

Quantification et traçage des fluides géologiques (CO₂, H₂, CH₄ et H₂S) : Application aux ressources naturelles, à la gestion durable de l'énergie et à la surveillance de sites de stockage et de production

Mots clés

Ressources énergétiques, ressources naturelles, fluides géologiques, stockages, spectroscopies, thermodynamique des mélanges H₂O-gaz-sels

Profil et compétences recherchées

M2 ou diplôme d'ingénieur (notes : moyenne 12 minimum).

Niveau d'anglais requis

Pré-intermédiaire: Vous pouvez communiquer et vous faire comprendre avec des messages simples dans certains contextes quotidiens.

Description de la problématique de recherche

Les fluides géologiques, mélanges d'eau plus ou moins salées (NaCl, CaCl₂, ...) et de gaz (CO₂, H₂, CH₄, N₂, H₂S ou hydrocarbures), sont des vecteurs de chaleur et de matière au sein de la croûte terrestre. Notre projet vise, par le biais d'analyses géochimiques non destructives basées sur la vibration des molécules (spectroscopies Raman et Infrarouge), à quantifier et tracer ces mélanges de gaz à toute échelle. Les objectifs sont de déterminer les paramètres de quantification et leurs domaines d'application (pression, température, composition) et de développer de nouvelles méthodes quantitatives de haute sensibilité, à l'aide des outils performants actuels : nouveaux spectromètres, nouveaux lasers, nouveaux réacteurs, ... Les applications visent directement les problématiques de la région GRAND EST :

(1) l'exploitation des ressources naturelles en optimisant les connaissances sur la formation des gisements d'intérêt économique (données de densité et de composition des fluides minéralisateurs). La reconstitution des conditions de pression et de température de piégeage des fluides permet ainsi de replacer les gisements dans le temps géologique et offre de précieux outils à la prospection ;

(2) la gestion durable de l'énergie par le stockage de gaz type hydrogène (H₂) ou dioxyde de carbone (CO₂), par la prévision du comportement des gaz en condition de stockage (diffusion, solubilité), un contrôle quantitatif de la chimie des sols, des eaux et de l'atmosphère ou le contrôle des réactions chimiques en réacteurs ou dans les pipelines ; et (3) la surveillance de sites de stockage ou de production de l'énergie par la détection en continu de la nature et de la source des gaz.

Contexte

La mesure de la composition, de la pression ou de la densité d'un mélange de gaz est une nécessité pour la compréhension de processus géologiques impliquant des fluides : inclusions fluides (reliques de paléocirculations piégées dans les minéraux), devenir des gaz en condition de stockage (H₂, CO₂ et gaz annexes), surveillance et monitoring de sites de production. La spectroscopie Raman est à l'heure actuelle la seule méthode permettant une analyse ponctuelle

quantitative et non-destructive. La mesure est fondée sur le calcul des intensités relatives des signaux Raman de chaque gaz, corrigées d'un paramètre intrinsèque à chaque vibration, la section efficace de diffusion Raman. La fiabilité de ces valeurs, très anciennes, tout comme les effets de P et X, bien que suspectés, n'ont jamais été évalués quantitativement. La détermination de ces valeurs, de leur incertitude et de leurs domaines PVTX de validité permettrait d'améliorer significativement la qualité des mesures, leur niveau de confiance et leur champ d'application. La spectroscopie IR apporte un complément pertinent dans le cas de fluides de faible densité (fumées, fuites, basses pressions, etc.) où la spectroscopie Raman est moins performante. Par ailleurs, alors que la mesure de la densité des corps purs (CO₂, CH₄) semble possible par spectroscopie Raman ou IR, pas ou peu de travaux concernent la densité de mélanges, qui sont pourtant la norme dans les cas d'échantillons naturels, ou d'autres gaz (notamment H₂). Enfin, la spectroscopie à cavité optique (CRDS) pourrait tracer la source par des mesures en continu de la signature isotopique de très faibles quantités de gaz (inclusions fluides, fuites, etc.).

Méthode

La première partie des travaux concernera le développement et l'amélioration d'un dispositif de microfluidique permettant la génération et le contrôle en pression, température et composition de mélanges de gaz, couplé à un microspectromètre Raman afin de (1) réévaluer les paramètres de quantification des gaz et de leurs mélanges, (2) explorer de nouveaux domaines de pression et composition en lien avec les applications (fluides géologiques, stockage), et (3) de définir de nouveaux paramètres permettant les mesures de densité dans les mélanges. Ces méthodes seront appliquées sur des objets naturels (inclusions fluides) et des gaz industriels impliqués dans les processus de stockage (H₂, CO₂ et gaz co-injectés).

La deuxième partie concerne le développement de mesures quantitatives par spectroscopie infrarouge sur des mélanges de basse densité par l'adaptation du système microfluidique et le développement de nouvelles méthodes d'analyse. Les principales applications qui seront testées sont les inclusions fluides et le monitoring de site de stockage ou de production. Enfin, la troisième partie a pour objectif d'aboutir à des innovations technologiques dans le domaine de la technique CRDS afin de l'appliquer à nos domaines d'intérêt. Ces innovations concernent un dispositif d'extraction et de dilution de micro-volumes de gaz en amont du spectromètre et l'étalonnage isotopique en ¹³C de la réponse de l'appareil dans les gammes de composition et de densité rencontrées dans les fluides géologiques.

Précision sur l'encadrement

Directeur (50%) ; co-directeur (50%) Le suivi de la formation et de l'avancement des recherches se fera dans le cadre proposé par l'Ecole Doctorale.

Conditions scientifiques matérielles (conditions de sécurité spécifiques) et financières du projet de recherches

Contrat doctoral sur 3 ans

Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant

Diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,...

Favoriser la détection, l'extraction, l'exploitation, la valorisation et le recyclage des ressources naturelles, en développant une gestion durable de l'énergie.

Références bibliographiques

- Tarantola A. and Caumon M.C. (2015) Raman spectra of water in fluid inclusions: II. Effect of negative pressure on salinity measurement. *Journal of Raman Spectroscopy* 46(10), 977-982.
- Caumon M.C., Robert P., Laverret E., Tarantola A., Randi A., Pironon J., Dubessy J. and Girard J.P. (2014) Determination of methane content in aqueous fluid inclusions by Raman spectroscopy. Application to the external part of the Central Alps (Switzerland). *Chemical Geology* 378-379, 52-61.
- Caumon M.C., Dubessy J., Robert P. and Tarantola A. (2013) Fused silica capillary capsules (FSCCs) as synthetic aqueous fluid inclusions to determine chlorinity by Raman spectroscopy. *European Journal of Mineralogy* 25, 755-763.

Début de la thèse le 1 septembre 2017