



Titre de la thèse :

Suivi de la dynamique du carbone de l'aquifère de surface du Karst situé au droit du Site test de Stockage Géologique de CO₂ de Rousee

Spécialité du doctorat préparé :

Géochimie

Ecole Doctorale :

Ecole doctorale des Sciences de la Terre de l'Institut de Physique du Globe de Paris et de l'Université Paris Diderot (n° 109)

Laboratoires d'accueil :

INSTITUT DE PHYSIQUE DU GLOBE DE PARIS & UNIVERSITE DENIS DIDEROT, Centre Recherches sur le Stockage Géologique du CO₂, Tour 14 - Case 89 - 4 Place Jussieu, 75252 PARIS CEDEX 05, France

Equipes d'accueil :

***LABORATOIRE DE GEOCHIMIE DES ISOTOPES STABLES
LABORATOIRE DE GEOCHIMIE DES EAUX***

Encadrement :

- **Pierre Agrinier**, Physicien, IPGP (HDR 2000)
- **Alexis Groleau**, Maître de Conférence à l'Université Denis Diderot

Programme de l'ADEME : Captage et stockage du CO₂

Cofinancement :

**TOTAL E&P RECHERCHE DEVELOPPEMENT ; Avenue Larribau
64018 PAU Cedex**

Mots clés :

CO₂, stockage géologique, instrumentation, transfert et impact environmental

Collaborations :

- **Didier Jézéquel**, Maître de Conférence à l'Université Denis Diderot & IPGP.
- **Magali Ader**, Maître de Conférence à l'Université Denis Diderot & IPGP
- **Marc Lescanne**, Ingénieur TOTAL
- **Patrick Albéric**, Maître de Conférence à l'Université d'Orléans ISTO

Résumé :

Nous proposons une approche novatrice du suivi des perturbations environnementales potentielles liées au stockage géologique du CO₂, elle est intégrée dans le programme



« Centre de Recherche sur le Stockage Géologique du CO₂ » de l'IPGP, et s'effectuera en collaboration étroite avec Total. Les actions de recherche viseront à mettre en place un suivi hydrochimique haute fréquence de la qualité des eaux de sources d'un aquifère karstique de surface situé au droit du puits d'injection du site pilote de Rousse. Les observables choisies sont liées à la géochimie du système carbonate afin de caractériser la dynamique du carbone dissous dans l'aquifère. La combinaison des mesures en continu avec des mesures ponctuelles utilisant la géochimie isotopique permettra de faire la part entre les processus naturels entraînant de la variabilité sur le système carbonate, par rapport à des processus de remontée de CO₂ Profond.

Le premier enjeu de la thèse est de faire un bilan robuste à différentes échelles de temps (de l'heure à l'année) de l'export de carbone par un aquifère karstique (concentration et flux de carbone inorganique et organique). Le second enjeu est de définir des indicateurs de stabilité géochimique de l'eau, et des seuils fiables définissant la détection de perturbations de l'aquifère en contexte de stockage géologique.

Contexte Général :

Ce projet de thèse est un des éléments du programme de recherche de l'ERT « Centre de Recherche sur le Stockage Géologique du CO₂ » de l'IPGP soutenu conjointement par Schlumberger, TOTAL, l'ADEME et le Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche pour la période 2009-2014.

Sur le Site de Rousse, la Société TOTAL développe depuis janvier 2010, un pilote d'injection de CO₂ dans le réservoir de la dolomite de Mano. L'un des buts de ce test est d'élaborer des techniques de vérification de la séquestration du CO₂ dans le réservoir et de détection de fuite vers la surface.

Dans ce cadre, notre projet est développer des techniques d'observation afin de proposer des proxys de transferts de CO₂, depuis le réservoir profond où il est injecté, vers le domaine superficiel. Plutôt que de s'attacher à des observations de surface, qui sont affectées par les dynamiques haute fréquences de l'atmosphère et du fonctionnement des sols, l'idée est ici d'observer un aquifère de subsurface (≈ 40 m de profondeur, et en domaine Karstique à Rousse) afin de bénéficier de sa capacité d'intégrer des signaux sur un domaine espace-temps plus vaste et d'être moins sensible aux dynamiques hautes fréquences de surface imposées par les forçages atmosphériques (qui s'atténuent quand on s'enfonce). L'observable a priori la plus pertinente, qui devrait répondre à une perturbation générée par du CO₂ profond, est la concentration en CO₂ dissous (DIC) dans l'eau. En l'occurrence, le travail de thèse consistera à estimer les différentes phases du carbone présent dans l'eau de l'aquifère (DIC, DOC, POC et PIC), et la dynamique de leurs échanges/transformations. La caractérisation de cette dynamique est essentielle pour fixer un seuil de détection d'une perturbation par du CO₂ profond.

Premier volet : Caractériser la dynamique du carbone dans un aquifère karstique de surface

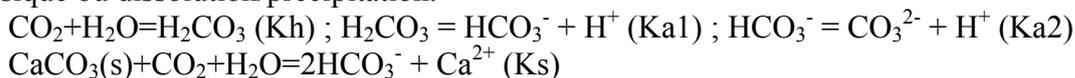
L'objectif académique est de réaliser un bilan de l'export de carbone d'un aquifère de type karstique. Ce type de système constitue 35% de la surface de bassin versant hydrogéologique en France et en Europe. Il s'agit d'aquifères complexes, avec une très forte



variabilité des débits et de la qualité de l'eau aux exutoires. A une échelle plus globale, l'importance de l'écosphère continentale dans le cycle du carbone est désormais reconnue comme essentielle. Il est ainsi établi que le flux de CO₂ émis vers l'atmosphère depuis les eaux de surface, est du même ordre de grandeur que la production primaire dans l'océan (Tranvik et al, 2009). Ainsi ce bilan d'export de carbone par le karst viendra contribuer à l'élaboration des connaissances en cours sur ce thème.

A l'échelle de l'aquifère, la géochimie du carbone est gouvernée par différents types de réactions géochimiques contraintes par la thermodynamique et la cinétique. Les observables disponibles relatives au système carbonate sont le DIC (DIC=[H₂CO₃]+[HCO₃⁻]+[CO₃²⁻]), l'Alcalinité (Alc=[HCO₃⁻]+[CO₃²⁻]+[OH⁻]-[H⁺]), la pCO₂ et le pH. La caractéristique du système carbonate est qu'il suffit de mesurer deux observables pour calculer les deux autres. Les capteurs disponibles pour l'enregistrement in situ en continu de ces paramètres dans des sources permettent d'accéder à la pCO₂ (mesure directe), et au DIC (mesure indirecte via la conductivité spécifique).

Dans l'aquifère, les processus réactionnels faisant intervenir le CO₂ sont de nature acido-basique ou dissolution/précipitation.



Toute perturbation du système carbonate provoque le déplacement de ces équilibres, et entraîne des variations de concentrations détectables par la mesure des observables précédemment citées dans les sources.

La thèse documentera la variabilité temporelle des concentrations et des flux de DIC, Alc et CO₂ selon des échelles de temps adaptées, allant de l'heure à l'année. Les nouvelles approches méthodologiques utilisant la géochimie haute fréquence révèlent que l'acquisition des paramètres du système carbonate doit se faire de manière continue, afin d'observer et d'analyser les processus de transfert hydriques (Li et al, 2008). Le fonctionnement saisonnier de ce type d'aquifère impose également de réaliser des observations sur de longues durées (Zhao et al, 2009), ce qui permettra de réaliser un bilan fiable et robuste.

Sur ce système, le travail de thèse visera également à dissocier les contributions relatives de l'aquifère et des sols dans les teneurs en DIC et en DOC des sources. La matière organique dissoute (MOD < 0.7 μm) est en effet un acteur important de la biogéochimie des milieux aquatiques. Elle participe au cycle des nutriments, à la productivité des écosystèmes. Elle rentre dans l'aquifère par le compartiment du sol, elle perturbe les équilibres relatifs au système carbonate via la minéralisation hétérotrophe. Les forçages locaux ou régionaux comme la variabilité climatique ou les changements d'usage des terres sont des «drivers» clef de la dynamique de la MOD dans ces écosystèmes (Wilson et Xenopoulos, 2009).

Le compartiment particulaire du carbone (PIC = Carbone Inorganique Particulaire ; POC = Carbone Organique Particulaire) sera également mesuré via prélèvements ponctuels et mesures en continu de la turbidité (Proxy de PIC). La variabilité des teneurs et flux particuliers sera comparée à celles de DIC et DOC.

En complément de la variabilité observée, la question de l'origine du carbone exportée sera explorée à l'aide des isotopes du carbone qui permettent de fixer des contraintes fortes sur les sources, les puits et les processus qui produisent et consomment le DIC, le PIC, le POC et le DOC (Deines et al., 1974 ; Oana and Deevey, 1960; Deevey and Stuiver, 1964; Takahashi et al., 1968; ... ; Assayag et al., 2009 ; ...).



L'approche méthodologique proposée dans la thèse mettra donc l'accent sur une combinaison originale d'outils isotopiques et de géochimie haute fréquence.

Deuxième Volet : Comment détecter une perturbation liée au CO₂ séquestré dans un aquifère de surface à l'aide d'outils géochimique ?

Dans le contexte de la surveillance des eaux de surfaces situées au dessus d'un réservoir de stockage géologique, l'objectif « appliqué » de la thèse est de définir des indicateurs géochimiques permettant de détecter d'éventuelles perturbations. L'innovation méthodologie consiste à mettre en place un monitoring combinant capteur en continu et en temps réel, et prélèvements ponctuels pour analyses complètes isotopiques.

Le suivi haute fréquence sera mené à l'aide de capteurs mesurant en continu les paramètres pertinents pour caractériser le système carbonate. Le réseau d'observation comprendra trois stations de mesures, réparties sur des sources naturelles de l'aquifère de surface. Chaque station comprendra un capteur de conductivité (proxy du DIC), un capteur de turbidité (flux particulaire), et un canal venturi pour la mesure du débit (permettant la quantification des flux d'eau et de carbone).

Pour caractériser la part de la variabilité d'origine naturelle, les séries de mesures seront confrontées aux enregistrements des paramètres climatiques du réseau météoFrance. L'influence de l'usage agricole des terres (vignobles de Jurançon) sera considéré à l'aide de mesures géochimiques ponctuelles pouvant tracer une influence du lessivage de ce type de sols (ex: nitrate, cuivre,...). La définition des seuils de perturbation résultera à la fois des observations acquises, ainsi que d'une étape de modélisation géochimique.

L'objectif sera de construire des indicateurs géochimiques types pouvant être utilisés en temps réel pour fournir une information experte en continu relative à la stabilité ou l'instabilité hydrochimique de l'aquifère.



Planning de la Thèse

Instrumentation des sources du Karst de Rouse (conductivité, Température, débit, ...) : trimestre 3 de 2010 jusqu'à trimestre 2 de 2013

Echantillonnages des sources du Karst de Rouse (DIC, DOC, PIC, POC, majeurs, pH, conductivité, isotopes, ...) : trimestre 3 de 2010 jusqu'à trimestre 2 de 2013

Analyse des échantillons (DIC, PIC, majeurs, isotopes, ...) trimestre 3 de 2010 jusqu'à trimestre 2 de 2013

Analyse des échantillons (DOC, POC) conservés par lyophilisation : trimestre 3 de 2011 jusqu'à trimestre 2 de 2013

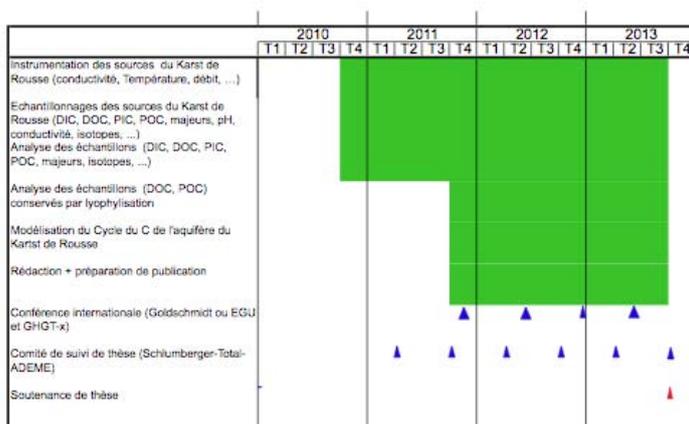
Modélisation du Cycle du C de l'aquifère du Karst de Rouse : trimestre 3 de 2011 jusqu'à trimestre 2 de 2013

Rédaction + préparation de publication : trimestre 3 de 2011 jusqu'à trimestre 2 de 2013

Conférence internationale (Goldschmidt ou EGU et GHGT-x) Tous les ans à partir de la deuxième année de thèse

Comité de suivi de thèse (Schlumberger-Total-ADEME) : tous les 6 mois

Soutenance de thèse : automne 2013





Bibliographie

- Assayag, N., D. Jézéquel, M. Ader, E. Viollier, G. Michard, F. Prévot, P. Agrinier ; 2008. Hydrological budget, carbon sources and biogeochemical processes in Lac Pavin (France): Constraints from $\delta^{18}\text{O}$ of water and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon. *Applied Geochemistry*, 23, 2800-2816.
- Deevey, E.S., Stuiver, M., 1964. Distribution of natural isotopes of carbon in Linsley pond and other New England lakes. *Limnol. Oceanogr.* 9, 1-11.
- Deines P., Langmuir D., Harmon R.S., 1974, Stable carbon isotope ratios and existence of a gas-phase in evolution of carbonate ground waters., *Geochimica Cosmochimica Acta*, 38, 1147-1164
- Oana, S., Deevey, E.S., 1960. Carbon 13 in lake waters and its possible bearing on paleolimnology. *Am. J. Sci.* 258a, 253-272.
- Takahashi, T., Broecker, W., Li, Y.H., Thurber, D., 1968. Chemical and isotopic balances for a meromictic lake. *Limnol. Oceanogr.* 13, 272-292.
- Tranvik L. J. , Downing J. A. , Cotner J.B. , Loiselle S.A. , Striegl R.G. , Ballatore T. J. , Dillon P., Finlay K. , Fortino K., Knoll L.B. , Kortelainen P. L. , Kuster T. , Larsen S., Laurion I., Leech D.M., McCallister S.L., McKnight D. M. , Melack J.M. , Overholt E., Porter J.A. , Prairie Y., Renwick W.H. , Roland F., Sherman B.S. , Schindler D.W. , Sobek S., Tremblay A. , Vanni M. J. , Verschoor A.M. , Von Wachenfeldt E., Weyhenmeyer G. A. (2009). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and oceanography*. vol. 54 , no 6 , pp. 2298 - 2314 [17 pages.]
- Wilson, H. F. and M. A. Xenopoulos (2009), Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic carbon, *Nature Geosci.*, 2, 37-4.
- Li Q., Sun H., Han J., Liu Z. (2008). High-resolution study on the hydrochemical variations cause by the dilution of precipitation in the epikarts spring: an example spring of Landia tang at Nongla, Mashan, China. *Environ Geol* (54) 347-354.
- Zhao J., Wang C., Jin Z., Sun G., and Xiao J. (2009) Seasonal variation in nature and chemical compositions of spring water in Cuhua Mountain, Shaanxi Province, central China. *Environ Geol* (57) 1753-1760.

Moyens analytiques consacrés

- Capteurs in situ en continu STPS et MPx nke: enregistreurs miniatures haute fréquence (15 min.) de température, conductivité, turbidité avec datalogger intégrés.
- Analyseur élémentaire CHNS Thermo Scientific Flash 2000 pour POC et PIC
- Analyseur élémentaire Shimadzu ASI V pour TOC et DOC
- Chromatographie ionique Dionnex 7000i pour anions majeurs
- Spectrométrie d'Emission Optique sur Plasma (ICP-AES) pour analyses des cations majeurs et métaux dissous
- Spectromètre de Masse pour la mesure des rapports isotopiques des éléments légers (C,N,O,S,H,Cl)
- Lignes de préparation des échantillons pour la mesure des rapports isotopiques des éléments légers au spectromètre de masse