7	-5.4	-10.9	-78.6
A2-15m/5-Sep	8.3	9370	1.81	6.79	61.85	4.03	0.11	76.82	3.23	1.62	17.3	4.5	-9.7	-70.3
A2-15m/8-Sep	8.3	8170	1.65	5.80	55.15	3.35	0.12	67.94	3.39	1.38	nd	nd	-9.9	-71.6
A2-15m/10-Sep	8.1	9230	1.73	6.39	60.68	3.79	0.11	77.27	4.03	1.46	nd	nd	-9.7	-70.5
A2-15m/11-Sep	7.5	9240	1.74	6.53	59.69	3.71	0.13	74.99	5.56	1.70	nd	nd	-9.7	-70.9
A2-15m/12-Sep	7.5	8880	1.71	6.52	60.08	3.34	0.14	70.20	5.92	1.90	18.3	5.5	nd	nd
A2-15m/13-Sep	7.2	8080	1.61	6.07	51.62	3.07	0.16	63.97	7.89	1.85	nd	nd	-9.9	-72.4
A2-15m/14-Sep	7.1	6030	1.43	5.33	38.39	2.14	0.23	43.77	11.97	2.10	nd	nd	-10.3	-75.1
A2-15m/16-Sep	6.4	5350	1.37	5.53	30.08	1.71	0.33	33.55	16.11	3.56	14.9	3.9	-10.5	-76.9
A2-15m/19-Sep	7.3	8270	1.53	5.22	52.06	3.17	0.13	65.92	4.33	2.38	18.7	5.6	-9.9	-71.9
(Berner and Berner 1996)			10.4	54.3	479	28.9		558	2	10.5	21			

Table 1

Sample identification	Al	As	B	Ba	Co	Li	Mn	Ni	Sr	Zn	$\delta^{11}\text{B}$ ‰	$\delta^7\text{Li}$ ‰	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
	$\mu\text{mol/L}$												
A2-5m/5-Sep	0.17	0.01	1.69	2.06	0.03	2.88	3.15	0.65	14.63	0.02	39.4	9.2	0.711009
A2-5m/9-Sep	0.12	0.01	1.79	2.33	0.07	2.71	5.14	1.07	14.95	0.03	nd	nd	nd
A2-5m/10-Sep	0.24	0.06	2.01	3.03	0.46	3.14	16.56	3.48	17.42	0.04	34.4	5.0	0.711052
A2-5m/11-Sep	0.50	0.12	1.75	1.86	0.66	2.78	28.60	4.22	13.64	0.07	nd	nd	nd
A2-5m/12-Sep	0.51	0.12	1.11	1.27	0.50	2.14	24.72	3.12	9.53	0.07	18.3	-0.4	0.710693
A2-5m/13-Sep	0.59	0.19	1.31	1.41	0.44	1.86	25.50	2.61	8.17	0.06	nd	nd	nd
A2-5m/14-Sep	0.66	0.20	1.40	1.35	0.35	1.91	21.49	2.27	7.41	0.05	nd	nd	nd
A2-5m/16-Sep	0.47	0.09	0.89	0.76	0.20	0.98	13.26	1.48	4.50	0.03	nd	nd	nd
A2-5m/19-Sep	0.14	0.05	0.81	0.46	0.01	0.33	2.13	0.08	1.89	0.00	12.1	-4.8	0.710365
A2-10m/5-Sep	0.12	0.05	4.77	0.77	0.02	1.96	0.83	0.47	3.77	0.01	9.81	21.4	0.710192
A2-10m/9-Sep	0.46	0.18	2.69	3.12	0.74	3.22	20.04	6.17	14.68	0.15	nd	nd	nd
A2-10m/10-Sep	1.61	0.47	1.96	4.30	1.60	3.33	52.06	11.28	18.82	0.46	0.4	10	0.710417
A2-10m/12-Sep	2.19	0.49	1.57	3.96	1.25	2.94	54.63	8.88	17.56	0.43	3.33	9.6	0.710423
A2-10m/13-Sep	2.61	0.50	2.19	3.90	1.31	3.10	55.01	8.59	16.58	0.45	nd	nd	nd

A2-10m/19-Sep	1.42	0.44	3.61	3.03	0.43	3.46	41.71	3.29	14.81	0.13	1.07	12.4	0.710389
A2-15m/5-Sep	0.19	0.04	82.06	3.10	0.02	4.88	0.92	0.41	14.32	0.02	34.3	31.0	0.709332
A2-15m/8-Sep	0.11	0.04	77.19	2.42	0.02	4.39	0.82	0.34	10.51	0.00	nd	nd	nd
A2-15m/10-Sep	0.13	0.04	86.91	2.68	0.02	4.72	0.90	0.41	12.60	0.01	nd	nd	nd
A2-15m/11-Sep	0.09	0.04	92.46	2.88	0.03	5.04	1.31	0.67	13.44	0.00	nd	nd	nd
A2-15m/12-Sep	0.12	0.04	85.56	2.36	0.03	5.84	1.63	0.73	14.36	0.01	32.4	28.8	0.709303
A2-15m/13-Sep	0.08	0.04	86.64	2.63	0.04	5.07	2.39	0.97	12.67	0.01	nd	nd	nd
A2-15m/14-Sep	0.11	0.04	77.32	2.56	0.07	4.87	4.95	1.43	12.07	0.02	nd	nd	nd
A2-15m/16-Sep	0.16	0.05	60.12	2.71	0.33	5.30	16.65	3.75	14.57	0.05	26.2	22.8	0.709356
A2-15m/19-Sep	0.06	0.02	74.42	2.63	0.05	4.51	5.65	0.75	12.25	0.01	33.8	24.5	0.709337
SW											39	31	0.7092

Table 2

Sample identification	Mixing processes							Water-rock contribution					
	$f_{Cl} \pm \Delta$	$Na_{mix} \pm \Delta$ mmol/L	$Ca_{mix} \pm \Delta$ mmol/L	$K_{mix} \pm \Delta$ mmol/L	$Mg_{mix} \pm \Delta$ mmol/L	$SO_4_{mix} \pm \Delta$ mmol/L	$HCO_3_{mix} \pm \Delta$ mmol/L	$Na_{WRI} \pm \Delta$ mmol/L	$Ca_{WRI} \pm \Delta$ mmol/L	$K_{WRI} \pm \Delta$ mmol/L	$Mg_{WRI} \pm \Delta$ mmol/L	$SO_4_{WRI} \pm \Delta$ mmol/L	$HCO_3_{WRI} \pm \Delta$ mmol/L
A2-5m/5-Sep	0.0509±0.0108	24.76±6.33	1.72±0.22	0.60±0.14	2.85±0.72	1.79±0.38	2.37±0.34	-9.23±6.74	5.24±1.05	-0.15±0.15	-1.57±0.74	0.18±0.48	0.04±0.36
A2-5m/9-Sep	0.0439±0.0093	21.43±5.46	1.65±0.21	0.53±0.12	2.47±0.62	1.59±0.33	2.38±0.34	-9.11±5.76	5.15±1.03	-0.12±0.13	-0.99±0.66	0.10±0.42	1.76±0.62
A2-5m/10-Sep	0.0420±0.0089	20.51±5.22	1.63±0.21	0.50±0.11	2.37±0.59	1.54±0.32	2.39±0.34	-7.65±5.57	6.85±1.28	0.06±0.13	-0.74±0.64	0.08±0.40	7.88±1.54
A2-5m/11-Sep	0.0174±0.0037	8.72±2.16	1.41±0.18	0.25±0.05	1.03±0.24	0.83±0.14	2.39±0.34	-1.03±2.46	5.72±1.07	0.12±0.07	0.01±0.29	0.05±0.19	12.05±2.17
A2-5m/12-Sep	0.0058±0.0012	3.16±0.72	1.30±0.18	0.13±0.02	0.41±0.08	0.50±0.06	2.39±0.34	1.43±0.99	4.45±0.86	0.17±0.05	0.29±0.13	0.04±0.09	11.04±2.02
A2-5m/13-Sep	0.0014±0.0003	1.14±0.19	1.26±0.18	0.09±0.01	0.17±0.02	0.38±0.05	2.39±0.34	1.78±0.48	3.87±0.77	0.16±0.04	0.35±0.08	0.03±0.06	11.28±2.05
A2-5m/14-Sep	0.0019±0.0003	1.38±0.26	1.26±0.18	0.09±0.01	0.20±0.03	0.39±0.05	2.39±0.34	1.68±0.52	3.37±0.70	0.15±0.04	0.32±0.08	0.04±0.07	9.98±1.86
A2-5m/16-Sep	0.0000±0.0000	0.42±0.06	1.25±0.18	0.07±0.00	0.09±0.00	0.34±0.05	2.39±0.34	0.56±0.15	1.66±0.44	0.07±0.02	0.16±0.04	0.00±0.05	4.53±1.04
A2-5m/19-Sep	0.0000±0.0000	0.40±0.06	1.25±0.18	0.07±0.00	0.09±0.00	0.34±0.05	2.39±0.34	0.00±0.08	0.00±0.26	0.00±0.01	0.00±0.01	0.00±0.05	0.21±0.39
A2-10m/5-Sep	0.0034±0.0007	2.01±0.42	1.27±0.18	0.11±0.01	0.27±0.05	0.43±0.05	2.39±0.34	-0.58±0.46	0.09±0.28	0.18±0.04	0.74±0.16	0.10±0.08	1.65±0.61
A2-10m/9-Sep	0.0018±0.0004	1.29±0.23	1.26±0.18	0.09±0.00	0.19±0.03	0.39±0.05	2.39±0.34	-0.18±0.28	5.37±1.00	0.28±0.06	1.49±0.25	0.02±0.06	14.50±2.54
A2-10m/10-Sep	0.0013±0.0002	1.01±0.17	1.25±0.18	0.09±0.00	0.16±0.02	0.37±0.05	2.39±0.34	-0.06±0.21	8.63±1.48	0.27±0.05	1.49±0.25	-0.00±0.06	19.86±3.34
A2-10m/12-Sep	0.0005±0.0001	0.66±0.09	1.25±0.18	0.08±0.00	0.12±0.01	0.35±0.05	2.39±0.34	-0.03±0.12	8.68±1.49	0.23±0.05	1.28±0.21	-0.01±0.05	20.25±3.40
A2-10m/13-Sep	0.0004±0.0001	0.61±0.08	1.25±0.18	0.08±0.00	0.12±0.01	0.35±0.05	2.39±0.34	-0.10±0.11	8.54±1.47	0.23±0.05	1.25±0.21	-0.00±0.05	19.94±3.35
A2-10m/19-Sep	0.0010±0.0003	1.08±0.19	1.26±0.18	0.08±0.00	0.17±0.02	0.38±0.05	2.39±0.34	-0.04±0.25	7.09±1.25	0.25±0.05	1.69±0.28	0.01±0.06	17.60±3.00
A2-15m/5-Sep	0.1375±0.0292	66.23±17.11	2.52±0.37	1.49±0.37	7.54±1.94	4.28±1.03	2.35±0.34	-4.38±19.46	-0.90±0.45	0.33±0.46	-0.75±2.19	-0.24±1.20	0.88±0.49
A2-15m/8-Sep	0.1215±0.0258	58.33±15.13	2.37±0.33	1.33±0.33	6.68±1.72	3.81±0.91	2.35±0.34	-3.47±17.24	-0.99±0.39	0.32±0.41	-0.88±1.92	-0.46±1.04	1.04±0.51
A2-15m/10-Sep	0.1382±0.0293	66.61±17.21	2.53±0.38	1.50±0.37	7.59±1.95	4.29±1.04	2.35±0.34	-5.93±19.47	-1.63±0.44	0.23±0.46	-1.20±2.17	-0.50±1.18	1.68±0.61
A2-15m/11-Sep	0.1341±0.0284	64.37±16.70	2.48±0.37	1.46±0.36	7.36±1.89	4.17±1.01	2.35±0.34	-4.97±18.95	-0.78±0.45	0.28±0.45	-0.84±2.13	-0.46±1.15	3.21±0.84
A2-15m/12-Sep	0.1257±0.0266	60.27±15.63	2.41±0.34	1.37±0.34	6.90±1.77	3.92±0.94	2.35±0.34	-0.47±18.05	-0.51±0.45	0.34±0.43	-0.38±2.02	-0.58±1.07	3.56±0.89
A2-15m/13-Sep	0.1145±0.0243	54.92±14.24	2.30±0.31	1.25±0.31	6.29±1.61	3.60±0.86	2.35±0.34	-3.59±16.21	-0.51±0.42	0.35±0.39	-0.23±1.85	-0.54±0.97	5.53±1.18
A2-15m/14-Sep	0.0783±0.0166	37.58±9.74	1.97±0.21	0.88±0.21	4.33±1.10	2.57±0.59	2.37±0.34	0.51±11.31	-0.46±0.38	0.54±0.30	1.00±1.36	-0.43±0.67	9.56±1.80
A2-15m/16-Sep	0.0599±0.0127	28.80±7.46	1.80±0.16	0.69±0.16	3.34±0.85	2.05±0.45	2.37±0.34	0.96±8.72	0.13±0.56	0.67±0.26	2.18±1.18	-0.35±0.52	13.74±2.42
A2-15m/19-Sep	0.1180±0.0250	56.59±14.68	2.33±0.32	1.29±0.32	6.48±1.66	3.71±0.89	2.37±0.34	-4.83±16.63	0.04±0.48	0.24±0.39	-1.27±1.84	-0.54±1.01	1.97±0.65
Rainwater (RW)	0												
Seawater (SW)	1												

Table 3

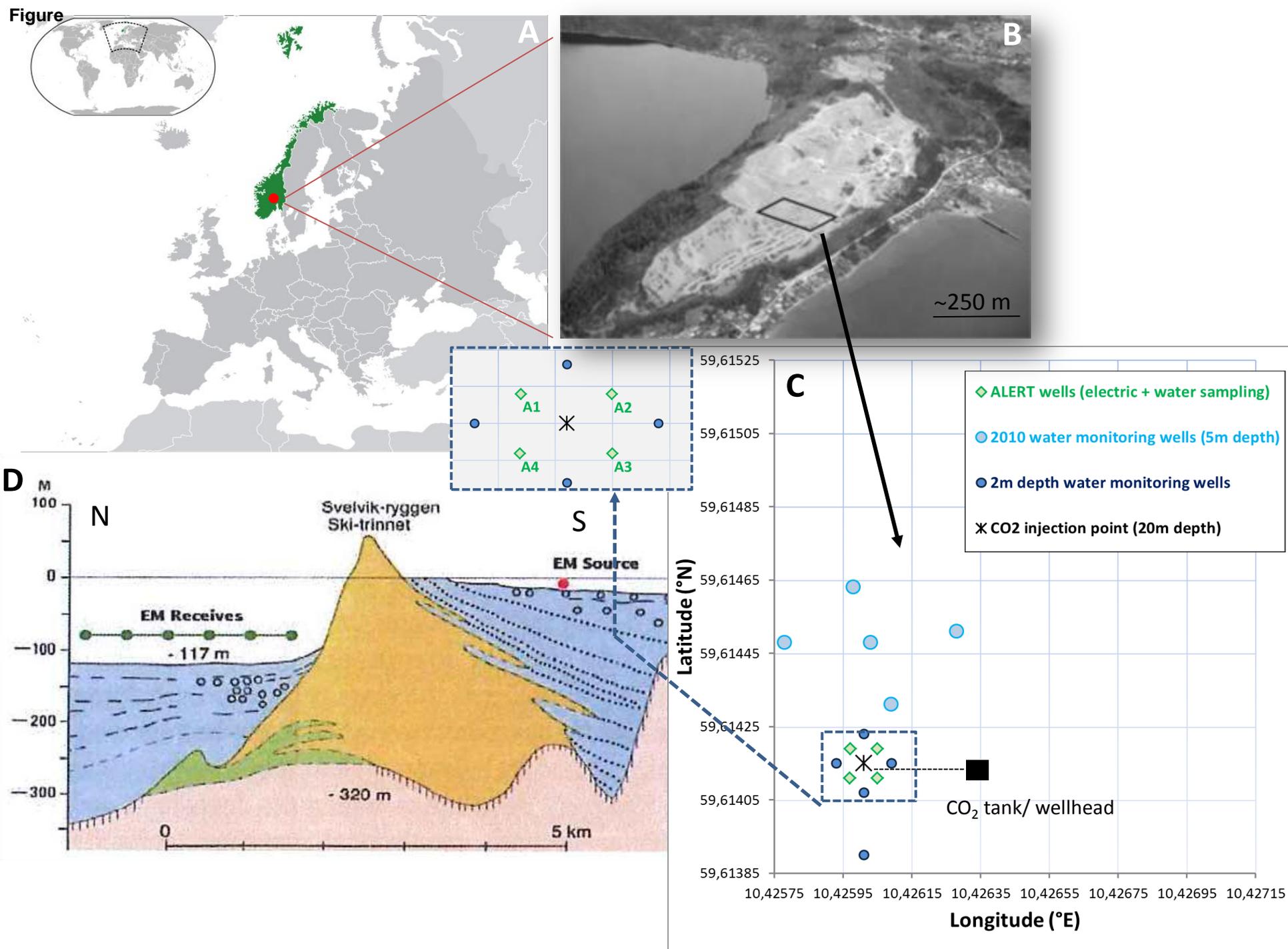
	Input solution composition				Output composition after ion-exchange			Ion-exchange contribution			Total water-rock interaction minus ion-exchange processes		
	Na _{mix} ±Δ	Ca _{mix} ±Δ	Mg _{mix} ±Δ	Cl _{tot} ±Δ	Na _f ±Δ	Ca _f ±Δ	Mg _f ±Δ	Na _{exc} ±Δ	Ca _{exc} ±Δ	Mg _{exc} ±Δ	Na _{diss} ±Δ	Ca _{diss} ±Δ	Mg _{diss} ±Δ
	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L
A2-5m/5-Sept.	24.76±6.33	1.72±0.22	2.85±0.72										
				28.48 ±4.27	4.33 ±0.43	6.35 ±0.70	5.24 ±0.58	-20.1 ±6.33	4.63 ±0.73	2.39 ±0.92	11.20 ±13.1	0.60 ±1.28	-3.97 ±1.18
A2-5m/9-Sep	21.43±5.46	1.65±0.21	2.47±0.62										
				28.82 ±4.32	4.35 ±0.43	6.43 ±0.71	5.31 ±0.59	-17.0 ±5.47	4.78 ±0.74	2.84 ±0.85	7.96 ±11.25	0.37 ±1.25	-3.85 ±1.07
A2-5m/10-Sep	20.51±5.22	1.63±0.21	2.37±0.59										
				24.59 ±3.69	3.99 ±0.39	5.40 ±0.60	4.46 ±0.49	-16.2 ±5.23	3.76 ±0.64	2.09 ±0.77	8.87 ±10.8	3.08 ±1.43	-2.83 ±1.01
A2-5m/11-Sep	8.72±2.16	1.41±0.18	1.03±0.24										
				26.85 ±4.03	3.89 ±0.38	5.14 ±0.57	4.26 ±0.47	-4.82 ±2.17	3.73 ±0.61	3.21 ±0.53	3.80 ±4.62	1.98 ±1.27	-3.22 ±0.60
A2-5m/12-Sep	3.16±0.72	1.30±0.18	0.41±0.08										
				9.77 ±1.47	4.18 ±0.41	5.55 ±0.66	4.91 ±0.54	1.02 ±0.73	4.65 ±0.68	4.51 ±0.55	0.4 ±1.72	-0.19 ±1.11	-4.22 ±0.57
A2-5m/13-Sep	1.14±0.19	1.26±0.18	0.17±0.02										
				3.30 ±0.49	2.35 ±0.23	1.89 ±0.22	1.56 ±0.18	1.21 ±0.21	0.63 ±0.29	1.38 ±0.18	0.57 ±0.69	3.24 ±0.84	-1.02 ±0.20
A2-5m/14-Sep	1.38±0.26	1.26±0.18	0.20±0.03										
				0.94 ±0.14	1.21 ±0.12	0.49 ±0.06	0.41 ±0.05	-0.17 ±0.27	-0.76 ±0.18	0.24 ±0.06	1.84 ±0.79	4.13 ±0.74	0.11±0.10
A2-5m/16-Sep	0.42±0.06	1.25±0.18	0.09±0.00										
				1.22 ±0.18	0.51 ±0.05	0.08 ±0.01	0.07 ±0.01	0.08 ±0.06	-1.16 ±0.18	-0.02 ±0.01	0.47 ±0.23	2.82 ±0.51	0.18 ±0.04
A2-5m/19-Sep	0.40±0.06	1.25±0.18	0.09±0.00										
				0.10 ±0.02	0.61 ±0.06	0.13 ±0.02	0.11 ±0.01	0.21 ±0.06	-1.12 ±0.18	0.01 ±0.01	-0.21 ±0.14	1.12 ±0.32	-0.01 ±0.03
A2-10m/5-Sep	2.01±0.42	1.27±0.18	0.27±0.05										
				0.08 ±0.01	0.08 ±0.01	0.00 ±0.00	0.00 ±0.00	-1.93 ±0.43	-1.27 ±0.18	-0.27 ±0.05	1.35 ±0.91	1.37 ±0.33	1.01 ±0.16
A2-10m/9-Sep	1.29±0.23	1.26±0.18	0.19±0.03										
				1.95 ±0.29	0.05 ±0.01	0.00 ±0.00	0.00 ±0.00	-1.23 ±0.42	-1.28 ±0.18	-0.19 ±0.03	1.05 ±0.54	6.63 ±1.03	1.68 ±0.26
A2-10m/10-Sep	1.01±0.17	1.25±0.18	0.16±0.02										
				0.79 ±0.12	0.86 ±0.08	0.25 ±0.03	0.20 ±0.02	-0.15 ±0.17	-1.01 ±0.18	-0.04 ±0.02	0.09 ±0.40	9.63 ±1.50	1.45 ±0.25
A2-10m/12-Sep	0.66±0.09	1.25±0.18	0.12±0.01										
				0.79 ±0.12	0.58 ±0.06	0.11 ±0.02	0.09 ±0.01	-0.08 ±0.09	-1.14 ±0.18	-0.03 ±0.02	0.06 ±0.23	9.83 ±1.51	1.30 ±0.21
A2-10m/13-Sep	0.61±0.08	1.25±0.18	0.12±0.01										
				0.39 ±0.06	0.56 ±0.05	0.10 ±0.02	0.09 ±0.01	-0.05 ±0.08	-1.14 ±0.18	-0.03 ±0.01	-0.05 ±0.20	9.68 ±1.49	1.27 ±0.20
A2-10m/19-Sep	1.08±0.19	1.26±0.18	0.17±0.02										
				0.32 ±0.05	0.44 ±0.04	0.07 ±0.01	0.05 ±0.00	-0.63 ±0.19	1.19 ±0.18	-0.11 ±0.02	0.60±0.44	8.29 ±1.28	1.80 ±0.28
Exchanger composition	NaX (eq/L)= 0.0008 ; β _{Na} = 0.0134; K _{Na/Ca} = 0.3												

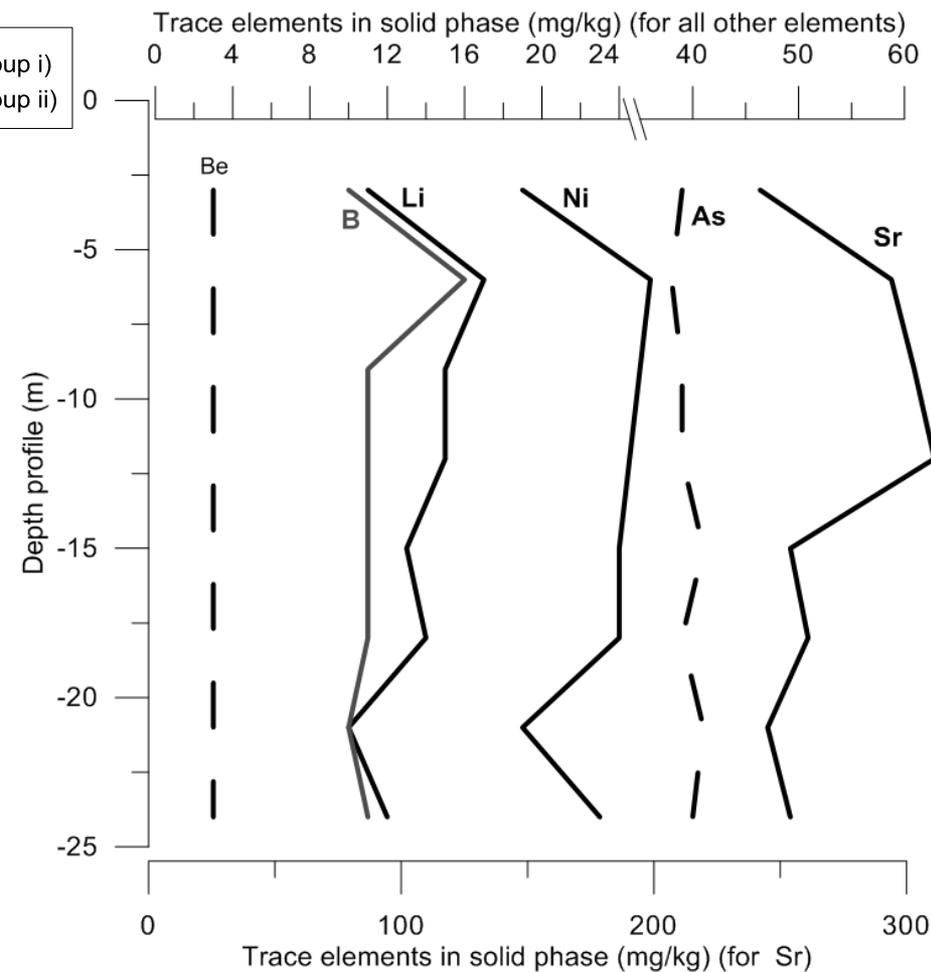
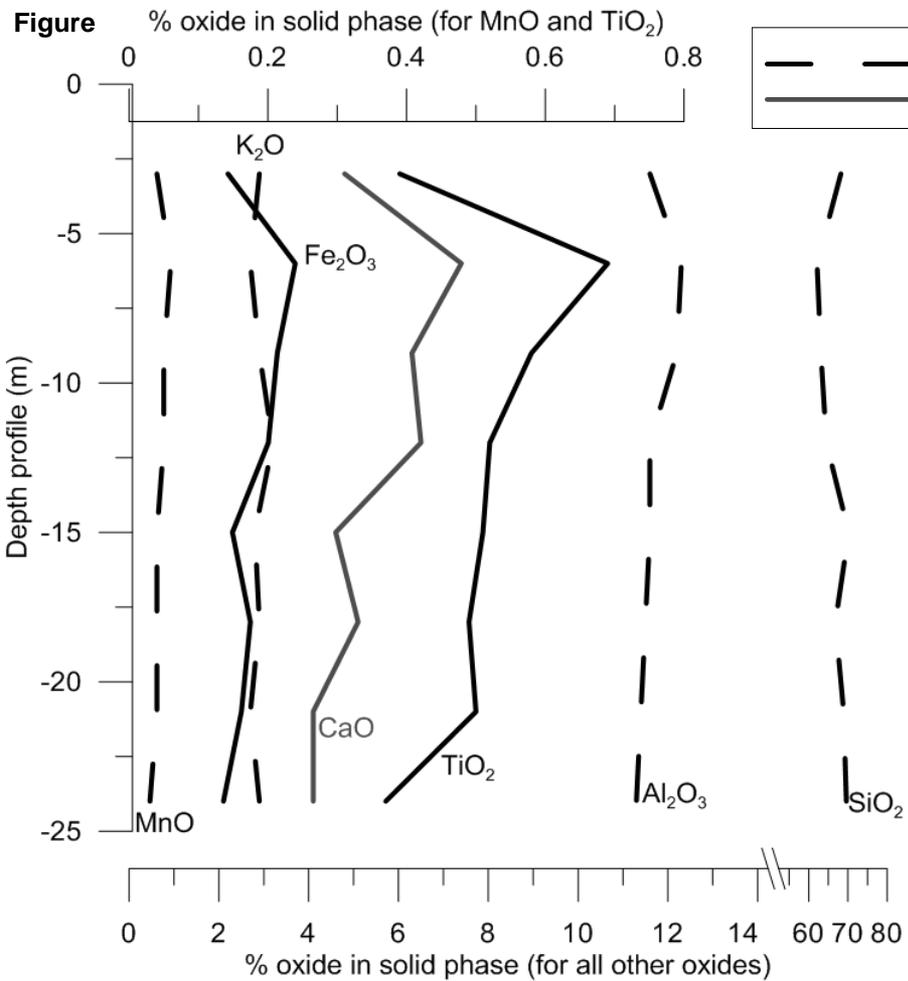
MgX_2 (eq/L) = 0.0188 ; $\beta_{\text{Ca}} = 0.6736$; $K_{\text{Na/Mg}} = 0.4$

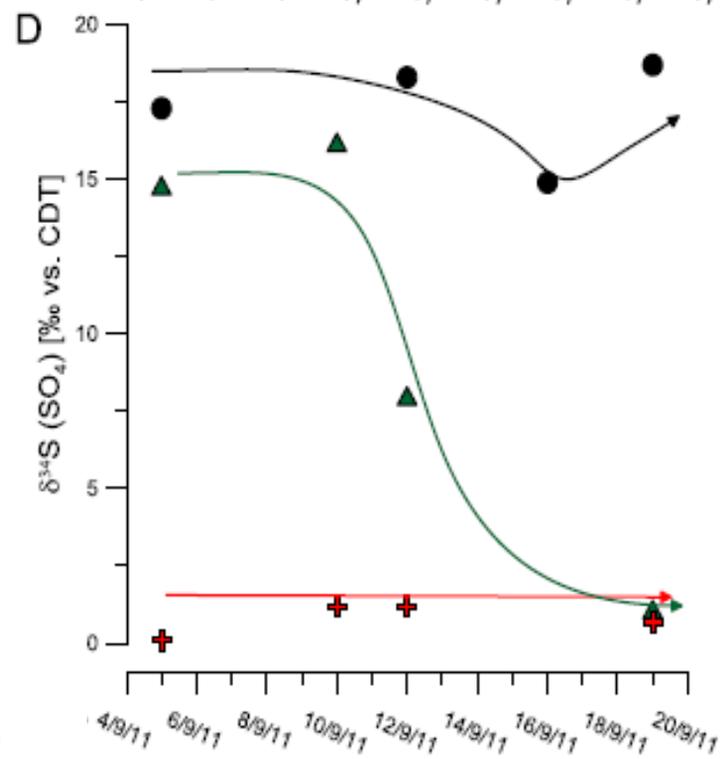
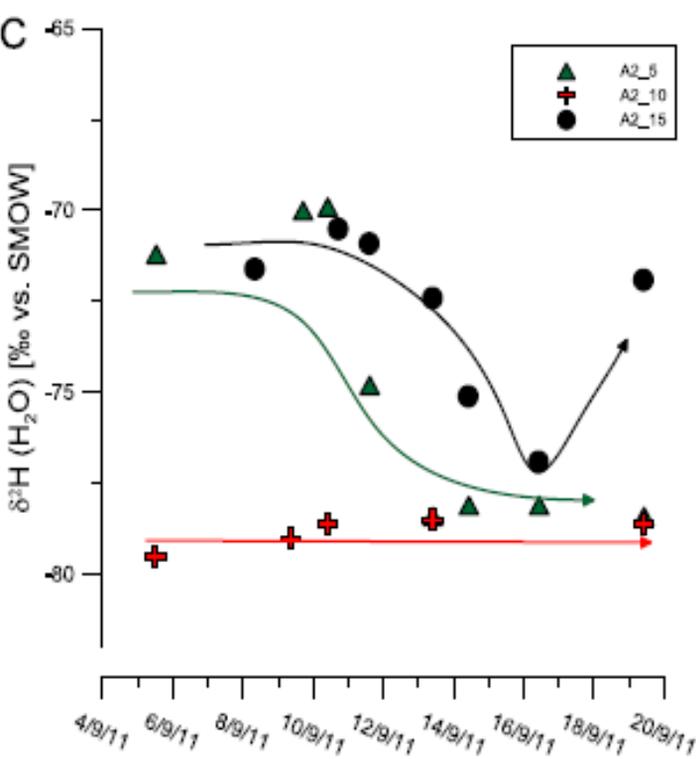
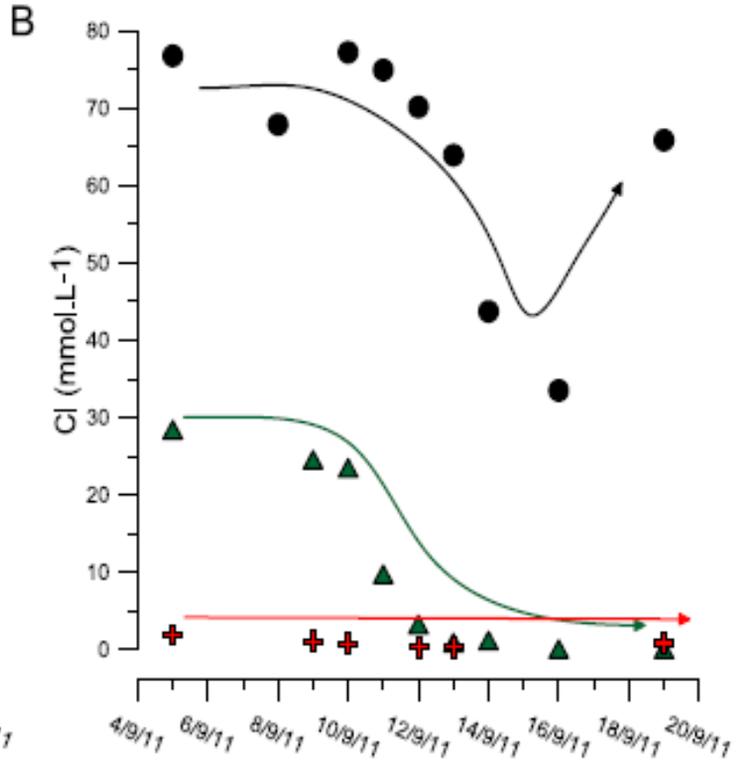
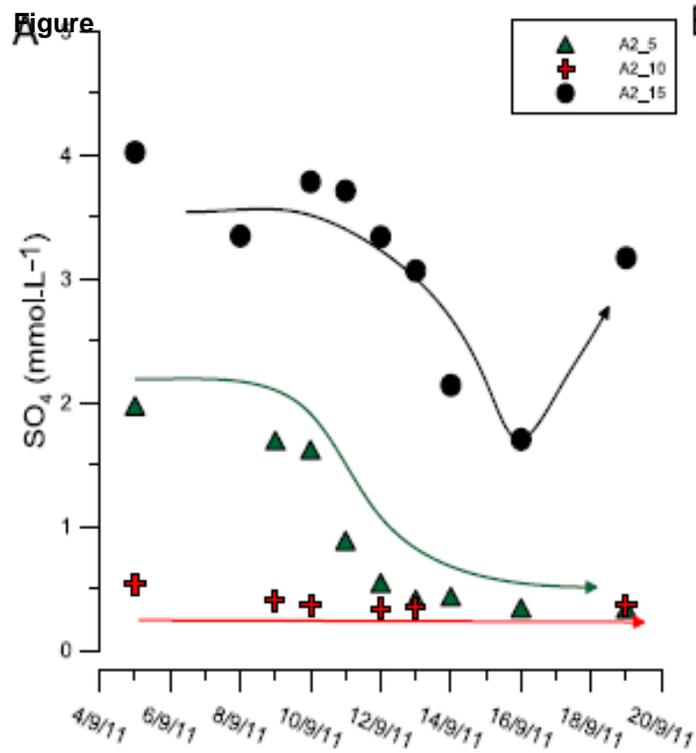
CaX_2 (eq/L) = 0.0404 ; $\beta_{\text{Mg}} = 0.3131$;

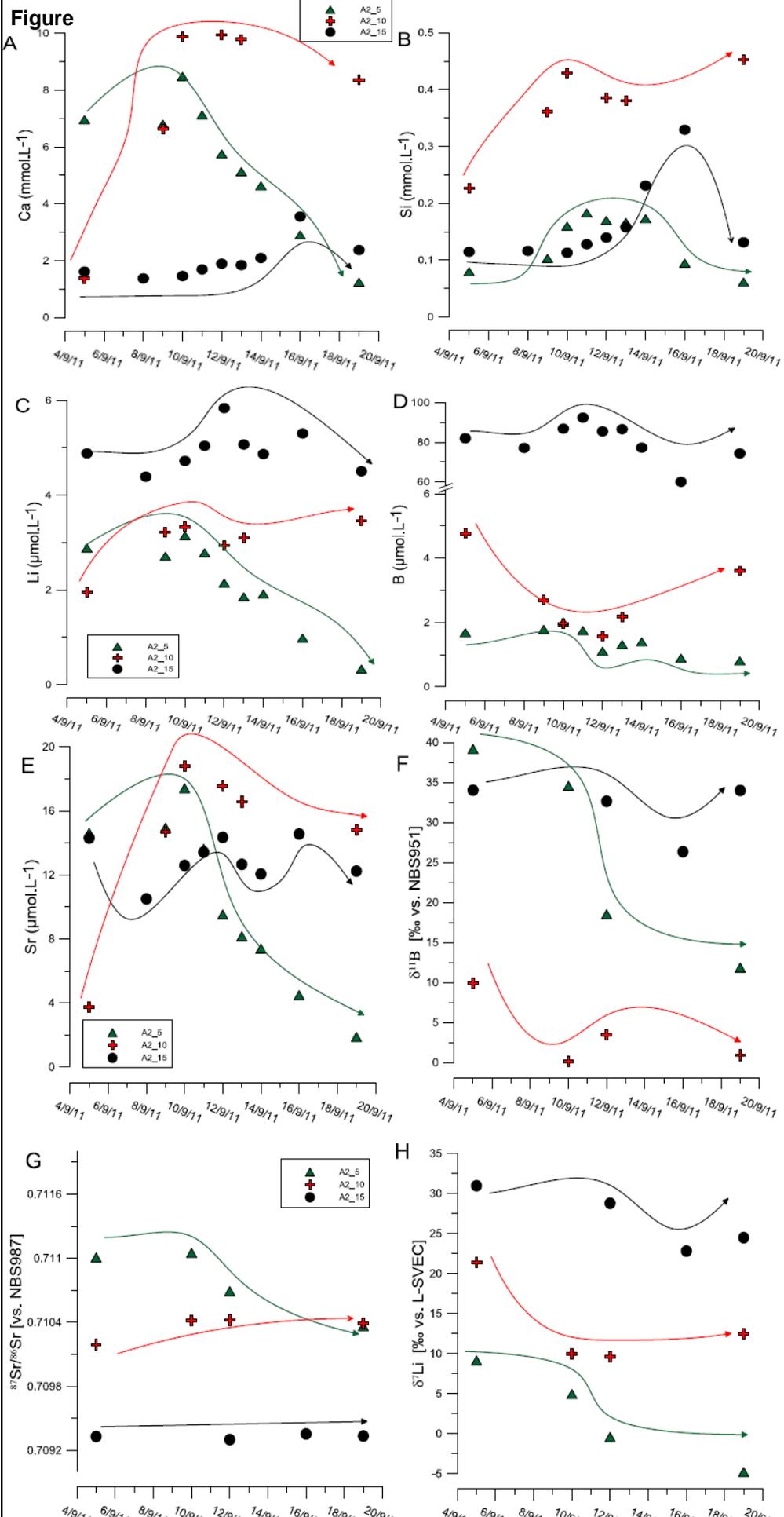
Σ (eq/L) = 0.0600 ; $\Sigma\beta$ (eq/L) = 1.0

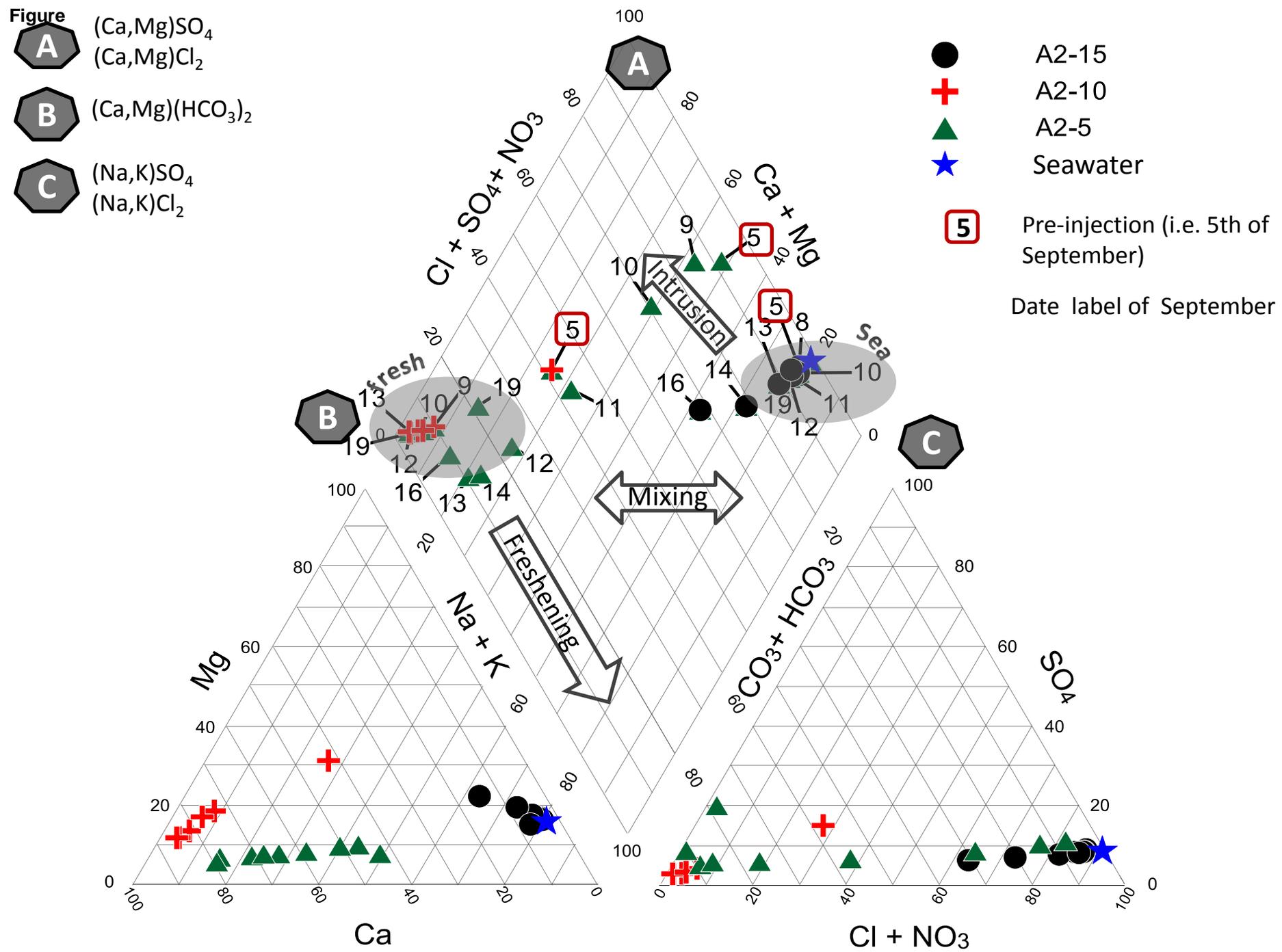
Table 4



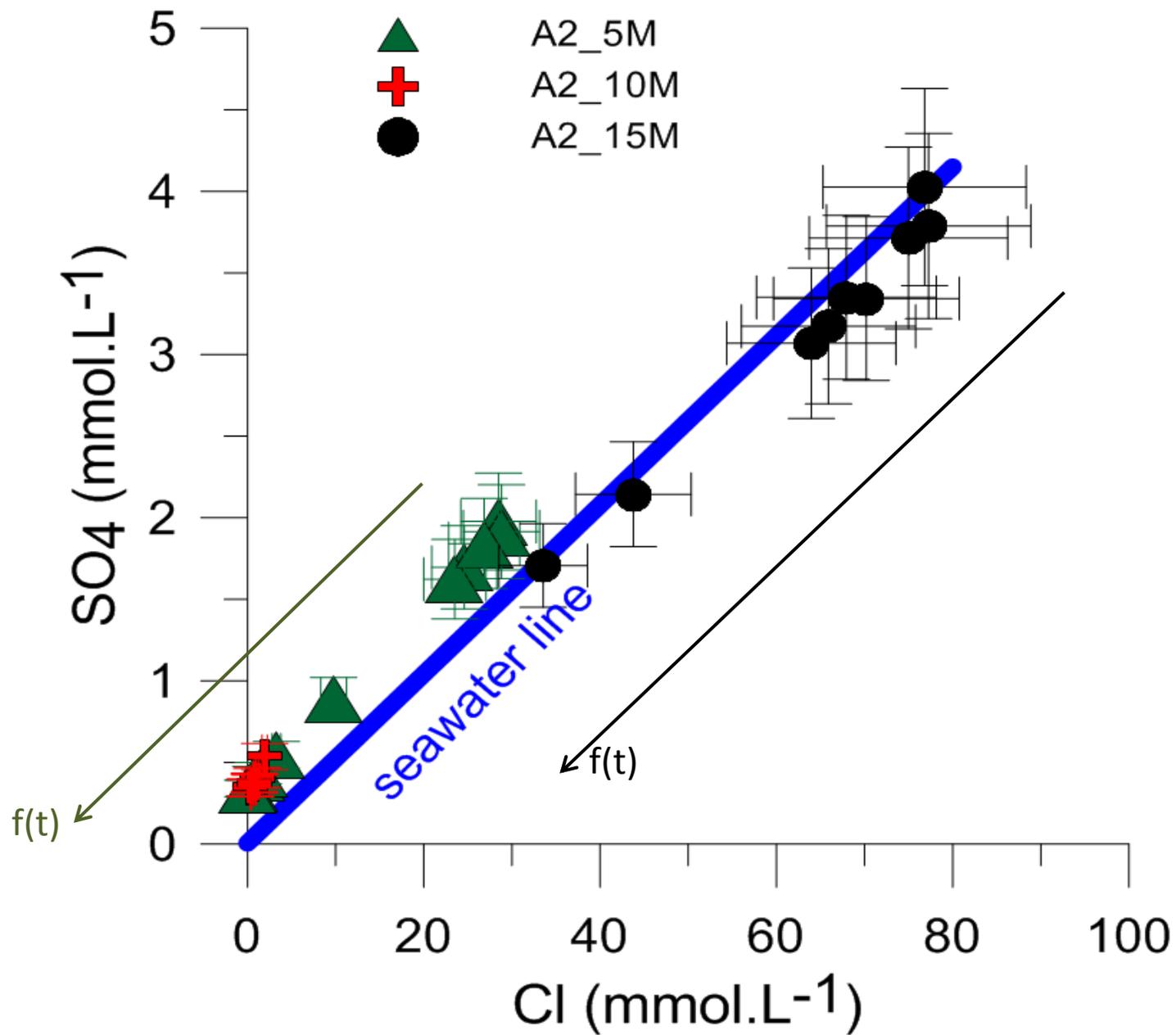


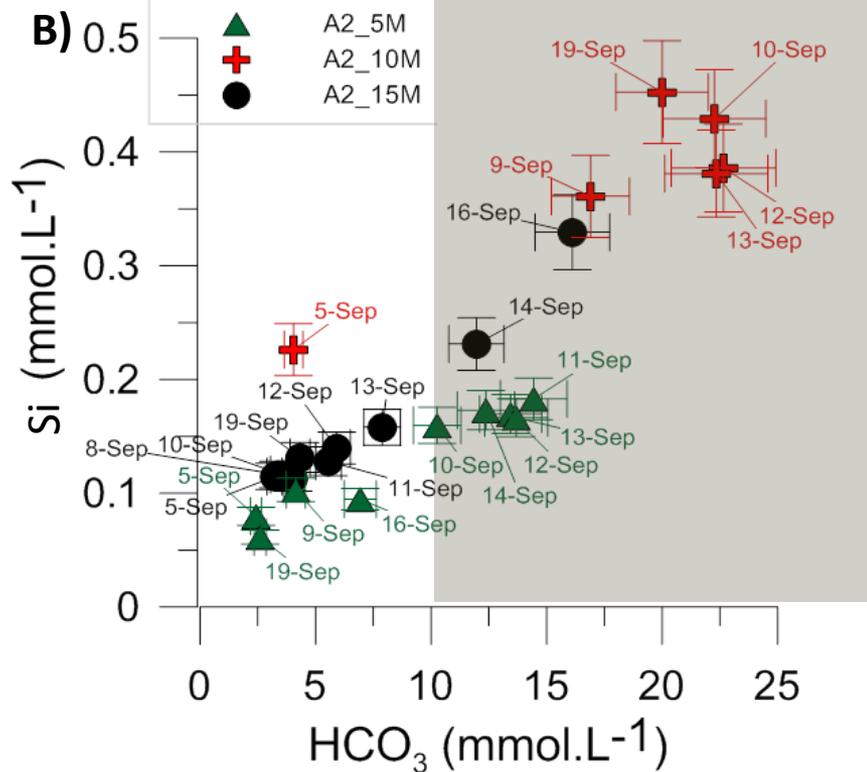
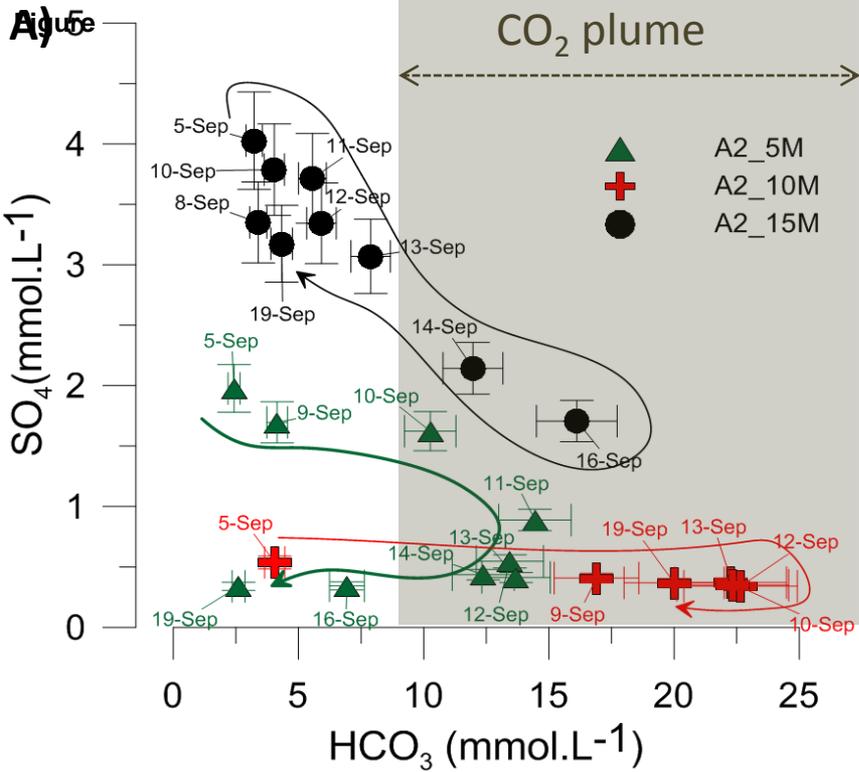




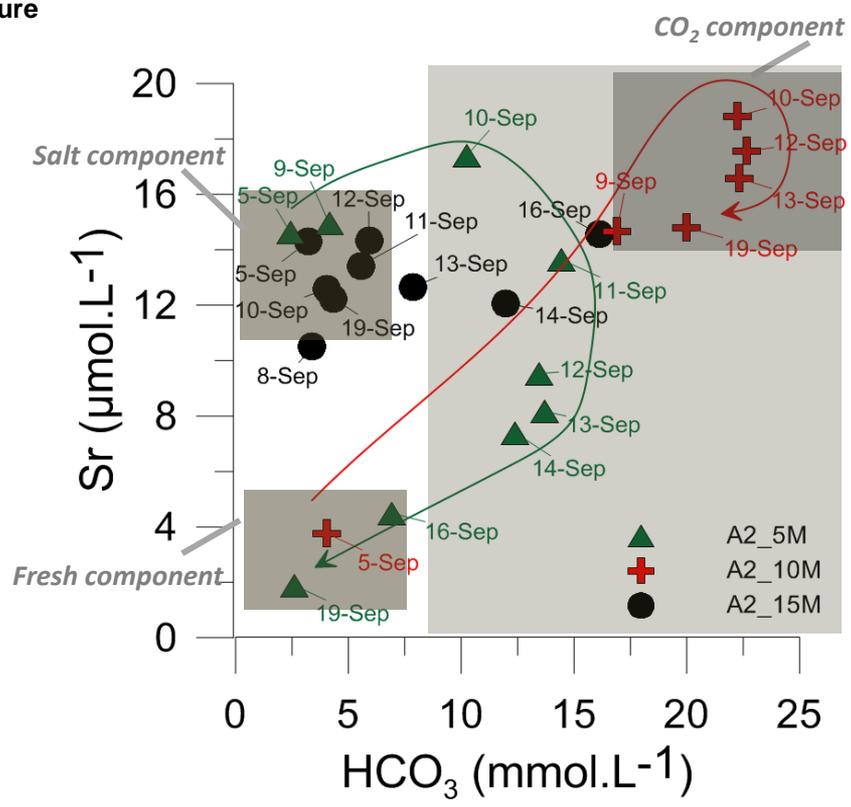


Figure

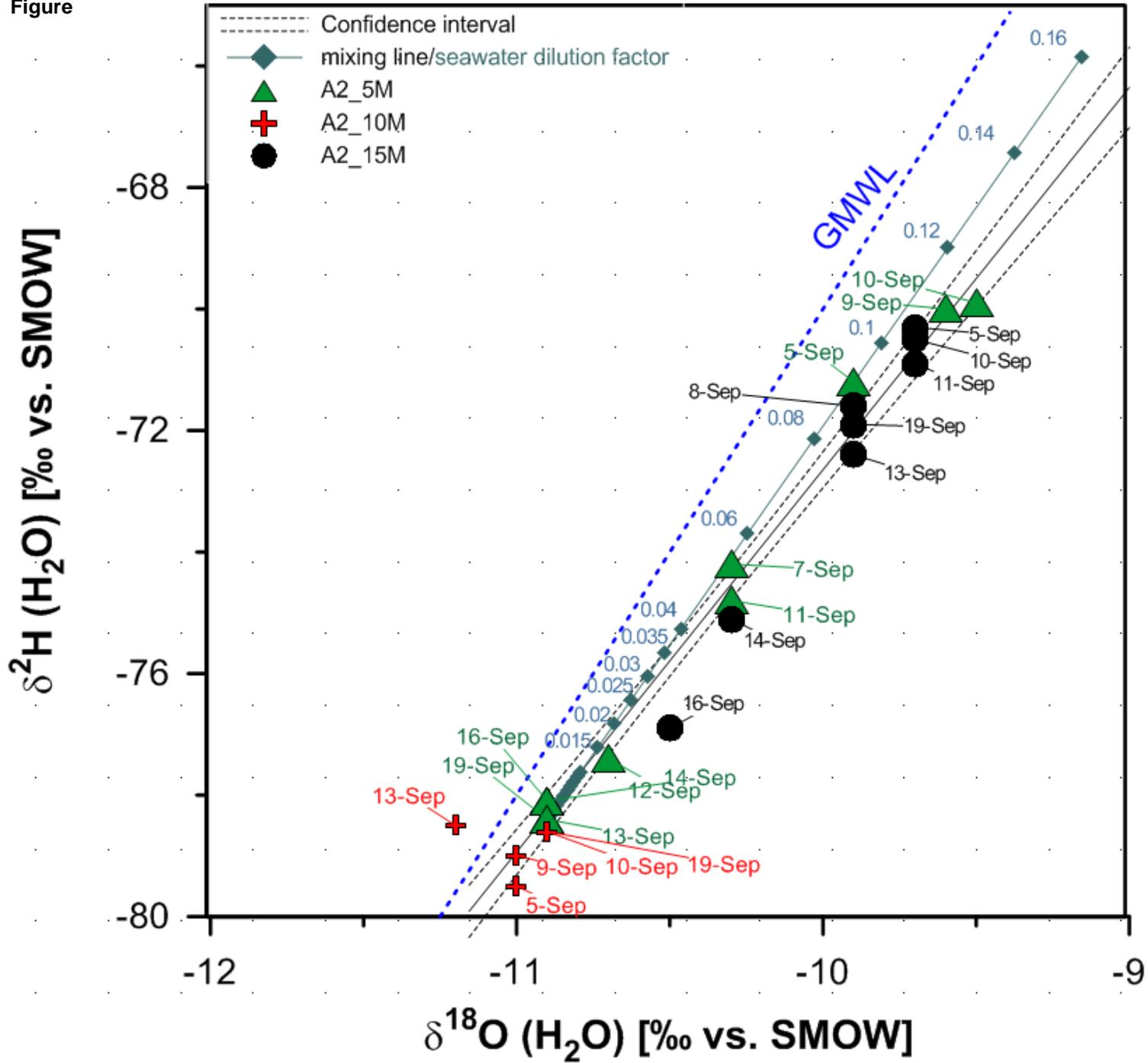


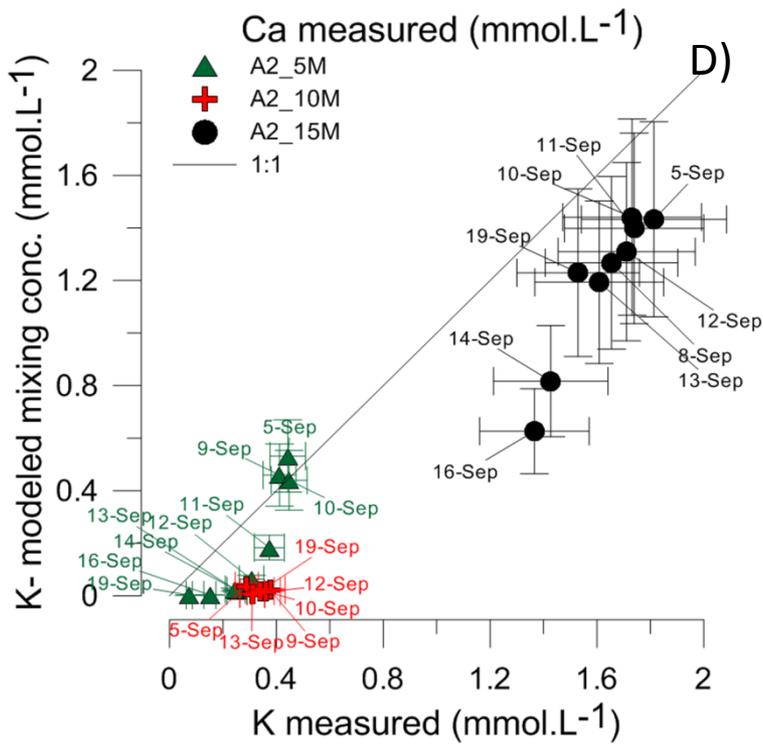
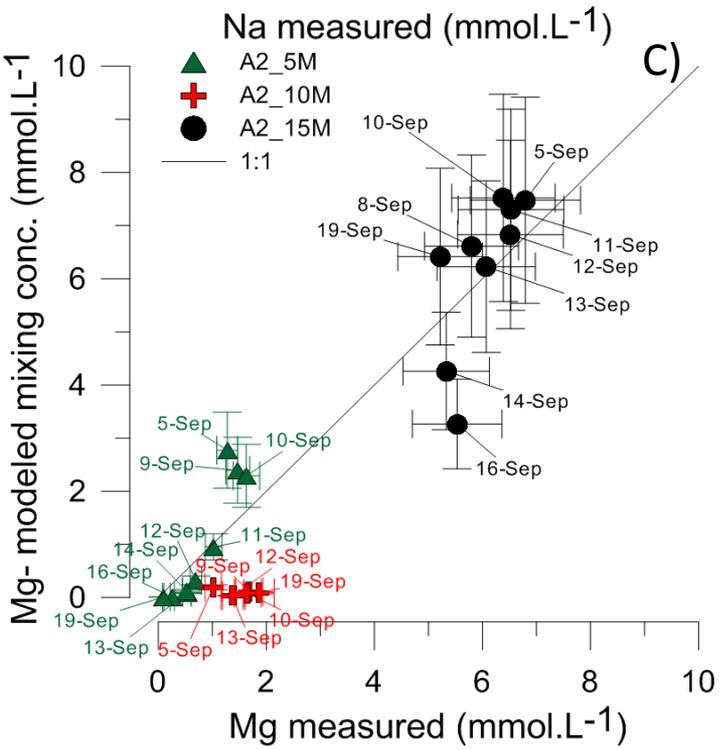
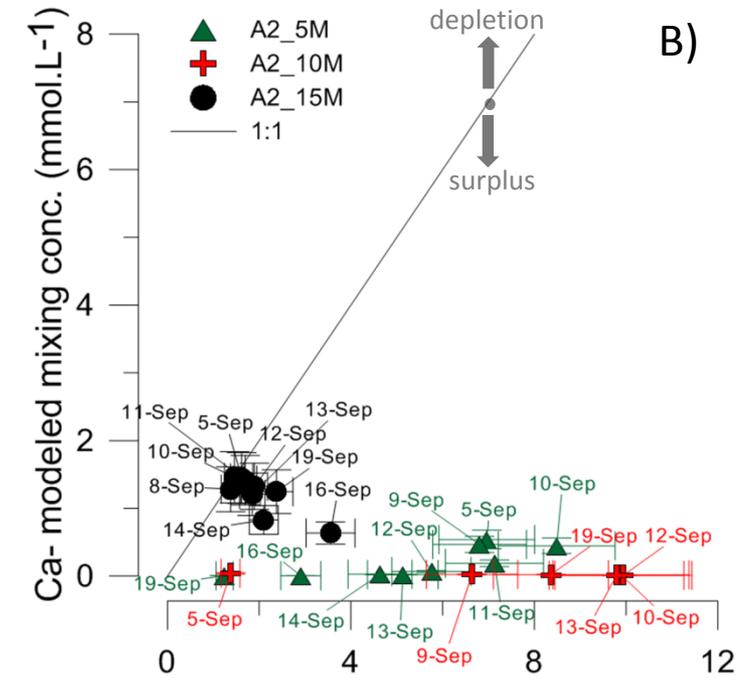
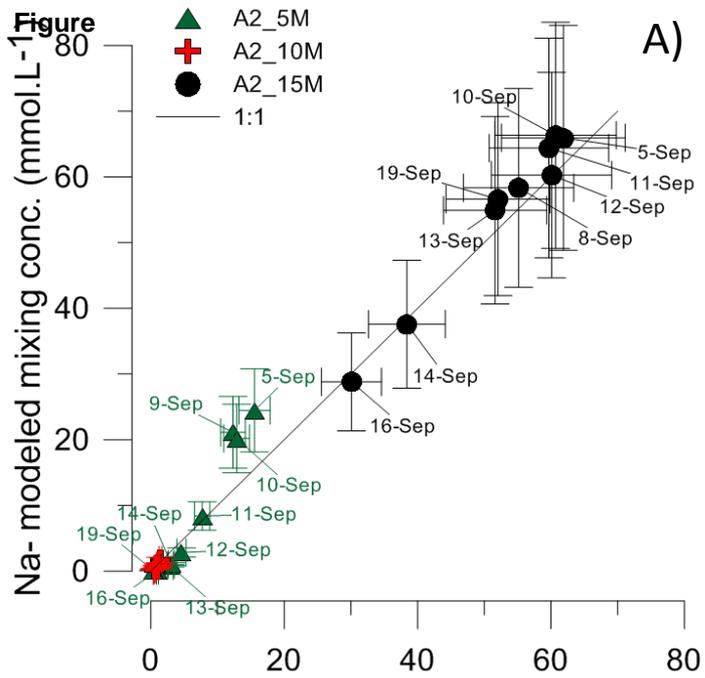


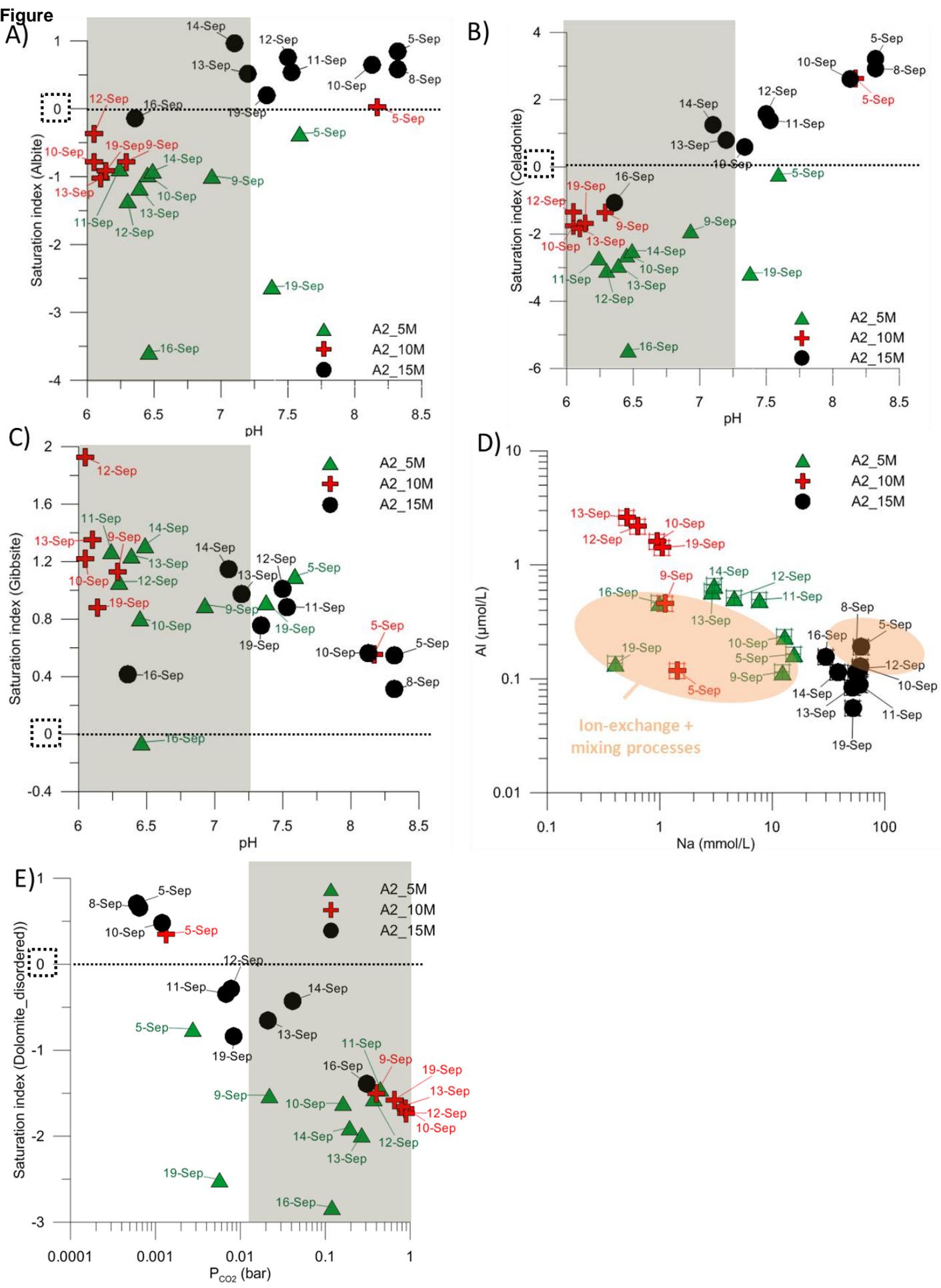
Figure



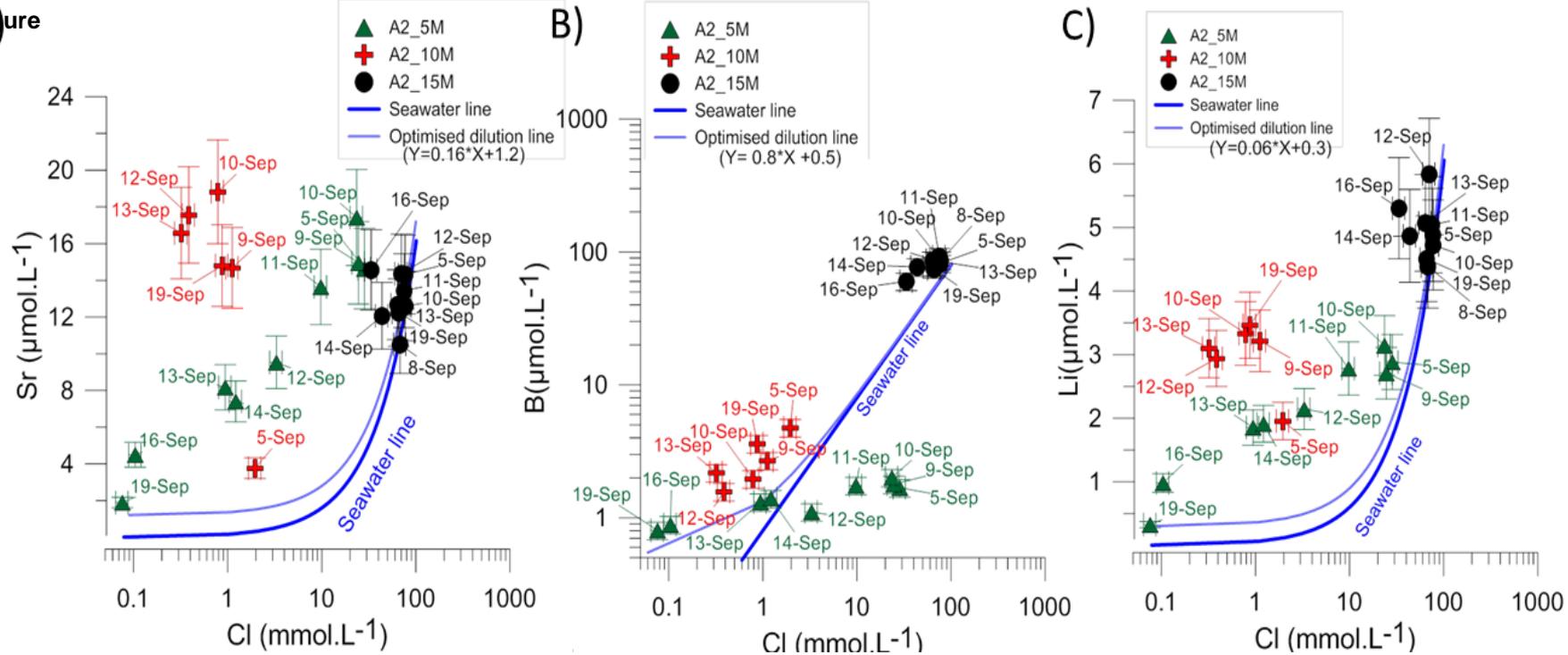
Figure



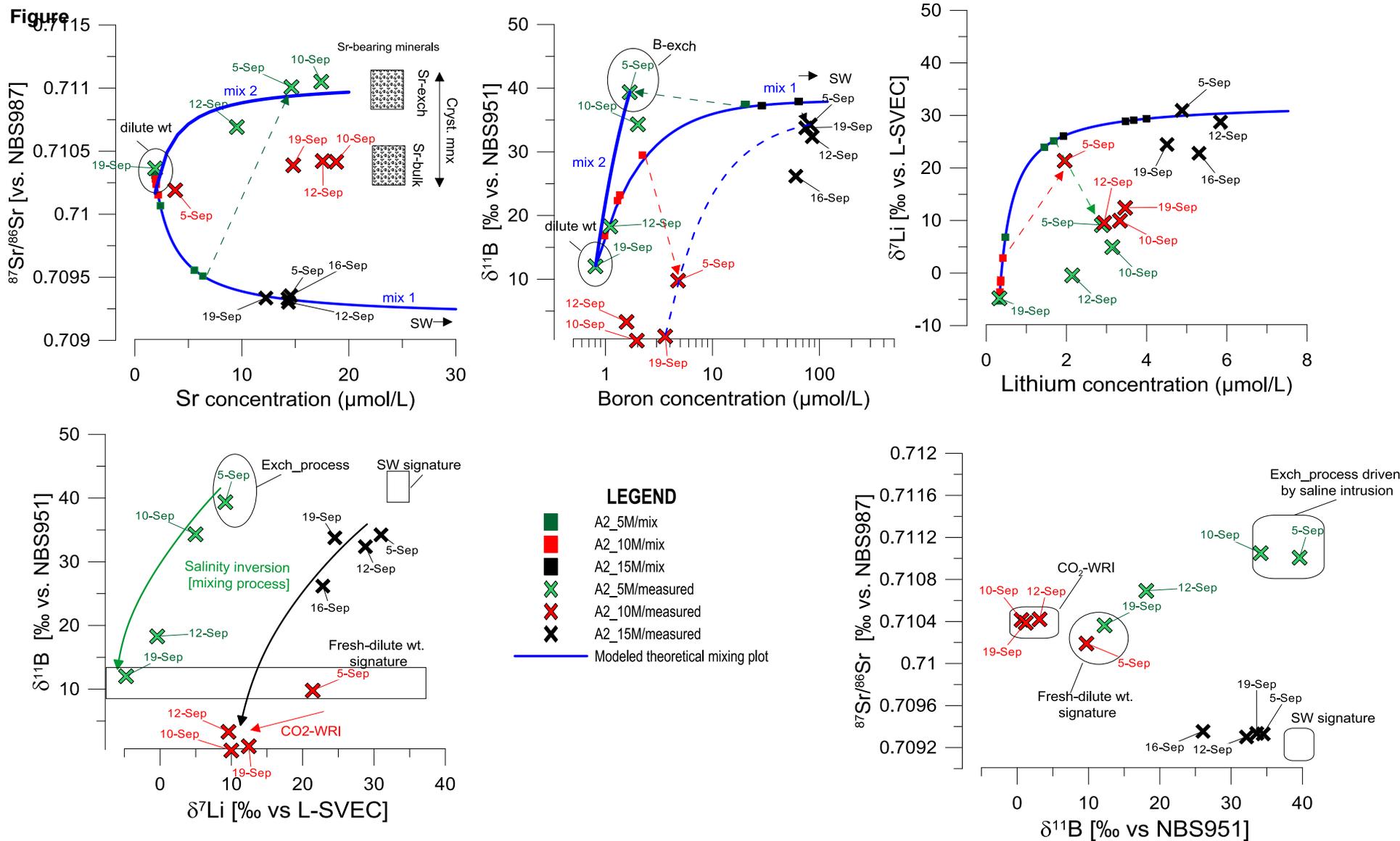




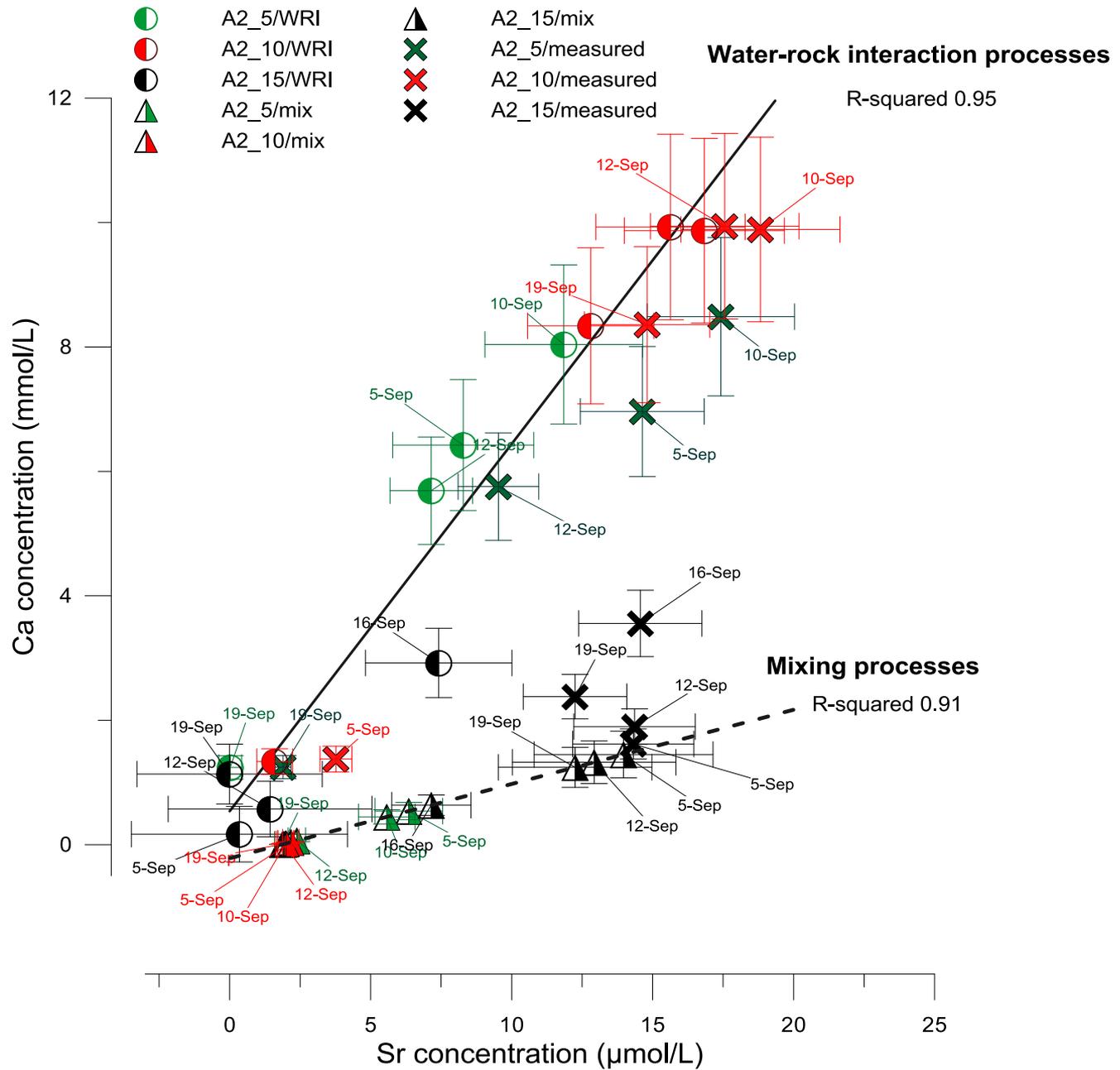
Figure



Figure



Figure



Partie IV: Conclusions et perspectives

11 Apport de cette étude à la problématique de monitoring géochimique isotopique

11.1 PROBLEMATIQUE SCIENTIFIQUE ET NOUVEL AXE DE RECHERCHE

Cette étude porte sur le traçage d'intrusion éventuelle de CO₂ dans les aquifères d'eau douce sus-jacents au réservoir de stockage. L'originalité de ce projet de thèse réside dans le développement d'outils de monitoring isotopique non appliqués jusqu'à présent dans ce contexte d'étude et qui présentent une caractéristique intéressante : ce sont des outils très sensibles qui peuvent enregistrer les interactions eau-roche-CO₂, et ce même si ces réactions ont pu masquer la présence de CO₂ jusqu'à en effacer la trace. Ils peuvent ainsi constituer des indicateurs indirects de la présence de CO₂.

Une approche multi-isotopique en adéquation avec l'aquifère cible s'avère nécessaire pour s'assurer de la convergence des processus géochimiques mis en jeu, dès lors que les fractionnements isotopiques éventuels n'affectent pas toutes les systématiques isotopiques de la même manière. Cette méthodologie permet de s'assurer que l'origine de la réponse isotopique provient du facteur source : le CO₂.

11.2 LES GRANDS RESULTATS OBTENUS PAR L'ETUDE

Deux cas d'étude ont permis d'expérimenter et de fournir des éléments de réponses quant à la problématique scientifique dont cette partie récapitule les points forts et les limites.

11.2.1 Le cas d'étude au laboratoire : les atouts et les limites

Les caractéristiques géologiques du Bassin de Paris font l'objet d'études scientifiques portant sur l'intérêt des aquifères jurassiques et triasiques pour l'implantation du stockage géologique du CO₂. Il nous a donc paru intéressant d'étudier spécifiquement l'aquifère de l'Albien du Bassin de Paris car il s'agit d'un aquifère cible sus-jacent à ces réservoirs hôtes potentiels. De plus, l'aquifère d'eau douce de l'Albien est une ressource stratégique et protégée pour sa réserve en eau destinée à la consommation par la population.

Sur le terrain, une campagne d'échantillonnage a été réalisée pour permettre d'enrichir les connaissances géochimiques de l'aquifère de l'Albien et surtout pour sélectionner les échantillons solides et liquides les plus représentatifs et adéquats pour les expérimentations au laboratoire. Il était important pour notre étude que les conditions opératoires, et en particulier les échantillons testés, soient conformes au contexte étudié.

Le sable et l'eau de l'Albien sélectionnés ont été minutieusement analysés pour obtenir leur caractérisation chimique, minéralogique et isotopique. Cette étape constitue le point de départ essentiel à l'étude afin de prédéfinir la liste des outils isotopiques à tester et d'identifier les minéraux réactifs pouvant jouer un rôle dans l'interaction eau-CO₂-roche ; l'apatite et la glauconite, le minéral clé dans l'assemblage minéralogique de l'Albien.

Il a été nécessaire de concevoir « sur-mesure » des réacteurs batch avec un design particulier pour manipuler des isotopes en présence d'une quantité « optimale » de CO₂ nécessaire et suffisante pour perturber le système eau-roche dans un contexte de fuite de CO₂.

Le choix final des isotopes tient compte du dimensionnement des batch et des contraintes expérimentales qui limitent donc le nombre d'outils retenus permettant une approche multi-isotopique et multiprocessus dans l'interaction eau-CO₂-roche. Les systématiques isotopiques sélectionnées sont celles de la molécule d'eau, du carbone inorganique dissous, du bore, du lithium et du strontium.

La composition chimique des solutions montre des variations de faible amplitude, en cohérence avec la minéralogie, qui ont permis une première interprétation en termes de réactivité minérale. Par contre, l'interaction eau-CO₂-roche a engendré des réponses isotopiques très significatives. La méthodologie développée a permis de déceler les signaux isotopiques et de les associer à des processus géochimiques précis reliés aux phases minéralogiques, améliorant sensiblement la qualité de l'interprétation. Un couplage avec une méthode numérique a permis de faire une analyse thermodynamique des processus géochimiques.

Les grands résultats obtenus dans cette étude spécifiques et à retenir sont les suivants:

- le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ prouve la réactivité du système en identifiant les processus (rapides et lents) consommateurs de protons qui entraînent une dissolution du CO₂ supplémentaire,
- le strontium dont le comportement est proche du calcium enregistré au travers de ses isotopes des processus de dissolution des minéraux réactifs comme l'apatite,
- les $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ et $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ montrent un effet indirect du CO₂ et soulignent l'intervention de la glauconite au sein de l'interaction eau-CO₂-roche,
- le $\delta^7\text{Li}$ a permis de valider l'implication de la glauconite. Le lithium rend cependant plus délicate l'interprétation liée aux sources multiples de Li dans le système,
- la systématique isotopique du bore est dans cette étude, un outil puissant d'analyse des interactions eau-roche et constitue un bon indicateur indirect de la présence de CO₂ et de l'altération de la glauconite. Ce minéral étant ici la seule source de bore dans le système, ses isotopes permettent de discriminer les différents types de réactions en jeu autour de la glauconite.

Enfin, un couplage chimique-isotopique et numérique a permis de faire une analyse thermodynamique de ces processus en jeu. Ainsi donc, toutes les disciplines appelées dans cette étude montrent une convergence dans l'interprétation des résultats.

11.2.2 Le cas d'étude grandeur nature en Norvège: les atouts et les limites

Le deuxième cas d'étude est celui du site pilote de détection de fuites de CO₂: le projet franco-norvégien CO₂FIELDLAB labélisé Eurogia+, situé en Norvège, autour duquel s'articule un site expérimental où est reproduite une remontée de CO₂. Ce lieu d'expérience a permis de changer d'échelle, d'adapter et de tester l'application des outils isotopiques à ce contexte d'étude tenant compte des conditions hydrogéologiques et hydrochimiques de ce terrain. La quantité de CO₂ détectée dans la zone initiale de surveillance a été moins importante que prévu et s'adapte mieux encore à un contexte de fuite de CO₂ analysé.

Les outils isotopiques comme moyen de monitoring donnent des indications *via* leurs réponses à condition qu'ils soient choisis pertinemment et que les processus géochimiques qu'ils enregistrent soient compris. Les systématiques isotopiques sélectionnées sont les mêmes que celles éprouvées au laboratoire dans le contexte de l'Albien, systématiques de la molécule d'eau, du bore, du lithium et du strontium auxquelles ont été ajoutées les systématiques du soufre et de l'oxygène des sulfates. La systématique isotopique fréquemment utilisée dans le contexte CSC et déjà prise en compte dans le cadre du projet CO₂FIELDLAB (*e.g.* $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$) est écartée de notre étude qui se concentre uniquement sur les systématiques « nouvelles » de monitoring dans le cadre du CSC.

Malgré un contexte géologique, hydrogéologique et géochimique complexe, les systématiques isotopiques et la chimie de l'eau ont permis, sur ce lieu d'expérimentation, de :

- mettre en avant les processus de mélange d'eaux, l'origine de l'inversion de la salinité et les réactions d'échanges ioniques engendrés par celle-ci,
- identifier la présence du CO₂ et les interactions eau-roche-CO₂,
- comprendre la dynamique du système dans sa globalité,
- connaître la contribution de différents processus géochimiques à la variation des compositions chimiques et isotopiques de l'eau,
- souligner l'importance dans l'acquisition d'une ligne de base à long terme pour découpler les processus naturels des processus liés à la présence de CO₂.

Ainsi, malgré une ligne de base imparfaitement connue (cas défavorable qui ne devrait pas se produire dans un contexte CSC), notre technique a apporté des éléments d'informations significatifs, permettant de séparer l'évolution naturelle (même sans ligne de base) de la réponse à l'intrusion de CO₂.

Cette étude est intéressante, puisqu'elle présente une application sur un site grandeur nature d'un analogue d'une intrusion de CO₂ accompagné d'eau salée, provenant des formations géologiques plus profondes.

11.2.3 Complémentarité des deux études

11.2.3.1 Bilan des deux études

Dans le premier cas d'étude, *au laboratoire*, les connaissances chimiques, isotopiques et minéralogiques sont bien maîtrisées. Les observations minéralogiques précises permettent de formuler des hypothèses quant à la diagenèse et l'altération de l'état initial des prélèvements du matériel solide. Cette caractérisation de départ permet de contraindre et de contrôler le système.

Dans le second cas d'étude, *sur le site pilote*, ni les connaissances hydrogéologiques (écoulement, porosité etc.) ni les connaissances géochimiques (*e.g.* minéralogie variée) n'ont permis de contraindre parfaitement l'état initial de l'aquifère avant l'injection du CO₂. Par contre, la confrontation à un site réel, avec les incertitudes et aléas liés au milieu naturel, constitue un test fort pour la méthode.

Malgré les conditions initiales différentes, les deux cas d'étude ont apporté des réponses isotopiques permettant de comprendre précisément un système eau/roche/CO₂. Cette démonstration est d'autant plus puissante qu'elle a été réalisée dans deux systèmes avec des contraintes et conditions très différentes ce qui renforce l'intérêt des outils isotopiques comme moyen de monitoring.

11.2.3.2 La qualité de l'eau

Cet aspect n'est pas le plus développé dans la problématique de ce sujet de thèse, néanmoins il a pu être observé que :

- dans l'un des cas d'étude au laboratoire, la présence de CO₂ n'altère pas la qualité de l'eau, en accord avec la minéralogie du système,
- par contre, dans l'autre cas d'étude du site grandeur nature, la cause de la détérioration de l'eau est essentiellement due à un mélange eau salée-eau douce.

Un moyen d'appréhender l'évolution de la qualité de l'eau dans le cas d'une fuite de CO₂ réside dans l'identification et la caractérisation des minéraux de la fraction solide et les phases porteuses d'éléments métalliques. Ces méthodes de caractérisation font appel à des analyses microscopiques, spectrométriques ou encore à des méthodes chimiques d'extractions simples et/ou séquentielles. Les réactifs spécifiques utilisés dans le cas des extractions imposent au matériel solide des conditions physico-chimiques analogues à celles d'une fuite de CO₂ (acidité, conditions rédox si le CO₂ fuyant est accompagné d'un fluide profond par exemple).

11.2.3.3 Le choix des isotopes

Dans chaque cas, il n'a pas été opportun de recourir à la totalité des outils isotopiques pouvant être mis en œuvre: certains outils ne correspondant pas au cas d'étude, ou alors les contraintes expérimentales s'opposaient à leur utilisation.

En guise d'exemple, les isotopes du fer, du zinc ou encore du calcium auraient pu être mis en œuvre. Les raisons, pour lesquelles ils ont été écartés, sont les suivantes :

- les processus géochimiques qui régissent le comportement de ces isotopes ne permettent pas d'être mis en avant en raison de la durée de l'expérimentation. C'est le cas des processus secondaires mis en évidence par les isotopes du calcium, par exemple. Une série plus longue d'expérimentation aurait été nécessaire.
- les conditions expérimentales ne permettent pas de reproduire les processus géochimiques du milieu (i.e. les processus d'oxydoréduction). C'est le cas du fer, pour le cas d'étude de l'Albien par exemple. En effet, le matériel solide impose dans les conditions de surface où il a été récolté, des conditions rédox différentes de celles l'eau initiale profonde de l'Albien. Techniquement il aurait été possible mais inutile d'analyser ces isotopes car les processus qui les contrôlent n'auraient pas été représentatifs de l'aquifère.
- La faible teneur initiale de leurs espèces en solution (e.g. le zinc) nécessite de grands volumes pour leur analyse isotopique. Le dimensionnement est donc un facteur limitant le choix des outils isotopiques car il pénalise l'analyse d'autres isotopes qui demandent moins de volume.

11.2.4 Expérimentations complémentaires à réaliser

Il est important de réaliser des expérimentations complémentaires à celles déjà effectuées dans le cadre de ce travail afin de fournir des réponses aux questions qui restent en suspens.

Un axe à suivre est d'effectuer des manipulations au laboratoire à plus grande échelle, comme par l'intermédiaire de colonnes expérimentales pour évaluer plus précisément la sensibilité de l'outil isotopique à différentes distances du point d'injection ; en particulier, cela permettrait de tester de possibles phénomènes d'atténuation du signal isotopique, en raison par exemple de rééquilibrage des sites d'échange en aval de la source. Un autre type d'expérience intéressante serait de manipuler des échantillons dont les contraintes isotopiques sont parfaitement définies pour chaque minéral.

Un autre axe vise à améliorer la compréhension et la sensibilité des processus géochimiques qui régissent le comportement isotopique. Il serait intéressant d'étudier, par exemple, des minéraux réactifs, pour découpler les processus géochimiques, dans les conditions de pression, de température et de force ionique d'un site et d'appliquer différentes pressions partielles en CO₂.

Enfin, le principal point à approfondir, à présent, concerne la capacité de la technique de monitoring isotopique à résister au changement d'échelle. Le cas d'étude sur le site pilote en Norvège a permis d'apprécier l'applicabilité de cette technique à l'échelle grandeur nature mais des informations sur le dimensionnement restent à acquérir.

11.3 APPLICATION DES OUTILS ISOTOPIQUES A PLUS GRANDES ECHELLES?

11.3.1 Transposition et utilisation des outils géochimiques isotopiques du batch à l'échelle de l'aquifère de l'Albien ?

La transposition des résultats isotopiques issus du batch à l'échelle de l'aquifère de l'Albien pour un programme de monitoring isotopique demande de répondre aux critères de sensibilité de ces outils pour définir un maillage de surveillance des eaux.

Prenons par exemple les isotopes du bore qui ont montré des résultats très prometteurs dans le cas d'étude en batch dont la présence de CO₂ a induit une variation isotopique significative ($\Delta\delta^{11}\text{B} = +4\%$) du fait de l'altération de la glauconite. A l'échelle de l'aquifère de l'Albien, les connaissances géochimiques et hydrogéologiques sont relativement bien définies. La glauconite étant un minéral phare dans le système de l'Albien, il est donc supposé que la présence de CO₂ en tous points de l'aquifère modifie la réponse isotopique du bore de manière identique ; à condition que l'analyse isotopique en bore de l'eau initiale ait été déterminée sur tous les forages existants, captant l'Albien. Cependant, si la modélisation met en évidence une zone particulière de fuite de CO₂, à quelle distance doit-on placer le(s) forage(s) de surveillance pour détecter une anomalie isotopique : 20 m, 500 m, 20 km ? Comment évoluera le signal en bore ?

Pour définir l'étendue d'un panache de CO₂, il est donc impératif d'intégrer l'ensemble des données afin d'effectuer des étapes de modélisation. Les travaux de Humez et al. (2011) permettent de fournir quelques éléments de réponse. Ils considèrent une chaîne de processus depuis l'injection du CO₂ dans un réservoir hôte dans le Dogger jusqu'au chemin préférentiel de fuite qui connecte le Dogger et l'Albien. Le taux de fuite passe de 0,2 kg/s à 1,1 kg/s en fin de modélisation (5 ans de simulation). Compte tenu du maillage (3 × 3 km²), l'étendue du panache est d'environ 500 m de diamètre à 5 ans dans le scénario de fuite considéré. Les conditions expérimentales en batch nous situeraient en marge de ce panache du CO₂ fuyant dans l'Albien. La vitesse et le sens d'écoulement jouent un rôle dans l'étendue du panache et dans la stratégie de prélèvement pour le monitoring. Dans la partie captive de l'aquifère de l'Albien, le facteur vitesse n'est pas pris en compte dans la modélisation car il est très faible (4 m/an). La densité des puits actuels sur l'aquifère de l'Albien est très hétérogène avec certaines zones très fournies en forages (*e.g.* zones proches affleurement, région parisienne) et d'autres qui en sont dépourvues. Entre ces zones, des distances de 40 à 120 km peuvent exister, trop importantes pour détecter toute anomalie. Compte tenu de la circulation très lente de l'eau, si le CO₂ fuyait dans une zone peu dense en puits, il serait impossible de le détecter dans des forages périphériques. Il est donc indispensable de créer des puits d'observation dans les aquifères cibles au voisinage du stockage.

Le signal isotopique en bore modifié du fait de l'interaction eau-glauconite-CO₂ et dont la précision est de $\pm 0,5\%$ évoluera-t-il au cours de l'écoulement ? Sera-t-il atténué par les processus de mélange en l'absence de réactivité ? Ces questions doivent être encore étudiées par exemple au travers de la modélisation isotopique.

11.3.2 Cahier des charges pour l'application du monitoring isotopique pour d'autres sites

Nous l'avons vu, le choix des isotopes de référence pour le monitoring dépend fortement du site étudié. Quelques pistes permettent déjà d'orienter le choix de systématiques. Le programme de monitoring isotopique doit tout d'abord contenir des systématiques dont la technique d'analyse maîtrisée est généralisée par les laboratoires intervenant dans les projets CSC. Ensuite, une démarche inductive peut être utilisée pour choisir les systématiques en fonction du site *cf.* Tableau 11-1.

Etapes	Objectif	Moyen/méthode
1 Caractérisation de l'aquifère et des eaux souterraines	Connaître les propriétés hydrogéologiques, minéralogiques, chimiques du site (lieu, région)	Direct : - analyses minéralogiques (DRX, microscopie) et chimiques (fluo X, ICP etc.) - Hydrogéologie : isopièze, essai de pompage... Indirect : - calculs géochimiques de la spéciation et des indices de saturation des eaux ; - recours aux données existantes et bases de données de la littérature ?
2 Processus géochimiques en jeu	Identifier et inventorier les processus géochimiques compte tenu des minéraux présents et des conditions physico-chimiques de l'aquifère	Théorie : Utilisation des études réalisées sur ce type d'aquifère ou minéraux Méthode : - Modélisation - Expérimentation en laboratoire avec le matériel solide et/ou liquide prélevé ou avec caractéristiques proches
3 approche multi-isotopique sélectionnée	Rendre pertinentes les réponses isotopiques en fonction des processus géochimiques qui relient les minéraux et les isotopes	Théorie : - processus géochimiques qui régissent le comportement isotopique (Tableau 2-, chapitre 2 et Tableau 8-1, chap 8) Méthode : Expérimentation en batch ou colonne avec le matériel de terrain pour appréhender les réponses isotopiques+ chimiques
4 Ligne de base	Connaître la composition isotopique, chimique de l'eau et des minéraux (éventuellement) avant tout projet CSC	- Echantillonner l'eau au travers de forage existant avec un protocole d'échantillonnage et de conditionnement adéquat - Faire appel aux bases de données existantes (en l'absence de forage)
5 Approche numérique prédictive (chimique et isotopique)	Définir des scénarios de fuite de CO ₂ dans le site étudié et l'étendue du panache de CO ₂	- Logiciel de modélisation avec les paramètres hydrogéologiques, chimiques et (isotopiques si modélisation a progressé) - Paramétrage cinétique - Etude de sensibilité
6 Répartition des forages ou dispositif de surveillance	Discretiser/délimiter la zone de surveillance et définir un maillage de puits le long d'une ligne d'écoulement	- Prendre en compte les résultats de modélisation et le front du panache par un forage ? - Les isotopes sont plus sensibles au niveau du front du panache et permettent d'écarter au maximum la distance entre deux forages
7 Fréquence de suivi et d'échantillonnage	Définir un pas de temps pour détecter une anomalie isotopique	- A partir de la modélisation - Retour d'expérience sur site/pilote si disponible

Tableau 11-1 : Protocole opératoire et mode d'application d'un programme de monitoring isotopique.

Pour élargir l'application du monitoring isotopique pour d'autres sites, il faudra envisager des expérimentations qui permettront de caractériser les réactions possibles et leur impact isotopique. De plus, il est indispensable de progresser dans la modélisation isotopique pour extrapoler et envisager des scénarios de prédiction à partir des données isotopiques disponibles.

11.4 CETTE ETUDE OUVRE-T-ELLE DES PERSPECTIVES D'AMELIORATION DE SURVEILLANCE DES CONDITIONS DE STOCKAGE DU CO₂ ?

Les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire (batch) et sur la parcelle expérimentale d'un site grandeur nature ont permis de démontrer la puissance et la précision des réponses isotopiques. Cette technique éprouvée de monitoring isotopique est encourageante pour être intégrée dans les programmes de surveillance des sites de stockage en utilisant les aquifères sus-jacents comme témoins.

Dans notre expérience, le CO₂ fuyant seul n'altère pas significativement la qualité de l'eau, au moins sur la durée de l'expérience. Cependant, sa simple détection par les isotopes est suffisante pour prouver que le confinement de son stockage a été défaillant. Les responsables de la surveillance des sites de stockage et des aquifères d'eau douce exploités à leur proximité pourraient mettre à profit ces nouveaux outils. Les pouvoirs publics et les parties prenantes seraient davantage rassurés sur l'efficacité technologique et la maîtrise des risques éventuels sur les implications environnementales.

En raison des résultats prometteurs recueillis, cette approche multi-isotopique mérite d'être développée sur des projets CSC en cours ou futurs. A condition de respecter le cahier des charges sur la faisabilité et l'applicabilité des outils isotopiques pour un site spécifique et de choisir un emplacement stratégique de prélèvement, l'amélioration attendue de ce dispositif de surveillance isotopique consiste à alerter, plus précocement qu'avec toute autre méthode existante, de la présence indésirable de CO₂. Dans certains cas, la réactivité du CO₂ avec l'encaissant peut même masquer le signal CO₂ ; le moyen de détection indirect que constituent les isotopes serait alors le seul capable de détecter cette fuite.

Bibliographie

A

- Aagaard, P. and Helgeson, H. C. ,1977. Thermodynamic and kinetic constraints on the dissolution of feldspars. *Geol. Soc. Am. Abstr.* 9,873.
- Aagaard, P. and Helgeson, H. C., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions:I. Theoretical considerations. *Am. J. Sci.* 282, 237–285.
- Aberg, G.,et Satake, K., 2009. Sources of dissolved mine drainage and atmospheric transported lead: A comparative case study in Japan and Sweden. *Science of the Total Environment* 408:117-121.
- Abou Akar,A., Audibert,N., Audigane,P., Baranger,P., Bonijoly,D., Carnec,C., Czernichowski,I., Debeglia,N., Fabriol,H., Foerster,E., Gaus,I.,Le Nindre,Y.M., Michel, K., Morin, D., Roy,S., Sanjuan,B., Sayedi,D.,2005. Stockage géologique du CO₂ : analyse des risques, surveillance et mesures. Rapport final. BRGM/RP-53830-FR, 108 p.
- Aggarwal, J.K., Palmer, M.R., Bullen, T.D., Arnórsson, S., and Ragnarsdóttir, K.V.,2000. The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. Meteoric water charged systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 579-585.
- Aiuppa, A., Federico, C., Allard, P., Gurrieri, S., Valenza, M. 2005. Trace metal modeling of groundwater–gas–rock interactions in a volcanic aquifer: Mount Vesuvius, Southern Italy. *Chemical Geology.*216:289-311.
- Albarède, F.,and Beard, B.L., 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes In *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. Review in Mineralogy and Geochemistry* 55, 113-152.
- Albarède, F.,and Michard, A., 1987.Evidence for slowly changing ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in runoff from freshwater limestones of southern France. *Chemical Geology* 64, 55-65.
- Allègre, C., 2005. *Géologie isotopique.* Edition Belin .
- Amorosi, A., Sammartino, I., and Tateo, F. 2007. Evolution patterns of glaucony maturity: A mineralogical and geochemical approach. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 54, 1364-1374.
- Amouric, M., Parron, C. 1985. Structure and growth mechanism of glauconite as seen by high-resolution transmission electron microscopy. *Clays and Clay Minerals* 33, 473–482.
- Anawar, H. M., Akai, J., Sakugawa, H., 2004. Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere* 54, 753-762
- Anbar, A. D., Jarzecki, A. A., and Spiro, T. G., 2005. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between Fe(H₂O)₆³⁺and Fe(H₂O)₆²⁺: Implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 825-837
- André, L., Audigane, P., Azaroual, M., Menjot, A., 2007. Numerical modelling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Conversion and Management*, 48(6), 1782-1797.
- Angove, M.J., Johnson, B.B., and Wells, J.D. 1998. The Influence of Temperature on the Adsorption of Cadmium(II) and Cobalt(II) on Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 204, 93-103.
- Annunziatellis, A., Beaubien, S.E., Bigi, S., Ciotoli, G., Coltella, M., Lombardi, S., 2008. Gas migration along fault systems and through the vadose zone in the Lateral caldera (central Italy): Implications for CO₂ geological storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 353-372.

- Appelo, C.A.J., et Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2nd Edition, A.A. Balkema Publishers, Netherlands, ISBN: 0-41-536428-0.
- Apps, J. A., Zhang, Y., Zheng, L., Xu, T., Birkholzer, J.T., 2009. Identification of thermodynamic controls defining the concentrations of hazardous elements in potable ground waters and the potential impact of increasing carbon dioxide partial pressure. *Energy Procedia* 1(1): 1917-1924.
- Apps, J.A, Zheng, L., Zhang, Y, Xu, T., 2010. Evaluation of potential changes in groundwater quality in response to CO₂ leakage from deep geologic storage. *Transport in Porous Media*, 215-246
- Arnold, G. L., Anbar, A.D., Barling, J., and Lyons, T. W., 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans. *Science* 304, 87-90.
- Arts,R., Eiken,O., Chadwick,A., Zweigel,P., Van der Meer,L., and Zinszner,B.,2004. Monitoring of CO₂ injected at Sleipner using time-lapse seismic data: *Energy*, 29, 1383–1392.
- Arts, R., Eiken, O., Chadwick, A., Zweigel, P., Van Der Meer, L., and Kirby, G.A., 2004a. Seismic monitoring at the Sleipner underground CO₂ storage site (North Sea). In: Baines, S. and Worden, R.J. (Eds.) *Geological Storage for CO₂ emissions reduction*. Geological Society, London, Special Publication 233, 181-191.
- Arts, R., Eiken, O., Chadwick, A., Zweigel, P., van der Meer, L., and Zinszner,B., 2004b. Monitoring of CO₂ injected at Sleipner using time-lapse seismic data. *Energy*, 29, 1383-1392.
- Assayag, N., Matter, J., Ader, M., Goldberg, D., Agrinier,P., 2009. Water-rock interactions during fiel-test: Implications on host rock dissolution and alteration effects. *Chemical Geology*, pp. 227-235.
- Audigane, P., Gaus, I., Czernichowski-Lauriol, I., Pruess, K., Xu, T., 2007.Two dimensional reactive transport modelling of CO₂ injection in a saline aquifer at the Sleipner site, North Sea. *American Journal of Science* 307, 974–1008.
- Auqué, L.F., Acero, P., Gimeno, M.J., Gómez, J.B., and Asta, M.P. (2009). Hydrogeochemical modeling of a thermal system and lessons learned for CO₂ geologic storage. *Chemical Geology* 268, 324-336.
- Avena M.J. and De Pauli C. 1998. Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite, *Journal Colloid Interface Science*, 202, 195-204.
- Avena, M.J., Mariscal, M.M., De Pauli, C.P., 2003. Proton binding at clay surfaces in water. *Appl. Clay Sci.* 24, 3–9.

B

- Bachu, S., Gunter,W.D., and Perkins,E.H., 1994. Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion and Management*, 35(4), 269–279.
- Bachu, S., and Celia, M.A. 2009.Assessing the potential for CO₂ leakage, particularly through wells, from geological storage sites, AGU, *Carbon Sequestration and It's Role in the Global Carbon Cycle*, Geophysical Monograph Series 183, p. 203-216.
- Bachu, S., Bennion, B., 2007.Effects of in situ conditions on relative permeability characteristics of CO₂–brine systems. *Environmental Geology*.
- Bachu, S., 2003. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geologic media, *Environmental Geology* 44(3), 277-289.
- Balci, N., Bullen, T. D., Witte-Lien, K., Shanks, W. C., Motelica, M.,and Mandernack, K. W., 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe(II) oxidation and Fe(III)precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 622–639.
- Ballentine, C.J., O'Nions, R.K., and Coleman, M.L. 1996. A Magnus opus: Helium, neon, and argon isotopes in a North Sea oilfield. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 831-849.
- Barling, J., Arnold, G. L., and Anbar, A. D., 2001. Natural mass dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters*. 193, 447–457.

- Barth, J.A.C., and Veizer, J. 1999. Carbon cycle in St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology* 159, 107-128.
- Barth, S. 1997. Boron isotopic analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology* 143, 255-261.
- Barth, S.R. 2000. Geochemical and boron, oxygen and hydrogen isotopic constraints on the origin of salinity in groundwaters from the crystalline basement of the Alpine Foreland. *Applied Geochemistry* 15, 937-952.
- Battani, A., Deville, E., Faure, J.L., Jeandel, E., Noirez, S., Tocqué, E., Benoit, Y., Schmitz, J., Parlouar, D., Sarda, P. et al., 2010. Geochemical study of natural CO₂ emissions in the French Massif Central: how to predict origin, processes and evolution of CO₂ leakage. *Oil and Gas Science and Technology* 65.
- Beard, B. L., and Johnson, C.M., 1999. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar material. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1653-1660.
- Beard, B.L., Johnson, C.M., Skulan, J.L., Neelson, K.H., Cox, L., Sun, H., 2003a. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology*. 195, 87–117.
- Beard, B. L., Johnson, C. M., Skulan, J. L., Neelson, K. H., Cox, L., Sun, H., 2003b. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology*. 195, 87-117.
- Beard, B. L., Handler, R. M., Scherer, M. M., Wu, L., Czaja, A. D., Heimann, A. and Johnson, C. M., 2010. Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth and Planetary Science Letters* 295, 241-250.
- Beaubien, S.E., Ciotoli, G., Coombs, P., Dictor, M.C., Krüger, M., Lombardi, S., Pearce, J.M., and West, J.M., 2008. The impact of a naturally-occurring CO₂ gas vent on the shallow ecosystem and soil chemistry of a Mediterranean pasture (Latera, Italy). *International Journal Greenhouse Gas Control*, vol. 2 (3), 373-387.
- Becker, J.A., Bickle, M.J., Galy, A., Holland, T.J.B., 2008. Himalayan metamorphic CO₂ fluxes: Quantitative constraints from hydrothermal springs: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 265, p. 616–629, doi:10.1016/j.epsl.2007.10.046.
- Becker, V., Myrntinen, A., Blum, P., van Geldern, R., and Barth, J.A.C., 2011. Predicting $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dynamics in CCS: A scheme based on a review of inorganic carbon chemistry under elevated pressures and temperatures. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 1250-1258.
- Beene G. M., Bryant R., and Williams D. J. A. 1991. Electrochemical properties of illites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 147, 358–369.
- Benson, S., Hepple, R., Apps, J., Tsang, T.-F., Lippmann, M., and Lewis, C., 2005. Lessons learned from industrial and natural analogs for health, safety and environmental risk assessment for geologic storage of carbon dioxide, in: (D.C. Thomas and S.M. Benson editions.) *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, Volume 2, pp. 1133-1141, Elsevier Ltd., Oxford, UK.
- Berger, G., Cadore, E., Schott, J., and Dove, P., 1994. Dissolution rate of quartz in Pb and Na electrolyte solutions. Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 541–551.
- Bergman, P.D., and E.M. Winter, E.M., 1995. Disposal of carbon dioxide in aquifers in the US. *Energy Conversion and Management*, 36(6), 523–526.
- Berner, E.K., Berner, R.A., 1996. *Global environment: Water, air, and geochemical cycles*. Prentice Hall, 376 p.
- Birkholzer, J., Apps, J.A., Zheng, L., Zhang, Y., Xu, T., Tsang, C.-F., 2008. Research project on CO₂ geological storage and groundwater resources: water quality effects caused by CO₂ intrusion into shallow groundwater. Lawrence Berkeley National Laboratory Technical Report, LBNL-1251E, 450
- Blanc, Ph., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermodem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry*, In Press, Corrected Proof, Available online 18 June 2012.
- Blavoux, B., Dazy, J. 1990. Caractérisation d'une province à CO₂ dans le bassin du Sud-Est de la France, *Hydrogéologie* 4, 241-252.

- Bonhomme, 1967. Ages radiométriques de quelques granites des Vosges moyennes. Bull. Carte Géol. Als.Lorr., 20 pp. 101–106.
- Bonijoly, D with the collaboration of Barbier, J., Matray, J.M., Robelin, C., Kervevan, C., Thierry, D., Menjoz, A., Cotiche, C., Herbrich, B. 2003. Feasibility of CO₂ storage in geothermal reservoirs. Example of the Paris Basin, France. BRGM-CFG-ANTEA contribution to the GESTCO project. Fifth RTD Framework Programme (ENK6-CT-1999-00010). BRGM/RP-52349-FR, 135 p., 54 fig., 9 tabl., 1 ann.
- Bottinga Y. (1968) Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite–carbon dioxide–water. *J. Phys. Chem.* 72, 800–808.
- Bouc, O., Auclair, S. 2007 Critères de sécurité pour les analogues industriels au stockage géologique du CO₂. Projet CRISCO2 - Tâche 1. Rapport final. BRGM/RP-55840-FR
- Bouc, O., Audigane, P., Bellenfant, G., Fabriol, H., Gastine, M., Rohmer, J., Seyedi, D., 2009. Determining safety criteria for CO₂ geological storage. Poster presented at GHGT-9. *Energy Procedia*, 1, 1, 2439-2446, February 2009.
- Bouc, O., Fabriol, H., Brosse, E., Kalaydjian, F., Farret, R., Gombert, P., Berest, P., Lagneau, V., Pereira, J.M., and Fen-Chong, T., 2012. Ligne de conduite pour la sécurité d'un site de stockage géologique de CO₂. BRGM/RP-60369-FR, 154 p.
- Baeyens, B., and Bradbury, M.H. 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology* 27, 199-222.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277: 1–18
- Brantley, S. L., Liermann, L., Bullen, T. D., 2001. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids. *Geology* 29:535-538.
- Bullen, T.D., 2011, Stable isotopes of transition and post-transition metals as tracers in environmental studies. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Advances in Isotope Geochemistry* (M. Baskaran, ed.), Springer-Verlag. Pp. 177-203.
- Bullen, T.D. and McMahon, P.E., 1992. Evolution of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and ⁷Li in groundwater from the Black Creek Aquifer: confirmation of a model for the origin of Na⁺-HCO₃⁻ waters in clastic aquifers. *EOS*, 73(14):139.
- Bullen, T. D., White, A. F., Childs, C. W., Vivet, D. V., Schultz, M. S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* 29:699-702.
- Burst, J.F. (1958a). Glauconite" pellets: Their mineral nature and applications to stratigraphic interpretations. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists* 42, 310-327.

C

- Calvet, R., and Prost, R., 1971. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays: *Clays & Clay Minerals* 19, 175-186
- Cama J., Metz V. and Ganor J. 2002. The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3913-3926.
- Carey, J. W., Wigand, M., Chipera, S., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P., Wehner, S., Raines, M., and Guthrie, Jr., G. D., 2007. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1:75–85.
- Carroll, S., Hao, Y., Aines, R., 2009. Transport and detection of carbon dioxide in dilute aquifers, *Energy Procedia*. 1, 2111-2118
- Casanova, J., Bodéan, F., Négrel, P., and Azaroual, M. (1999). Microbial control on the precipitation of modern ferrihydrite and carbonate deposits from the Cézallier hydrothermal springs (Massif Central, France). *Sedimentary Geology* 126, 125-145.

- Celia, M. A. J., Nordbotten, J.M., 2009. Practical modeling approaches for geological storage of carbon dioxide, *Ground Water*, 47(5), 627-638, doi:10.1111/j.1745-6584.2009.00590.x.
- Charlet L., Schindler P. W., Spandni L., Furrer G., and Zysset M. 1993. Cation adsorption on oxides and clays: The aluminum case. *Aquat. Sci.* 55, 291–303.
- Chrastny, V., Komarek, M., and Hajek, T., 2010. Lead contamination of an agricultural soil in the vicinity of a shooting range. *Environmental Monitoring and Assessment*, 162: 37-46.
- Clark, I. D., and Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. New York, Lewis Publishers.
- Clauer, N., et Chaudhuri, S., 1995. *Clays in crustal environment - Isotope dating and tracing*. Heidelberg: Springer Verlag, 359 p.
- Coplen, T.B., Hopple, J.A., Böhlke, J.K., Peiser, H.S., Rieder, S.E., Krouse, H.R., Rosman, K.J.R., Ding, T., Vocke, Jr., R.D., Revesz, K.M., Lamberty, A., Taylor, P., De Bièvre, P., 2002. *Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 01-4122. 98 pp.
- Cornu, S., et Clozel, B., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels : analyse critique. *Etudes et Gestion des Sols*, 7(3), 179-189.
- Cotton, F. A. and Wilkinson, G. 1980. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York, Wiley.
- Craig, H., 1961a. Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* 133: 1833-1834.
- Craig, H., 1961b. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133: 1702-1703.
- Criss, R. E., 1999. *Principles of Stable Isotope Distribution*. Oxford University Press.
- Cuttell, J.C., Lloyd, J.W., and Ivanovich, M., 1986. A study of uranium and thorium series isotopes in chalk groundwaters of Lincolnshire, U.K. *Journal of Hydrogeology*, v.86, pp. 343-365
- Czernichowski-Lauriol, I., Pauwels, H., Vigouroux, P., and Le Nindre, Y.M., 2002. The French carbogaseous province: an illustration of natural processes of CO₂ generation, migration, accumulation and leakage. *Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6)*, Vol. I, J. Gale and Y. Kaya (Editions), p.411-416, Kyoto, Japan, Oct. 1st-4th 2002. Elsevier Science Ltd.
- Czernichowski-Lauriol, I., B. Sanjuan, C. Rochelle, K. Bateman, J. Pearce and P. Blackwell, 1996. Analysis of the geochemical aspects of the underground disposal of CO₂. In: *Deep Injection Disposal of Hazardous and Industrial Wastes, Scientific and Engineering Aspects*, J.A. Apps and C.-F. Tsang (editions), Academic Press, ISBN 0-12-060060-9, pp. 565–583.

D

- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-468.
- De La Rocha, CL., De Paolo, DJ., 2000. Calcium isotope ratios of marine carbonates and sea water. doi:10.1594/PANGAEA.707903, *Supplement to: De La Rocha, Christina L; DePaolo, Donald J (2000): Isotopic Evidence for Variations in the Marine Calcium Cycle Over the Cenozoic. Science*, 289(1176), 1176-1178.
- De Villiers, S., 1998. Excess dissolved Ca in the deep ocean: a hydrothermal hypothesis. *Earth Planete Science Letter* 164: 627-641
- Dhyca, 1965. Contribution à l'étude hydrogéologique de la nappe albienne dans le bassin de Paris. rapport SG-RJM.
- Dogramaci, S.S., Herczeg, A.L., 2002. Strontium and carbon isotope constraints on carbonate-solution interactions and inter-aquifer mixing in groundwaters of the semi-arid Murray, Australia. *Journal of Hydrogeology*, pp. 50-67.

Douillet, P.A.O., G. S., 1968. Étude chimique et minéralogique de grains de glauconite provenant des formations crétacées et tertiaires du Bassin Parisien. Bulletin Groupe France Argiles 10, 13–24

Du Q., Sun Z., Forsling W., and Tang H. 1997. Acid–base properties of aqueous illite surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 187, 221–231.

Dupraz, S., B. Ménez, B., et al., 2009. "Experimental approach of CO₂ biomineralization in deep saline aquifers." *Chemical Geology* 265(1–2): 54-62.

Dupraz, S., M. Parmentier, M., et al., 2009. "Experimental and numerical modeling of bacterially induced pH increase and calcite precipitation in saline aquifers." *Chemical Geology* 265(1–2): 44-53.

Dzombak, D.A., and Morel, F.M.M., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, Wiley-Interscience, New York, 393 pp.

E

Edmunds, W.M., Shand, P., Hart, P., and Ward, R.S. 2003. The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study. *Science of The Total Environment* 310, 25-35.

Eiken, O., Ringrose, P., Hermanrud, C., Nazarian, B., Torp, T.A., and Høier, L., 2011. Lessons learned from 14 years of CCS operations: Sleipner, In Salah and Snøhvit. *Energy Procedia* 4, 5541-5548.

Ellis A. S., Johnson, T.M., and Bullen, T. D., 2002. Cr isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment. *Science* 295, 2060-2062.

Emberley, S., Hutcheon, I., Shevalier, M., Durocher, K., Mayer, B., Gunter, W.D., Perkins, E.H., 2005. Monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage through produced fluid sampling at the Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry*. 20, 1131-1157.

Emrich, K., Ehhalt, D. H., and Vogel, J. C., 1970. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*. 8, 363-371

Ennis-King, J.P., and Paterson, L., 2003. Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline formations. Presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 5–8 October 2003, SPE paper no. 84344.

Evin, J., and Vuillaume, V., 1970. Etude par le Radiocarbonate de la nappe captive de l'Albien du Bassin de Paris: LA.E.A., Symposium on isotopes in hydrology, Vienna, SM-129/19.

F

Fabriol, H., Bitri, A., Bourgeois, B., Delatre, M., Girard, J. F., Pajot, G., and Rohmer, J., 2011. Geophysical methods for CO₂ plume imaging: Comparison of performances. *Energy Procedia* 4, 3604-3611.

Fouillac, C., Sanjuan, B., Gentier, S., Czernichowski-Lauriol, I., 2004. Could sequestration of CO₂ be combined with the development of Enhanced Geothermal Systems? Paper presented at Third Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria, VA.

Fronzini, F., 2008. Geochemistry of regional aquifer systems hosted by carbonate-evaporite formations in and southern Tuscany (central Italy). *Applied Geochemistry* 23, 2091-2104.

G

- Gaines, G. L., and Thomas, H. C., 1953. Adsorption studies on clay minerals II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *Journal of Chemical Physics* 21, 714-718.
- Gaillardet, J. Lemarchand, D., Göpel, C. and Manhès, G., 2001, Evaporation and sublimation of boric acid : application for boron purification from organic rich solutions. *Geost Newsletter*, 25 (1), 67-75.
- Gal, F., Joublin, F., Haas, H., Jean-prost, V., and Ruffier, V. 2011. Soil gas (^{222}Rn , CO_2 , 4He) behaviour over a natural CO_2 accumulation, Montmiral area (Drôme, France): geographical, geological and temporal relationships. *Journal of Environmental Radioactivity* 102, 107-118
- Gapon, E.N. 1933. Theory of exchange absorption in soils. *J.Gen. Chem. USSR* 3.2. p. 144-152.
- Garrels, R. M., and Mackenzie, F. T., 1967. Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. In: *Advances in Chemistry Series*, No. 67, R. F. Gould, edition, *Journal of the American Chemical Society*, Washington, D.C., 222-242
- Gasda, S.E., Bachu, S., and Celia, M.A., 2004. The potential for CO_2 leakage from storage sites in geological media: analysis of well distribution in mature sedimentary basins. *Environmental Geology*, 46(6-7), 707-720.
- Gaus, I., Azaroual, M., Czernichowski-Lauriol, I., 2005. Reactive transport modelling of the impact of CO_2 injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chemical Geology* 217: 319-337
- Gaus, I., 2010. Role and impact of CO_2 -rock interactions during CO_2 storage in sedimentary rocks. *International journal of greenhouse gas control* 4, 73-89
- Gilfillan, S. and Haszeldine, S., 2011. Report on noble gases, carbon stable isotopes and HCO_3 measurements from the Kerr Quarter and surrounding area, Goodwater, Saskatchewan. *The Kerr Investigation : Final Report*. IPAC CO_2 .
- Gilfillan, S. M. V., Ballentine, C. J., Holland, G., Blagburn, D., Lollar, B. S., Stevens, S., Schoell, M., and Cassidy, M., 2008. The noble gas geochemistry of natural CO_2 gas reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1174-1198.
- Gilfillan, S. M. V., Lollar, B. S., Holland, G., Blagburn, D., Stevens, S., Schoell, M., Cassidy, M., Ding, Z., Zhou, Z., Lacrampe-Couloume, G., and Ballentine, C. J., 2009. Solubility trapping in formation water as dominant CO_2 sink in natural gas fields. [Letter]. *Nature* April 2, 2009;458(7238):614-618.
- Girard, J.P., et Savin, S.M., 1996. Intracrystalline fractionation of oxygen isotopes between hydroxyl and non-hydroxyl sites in kaolinite measured by thermal dehydroxylation and partial fluorination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 469-487
- Gislason, S. R., and Eugster, H. P., 1987. Meteoric water-basalt interactions: I. A laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2827-2840.
- Goldberg, S., and Glaubig, R.A., 1986. Boron Adsorption and Silicon Release by the Clay Minerals Kaolinite, Montmorillonite, and Illite. *Soil Science Society of America Journal* 1986 50: 6: 1442-1448.
- Goldberg, S., 1999. Reanalysis of boron adsorption on soils and soil minerals using the constant capacitance model. *Soil Science Society of America Journal* 63:823-829.
- Goldberg, S., 2000. Predicting boron adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Science Society of America Journal* 64:1356-1363.
- Goldberg, S., Johnson, C.T., 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides using macroscopic measurements-vibrational spectroscopy and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 234 (1), 204-216.

- Goldstein, S.L., Jacobsen, S.B., 1987. «The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implication for the sources of Nd and Sr in the seawater», *Chemical Geology (Isotope Geosciences)*, vol 66, pp 245 - 272.
- Gonfiantini, R., Pennisi, M., 2005 . The behavior of boron isotopes in natural waters and in water-rock interactions. Seventh International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface, GES-7, Aix-en-Provence, august 23-27, 2005, France, pp. 147 – 150.
- Grahame, D.C. (1947). The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews* 41, 441-501.
- Grataloup, S., Bonijoly, D., Brosse, E., Dreux, R., Garcia, D., Hasanov, V., Lescanne, M., Renoux, P., Thoraval, A., 2009. A site selection methodology for CO₂ underground storage in deep saline aquifers: case of the Paris Basin. *Energy procedia. GHGT-9*, pp. 2929-2936
- Gréau, C. 2012. Apport des gaz rares au suivi hydrogéochimique d'un stockage de CO₂-Application à un analogue naturel de fuites. Thèse IPGP-EdF - Mines ParisTech
- Grim, R. E., Bray, R. H., and Bradley, W. F., 1937. The mica in argillaceous sediments: *American Mineralogist*, vol. 22, p 813.
- Gu, X., and Evans, L.J. 2007. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 317-325.
- Guidry, M.W., and Mackenzie, F.T., 2003. Experimental Study of Igneous and Sedimentary Apatite Dissolution: Control of pH, Distance from Equilibrium, and Temperature on Dissolution Rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 67 (16), p. 2949-2963.
- Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., et al., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodyn Geomater Acta* vol. 13: pp. 189-246
- Gunter, W.D., Perkin, E.H., and Mc Cann, T.J., 1993. Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity. *Energy Conversion and Management*, 34, 941–948.
- Gunter, W.D., Wiwchar, B., and Perkin, E.H., 1997: Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: Extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineralogy and Petrology*, 59, 121–140.

H

- Ha-Duong, M., Nadai, A., Campos, A.S., 2009. A survey on the public perception of CCS in France, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 3, Issue 5, Pages 633-640.
- Hem, J.D. 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey 263 p
- Hemming, N.G., Hanson, G.N., 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 537-543.
- Hendricks, S.B., and Ross, C.S., 1941. Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite. *American Mineralogist*, 26:683-708.
- Hervig, R., Moore, G., Williams, L., Peacock, S., Holloway, J., and Roggensack, K., 2002. Isotopic and elemental partitioning of boron between hydrous fluid and silicate melt. *American Mineralogist* 87: 769-774.
- Hiemstra, T., et van Riemsdijk, W.M., 1990. Multiple activated complex dissolution of metal (hydr)oxides: a thermodynamic approach applied to quartz. *Journal of Colloid and Interface Science* 136, 132-256.
- Hingston, F. J., 1964. Reactions between boron and clays. *Australian Journal of Soil Research*. 2, 83–95.
- Hitchon, B., Gunter, W. D., Gentzis, T., and Bailey, R. T., 1999. Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association, *Energy Conversion and Management*, Vol. 40, No. 8, 825-843.

- Hofmann, U., and Klemen, R., 1950. Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Ertauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung: *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 262, 95-99.
- Hogan, J.F., et Blum, J.D., 2003. Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA. *Applied Geochemistry* 18, 615-627.
- Holloway, S., Savage, D., 1993. The potential for aquifer disposal of carbon dioxide in the UK. *Energy Conversion and Management*, 34(9-11), 925-932.
- Hoversten, G.M., and Myer, L.R., 2000. Monitoring of CO₂ Sequestration Using Integrated Geophysical and Reservoir Data, Presented and Published in Proc. of Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australia, August 13-16, 2000.
- Hower, J., Hurley, P.M., Pinson, W.H., and Fairbairn, H.W. 1963. The dependence of K-Ar age on the mineralogy of various particle size ranges in a shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 405-410.
- Huh, Y., Chan, L.H., Zhang, L., and Edmond, J.M., 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(12): 2,039-2,051. doi: 10.1016/S0016-7037(98)00126-4.
- Huh, Y., Chan, L.H., Edmond, J.M., 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth and Planetary Science Letters* 194 (1-2), 189 – 199.
- Humez, P., Audigane, P., Lions, J., Chiaberge, C., Bellenfant, G., 2011. Modeling of CO₂ leakage up through an abandoned well from deep saline aquifer to shallow fresh groundwaters. *Transport in Porous Media*. DOI 10.1007/s11242-011-9801-2.
- Humez, P., Lagneau, V., Lions, J., Negrel, Ph., 2012. Assessing the potential consequences of CO₂ leakage to freshwater resources: A batch-reaction experiment towards an isotopic tracing tool. *Applied Geochemistry* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.07.014>.
- Hydroexpert, 1999. Agence de l'Eau Seine Normandie. Réalisation d'un modèle de gestion des aquifères de l'Albien et du Néocomien. Rapport de 1^o phase. 66 pages.
- Hydroexpert, 2000. Agence de l'Eau Seine Normandie. Réalisation d'un modèle de gestion des aquifères de l'Albien et du Néocomien. Phase 2. Volume 1 : Rapport, 53 pages. Volume 2 : Figures, 88 pages.
- Hydroexpert, 2000. Agence de l'Eau Seine Normandie. Réalisation d'un modèle de gestion des aquifères de l'Albien et du Néocomien. Rapport final de 3^o phase. 113 pages.

I

- IEA-GHG (IEA Greenhouse Gas R&D Programme), 2011. Potential impacts on groundwater resources of CO₂ geological storage, Report Number 2011/11.
- IPCC, 2005. " IPCC Special Report on Carbon Dioxide Captage and Storage", Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA ,442pp.
- IPCC, 2011. *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, Cambridge University Press.

J

- James, A.T., and Baker, D.R. 1976. Oxygen isotope exchange between illite and water at 22°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 235-239.

- Jarrar, G., Amireh, B., Zachmann, D., 2000. The major, trace and rare earth element geochemistry of glauconites from the early Cretaceous Kurnub Group of Jordan. *Geochemical Journal* 34, 207-222.
- 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, 890-909.
- Jeandel, E., 2008. Monitoring géochimique par couplage entre les gaz rares et les isotopes du carbone: étude d'un réservoir naturel. PhD- Thesis. Orsay.
- Jeandel, E., 2008. Monitoring géochimique par couplage entre les gaz rares et les isotopes du carbone: étude d'un réservoir naturel. PhD Dissertation. Orsay.
- Johnson, C. M., Beard, B. L., Beukes, N. J., Klein, C., O'Leary, J. M., 2003a. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 144:523-547.
- Johnson, C. M., Beard, B. L., Roden, E. E., Newman, D. K., Neelson, K. H., 2004. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 59-408.
- Johnson, J.W., 2009. Integrated modeling, monitoring, and site characterization to assess the isolation performance of geologic CO₂ storage: Requirements, challenges, and methodology. *Energy Procedia* 1, 1855-1861.
- Johnson, G., Mayer, B., 2011. Oxygen isotope exchange between H₂O and CO₂ at elevated CO₂ pressures: Implications for monitoring of geological CO₂ storage. *Applied Geochemistry*.
- Johnson, G., Mayer, B., Nightingale, M., Shevalier, M., Hutcheon, I., 2011. Using oxygen isotope ratios to quantitatively assess trapping mechanisms during CO₂ injection into geological reservoirs: The Pembina case study. *Chemical Geology* 283, 185-193.
- Johnson, T.M. and Bullen, T.D. 2004. Mass-dependent fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments. In: C.M. Johnson, B.L. Beard and F. Albarede (Editors), *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*. *Review Mineral.* 55, Mineral. Soc. Amer., Washington, D.C., 289-317.
- Johnson, G., Mayer, B., Shevalier, M., Nightingale, M., and Hutcheon, I. 2011. Quantifying CO₂ pore-space saturation at the Pembina Cardium CO₂ Monitoring Pilot (Alberta, Canada) using oxygen isotopes of reservoir fluids and gases. *Energy Procedia* 4, 3942-3948.
- Johnson, J.W., and Nitao, J.J. 2003. Reactive Transport Modeling of Geologic CO₂ Sequestration at Sleipner. In *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*, J. Gale, and Y. Kaya, editions. (Oxford, Pergamon), pp. 327-332.
- Johnson, J.W., Nitao, J.J., and Morris, J.P., 2005. - Modeling the long-term isolation performance of natural and engineered geologic CO₂ storage sites. In *Greenhouse Gas Control Technologies 7*, E.S. Rubin, D.W. Keith, C.F. Gilboy, M. Wilson, T. Morris, J. Gale, D.W.K.C.F.G.M.W.T.M.J.G. K. ThambimuthuA2 - E.S. Rubin, and K. Thambimuthu, editions. (Oxford, Elsevier Science Ltd), pp. 1315-1321.
- Johnson, D., Hallberg, K., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338, 314.
- Johnson, J.W., Nitao, J.J., and Morris, J.P., 2005: Reactive transport modeling of cap rock integrity during natural and engineered CO₂ storage, *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO₂ Capture Project, v. 2: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification*, S.M. Benson, (edition), Elsevier, London, pp. 787-814.
- Jost A., 2005. Caractérisation des forçages climatiques et géomorphologiques des cinq derniers millions d'années et modélisation de leurs conséquences sur un système aquifère complexe : le bassin de Paris. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 344 p.

K

- Kakahana, H., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M., and Okamoto, M., 1977. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 50:158-163
- Kakahana, M., Nagumo, T., Okamoto, M., Kakihana, H., 1987. Coordination Structures for Uranyl Carboxylate Complexes in Aqueous Solution Studied by IR and ¹³C NMR Spectra. *Journal of Physical Chemistry* 91, 6128.
- Karim, A., Dubois, K., and Veizer, J. 2011. Carbon and oxygen dynamics in the Laurentian Great Lakes: Implications for the CO₂ flux from terrestrial aquatic systems to the atmosphere. *Chemical Geology* 281, 133-141.
- Keating, E.H., Hakala, J.A., Viswanathan, H., Capo, R., Stewart, B., Gardiner, J., Guthrie, G., William Carey, J., and Fessenden, J., 2011. The challenge of predicting groundwater quality impacts in a CO₂ leakage scenario: Results from field, laboratory, and modeling studies at a natural analog site in New Mexico, USA. *Energy Procedia* 4, 3239-3245.
- Keating, E.H., Alexandra Hakala, J., Viswanathan, H., William Carey, J., Pawar, R., Guthrie, G.D., Fessenden-Rahn, J., 2012. CO₂ leakage impacts on shallow groundwater: field-scale reactive-transport simulations informed by observations at a natural analog site. *Applied Geochemistry*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.007>
- Keren, R. and Gast, R. G., 1981. Effects of wetting and drying and of exchangeable cations on boron adsorption and re-lease by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal* 45, 478- 482.
- Keren, R., Gast, R. G., and Bar-Yosef, B., 1981. PH-dependent boron adsorption by Na-montmorillonite: *Soil Science Society of America Journal* 45, 45-48.
- Keren, R., and Mezuman, U., 1981. Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation: *Clays & Clay Minerals* 29, 198-204.
- Keren, R., and Gast, R. G., 1983. PH-dependent boron adsorption by montmorillonite hydroxy-aluminum complexes. *Soil Science Society of America Journal* 47, 1116–1121.
- Keren, R., and Mezuman, U., 1981. Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. *Clays et Clay Minerals* 29, 198–203
- Kharaka, Y.K., Cole, D.R., Thordsen, J.J., Kakouros, E., Nance, H.S., 2006. Gas-water- rock interaction in sedimentary basins; CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. *Journal of Geochemical Exploration*, volume 89, issues 1-3, pp. 183-186.
- 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.
- Kharaka, Y.K., Hanor, J., 2007. Deep Fluids in the continents: I. Sedimentary Basins. In, J.I. Drever (ed.), *Surface and Ground Water, Weathering and Soils, Treatise on Geochemistry* 5, 1-48.
- Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., Hovorka, S.D., Nance, S.H., Cole, D.R., 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 1106–1112.
- 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 Science* 60:273-284.
- Kloppmann, W., Négrel, P., Casanova, J., Schelkes, H. K.K., et Guerrot, C., 2001, Halite dissolution derived brines in the vicinity of a Permian salt dome (N German Basin). Evidence from boron, strontium, oxygen, and hydrogen isotopes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, No. 22, pp. 4087-4101.

Kloppmann, W., Chikurel, H., Picot, G., Guttman, J., Pettenati, M., Aharoni, A., Guerrot, C., Millot, R., Gaus, I., and Wintgens, T., 2009. B and Li isotopes as intrinsic tracers for injection tests in aquifer storage and recovery systems. *Applied Geochemistry* 24, 1214-1223. Knauss, K.G., Johnson, J.W., and Steefel, C.V., 2005: Evaluation of the impact of CO₂, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO₂. *Chemical Geology*, Elsevier, 217, 339–350.

Krüger, M., Jones, D., et al., 2011. "Effects of elevated CO₂ concentrations on the vegetation and microbial populations at a terrestrial CO₂ vent at Laacher See, Germany. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5(4): 1093-1098.

L

Lafortune, S., Moreira, M., Agrinier, P., Bonneville, A., Schneider, H., Catalette, H., 2009. Noble gases as tools for subsurface monitoring of CO₂ leakage. *Energy procedia*, GHGT-9, 2185-2192

Langmuir, D., 1978. Uranium solution mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* v.42, pp. 547-569.

Larsen, D., Swihart, G.H., and Xiao, Y. 2001. Hydrochemistry and isotope composition of springs in the Tecopa basin, southeastern California, USA. *Chemical Geology* 179, 17-35.

Lasaga, A. C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.

Lauverjat, J., 1967. Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique de l'Albien dans le centre du Bassin de Paris. Thèse 3eme cycle, Université Paris, 211 p. + 2 annexes + planches (cf. annexe 2, p. 61-2).

Lecuyer, C., Gardien, V., Rigaudier, T., Fourel, F., Martineau, F., Cros, A., 2009. Oxygen isotope fractionation and equilibration kinetics between CO₂ and H₂O as a function of salinity of aqueous solutions. *Chemical Geology* 264, 122-126.

Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E., and Allègre, C., 2000. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature*, 408:951-954.

Lemarchand, D., Gaillardet, J., Göpel, C. and Manhès, G., 2002a. An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry for river water samples. *Chemical Geology*, 182, 323-334.

Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E. and Allègre, C.J., 2002b. Boron isotope systematics in large rivers : implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chemical Geology*, 190, 123- 140.

Lemarchand, E., 2005. Etude des mécanismes de fractionnement isotopique du bore lors de son interaction avec les acides humiques et les oxydes de fer et de manganèse. Thèse de l'université Paul-Sabatier de Toulouse III.

Lemarchand, D., and Gaillardet, J., 2006. Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie River Basin (Canada), evidences from boron isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*. 245,174-189.

Lemieux, J., 2011. Review: The potential impact of underground geological storage of carbon dioxide in deep saline aquifers on shallow groundwater resources. *Hydrogeology Journal* 19, 757-778.

Leroy, P., Revil, A., Altmann, S., and Tournassat, C. 2007. Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1087-1097.

Leturcq, G., Berger, G., Advocat, T., and Vernaz, E., 1999. Initial and long-term dissolution rates of aluminosilicate glasses enriched with Ti, Zr and Nd. *Chemical Geology* 160, 39-62.

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, 457-467.

- Lions, J., De Lary de Latour, L., Devau, N., Dictor, M.C., Dupraz, S., Parmentier, M., Gombert, P., 2012. Etat de l'art sur les impacts potentiels du stockage géologique du CO₂ sur la qualité des eaux souterraines. BRGM/RP-61568-FR, INERIS DRS-12-127377-09813. 135 p. 28 ill., 10 tabl., 2 ann.
- Liu, Y., Tossel, J.A., 2005. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acid and borates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2005;69(16):3995-06.
- Little, M.G., Jackson, R.B., 2010. Potential impacts of leakage from deep CO₂ geosequestration on overlying freshwater aquifers. *Environmental Science and Technology* 44, 9225–9232.
- Lu, J., Partin J. W., Hovorka, S. D., 2010. Corinne Wong Potential risks to freshwater resources as a result of leakage from CO₂ geological storage: a batch-reaction experiment. *Environmental Earth Sciences*. 60, 335–348.
- Lu W. and Smith E. H. 1996. Modeling potentiometric titration behavior of glauconite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3363–3373.

M

- Maréchal, C. N., Télouk, P., and Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156, 251-273.
- Martinez, C.E. and H.L. Motto, 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*, 107: 153-158.
- Marumo, K, Longstaffe, F.J., Matsubaya, O., 1995. Stable isotope geochemistry of clay minerals from fossil and active hydrothermal systems, southwestern Hokkaido, Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59:2545-2559.
- McManus, J. B., Zahniser, M. S., Nelson, D. D., Williams, L. R., and Kolb, C. E., 2002. Infrared laser spectrometer with balanced absorption for measurement of isotopic ratios of carbon gases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58, 2465-2479.
- McRae, S. G., 1972. Glauconite: *Earth Science Reviews* 8, 397- 440.
- Mégnyen, C. , Mégnyen, L., 1980. Synthèse géologique du Bassin de Paris. Stratigraphie et paléogéographie. Mémoire BRGM n°101-102-103, Orléans, France.
- Mégnyen, C., 1979. Hydrogéologie du centre du bassin de Paris : contribution à l'étude de quelques aquifères principaux. Thèse Université Paris VI. Mémoires du BRGM n° 98 .
- Mehlich, A., 1948. Determination of cation- and anion-exchange properties of soils. *Soil Science* 66:429–445.
- Meunier, P., Hovius, N., Haines, A.J., 2007. Regional patterns of earthquake-triggered landslides and their relation to ground motion. *Geophysical Research Letters* 34, L20408.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Science Geology Bulletin* 39, 3-77.
- Michard, G., and Bastide, J., P., 1988. "Etude géochimique de la nappe du Dogger du Bassin parisien", *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 35, 151-153.
- Mills, G. A., et Urey, H. C., 1940. The kinetics of isotopic exchange between carbon dioxide, bicarbonate ion, carbonate ion and water. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1019-1026.
- Millot, R., Guerrot, C., Vigier, N., 2004. Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 153-159.

- Millot, R., Négrel, Ph., 2007. Multi-isotopic tracing ($\delta^7\text{Li}$, $\delta^{11}\text{B}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France. *Chemical Geology* 244, 664-678.
- Millot, R., Négrel, P., and Petelet-Giraud, E. 2007. Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France). *Applied Geochemistry* 22, 2307-2325
- Millot, R., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., Négrel, Ph., 2010. Multi-isotopic composition ($\delta^7\text{Li}$ - $\delta^{11}\text{B}$ - δD - $\delta^{18}\text{O}$) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry* 25, 1510-1524.
- Millot, R., Guerrot, C., Innocent, C., Négrel, Ph., Sanjuan, B., 2011. Chemical, multi-isotopic (Li-B-Sr-U-H-O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. *Chemical Geology* 283, 226-241.
- Mook, W.G.; Bommerson, J.C.; Staverman, W.H., 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science letters*, 22, 169-176.
- Mook, W.G., 1986. ^{13}C in atmospheric CO_2 . *Netherlands Journal of Sea Research* 20 (2/3): 211-223.
- Mook, W.G., 2000. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications. IAEA, available at: <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/volumes.asp>.
- Morgantini, N., Frondini, F., Cardellini, C., 2009. Natural trace elements baselines and dissolved loads in groundwater from carbonate aquifers of central Italy. *Physics and Chemistry of the Earth*. 34, 520-529.
- Mossadik, H., 1997. Les isotopes du Bore, traceurs naturels dans les eaux : Mise au point de l'analyse en spectrométrie de masse à source solide et applications à différents environnements. Thèse d'Université, Orléans, 224p.
- Motelica-Heino, M., Huguet, L., Diot, G., et Garrido, F., 2004a. Iron isotopic fractionation during the dissolutive reduction of synthetic iron oxides by micro-organisms. Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Fort Lauderdale, États-Unis.
- Motelica-Heino, M., Casiot, C., et Elbaz, F., 2004b. Iron isotopic fractionation during microbial and abiotic oxidation. Goldsmidt Conference, Copenhagen, Danemark.
- Musashi, M., Nomura M., Okamoto, M., Ossaka, T., Oi, T., and Kakihana, H., 1988. Regional variation in the boron isotopic composition of hot spring waters from central Japan. *Geochemistry Journal* 22, 205-214.
- Muttik, N., Kirsimäe, K., Newsom, H. E., Williams, L. B., 2011. Boron isotope composition of secondary smectite in suevites at the Ries crater, Germany: boron fractionation in weathering and hydrothermal processes. *Earth and Planetary Science Letters* 310, 244-251
- Myers, M., Stalker, L., Pejčić, B., and Ross, A. Tracers – Past, present and future applications in CO_2 geosequestration. *Applied Geochemistry*.
- Myrtilinen, A., Becker, V., van Geldern, R., Würdemann, H., Morozova, D., Taubald, H., Blum, P., Barth, J.A.C., 2010. Carbon and oxygen isotope indications for CO_2 behaviour after injection: first results from the Ketzin Site (Germany). *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 1000-1006.
- Myrtilinen, A., Becker, V., and Barth, J.A.C. 2012. A review of methods used for equilibrium isotope fractionation investigations between CO_2 and dissolved inorganic carbon. *Earth-Science Reviews*.
- Myrtilinen, A., Jeandel, E., Ukelis, O., Becker, V., van Geldern, R., Blum, P., and Barth, J.A.C. 2012. Stable carbon isotope techniques to quantify CO_2 trapping under pre-equilibrium conditions and elevated pressures and temperatures. *Chemical Geology* 320-321, 46-53.

N

- Négrel Ph., Allègre, C.J., Dupré, B., Lewin, E., 1993. Erosion sources determined from inversion of major, trace element ratios and strontium isotopic ratio in riverwater: the Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters*. 120: 59-76

Négre, Ph., Fouillac, C., Brach, M., 1997. A strontium isotopic study of mineral and surface waters from the Cezallier (Massif Central, France): implications for the mixing processes in areas of disseminate emergences of mineral waters. *Chemical Geology* 135, 89-101.

Négre, Ph., Lachassagne, P., 2000. Geochemistry of the Maroni River (French Guyana) during low water stage: Implications for water rock interaction and groundwater characteristics. *Journal of Hydrology* 237: 212-233.

Négre, P., Petelet-Giraud, E., Kloppmann, W., and Casanova, J., 2002. Boron isotope signatures in the coastal groundwaters of French Guiana. *Water Resources Research* 38(11): doi: 10.1029/2002WR001299..

Négre, Ph., Pauwels, H., 2004. Interaction between the different water bodies in catchments in Brittany (France): characterizing multiple sources in waters through isotopic tracing. *Water Air and Soil Pollution* 151, 261–285.

Négre, Ph., Petelet-Giraud, E., Serra, H., Millot, R., Kloppmann, W. (2004). Caractéristiques hydrogéochimiques et isotopiques d'eaux thermo-minérales du Massif Central. Inventaire du potentiel géothermique de la Limagne (projet COPGEN). BRGM/RP-53597-FR, 173p.

Négre, P., 2008. Isotopes en analyse chimique pour la gestion de l'eau. *Techniques de l'Ingénieur*, Vol. P 4215, p. 1-22.

Négre, P., Millot, R., Guerrot, C., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., and Malcuit, E. 2012. Heterogeneities and interconnections in groundwaters: Coupled B, Li and stable-isotope variations in a large aquifer system (Eocene Sand aquifer, Southwestern France). *Chemical Geology* 296–297, 83-95.

Neri O'Neill, R., Nadaï, A., 2012. Risque et démonstration, la politique de capture et de stockage du dioxyde de carbone (CCS) dans l'Union européenne. *VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement*, Volume 12 n°1.

Nordbotten, J.M., Celia, M.A., and Bachu, S., 2004. Analytical solutions for leakage rates through abandoned wells. *Water Resources Research*, 40.

O

Odin, G. S. , and Matter, A., 1981. De glauconiarum origine. *Sedimentology* 28, 611–641.

Odin, G.S. and Dodson, M.H., 1982. Zero isotopic age of glauconies. In: *Numerical Dating in Stratigraphy* (G.S. Odin, ed.), Chapter 14, pp. 277–305. Wiley Interscience, New York.

Oelkers E. H., Schott J., and Devidal J.-L. (1994) The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2011–2024.

Oelkers E. H. and Schott J. (1995) Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 5039–5053.

Oskierski, H. C. S., Sindern, S. , Lima, R. F. S., Petta, R. A., 2009. Geogenic and anthropogenic lead isotope signatures in the urban environment of Natal (NE-Brazil) (Citations: 2). *Journal Environmental Earth Sciences* , vol. 58, no. 8, pp. 1811-1817.

Osmond, J. K., and Ivanovich, M., 1992. Uranium series mobilization and surface hydrology. *Uranium-Series Disequilibrium: Application to Earth Marine, and Environmental Sciences* (Ivanovich, M. and Harmon, R. S., eds.), 259–289, Clarendon Press, Oxford.

P

Palandri, J., Kharaka, Y.K., 2004.: A compilation of rate parameters of water–mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. *US Geological Survey Open File Report 2004-1068*, 64 p .

Palmer, M.R., Spivack, A.J., Edmond, J.M., 1987. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2319-2323.

- Palmer, M.R., Edmond, J.M., 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 92, 11–26.
- Palmer, M.R., Edmond, J.M., 1992. Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2099–2111.
- Palmer, M. R., and Swihart, G. H., 1996. Boron isotope geochemistry: An overview. *Boron mineralogy, petrology and geochemistry*. : (eds. E.S. Grew and L.M. Anovitz). *Reviews in Mineralogy* 33, 709–744.
- Palmer, M. R., and Swihart, G. H., 1996. Boron isotope geochemistry: An overview. *Boron mineralogy, petrology and geochemistry*. : (eds. E.S. Grew and L.M. Anovitz), *Reviews in Mineralogy Vol. 33*, pp.709–744. Mineralogical Society of America.
- Panigrahy, B. K. and Raymahashay, B. C. 2005. River water quality in weathered limestone: A case study in upper Mahanadi basin, India. *Journal Earth System Science*. 114, No. 5, pp. 533–543
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation. Rep. 99-4259.
- Pauwels, H., Fouillac, C., And Fouillac, A.M., 1993, Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2737-2749.
- Pauwels, H., W. Kloppmann, et al., 1998 . "Field tracer test for denitrification in a pyritebearing schist aquifer." *Applied geochemistry* 13(6): 767-778.
- Pauwels, H., W. Kloppmann, et al., 1998 . "Field tracer test for denitrification in a pyritebearing schist aquifer." *Applied geochemistry* 13(6): 767-778.
- Pauwels, H., Foucher, J.C., et al., 2000. "Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes." *Chemical Geology* 168(3-4): 307-324.
- Pauwels, H., Gaus, I., Le Nindre, Y.M., Pearce, J., Czernichowski-Lauriol, I., 2007. Chemistry of fluids from natural analogue for a geological CO₂ storage site (Montmiral, France): Lessons for CO₂-water-rock interaction assessment and monitoring. *Applied Geochemistry* 22, 2817-2833.
- Peak, D., Luther III, G.W., and Sparks, D.L. 2003. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2551-2560.
- Pearce, J.M., J. Baker, S., Beaubien, S., Brune, I., Czernichowski-Lauriol, E., Faber, G., Hatziyannis, A., Hildebrand, B.M., Krooss, S., Lombardi, A., Nador, H., Pauwels and Schroot, B.M., 2003: Natural CO₂ accumulations in Europe: Understanding the longterm geological processes in CO₂ sequestration. *Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6)*, J. Gale and Y. Kaya (eds.), 1–4 October 2002, Kyoto, Japan, Pergamon, v.1, 417–422
- Pearce, J., Czernichowski-Lauriol, I., Lombardi, S., Brune, S., Nador, A., Baker, J., Pauwels, H., Hatziyannis, G., Beaubien, S. and Faber, E., 2004. A review of natural CO₂ accumulations in Europe as analogues for geological sequestration. In: (S.J. Baines and R.H. Worden eds.) *Geological Storage of Carbon Dioxide*, The Geological Society Special Publication 233, 29–42. The Geological Society, London.
- Pearson, F.J., Rightmire, C.T., 1980. Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulfur compounds. In: P. Fritz, and J. Ch., Fontes (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 179-226.
- Pennisi, M., Bianchini, G., Muti, A., Kloppmann, W., Gonfiantini, R., 2006a. Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater–aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy). *Applied Geochemistry*. 21, 1169–1183.
- Pennisi, M., Gonfiantini, R., Grassi, S., Squarci, P., 2006b. The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy). *Applied Geochemistry*, 21, 643–655.
- Pham, V. T. H., Lu, P., et al. 2011. On the potential of CO₂–water–rock interactions for CO₂ storage using a modified kinetic model. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5(4): 1002-1015.

- Pinault, J.L., and Baubron, J.C., 1997. Signal processing of diurnal and semidiurnal variations in radon and atmospheric pressure: a new tool for accurate in situ measurement of soil gas velocity, pressure gradient, and tortuosity, *Journal of Geophysical Research*, 102 (B8), 18101-18120.
- Pistiner, J.S., Henderson, G.M., 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters* 214 (1–2), 327 – 339.
- Plummer, L. N., Wigley, T. M. L., and Parkhurst, D. L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *American Journal of Science* 278, 179–216.
- Poggevon Strandmann, P.A.E., Burton, K.W., James, R.H., VanCalsteren, P., Gíslason, S.R., Mokadem, F., 2006. Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters*. 251, 134–14
- Pokrovsky, O. and Schott, J. 2000b. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3313–3325.
- Pokrovsky, O.S., Viers, J., Freyrier, R., 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 291, 192-200.
- Polyakov, V.B., and Mineev, S.D., 2000. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64p. 849-865.
- Portier, S., Rochelle, C., 2005. “Modeling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300° C and from 1 to 300 bar. Application to the Utsira Formation at Sleipner”, *Chemical Geology* 217: 187–199.
- Power, P.P. and W.G. Woods, 1997. The chemistry of boron and its speciation in plants. *Plant Soil*, 193: 1-13
- Pruess, K., 2008. Leakage of CO₂ from geologic storage: role of secondary accumulation at shallow depth. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 37–46.

R

- Raistrick, M., Mayer, B., Shevalier, M., Perez, R.J., Hutcheon, I., Perkins, E., Gunter, B., 2006. Using chemical and isotopic data to quantify ionic trapping of injected carbon dioxide in oil field brines. *Environmental Science and Technology* 40, 6744–6749.
- Raoult, Y., Boulègue, J., Lauerjat, J., Olive, P., 1997. Geochemistry of the Albian aquifer in the Paris Basin area contributes to understanding complex hydrogeological behaviour. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, vol 325, n°6, pp. 419-425.
- Raoult, Y., 1999. La nappe de l'Albien dans le bassin de Paris : de nouvelles idées pour de vieilles eaux. Thèse de 3ème cycle. Université de Paris VI.
- Rehkämper, M., Frank, M., Hein, J. R., Porcelli, D., Halliday, A., Ingri, J., and Liebetrau, V., 2002. Thallium isotope variations in seawater and hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal ferromanganese deposits. *Earth and Planetary Science letters* 197, 65-81.
- Rimstidt, J.D., Balog, A., and Webb, J. (1998). Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1851-1863.
- Rimstidt, J., Vaughan, D., 2003. Pyrite oxidation : a state of the art assessment of the reaction mechanism, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No 5, pp. 873-880.
- Rose, E.F., Chaussidon, M., and France-Lanord, C. 2000. Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 397-408.

Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J., and Fouquet, Y., 2003. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chemical Geology* 202, 155-182.

S

Saldi, G. D., Schott, J., Pokrovsky, O. S., and Oelkers, E. H., 2010. An experimental study of magnesite dissolution rates at neutral to alkaline conditions and 150 and 200°C as a function of pH, total dissolved carbonate concentration, and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6344-6356.

Saldi, G. D., Jordan, G., Schott, J., and Oelkers, E. H., 2009. Magnesite growth rates as a function of temperature and saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 5646-5657.

Sanchez-Valle, C., Reynard, B., Daniel, I., Lecuyer, C., Martinez, I., and Chervin, J.-C. 2005. Boron isotopic fractionation between minerals and fluids: New insights from in situ high pressure-high temperature vibrational spectroscopic data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4301-4313.

Samson, S. D., Matthews, S., et al., 1995. Tephrochronology of highly altered ash beds: the use of trace element and strontium isotope geochemistry of apatite phenocrysts to correlate K-bentonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(12): 2527-2536.

Sanjuan, B., Lasne, E., and Brach, M., 2000. Bouillante geothermal field (Guadeloupe, West Indies): Geochemical monitoring during a thermal stimulation operation, Proceedings, 25th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, California, January 24-26, (2000), 215-222.

Sanjuan, B., Traineau, H., Lasne, E., and Brach, M., 2002. Travaux scientifiques menés par le BRGM et la CFG sur le champ géothermique de Bouillante, Guadeloupe, dans le cadre de la convention n° 99.05.028 entre GEOTHERMIE BOUILLANTE et l'ADEME (juillet 1999 - janvier 2002), Final report n° 2002 BRGMCFG, (2002), 130p.

Savin, S.M., et Epstein, S., 1970a. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 25-42.

Savin, S.M., et Epstein, S., 1970b. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 43-63

Schauble, E.A., Rossman, G.R., and Taylor, H.P., 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65p. 2487-2497.

Scherer, G.W., Celia, M.A., Prevost, J.-H., Bachu, S., Bruant, R., Duguid, A., Fuller, R., Gasda, S.E., Radonjic, M., and Vichitvadakan, W., 2005. Leakage of CO₂ through Abandoned Wells: Role of Corrosion of Cement, Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations—Results from the CO₂ Capture Project, v. 2: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification, Benson, S.M. (Ed.), Elsevier Science, London, pp. 827–850.

Schwarcz, H.P., Agyei, E.K., McMullen, C.C., 1969. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water. *Earth and Planetary Science Letters*, 6, 1-5.

Sharma, M., Polizzotto, M., Anbar, A. D., 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 194:39-51.

Sheppard, S.M.E., Gilg, H.A., 1996. Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 31:1-24.

Shiraki, R. and Brantley, S. L., 1995. Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100°C: An evaluation of elementary-reaction based and affinity-based rate laws. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1457-1471.

Siebert, C., Nägler, T. F., and Kramers, J. D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2, 2000GC000124.

Schindler P. W., Liechtl P. and Westall J. C. 1987 Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. *Netherlands J. Agric. Sci.* 35, 219–230.

Schroth, B.K., Sposito, G., 1997. Surface charge properties of kaolinite. *Clays Clay Miner.* 45, 85–91.

- Stumm, W. and Wieland, E. 1990 Dissolution of oxide and silicate minerals: Rates depend on surface speciation. In *Aquatic Chemical Kinetics* (ed. W. Stumm), pp. 367–400. J. Wiley.
- Sims, J. R., and Bingham, F. T., 1967. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil minerals. I. Layer silicates: *Proceedings Soil Science Society of America* 31, 728-732.
- Skidmore, M., Sharp, M., Tranter, M., 2004. Kinetic isotopic fractionation during carbonate dissolution in laboratory experiments: implications for detection of microbial CO₂ signatures using [i13C_DIC *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4309-4317.
- Skulan J., DePaolo D.J. and Owens T.L. 1997. Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, pp 2505-2510.
- Skulan, J.L., Beard, B.L., and Johnson, C.M., 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66p. 2995-3015.
- Smyth, R.C.; Hovorka, S.D.; Lu, J.; Romanak, K.D.; Partin, J.W.; Wong, C., 2008. Assessing risk to fresh water resources from long term CO₂ injection—laboratory and field studies. *Proceedings 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, November 2008, Washington, DC.
- Smyth, R.C., Hovorka, S.D., Lu, J., Romanak, K.D., Partin, J.W., Wong, C., 2009. Assessing risk to fresh water resources from long term CO₂ injection—laboratory and field studies. *Energy Procedia*. 1, 1957-1964
- Spangler, L.H., Dobeck, L.M., et al., 2010. A shallow subsurface controlled release facility in Bozeman, Montana, USA, for testing near surface CO₂ detection techniques and transport models. *Environmental Earth Sciences* 60, 227-239.
- Spivack A.J., Palmer M.R., Edmond J.M., 1987. The sedimentary cycle of boron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1939-1949.
- Spivack, A.J., Edmond, J.M., 1987. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1033-1043.
- Sposito, G., 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, USA. 234 p.
- Stackhouse, S and Coveney, P.V., 2002. "Study of thermally treated lithium montmorillonite by ab initio methods". *Journal of physical Chemistry B*, 106, 12470; available online from the American Chemical Society.
- Stern O., 1924. Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelsehieht. *Z. Elektrolytische Chemie* 30, 508-516.
- Su, C., and Suarez, D. L., 1995. Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study. *Environmental Science et Technology*. 29, 302–311.
- Sinitsyn, V.A., Aja, S.U., Kulik, D.A., and Wood, S.A. 2000. Acid–base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K⁺-saturated Marblehead illite: I. results of an experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 185-194.
- Stille P. & Clauer N. 1994. The process of glauconitization: chemical and isotopic evidence. *Contrib. Mineral. Petrol.* 117, 253 - 262.
- Sverjensky D.A. 2005. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M+L-) electrolytes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69 (2), 225-257
- Sverjensky, D.A. 2006. Prediction of the speciation of alkaline earths adsorbed on mineral surfaces in salt solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2427-2453.

T

- Tardy, Y., and Duplay, J., 1994. Stability fields of smectites and illites including glauconites as a function of temperature and chemical composition. Pp. 95–132 in: *Diagenesis IV* (K.H. Wolf and G.V. Chilingarian, editors). *Developments in Sedimentology*, 51. Elsevier, Amsterdam.

- Tardy, Y., et Garrels, R.M., 1974. A method of estimating the Gibbs energies of formation for layer silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 1101-1116.
- Temminghoff, E. J. M., Van der Zee, S. E. A. T. M., and De Haan, F. A. M., 1997. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environmental Science et Technology* 31, 1109–1115.
- Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L-G., Muntau, H., van Leeuwen, H.P., and Lobinski, R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72(8), 1453-1470.
- Terre, E., Page, J., and Beaucaire, C., 2012. Ion Exchange Model for Reversible Sorption of Divalent Metals on Calcite: Implications for Natural Environments. *Environmental Science & Technology* 46, 10055-10062.
- Teutsch, N., Schmid, M., Müller, B., Halliday, A.N., Bürgmann, H., Wehrli, B., 2009. Large iron isotope fractionation at the oxic–anoxic boundary in Lake Nyos. *Earth Planet. Sci. Lett.* 285, 52–60.
- Tonarini, S., Pennisi, M., and Leeman, W.P. 1997. Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation. *Chemical Geology* 142, 129-137.
- Tournassat, C., Grenèche, J.-M., Tisserand, D., and Charlet, L. 2004. The titration of clay minerals: I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 224-233.
- Tombácz, E., Szekeres, M., 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay Sci.* 27, 75–94

U

- Uzdowski, E., Michaelis, J., Böttcher, M. E., and Hoefs, J., 1991. Factors for the oxygen isotope equilibrium fractionation between aqueous and gaseous CO₂, carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water (19°C). *Z. Physical Chemistry*, 170" 237-249.
- Uzdowski, E. (1982). Reactions and equilibria in the systems CO₂-H₂O and CaCO₃-CO₂-H₂O (0 – 50°C). A review. *N.Jb.Mineral.Abh*, 144, 148-171.

V

- Valsami-Jones, E., Ragnarsdottir, K.V., et al., 1998. The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7. *Chemical Geology* 151(1–4): 215-233.
- Vandeweyer, V., van der Meer, B., Hofstee, C., Mulders, F., D’Hoore, D., and Graven, H. (2011). Monitoring the CO₂ injection site: K12-B. *Energy Procedia* 4, 5471-5478.
- Vanslow, A. P., 1932. Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids, and zeolites. *Soil Science*, 33, 95-113
- Venema P., Hiemstra T., and van Riemsdijk W. H. (1996a) Comparison of different site-binding models for cation sorption: Description of pH dependency, salt dependency, and cation-proton exchange. *J. Colloid Interface Sci.* 181, 45–59.
- Venema P., Hiemstra T., and van Riemsdijk W. H. (1996b) Multisite adsorption of cadmium on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 183, 515–527.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., Chivas, A.R., Raab, M., 1991. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate. *Geology*, 20, 799-802.

- Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S. et Kasher, R. ,1994. Boron isotope application for tracing sources of contamination ingroundwater. *Environmental Science and Technology*, 28, 1968-1974.
- Vengosh, A., Chivas, A. R., Starinsky, A., and Kolodny, Y. ,1995. Boron isotope geochemistry of nonmarine brines from the Qaidam Basin (China). *Chemical Geology* 120,135–154.
- Vengosh, A., Spivack, A., Artzi, Y., and Ayalon, A., 1999. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Water Resources Research* 35(6): doi: 10.1029/1999WR900024
- Vengosh, A., Kloppmann, W, Marie, A., Livshitz, Y., Gutierrez, A., Banna, M., Guerrot ,C., Pankratov, I., Ranan, H., 2005. Sources of salinity and boron in the Gaza Strip: natural contaminant flow in the southern Mediterranean Coastal aquifer. *Water Resources Research* 41:W01013
- Vernoux, J.F., Maget, P., Afzali, H., Blanchin, R. , Donsimoni, M. , Vairon, J., 1997. Synthèse hydrogéologique du Crétacé inférieur du Bassin de Paris, rapport BRGM DSGR/IDF R39702, 93p.
- Vieillard, P., 2002. A NEW METHOD FOR THE PREDICTION OF GIBBS FREE ENERGIES OF FORMATION OF PHYLLOSILICATES (10 Å AND 14 Å) BASED ON THE ELECTRONEGATIVITY SCALE. *Clays and Clay Minerals* 50, 352-363
- Viswanathan, H., Dai, Z., Lopano, C., Keating, E., Hakala, J. A., Scheckel, K. G., Zheng, L., Guthrie, G. D., and Pawar, R., 2012. Developing a robust geochemical and reactive transport model to evaluate possible sources of arsenic at the CO₂ sequestration natural analog site in Chimayo, New Mexico. *Journal of Greenhouse Gas Control*, 10, 199-214.
- Vuillaume, Y.,1971. Application des méthodes isotopiques et hydrochimiques à l'étude de la nappe de l'Albien du Bassin de Paris, rapport BRGM 71SGN304HYD.

W

- Walczyk, T., von Blanckenburg, F., 2002. Natural iron isotope variations in human blood. *Science* 295:2065-2066.
- Walczyk, T., von Blanckenburg, F., 2005. Deciphering the iron isotope message of the human body, *International Journal of Mass Spectrometry*, 242, 2-3, 117-134
- Wang, Jaffe,S., 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*, v.45, pp. 2833-2848.
- Warshaw, C. M., 1957. The mineralogy of glauconite. Thesis, Pennsylvania State University, University Park, PA, p. 155.
- Welch, S. A., Beard, B. L., Johnson, C. M., and Braterman, P. S., 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4231-4250.
- Wells, A. W., Diehl, J. R., Bromhal, G., Strazisar, B. R., Wilson, T. H., and 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, 996-1016.
- White, A. F., Peterson, M. L., 1990. Role of reactive-surface-area characterization in geochemical kinetic models. In *ACS Symposium Series: Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, Vol. 416 (editions. D. C. Melchior and R. L. Bassett), pp. 461–475.
- White, D.J., Burrowes,G., Davis,T., Hajnal,Z ., Hirsche,K., Hutcheon,I., Majer,E., Rostron,B., and Whittaker,S., 2004.Greenhouse gas sequestration in abandoned oil reservoirs: The International Energy Agency Weyburn pilot project. *GSA Today*, 14, 4–10.
- White, D.,(ed.), 2005.Theme2: Prediction, Monitoring and Verification of CO₂Movements. In: *IEAGHG Weyburn CO₂Monitoring and Storage Project Summary Report 2000-2004*, M. Wilson and M. Monea (eds.), *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7)*, Volume III, p 73–148.

- Whitney, G. and Northrop, H. R., 1988. Experimental investigation of the smectite to illite reaction; dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematics. *American Mineralogist* 73, 77-90.
- Widory, D., W., Kloppmann, L., Chery, J., Bonnin, H., Rochdi, and Guinamant, J.L., 2004. Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of Contaminant Hydrology* 72: 165-188.
- 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. *Environ.Sci. Technol.* 44:4821-4827.
- Wilkinson, B., and Algeo, T., 1989. Sedimentary carbonate record of calcium-magnesium cycling. *American Journal of Science*, 289, 1158 – 1194.
- Williams L. B., Hervig R. L., Holloway J. R., and Hutcheon, I., 2001a. Boron isotope geochemistry during diagenesis: Part 1. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochimica et Cosmochimica* 65, 1769–1782.
- Williams, L.B., Hervig, R.L., 2002. Exploring intra-crystalline boron isotope variations in mixed-layered illite/smectite. *American Mineralogist* 87
- Williams, L.B., Hervig, R.L., 2004. Boron isotope composition of coals: a potential tracer of organic contaminated fluids. *Applied Geochemistry* ;19:1625–36.
- Williams, L., Hervig, R., 2005. Lithium and boron isotopes in illite-smectite: the importance of crystal size. *Geochimica et Cosmochimica* 69, 5705-5716.
- Williams, L., Hervig, R., 2006. Crystal-size dependence of illite-smectite isotope equilibration with changing fluids. *Clay and Clays Minerals* 54, 531-540.
- Wilson, M.J. 1987. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Blackie-Son Ltd., London, p. 308.
- Wombacher, F., Rehkämper, M., Mezger, K., and Münker, C., 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4639-4654.

X

- Xu, T., Pruess, K., 2001. Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 1. Methodology: *American Journal of Science*, v. 301, p. 16-33.
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2003. Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep Arenaceous Formations. *Journal of Geophysical Research* 108 (B2).
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2004. Numerical simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep aquifers. *Applied Geochemistry* 19, 917-936.
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2005. Mineral sequestration in a sandstone-shale system. *Chemical Geology* 217 295– 318

Y

- Yamaji, K., Makita, Y., Watanabe, H., Sonoda, A., Kanoh, H., Hirotsu, T., and Ooi, K., 2001. Theoretical Estimation of Lithium Isotopic Reduced Partition Function Ratio for Lithium Ions in Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry A* 105, 6026-6033.
- Yates D. E. 1975. The structure of the oxide/aqueous electrolyte interface. Ph.D. thesis. University of Melbourne.
- Yingkai, X., Dapeng, S., Yunhui, W., Hairing, Q., and Lin, J. (1992). Boron isotopic compositions of brine, sediments, and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1561-1568.

Z

- Zeebe, R.E., and Wolf-Gladrow, D. 2001. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Elsevier Oceanography Series vol. 65, 346 pp.
- Zerai, B., Saylor, B.Z., and Matisoff, G., 2006. Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. *Applied Geochemistry*, v. 21, p. 223-240.
- Zhang, J., Quay, P. D. et Walbur, D. O. 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(1): 107-114.
- Zhang, L., Chan, L.H., and Gieskes, J.M., 1998. Lithium isotope geochemistry of pore waters from ocean drilling program Sites 918 and 919, Irminger Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2437-2450.
- Zheng, L., Apps, J.A., Zhang, Y., Xu, T., Birkholzer, J.T., 2009. On mobilization of lead and arsenic in groundwater in response to CO₂ leakage from deep geological storage. *Chemical Geology* 268, 281-297.
- 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* 60, 273-284.
- Zhu, X. K., O'Nions, R.K., Guo, Y., Reynolds, B.C., 2000. Secular variation of iron isotopes in North Atlantic Deep Water. *Science* 287:2000-2002.
- Zhu, P., and Mac Dougall, J.D., 1998. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, pp 1691-1698.
- Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.P.J., O'Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., de Wall, E.C., Weser, U., Burgess, B.K., et Salvato, B., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes, *Earth and Planetary Science Letters*, 200, 47-62.

ANNEXE A : Les isotopes

A.1 QUE SONT LES ISOTOPES ?

Le modèle de l'atome est composé de deux entités : le noyau central qui contient l'essentiel de la masse et le cortège électronique externe. Ce dernier, formé d'électrons est chargé négativement ($-Ze$), Z étant le nombre d'électron et e la charge de l'électron. Le noyau porte la charge positive de $+Ze$, puisqu'à l'état normal, l'atome est électriquement neutre. Le noyau d'un élément est composé de deux types de particules, les neutrons et les protons. De masse voisine, ces deux particules diffèrent surtout par leur charge. Le proton est chargé une fois positivement ($+e$) et le neutron est électriquement neutre. Le nombre de protons est donc égal à Z , le numéro atomique et N est le nombre de neutrons. La somme $M=N+Z$ s'appelle le nombre de masse. Pour un même numéro atomique Z , c'est-à-dire pour une même position dans le tableau de Mendeleïev (correspondant à un élément chimique), il existe des atomes ayant des nombres de masse M différents, donc des noyaux qui diffèrent par leurs nombres de neutrons. Ces atomes s'appellent des isotopes d'un même élément. L'existence des isotopes a donné naissance à une notation particulière des espèces atomiques. M_ZX . Seul le nombre de masse sera conservé pour noter les isotopes d'un même élément, afin d'éviter le double emploi du numéro atomique (Z) avec le symbole en lettre de l'élément chimique. Ainsi, le noyau de l'atome d'oxygène est composé de 8 protons (Z) pouvant être accompagnés de 8, 9 ou 10 neutrons. Ce sont les trois isotopes de l'oxygène (notés ${}^{16}\text{O}$, ${}^{17}\text{O}$, ${}^{18}\text{O}$). ${}^{16}\text{O}$ est alors considéré comme isotope léger et ${}^{18}\text{O}$ comme l'isotope lourd.

La composition isotopique d'un élément chimique est exprimée en pourcentage ou sous forme de rapports qui expriment la quantité des autres isotopes par rapport à un isotope de référence. Ces rapports isotopiques sont calculés en nombre d'atomes (pas en masse) sont notés R .

Il est important de distinguer pour chaque élément, les isotopes stables dont le noyau ne subit aucune modification au cours du temps, des isotopes radioactifs dont le noyau est instable se transforment en un autre noyau par éjection d'un noyau d'hélium (radioactivité α), d'un proton (β) ou d'un rayonnement électromagnétique (γ). A l'inverse des isotopes radioactifs, les isotopes stables n'engendrent aucune radioactivité car leur noyau est moins lourd et énergiquement stable et ne subit aucune modification de sa structure nucléaire. En d'autres termes et par opposition aux isotopes stables présents dans une proportion constante et connue à l'état naturel, les isotopes radioactifs ont des proportions qui varient avec le temps dans les systèmes géologiques.

A.2 EXPLICATION DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE PAR LA MECANIQUE QUANTIQUE

Les isotopes d'un élément donné contiennent le même nombre de protons et d'électrons, ce qui entraîne des propriétés chimiques similaires. Par contre, les propriétés physico-chimiques peuvent différer selon l'isotope considéré en raison de la différence de masse entre les isotopes. Ces différences reflètent les effets de la mécanique quantique (White, 2001).

A.3 VARIATIONS ISOTOPIQUES

Dans la géochimie isotopique, les variations isotopiques liées à la radioactivité sont prépondérantes. Mais il existe des variations isotopiques liées à d'autres phénomènes. Au cours d'une réaction chimique comme au cours d'un processus physique, les rapports isotopiques varient pour certains éléments chimiques. En effet, cette inégalité de masse entre deux isotopes d'un même élément chimique engendre des différences de propriétés physico-chimiques : énergie de liaison, température de fusion, de vaporisation, de vitesse de réaction, constante d'équilibre... Cette différence de masse est à l'origine des comportements et des répartitions de ces isotopes au cours du processus physico-chimique. Des phénomènes de sélection entre les isotopes sont alors mis en avant. Le rapport isotopique (généralement des deux isotopes les plus abondants, l'isotope lourd au numérateur, et l'isotope léger au dénominateur) peut donc varier de l'état initial et l'état final, qui implique un fractionnement isotopique. Le fractionnement isotopique sera d'autant plus grand que la différence de masse entre les deux isotopes du même élément sera grande. De plus, la différence d'énergie de vibration peut permettre à l'isotope lourd de se concentrer dans une substance et de s'appauvrir sur une autre ; ce qui crée aussi un fractionnement isotopique. Ces fractionnements sont très faibles et ne sont vraiment notables qu'avec les éléments dont la masse atomique est faible, cependant grâce à l'extrême précision des mesures que nous offrent les spectromètres de masse, il est possible d'étendre ces études pour des éléments de masse atomique plus grande.

Ces variations de composition isotopique sont extrêmement faibles et sont exprimées en général dans une unité particulière, l'unité « δ ».

La valeur δ décrit la composition isotopique d'une substance par rapport à un standard. La valeur δ est en un bilan de l'histoire de l'échantillon dans le sens où il a accumulé ou perdu des isotopes durant différents processus : la genèse, le métamorphisme, l'altération... qui sont exprimés dans la valeur δ mesurée à un instant t.

Si « δ » est positif, le rapport isotopique de l'échantillon est ainsi supérieur à celui du standard, ainsi l'échantillon est plus riche en isotope « lourd » que le standard. À l'inverse, si δ est négatif, l'échantillon sera plus riche en isotopes légers que le standard. Par convention, le rapport isotopique met au numérateur l'isotope lourd. On parle ainsi des rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ etc. Le standard est choisi par commodité et peut être un produit naturel : l'eau de mer pour $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et D/H (SMOW), un carbonate pour $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (Belemnite de la formation Pee Dee) ou même un produit chimique que l'on trouve dans le commerce.

Au cours d'une réaction faisant intervenir un élément chimique avec des isotopes en proportion différentes, cette réaction privilégie un isotope de cet élément avec un facteur de fractionnement α . Ainsi entre deux composés A et B liés par un processus naturel, et dont les rapports sont notés R_A et R_B on peut écrire :

$$\alpha_{A-B} = R_A / R_B = (I_L/I_L)_A / (I_L/I_L)_B$$

Ce facteur de fractionnement exprime les variations de compositions isotopiques observées au cours d'un processus de transfert entre un composé de départ (A) et d'arrivée (B). Le facteur de fractionnement α décrit le fractionnement qui est caractéristique du processus concerné.

Le fractionnement isotopique (noté Δ_{AB} et exprimée en ‰) se traduit par une différence de composition isotopique entre les composé de départ (A) et d'arrivée (B).

$$\Delta_{AB} = \delta_A - \delta_B = (\alpha_{AB} - 1) \text{ avec } \alpha_{AB} = \frac{R_A}{R_B} \text{ et R le rapport isotopique}$$

A.4 PROCESSUS QUANTITATIFS DE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

Fractionnement d'équilibre

Par suite de l'existence de plusieurs isotopes pour un même élément, les combinaisons entre éléments chimiques présentent de nombreuses variétés isotopiques. Toutes ces variétés participent dans un processus chimique ou processus physique (dans les changements de phase par exemple). Il n'existe pas de règle, cependant, Schauble (2004) expose quelques prédictions qualitatives qui gouvernent le fractionnement à l'équilibre des isotopes stables :

- l'intensité de l'effet isotopique diminue quand la température augmente
- les effets isotopiques sont plus importants pour les éléments légers qui ont souvent une différence de masse relative plus importante entre les isotopes $((m_{\text{lourd}} - m_{\text{léger}}) / (m_{\text{léger}} * m_{\text{lourd}}))$
- A l'équilibre les isotopes lourds sont concentrés dans les espèces chimiques à l'intérieur desquelles les liaisons sont les plus fortes (solides généralement enrichis en isotopes lourds par rapport au liquide ou à la vapeur)

Fractionnement cinétique

Le fractionnement cinétique, en opposition au fractionnement à l'équilibre, peut se produire lorsque le transport est unidirectionnel ou lorsque la réaction chimique se déroule en un temps insuffisant pour atteindre un équilibre. Dans une réaction chimique, l'effet isotopique est causé lorsque le taux de réaction impliquant l'isotope lourd et l'isotope léger est différent par exemple et entraîne un fractionnement isotopique car ces dernières réagissent chimiquement à des vitesses différentes. En général, les molécules les plus légères réagissent les plus vite. Les isotopes légers sont donc cinétiquement avantagés. Les isotopes légers sont donc généralement concentrés dans les produits de réaction alors que les réactifs sont enrichis en isotopes lourds.

Lors de phénomène de transport, les espèces isotopiques ayant des masses différentes, se déplacent alors à des vitesses différentes. Les isotopes les plus légers sont les plus rapides. De ces différences de vitesses peuvent résulter des fractionnements isotopiques.

D'une part, les molécules légères se déplacent plus vite que les molécules lourdes. D'autre part les molécules lourdes sont plus stables que les molécules légères. Lors des collisions, elles vont donc moins se dissocier et moins réagir chimiquement. N'oublions pas les effets de la température ou encore les effets biologiques qui favorisent les fractionnements isotopiques.

Fractionnement de Rayleigh

Un phénomène qui se passe dans de nombreux processus associés au fractionnement isotopique est la distillation de Rayleigh, caractérisant un milieu fermé mais où le produit formé au fur et à mesure de sa formation est isolé. Un exemple parlant de la distillation de Rayleigh est le fractionnement isotopique entre un nuage et la pluie, entre la vapeur d'eau du nuage qui se forme au dessus de la mer et la pluie qui tombe au fur et à mesure de son évolution. L'eau qui se condense du nuage est enrichie en ^{18}O et plus la pluie tombe plus l'eau du nuage (sous forme de vapeur) se voit appauvrie en isotope ^{18}O . Le rapport isotopique de l'eau du nuage (réservoir) durant le processus de condensation est décrit ainsi :

$$\frac{R_r}{R_r^0} = f^{(\alpha-1)}$$

Où R_r et R_r^0 sont les rapports isotopiques du réservoir (le nuage) à l'instant t et $t=0$. La fraction de l'eau (sous forme de vapeur) restant dans le nuage est noté f ($0 \leq f \leq 1$), le facteur de fractionnement α correspond au fractionnement caractéristique du processus de condensation. Instantanément, le rapport isotopique du produit formé R_p (pluie qui tombe du nuage) est donné par :

$$\frac{R_p}{R_r} = \alpha f^{(\alpha-1)}$$

Les paragraphes précédents, sur l'outil isotopique font référence à : Albarède et Condomines, 1976 ; Albarède, 2001 ; Allègre et Michard, 1973 ; Allègre, 2005 ; Négrel, 2008 ; Zeebe et Gladrow, 2001.

A.4.3 Facteurs influençant l'intensité du fractionnement

Les facteurs qui influencent le fractionnement isotopique sont (White, 2001):

- la température,
- la composition chimique,
- la structure cristalline,
- la pression.

Traçage des intrusions de CO₂ dans les aquifères d'eau douce par les méthodes multi-isotopiques

Résumé : Cette étude porte sur l'impact des fuites de CO₂ provenant d'un réservoir géologique de stockage de CO₂ sur un aquifère d'eau douce. Elle se distingue des autres études, réalisées sur le même thème, par la recherche et l'application, depuis l'échelle du laboratoire jusqu'à celle d'un site pilote, de nouveaux outils de monitoring et d'approche isotopique destinés à la détection précoce de fuite de CO₂. Afin de tester ces outils, des échantillons solides et liquides provenant de l'aquifère stratégique de l'Albien du Bassin de Paris ont été prélevés, analysés et utilisés pour une étude expérimentale en batch. Cette expérience permet de contraindre et de comprendre précisément les interactions eau-roche-CO₂ et les réponses isotopiques. Une application grandeur nature en Norvège a permis de mettre en place ce programme isotopique et de suivre l'évolution de la composition isotopique en distinguant les processus et phénomènes naturels et les processus liés à l'injection de CO₂. Ces deux cas d'étude appliqués au contexte de détection de fuite de CO₂ ont permis de choisir les outils isotopiques les meilleurs comme indicateurs indirects de la présence de CO₂, dans le cas particulier des systèmes étudiés. L'efficacité de ces outils isotopiques réside dans l'enregistrement de la trace laissée par la présence de CO₂ au cours d'interactions eau/roche/CO₂. L'utilisation de tels outils nécessite une méthodologie rigoureuse, abordée dans ce manuscrit, et adaptée aux spécificités des sites envisagés.

Mots-clés : stockage géologique du CO₂ • fuite de CO₂ • aquifère d'eau douce • outils de surveillance • indicateurs directs et indirects • approche multi-isotopique

Development of indirect indicators for CO₂ intrusion into freshwater

Abstract: This study deals with the impact of CO₂ leakages out of geological storage into overlying freshwater aquifers. Compared to other existing studies, the major added value of this study lies, on the one hand, in the research of new monitoring tools and isotopic approach in the context of CCS aiming at early and sensitive detection of CO₂ leakage and, on the other hand, in the application of these tools at the (limited) laboratory scale as well as at field scale. In order to test these tools, solid and liquid materials were sampled out of the major strategic drinking water Albien aquifer in the Paris Basin (France). We have then precisely characterized and used them within a batch experiment. This experiment yields interesting results which help understanding and constraining precisely the water-rock-CO₂ interactions as well as the isotopic responses. A real scale application of the method was then performed in Norway. It was an opportunity to develop this isotopic program and to track the isotopic evolution composition, while differentiating the natural processes and the system response to the CO₂ injection. When applied to the detection of CO₂ leakage context, the two case studies open the way for choosing the "best" isotopic tools as indirect indicators of CO₂ presence in these specific systems. The efficiency of these isotopic tools comes from the recording of the CO₂ footprint all along the water-rock-CO₂ interactions. Using such tools imposes a rigorous methodology, which is tackled in this manuscript. Furthermore, future application will require adapting to the specifics of a proposed site.

Key words: geological CO₂ storage • CO₂ leakage • fresh groundwater • monitoring tools • direct and indirect detection tools • multi-isotopic approach