



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

École Doctorale RP2E
Ressources, Produits,
Procédés et Environnement



LEM
UMR 7569 CNRS



G2R-CREGU
UMR 7566 CNRS



Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine (UL)
en Géosciences

par **Noémie TAQUET**

MONITORING GEOCHIMIQUE DE LA GEOSPHERE ET DE L'ATMOSPHERE : APPLICATION AU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO₂

*Allocation MENRT : Thématique scientifique prioritaire 3a) Sciences de la Terre et de l'Univers: Echanges aux interfaces sol/atmosphère et modélisation : Rôle du sol dans le stockage du CO₂

Soutenue publiquement le 21 décembre 2012 devant la commission d'examen :

Membres du Jury :

Rapporteurs :

M. Pierre AGRINIER

Directeur de Recherche IPGP, Paris

M. Johannes ORPHAL

Professeur: Institute for Meteorology and
Climate Research, Karlsruhe Institute of
Technology (KIT), Eggenstein-
Leopoldshafen, Allemagne

Examineurs :

M. Jacques MONNE

Chef de Projet, TOTAL E&P, Service
R&D, Pau

Mme Isabelle
CZERNICHOWSKI

Responsable ANR du programme Captage
et Stockage du CO₂, ANR Dep. Energie
Durable et Environnement, Paris

M. Patrick ALLARD

Directeur de Recherche IPGP, Paris

M. Giovanni RADILLA
(co-directeur de thèse)

Directeur ARTS et METIERS Paris Tech,
Chalons-en-Champagne

M. Jacques PIRONON
(co-directeur de thèse)

Directeur de Recherche CNRS, G2R-
CREGU, Vandoeuvre

M. Philippe de DONATO
(directeur de thèse)

Directeur de Recherche CNRS, LEM,
Vandoeuvre

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine (UL)
en Géosciences

par **Noémie TAQUET**

MONITORING GEOCHIMIQUE DE LA GEOSPHERE ET DE L'ATMOSPHERE : APPLICATION AU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO₂

*Allocation MENRT : Thématique scientifique prioritaire 3a) Sciences de la Terre et de l'Univers: Echanges aux interfaces sol/atmosphère et modélisation : Rôle du sol dans le stockage du CO₂

Soutenue publiquement le 21 décembre 2012 devant la commission d'examen :

Membres du Jury :

Rapporteurs :

M. Pierre AGRINIER

Directeur de Recherche IPGP, Paris

M. Johannes ORPHAL

Professeur: Institute for Meteorology and Climate Research, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Eggenstein-Leopoldshafen, Allemagne

Examineurs :

M. Jacques MONNE

Chef de Projet, TOTAL E&P, Service R&D, Pau

Mme Isabelle
CZERNICHOWSKI

Responsable ANR du programme Captage et Stockage du CO₂, ANR Dep. Energie Durable et Environnement, Paris

M. Patrick ALLARD

Directeur de Recherche IPGP, Paris

M. Giovanni RADILLA
(co-directeur de thèse)

Directeur ARTS et METIERS Paris Tech, Chalons-en-Champagne

M. Jacques PIRONON
(co-directeur de thèse)

Directeur de Recherche CNRS, G2R-CREGU, Vandoeuvre

M. Philippe de DONATO
(directeur de thèse)

Directeur de Recherche CNRS, LEM, Vandoeuvre

À ma famille,

À mes amis,

À Fanfan

Remerciements

Je tiens à remercier M. Fabien Thomas, directeur du laboratoire LEM, et M. Jacques Pironon, directeur du laboratoire G2R, de m'avoir permis d'effectuer mes travaux de thèse dans d'excellentes conditions. Je remercie également l'Agence National de la Recherche (ANR) et le G2R-CREGU, pour leur soutien financier.

Je remercie vivement M. Pierre AGRINIER et M. Johannes ORPHAL d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse mais également pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Merci également aux autres membres du Jury, M. Jacques MONNE, Mme Isabelle CZERNICHOWSKI, M. Patrick ALLARD de m'avoir fait l'honneur de participer à ce Jury de thèse. Merci à tous pour l'ensemble de vos remarques constructives, qui m'ont permis d'avoir de nouvelles pistes de réflexion.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers mes trois directeurs de thèse, M. Philippe de DONATO, M. Jacques PIRONON et M. Giovanni RADILLA qui se sont beaucoup investis dans ces travaux. Merci pour vos nombreux conseils tout au long de ces quatre années, pour nos nombreuses discussions scientifiques et pour votre confiance. Merci de m'avoir accordé tout ce temps, merci pour votre disponibilité et votre patience. Merci pour tout.

Je voudrai également remercier l'ensemble de nos partenaires de l'IFP, l'INERIS, du BRGM, du LMD/IPSL, de la société KAISER OPTICAL SYSTEMS, de la société TOTAL, ainsi que de la société SOLEXPERS, avec qui nous avons pu concevoir le projet ANR SENTINELLE, avec une grande richesse scientifique et diversité métrologique, possibles grâce à l'expérience de chacun dans le domaine de la mesure des gaz. Merci pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir tout au long du projet, et qui nous ont permis petit à petit de mieux appréhender les mécanismes de transfert de gaz mis en jeu au niveau du site d'injection de Rousse 1. Merci également pour cette grande convivialité lors de chacune des missions de terrain.

Je tiens à remercier chaleureusement Didier BORGNET, pour sa grande sympathie, et pour son chaleureux accueil tout au long de chacune de nos missions de terrain. Merci pour cette grande convivialité. Merci également d'avoir facilité la mise en œuvre de chacune de nos expériences de terrain, de nous avoir permis d'aller toujours au bout de ce que nous souhaitions, quelles que soient les horaires, quelles que soient les contraintes. Merci également pour les innombrables interventions sur le site de Rousse 1 lorsque nous n'étions pas sur place, merci pour ta patience, merci pour tout.

Merci à Joëlle HY-BILLIOT, pour sa participation active tout au long de ce projet, merci pour toutes nos discussions constructives, et pour son aide précieuse pour l'ensemble des informations relatives au site pilote de Lacq-Rousse. Merci à Catherine PRINET d'avoir pris le relais sur cette quête d'informations.

Je souhaite également exprimer mes remerciements à nos partenaires de la société SOLEXPERS France, en particulier Médéric PIEDEVACHE, Alain LAURENT, Benjamin HELMLINGER et Julien PROUVOT pour leur investissement dans ce projet, pour leur précieuse contribution à la mise au point de notre plateforme de monitoring géochimique des gaz du sol, et pour le développement de la nouvelle complétion. Merci pour nos nombreuses discussions sur le plan scientifique et technologique. Merci pour votre sympathie, et pour cette convivialité lors des missions de terrain.

Merci à Hervé LUCAS (Société Kaiser Optical Systems) pour sa contribution dans la mesure des gaz du sol et du sous-sol par spectroscopie Raman.

Merci également au personnel de la société Bruker, en particulier à Rolland HARIG pour sa disponibilité et son aide précieuse sur la télédétection d'émission infrarouge en mode passif.

Merci également à la Société Novacarb (La Madeleine, Meurthe et Moselle, France) d'avoir accepté de collaborer avec nous pour la mise au point des calibrages en conditions réelles de notre dispositif de télédétection infrarouge en mode passif (OPAG 33). Merci en particulier à M. Claudel et à M. Jacob.

Je souhaite exprimer mes profonds remerciements à toutes les autres personnes qui ont participé de près ou de loin à ces travaux de thèse.

Tout d'abord, pour reprendre un ordre chronologique, je voudrai exprimer ma profonde gratitude envers François LE GUERN, avec qui tout a commencé, ma passion pour la chimie des gaz en particulier sur les systèmes volcaniques. Merci de m'avoir permis de vivre des expériences extraordinaires sur les volcans d'Italie, merci de m'avoir transmis cette envie irrésistible de poursuivre mes études dans ce domaine. Merci pour chacun de tes conseils, qui m'ont progressivement amené vers cette thèse. Un immense merci pour tout ce temps que tu m'as consacré, pour ces bras ouverts qui m'ont accueilli si vite et si chaleureusement au sein de l'association ADIS VOLCANS, et pour tout ce que tu m'as appris au cours de ces années. Malheureusement Fanfan, tu nous as quitté trop tôt. Un immense merci à sa famille qui m'a tout aussi chaleureusement accueilli.

Je tiens bien entendu à exprimer un immense Merci à l'ensemble des Lemmiens et du G2R ayant touchés à ces travaux.

Tout d'abord, un grand merci à Odile BARRES pour son aide précieuse, et pour son soutien sans faille dès mes premiers pas dans la spectroscopie infrarouge. Merci d'avoir été si disponible et de m'avoir épaulé dans ces travaux à tout moment. Merci également pour tous ces chaleureux moments passés lors des missions de terrain.

Je souhaite également remercier profondément Judith SAUSSE, pour son aide précieuse sur la modélisation par le Géomodeleur GOCAD. Merci d'avoir été si disponible même pendant les moments les plus chargés.

Je voudrai exprimer de profonds remerciements à Cristelle CAILTEAU pour m'avoir épaulé dès mon arrivée au laboratoire LEM, en m'apportant une aide précieuse à la fois sur les aspects théoriques et expérimentaux de la métrologie des gaz. Merci pour cette grande patience sans limite, dont j'ai peut-être pu parfois abusé, merci pour ta grande sympathie, et pour l'ensemble de nos discussions, scientifiques ou non...Merci pour tout.

Je tiens également à remercier vivement Mathilde CADE, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ses six mois de stage. Merci d'avoir toujours été motivé pour les expériences de terrain, même parfois les plus audacieuses, sous un soleil de plomb dans les carrières ou sur les sites industriels. Merci pour cette motivation permanente et pour ta grande sympathie.

Merci à Aurélien RANDI et Gille BESSAQUE pour leur aide à la construction de la cellule à gaz ayant permis le calibrage en laboratoire de l'OPAG 33. Merci à Aurélien pour l'ensemble de ses interventions lors des expériences de laboratoire sur cellule à gaz avec notre dispositif OPAG 33.

Merci à Pascal ROBERT pour l'ensemble de ses interventions bien précieuses lors de cette thèse. Merci de nous avoir accordé ce temps afin de solutionner un certain nombre de nos problèmes techniques. Merci pour l'ensemble de nos discussions, y compris sur l'Antarctique !

Merci à Guirec OLLIVIER pour son aide précieuse lors des expériences de terrain pour la mise au point de l'OPAG 33.

Je n'oublierai pas également les aides permanentes sur le plan informatique et administratif. Merci en particulier à Delphine MARTIN pour les innombrables dépannages informatiques qui m'ont bien souvent « sauvé la vie ! ». Merci également pour son aide précieuse pour la mise au point et le dépannage des solutions informatiques mises en place sur le terrain. Merci pour ta patience, merci pour tout.

Je voudrai plus largement exprimer de profonds remerciements à l'ensemble des Lemmiens, trop nombreux pour être cités, pour cette chaleur humaine au sein du laboratoire, qui constitue un grand soutien à tout moment. Merci pour les bons moments passés ensemble dans le travail comme en dehors.

Merci à l'ensemble des doctorants avec qui j'ai eu le bonheur de partager pleinement cette grande aventure qu'est la thèse, et parmi lesquels j'ai rencontré un bon nombre d'amis. Je pense en particulier à Catalina, Jean Aimé, Gaby, Sandotin, Laëti, Lucie, Henriette, Lina, Mounir, et à tous ceux avec qui j'ai pu partager une soirée, un thé, un repas ou le moindre moment.

A mes amis, j'exprime une grande reconnaissance pour tout ce que nous avons partagé et que nous partageons encore. Je ne saurai trouver les mots pour vous dire à quel point votre présence, votre soutien à tout moment m'a été précieux ainsi que chaque instant passé ensemble.

Je ne saurai jamais exprimer mon immense gratitude envers ma famille, mes proches, mes amis pour ce soutien sans limite, pour votre patience infinie, pour chacun des précieux moments passés avec chacun de vous. Merci d'avoir été là, et d'être encore présent à tout moment, quelles que soient mes humeurs...Merci pour votre aide inestimable, et pour votre patience. Merci de m'avoir comprise et supporté à tout moment...Merci pour tout.

Résumé

Monitoring géochimique de la géosphère et de l'atmosphère : Application au stockage géologique du CO₂.

Cette thèse touche à la problématique des échanges de gaz aux interfaces entre la géosphère, la biosphère, l'hydrosphère et l'atmosphère par l'intermédiaire du monitoring géochimique des gaz appliqué aux sites de stockage géologiques du CO₂.

Au niveau de l'axe « **Métrologie** », nous avons développé une plate-forme de monitoring géochimique continu, in situ et déportée par spectrométrie FTIR/Raman pour la mesure des gaz du sol (CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O). Des protocoles de quantification ont été développés pour la mesure par télédétection infrarouge terrestre en mode passif du CO₂, CH₄, SO₂, H₂S dans l'atmosphère.

Au niveau des axes « **Monitoring** » et « **Modélisation** », les mesures de gaz du sol à proximité du puits d'injection de Rousse (Pilote CO₂ Total, Lacq/Rousse, France) sur plus de sept cycles saisonniers ont montré une anti-corrélation entre la teneur en CO₂ et les variations du niveau piézométrique de la nappe. Cette relation a permis de modéliser l'enveloppe de variabilité « naturelle » de la teneur en CO₂ dans le sol, qui constitue un élément clé pour la surveillance des sites de stockage. Les variations majeures de teneur en CO₂ sont attribuées à des processus de dissolution/libération de CO₂ par la nappe, jouant un rôle de pompe à CO₂. La concentration en CO₂ en surface (+1m) serait gouvernée par les variations de teneur en CO₂ du sol. Les mesures par télédétection FTIR des gaz dans l'atmosphère ont permis d'établir pour la première fois une simulation expérimentale 3D des enveloppes de CO₂ à l'aplomb du site d'injection. Ces résultats constituent un premier pas vers la mise en place d'un outil de surveillance des panaches gazeux dans l'atmosphère.

Mots clés : Monitoring géochimique gaz, CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O, FTIR basse résolution, sonde Raman fibrée, monitoring continu géosphère, monitoring atmosphère, télédétection infrarouge en mode passif, pilote de Captage Transport et Stockage de CO₂, processus de transfert, spatialisation chimique

Abstract

This study is based on the problematic of gas exchanges at the interface between the geosphere, biosphere, hydrosphere and atmosphere through the geochemical monitoring of gas applied to CO₂ geological storage sites.

Concerning the “**Metrological**” aspect, we developed and implemented an in situ continuous geochemical monitoring station, based on coupling FTIR/ Raman spectrometry for measuring soil gas (O₂, N₂, CO₂, CH₄ and H₂O) close to the injection wells of Rousse 1 (CCS Total pilot, Lacq-Rousse, France). We also developed protocols to identify and quantify CO₂, CH₄, SO₂, H₂S in the atmosphere (plume) by passive remote sensing FTIR.

On the “**Monitoring**” and “**Modelling**” aspects, the continuous recording of soil CO₂ concentration during more than 7 seasonal cycles indicate that CO₂ concentration in the soil was anti-correlated with changes in piezometric level of the groundwater. This correlation was used to model the limits of natural variability of CO₂ content in the soil, which is a key to CCS sites monitoring. The main fluctuations in soil CO₂ content was assigned to a dissolution/release process of CO₂ by the perched water table, acting as a CO₂ pump. The CO₂ concentration at the near surface (+ 1 m) would be governed by changes of the soil CO₂ content. FTIR remote sensing measurement of atmospheric gases allowed for the first time to perform an experimental 3D simulation of CO₂ layers on the injection site. This type of experimental simulation is a first step for the monitoring of gases in the atmosphere.

Keywords : Geochemical Gas Monitoring, CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O, low resolution FTIR, Raman probe, continuous monitoring of geosphere, atmospheric monitoring, Passive FTIR Remote sensing, 3D chemical spatialization.

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	iv
RESUME.....	vii
ABSTRACT.....	ix
SOMMAIRE.....	xi
LISTE DES FIGURES.....	xv
LISTE DES TABLEAUX.....	xxi
 <u>PARTIE A : CONTEXTE</u>.....	 1
 CHAPITRE 1: CONTEXTE DE L'ETUDE ET PROBLEMATIQUE	 3
1.1. Contexte	3
1.1.1. Gaz à Effet de Serre et bouleversement climatique	3
1.1.2. La filière Captage-Transport-Stockage de CO ₂ (CSC)	9
1.2. Le monitoring des sites de stockage de CO₂	15
1.2.1. Approche globale et finalités	15
1.2.2. Vers une focalisation sur le monitoring géochimique	21
1.3. Orientation de la thèse.....	27
 CHAPITRE 2: LE PILOTE INTEGRE DE CAPTAGE, TRANSPORT ET INJECTION DE CO₂ DE TOTAL (LACQ-ROUSSE, PYRENEES –ATLANTIQUES)	 31
2.1. Description globale du pilote CO₂ Total (Lacq-Rousse, France).....	31
2.2. Le site d'injection de Rousse 1.....	33
2.2.1. Caractéristiques géologiques et géochimiques du site de Rousse 1	34
2.2.2. Evaluation des risques sur le site d'injection de Rousse 1	37
2.3. Le projet ANR SENTINELLE	39
2.3.1. Présentation générale du projet ANR SENTINELLE (ANR-07-PCO2-007)	39
2.3.2. Stratégie et métrologie déployées sur le site de Rousse 1.....	40
2.3.3. Contribution des autres partenaires au sein du programme SENTINELLE	44
 <u>PARTIE B : METROLOGIE EXPERIMENTALE</u>.....	 47
Rappels: Eléments fondamentaux et acquis métrologiques.....	49
 CHAPITRE 3: METROLOGIE DES GAZ DE LA GEOSPHERE (de -87 m à + 1 m)	 55
3.1. Métrologie des gaz du sous-sol : Le puits « Sentinelle » (-87 m).....	55
3.1.1. Le puits « Sentinelle », son environnement, et son instrumentation	55
3.1.2. Présentation de la métrologie du puits « Sentinelle » développée par l'UL	57
3.2. Métrologie des gaz du sol (-3,4 m).....	61
3.2.1. Caractéristiques du « Minipuits » et son environnement	61
3.2.2. Présentation de la plate-forme de mesure géochimique déportée des gaz du sol.....	62

3.2.2.1. La complétion.....	63
3.2.2.2. Le module de circulation de gaz	68
3.2.2.3. Le module analytique (Capteur infrarouge, Capteur Raman et Capteurs spécifiques)... 69	
3.2.2.3.1. Le capteur optique par spectroscopie infrarouge.....	69
3.2.2.3.2. Le capteur optique par spectroscopie Raman	74
3.2.2.3.3. Les capteurs spécifiques.....	75
3.2.2.4. Analyse quantitative des signaux optiques: Les algorithmes mathématiques de transformation des intensités spectroscopiques en données quantitatives de concentration en gaz.	76
3.2.2.4.1. Aspect infrarouge (Système Tensor 27-Cellule à gaz à trajet optique variable-Bruker Optics).....	76
3.2.2.4.2. Aspect Raman (Système RXN4 – Sonde Raman gaz fibrée – Kaiser Optical Systems).....	97
3.2.2.5. Vers la mise en place d'une plate-forme de monitoring géochimique in situ, continu et déporté des gaz du sol sur le site de Rousse 1 (pilote CO ₂ Total, Lacq-Rousse France)	99
3.3. Métrologie pour la mesure matricielle des gaz du sol et à l'interface sol/atmosphère (de -1 m à +1 m)	105
3.3.1. Matrice de mesure	105
3.3.2. Mesures par campagnes des gaz du sol (-1 m) par spectroscopie infrarouge (Système mono-compartiment Alpha, Cellule à gaz à trajet optique fixe, Bruker Optics)	107
3.3.2.1. Protocole de mesure in situ	107
3.3.2.2. Définition des lois de calibrage pour le CO ₂ et le CH ₄	108
3.3.3. Mesures par campagne de la concentration en CO ₂ à l'interface sol/atmosphère (+1 m) par capteur spécifique	111
3.4. Conclusions intermédiaires	112
CHAPITRE 4: METROLOGIE DES GAZ ATMOSPHERIQUES PAR TELEDETECTION INFRAROUGE TERRESTRE 2D/3D EN MODE PASSIF (de 1 à 2000 m)	113
4.1. Rappels fondamentaux sur la spectroscopie d'émission infrarouge.....	115
4.1.1. Eléments fondamentaux sur l'émission infrarouge et le transfert radiatif	115
4.1.2. Principe de la mesure par télédétection d'émission infrarouge passive	121
4.2. Description de l'appareillage : Le dispositif de type Open Path Gas Analyser (OPAG 33/EM27, Bruker).....	122
4.3. Analyse des spectres d'émission.....	124
4.3.1. Choix de la gamme de fréquence	124
4.3.2. Aspect qualitatif : Identification des signatures infrarouges.....	127
4.3.2.1. Transformation du signal brut en Radiance.....	127
4.3.2.2. De la Radiance à la Température de Brillance.....	128
4.3.2.3. Identification des bandes d'émission des gaz ciblés : H ₂ O, CO ₂ , CH ₄ , SO ₂ et H ₂ S.....	128
4.3.3. Aspect quantitatif : du signal d'émission à la concentration en gaz.....	133
4.3.3.1. Modèles phénoménologiques.....	133
4.3.3.1.1. Les modèles phénoménologiques à 2 couches.....	134
4.3.3.1.2. Les modèles phénoménologique à 3 et 4 couches.....	137
4.3.3.1.3. Simplifications usuelles du modèle 4 couches.....	140
4.3.3.1.4. Cas particulier : Mesures différentielles panache/ arrière-plan	141
4.3.3.2. De la transmittance aux concentrations	142
4.4. Vérification expérimentale des modèles phénoménologiques et des lois de quantification	143
4.4.1. Conditions préparatoires	144
4.4.2. Vérification en laboratoire des lois de quantification.....	145
4.4.2.1. Construction d'une cellule à gaz.....	145
4.4.2.2. Mesures sur cellule à gaz spécifique.....	147
4.4.2.2.1. Vérification à partir de mesures sur le CH ₄	147
4.4.2.2.2. Vérification à partir de mesures sur le CO ₂	152

4.4.3. Vérification des modèles théoriques en conditions réelles de mesures	157
4.4.3.1. Vérification expérimentale du modèle 2 couches en milieu naturel semi-contrôlé.....	157
4.4.3.2. Validation expérimentale du modèle 3 couches à partir de la mesure d'un panache ammoniacal issu d'une cheminée d'usine.....	158
4.5. Protocoles de spatialisation chimique 2D et 3D et représentation volumique 3D des panaches gazeux par le géomodeleur GOCAD.	160
4.6. Conclusions intermédiaires	163
<u>PARTIE C: MONITORING SUR SITE ET MODELISATION.....</u>	165
CHAPITRE 5: MONITORING DES GAZ DE LA GEOSPHERE.....	167
5.1. Mesures in-situ par campagne des gaz du sous-sol en puits dédié (Puits « Sentinelle », -87 m), (CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O vapeur)	167
5.2. Mesures in-situ en continu des gaz du sol en puits dédié (Minipuits, -3,4 m) (CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O vapeur)	174
5.2.1. La période de pré-injection (du 18/09/2009 au 25/11/2009)	175
5.2.1.1. Evolution des conditions de Pression-Température dans le forage Minipuits et dans l'atmosphère	176
5.2.1.2. Résultats d'analyses par spectrométrie infrarouge.	177
5.2.2. La période d'injection (28/04/2010 au 13/11/2011)	181
5.2.2.1. Evolution des conditions de Pression-Température dans le forage Minipuits et dans l'atmosphère	182
5.2.2.2. Résultats d'analyses par spectrométrie infrarouge.	184
5.2.2.3. Résultats d'analyses par spectrométrie Raman.	192
5.2.3. Discussion	200
5.2.3.1. Aspect métrologie : Intérêt du couplage spectroscopie IR/ Raman pour l'analyse des gaz du sol.....	200
5.2.3.2. Interprétation des données acquises sur le site de Rousse 1.	203
5.3. Mesures ponctuelles matricielles (42 km²) par campagnes des gaz du sol (- 1 m) et à l'interface sol/atmosphère (+ 1 m), (CO₂, humidité, et température).....	209
5.3.1. Résultats des mesures des gaz du sol (-1 m) par spectroscopie infrarouge (Spectromètre Alpha Bruker - Cellule à gaz à trajet optique fixe).....	209
5.3.2. Résultats des mesures des gaz à l'interface sol/atmosphère (+1 m) par capteur spécifique	210
5.3.3. Discussion	213
5.4. Modélisation prédictive de la teneur en CO₂ dans le sol a l'aplomb du réservoir de stockage du site de Rousse 1.	217
5.4.1. Etude de la courbe d'évolution des teneurs en CO ₂ dans le sol à l'échelle annuelle.....	220
5.4.1.1. Modélisation statistique	220
5.4.1.2. Signification physique du modèle	230
5.4.2. Eléments complémentaires de compréhension du modèle: Impact des variations hautes fréquences.....	242
5.4.2.1. Analyse statistique	242
5.4.2.2. Discussion.....	252
5.5. Conclusions intermédiaires	254
CHAPITRE 6: MONITORING DES GAZ DANS L'ATMOSPHERE (de 1 à 2000 m), (CO₂, CH₄, SO₂, H₂S)	257
6.1. Optimisation du traitement du signal d'émission infrarouge des gaz en conditions réelles	258

6.1.1. Monitoring ponctuel de panaches gazeux sur sites industriels.....	259
6.1.2. Mesures de gaz atmosphériques (CO ₂ , CH ₄ , H ₂ S) sur le site d'injection de Rousse 1.....	269
6.2. Simulation expérimentale 2D et 3D des enveloppes de CO₂ à l'aplomb du puits d'injection de Rousse 1.....	270
6.2.1. Protocole expérimental et traitement analytique.....	271
6.2.2. Cartographie 3D interpolée des concentrations en CO ₂ sur le site de Rousse 1.....	277
6.2.3. Discussion.....	281
6.3. Conclusions intermédiaires	283
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	 285
ANNEXE A.....	297
ANNEXE B.....	329
REFERENCES.....	333

Liste des figures

Figure 1.1 : Bilan radiatif du système « Terre-Atmosphère-Soleil », d'après Solomon et al., 2007, modifié.....	4
Figure 1.2 : A) Emission annuelle mondiale de GES depuis 1970 en eq-CO_2 B) Principales sources d'émission de GES à l'échelle mondiale. Ces données sont issues du rapport IPCC (Solomon et al., 2007).....	7
Figure 1.3: Localisation au niveau mondial des projets CSC opérationnels ou en projet dans le monde, d'après Heidug, 2006, modifiée.	11
Figure 2.1: Les différentes étapes du pilote de Captage, Transport et Injection de CO_2 de Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques, France	32
Figure 2.2 : Vue d'ensemble du site d'injection de Rousse 1 (pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques, France) et des différents dispositifs mis en place pour l'opération d'injection.....	34
Figure 2.3 : Coupe géologique du réservoir de Rousse 1 et ses aquifères (d'après Total, document interne).	35
Figure 2.4 : Synoptique globale du monitoring géochimique déployé sur le site de Rousse 1, pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques	41
Figure 2.5 : Déroulement des événements de monitoring géochimique réalisés sur le site de Rousse 1, pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques.	43
Figure 3.1 : Vue du puits Sentinelle, dédié au monitoring géochimique des gaz du sous-sol sur le site de Rousse 1, pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques.....	55
Figure 3.2 : A) Coupe détaillée du puits Sentinelle. B) Equipements de monitoring géochimique mis en place dans le puits Sentinelle.	56
Figure 3.3: A) Photographie du spectromètre Raman RXN1. B) Eléments constitutifs du spectromètre Raman. 1: Filtre Notch; 2: Lentille de focalisation du spectromètre; 3: Fente d'entrée du spectromètre ; 4: Collimateur; 5: Réseau holographique Holoplex; 6: Lentille focale.....	58
Figure 3.4 : Jonction par fibre optique du spectromètre Raman RXN1 situé en surface (module analytique), aux sondes Raman liquide et gaz introduites dans le puits Sentinelle, pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques.....	59
Figure 3.5 : A) Photographie de la Sonde Raman à optique d'immersion (mesures en phase liquide). B) Photographie de la Sonde Raman gaz Airhead Probe (mesure en phase gazeuse)	60
Figure 3.6: Création du « Minipuits » (-3,4m), dédié au monitoring des gaz du sol (site de Rousse 1, pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques)	61
Figure 3.7 : Coupes détaillée du « Minipuits ». A) Coupe horizontale. B) Coupe transversale.	62
Figure 3.8 : Synoptique globale de la plate-forme de monitoring géochimique des gaz du sol in situ et continu, mise en place au niveau du Minipuits (-3,4 m). A) Complétion : 1. Chambre de collection; B) Module de circulation des gaz : 2. Capteur de pression mesurant la pression du forage; 3. Capteur de pression mesurant la pression atmosphérique; 4. Capteur de température mesurant la température atmosphérique; 5. Mesure de la pression du Packer; 6. Afficheur donnant la température du forage; 7. Débitmètre. C) Module analytique: 8. Capteur FTIR double compartiment; 9. Capteur Raman.....	63
Figure 3.9 : A) Photographie de la complétion avant sa mise en place dans le « Minipuits » B) Présentation détaillée des différents éléments de la complétion.	64
Figure 3.10 : Dispositif de laboratoire simulant les conditions d'ennoiement d'un forage. Ce dispositif a été utilisé pour tester un nouveau concept de complétion sous des conditions contrôlées de température, de pression totale, de pression partielle de CO_2 , et d'ennoiement. Le système est constitué d'un circuit eau et d'un circuit gaz fonctionnant en parallèle :.....	65
Figure 3.11 : Evaluation expérimentale du temps de transfert du CO_2 à travers la membrane de la complétion, en milieu sec et à pression partielle de CO_2 contrôlée. Les expériences ont été réalisées pour deux mélanges CO_2/Ar de concentration égale à 2590 ppm et 20 000 ppm, et également pour du N_2 pur (Flush Azote).....	66
Figure 3.12 : Evaluation expérimentale du temps de transfert du CO_2 à travers la membrane de la complétion, en milieu inondé et à pression partielle de CO_2 contrôlée (concentration en CO_2 : 33%)	67
Figure 3.13: Module de circulation des gaz de la plate-forme de monitoring géochimique des gaz du sol, permettant de transférer les gaz depuis la chambre de collection (-3,4 m), jusqu'à la surface. A) Photographie du dispositif : 1. Pompe de circulation des gaz ; 2. Débitmètre; 3. Capteur de pression ; 4. Emplacement prévu pour cellules d'échantillonnage; 5. Ligne de contrôle du Packer ; 6. Ligne de contrôle de température (forage) ; 8. Ligne d'extraction du gaz du forage ; 9. Ligne d'injection du gaz dans le forage. B) Vue schématique détaillée: 1. Emplacement prévu pour la connexion du capteur infrarouge. 2. Emplacement prévu pour la connexion du capteur Raman.	68
Figure 3.14 : Photographie du capteur FTIR double-compartiment, constituant un des principaux éléments du module analytique de la plate-forme de monitoring géochimique des gaz du sol (site de Rousse 1).....	69
Figure 3.15 : Vue schématique du capteur FTIR double-compartiment: 1.Source/laser; 2. Interféromètre de Michelson; 3. Miroir rotatif ; 4. Cellule à gaz; 5. Détecteur DTGS; 6. Compartiment électronique; 7. Port de jonction entre les deux compartiments.....	70
Figure 3.16 : Schéma de principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson. M1: Miroir fixe; M2: Miroir mobile; S : Source; Se : Séparatrice; DTGS : Détecteur ; I: Intensité initiale.....	71

Figure 3.17 : Photographies représentant l'ensemble du système « spectromètre Raman RXN4- fibre optique-sonde Raman gaz-Cellule à gaz », connecté au module de circulation des gaz de la plate-forme de monitoring géochimique des gaz du sol associée au « Minipuits », site de Rousse 1.	74
Figure 3.18 : Schéma détaillé de la sonde Raman Gaz optimisée de type « Airhead probe ». 1: Fibre optique ; 2: Indicateur Laser; 3: Tête Raman; 4: Optique de focalisation; 5: Zone à échantillon; 6: Cellule à gaz; 7: Laser; 8: Fenêtre saphir; 9: Réflecteurs.	75
Figure 3.19 : Effet des mesures in-situ à basse résolution spectrale (2cm^{-1}) sur le profil de la bande fondamentale de vibration ν_3 du CO_2	77
Figure 3.20: Protocole de soustraction du CO_2 atmosphérique à partir de la mesure conjointe sur les deux compartiments du spectromètre FTIR. $P(\text{CO}_2)_{\text{TOT}}$ correspond à la pression partielle de CO_2 dans le compartiment interne du spectromètre (CO_2 cellule + CO_2 atmosphérique), $P(\text{CO}_2)$ atmosphérique correspond à la pression partielle de CO_2 dans le compartiment externe du spectromètre (CO_2 atmosphérique) et $P(\text{CO}_2)_{\text{cellule}}$ correspond à la pression partielle de CO_2 exclusivement présente dans la cellule. K représente un facteur constant évaluant la différence de trajet optique entre les deux compartiments.....	78
Figure 3.21 : Spectres expérimentaux mesurés sur des mélanges étalons CO_2/Ar , contenant 1 à 33% de CO_2 . Les bandes spectrales utilisées pour la quantification (cadres bleus) diffèrent en fonction de la gamme de concentration.	80
Figure 3.22 : Courbes de calibrage du spectromètre FTIR, calculées à partir de la bande ν_3 du CO_2 pour les concentrations allant de 150 à 7000 ppm (pressions partielles allant de 1 à 7 mbar.m).....	82
Figure 3.23 : Evolution des coefficients des courbes de calibrage en fonction de la pression totale (gamme de concentration en CO_2 allant de 150 à 3000 ppm)	82
Figure 3.24 : Représentation tridimensionnelle des lois de calibrages du CO_2 dans l'espace (P_{totale} , Aire, Concentration), interpolées sur une gamme de concentration allant de 150 à 7000 ppm et sur une gamme de pression totale allant de 950 à 1050 mbar: Utilisation de la vibration fondamentale du CO_2 (ν_3) à 2349 cm^{-1}	83
Figure 3.25 : Représentation de l'erreur relative sur la quantification des concentrations en CO_2 comprises entre 150 à 3000 ppm (utilisation de la bande fondamentale à 2349 cm^{-1}).....	85
Figure 3.26 : Courbes de calibrage du spectromètre FTIR, calculées à partir de la bande de combinaison du CO_2 ($2\nu_2 + \nu_3$) pour les concentrations en CO_2 allant de 3000 à 8%.	86
Figure 3.27 : Evolution des coefficients des courbes de calibrage en fonction de la pression totale pour la gamme de concentration en CO_2 allant de 3000 ppm à 8%.....	87
Figure 3.28 : Représentation tridimensionnelle des lois de calibrages du CO_2 dans l'espace (P_{totale} , Aire, Concentration), interpolées sur une gamme de concentration allant de 0,3 à 8% et sur une gamme de pression totale allant de 950 à 1050 mbar: Utilisation de la bande de combinaison du CO_2 ($2\nu_2 + \nu_3$) centrée à 3609 cm^{-1}	88
Figure 3.29 : Représentation de l'erreur relative sur la quantification des concentrations en CO_2 comprises entre 0,3% et 8% (utilisation de la bande de combinaison centrée à 3609 cm^{-1}).....	89
Figure 3.30 : Courbes de calibrage expérimentales du spectromètre FTIR, calculées à partir de la bande de combinaison du CO_2 ($\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$) centrée à 4980 cm^{-1} pour une gamme de concentrations allant de 3000 à 33% et des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar.	90
Figure 3.31 : Représentation de l'erreur relative sur la quantification des concentrations en CO_2 comprises entre 3000 ppm et 33% (utilisation de la bande de combinaison centrée à 4980 cm^{-1}).....	90
Figure 3.32 : Représentation de l'erreur relative sur la quantification du CO_2 pour l'ensemble des gammes de concentrations, estimée à la fois dans les conditions de laboratoire (bleu) et dans les conditions de terrain (rouge).....	91
Figure 3.33 : Exemple de spectre d'absorbance expérimental mesuré sur un mélange étalon CH_4/Ar en présence de vapeur d'eau (Spectromètre FTIR non purgé).....	92
Figure 3.34 : Courbes de calibrage expérimentales calculées à partir de la bande fondamentale ν_4 du CH_4 pour les concentrations allant de 800 à 25 000 ppm et pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar.....	93
Figure 3.35 : Courbes de calibrage expérimentales calculées à partir de la bande de rotation du CH_4 située à 2918 cm^{-1} , pour des concentrations allant de 5000 à 70 000 ppm et pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar	93
Figure 3.36 : Représentation 3D dans l'espace (P_{totale} , Aire, Concentration) des lois de calibrage du CH_4 définies à partir de la bande de vibration située à 1306 cm^{-1} . Ce calibrage permet la quantification du CH_4 pour des concentrations allant de 800 ppm à 25000 ppm à pressions totales comprises entre 950 et 1050 mbar.	95
Figure 3.37 : Représentation dans l'espace 3D (P_{totale} , Aire, Concentration) des lois de calibrage du CH_4 définies à partir de la bande de vibration située à 2918 cm^{-1} . Ce calibrage permet la quantification du CH_4 pour des concentrations allant de 5000 ppm à 70 000 ppm à pressions totales comprises entre 950 et 1050 mbar.	95
Figure 3.38 : Représentation de l'erreur relative sur la quantification du CH_4 pour une gamme de concentration allant de 800 ppm à 70 000 ppm.	96
Figure 3.39 : Spectre Raman expérimental mesuré sur un mélange de gaz composé de N_2 , O_2 , H_2O , et CO_2	99
Figure 3.40 : Vue globale du module analytique de la plate-forme de monitoring géochimique dédiée à la mesure des gaz du sol sur le site de Rousse 1, pilote CO_2 Total de Lacq-Rousse, Pyrénées Atlantiques.....	100
Figure 3.41 : Présentation du portail WebDavis, conçu pour la visualisation en continu des données mesurées au sein de la plate-forme géochimique déportée du site de Rousse 1 (pilote CO_2 -Total, Lacq-Rousse, France).	102
Figure 3.42 : Synoptique globale de la plate-forme de monitoring géochimique in situ et continu mise en place sur le site de Rousse 1.....	104

Figure 3.43 : Localisation des points constituant la matrice de mesure dédiée au monitoring des gaz sol et à l'interface sol/atmosphère sur une zone étendue de 42 km ² en périphérie du site de Rousse.	106
Figure 3.44 : Protocole instrumental pour l'analyse ponctuelle des gaz du sol par le mini spectromètre FTIR de terrain, (type : Alpha, Bruker)	108
Figure 3.45 : Courbes de calibrage du mini-spectromètre FTIR Alpha pour la quantification des concentrations en CO ₂ comprises entre 1% et 33% et pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar (Utilisation de la bande de combinaison du CO ₂ centrée à 3609 cm ⁻¹	109
Figure 3.46 : Courbes de calibrage du mini- spectromètre FTIR Alpha pour la quantification des concentrations en CH ₄ comprises entre 785 ppm et 6,04% et pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar (Utilisation de la bande du CH ₄ centrée à 3018 cm ⁻¹).	110
Figure 4.1: Définition de la luminance : la luminance énergétique (ou radiance) est le flux émis par un élément p par unité de surface (dS) et d'angle solide dΩ projeté selon la normale n.	117
Figure 4.2: Principe de propagation de la luminance d'une source L(v,0) au travers d'un milieu non homogène S, selon une direction Δ. t(s,s') représente la transmittance de la couche située entre s et s'.	117
Figure 4.3 : Application de l'équation de transfert radiatif dans le cas d'un système à n couches homogènes isothermes. Un rayonnement incident L ₀ arrive au niveau d'une couche S ₁ . Ce rayonnement traverse et interagit avec la couche S ₁ . A la sortie de cette couche S ₁ , on obtient une luminance L ₂ qui dépend de la transmittance de la couche S ₁ et de son émission. L'opération est répétée jusqu'à la couche S _n , et on obtient en sortie la luminance L _n	120
Figure 4.4 : Principe de la mesure par télédétection infrarouge passive de la composition d'un panache gazeux diffusant dans l'atmosphère. ti représente la transmittance de chacune des couches i du système (atmosphère – panache- arrière-plan).....	121
Figure 4.5 : Présentation notre dispositif de télédétection infrarouge en mode passif, de type OPAG 33/ EM27 (Bruker). A) Vue d'ensemble du dispositif. B) Schéma détaillé du spectromètre FTIR.	122
Figure 4.6 : Nature des rayonnements émis par le soleil et par les corps solides à température ambiante.	125
Figure 4.7 : Transmittance de l'atmosphère entre 600 et 3500 cm ⁻¹ (spectres calculé par le modèle Linepack).	125
Figure 4.8 : Radiance théorique d'un corps noir à différentes températures.	126
Figure 4.9 : Spectre théorique de la vapeur d'eau dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm ⁻¹	129
Figure 4.10 : Spectre théorique du CO ₂ dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm ⁻¹	130
Figure 4.11 : Spectre théorique du CH ₄ dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm ⁻¹	131
Figure 4.12 Spectre théorique du SO ₂ dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm ⁻¹	132
Figure 4.13 : Spectre d'absorbance du H ₂ S dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm ⁻¹	132
Figure 4.14 : Schématisation du modèle 2 couches : Couche 1: mélange gazeux homogène. Couche 2 : Arrière-plan (forêt).	134
Figure 4.15 : A) Spectres de Radiance modélisés pour 1km d'atmosphère (rouge) à 47°C et pour un corps noir à 47° C (noir). B) Les mêmes spectres sont représentés en terme de température de brillance. Cette figure montre les gammes spectrales où la transmittance de l'atmosphère est proche de 0 ou proche de 1.	136
Figure 4.16 : Schématisation du modèle phénoménologique 4 couches. Les couches 1 et 3 correspondent à la contribution des gaz atmosphériques de part et d'autre du panache (couche 2). La couche 4 représente l'arrière-plan (background). Ti représente la température de la couche i et ti, la transmittance de la couche i.	138
Figure 4.17 : Visualisation des écarts possibles d'alignement Visible-IR (visée 25 m) sur notre système de télédétection infrarouge terrestre. Le carré mauve matérialise l'échantillon cible. Les points blancs correspondent aux points de mesure. L'enveloppe allant du bleu vers le rouge représente les coefficients de corrélation pour le gaz analysé (NH ₃) interpolés sur la surface de mesure. Plus l'enveloppe tend vers le rouge, plus la probabilité de présence du NH ₃ est importante.	144
Figure 4.18: Cellule à gaz, conçue au sein de nos laboratoires (LEM-G2R, Université de Lorraine) pour la mesure des gaz en conditions contrôlées par télédétection infrarouge passive.....	145
Figure 4.19 : Vue de l'ensemble du dispositif de laboratoire « OPAG-Cellule-Four » pour la mesure des gaz en conditions contrôlées : 1. Spectromètre OPAG 33; 2. Cellule; 3. Boîtier de commande du four	147
Figure 4.20 : Comparaison de spectres de température de brillance mesurés directement sur le ciel (spectre bleu) et à travers la cellule sous vide avec le ciel en arrière plan (spectre rouge).	149
Figure 4.21 : Calcul de l'atténuation du signal incident par la cellule. Le calcul d'aire est réalisé sur diverses bandes de vapeur d'eau.....	149
Figure 4.22 : Spectre de température de brillance mesuré sur un mélange étalon CH ₄ /Ar à 20500 ppm porté à une température de 23°C. La température ambiante était de 14°C.	150
Figure 4.23 : Relation entre l'aire de la bande de CH ₄ à 1275 cm ⁻¹ sur le spectre de température de brillance et la différence de température entre le gaz dans la cellule et les gaz atmosphériques.	150
Figure 4.24 : Relation entre l'aire de la bande de CH ₄ à 1275 cm ⁻¹ et la concentration en CH ₄ dans la cellule. 4 mélanges étalons CH ₄ /Ar ont été utilisés : 785 ppm, 4980 ppm, 20500 ppm, et 60400 ppm.....	151
Figure 4.25 : Comparaison entre l'aire calculée et l'aire théorique de la bande de CH ₄ à 1275 cm ⁻¹ , pour des concentrations en CH ₄ de 785 ppm, 4980 ppm, 20500 ppm, et 60400 ppm et pour une température moyenne de 20°C.....	152
Figure 4.26 : Spectre de température de brillance mesuré sur un mélange étalon CO ₂ /Ar à 8,02% chauffé à une température de 30°C sous une pression de 1,02 bar.	153
Figure 4.27 : Relation entre la température mesurée dans la cellule (thermocouples) et la température de brillance de la bande du CO ₂ située à 670 cm ⁻¹	154

Figure 4.28 : Relation entre la moyenne des températures mesurées dans la cellule et dans l'atmosphère et la température de brillance du CO_2 à 670 cm^{-1} . Les résultats de deux expériences identiques réalisées 2 jours différents (rouge et bleu) ont été reportés sur cette figure.....	154
Figure 4.29 : Relation entre la différence de température de brillance entre un corps noir à la température du gaz dans la cellule, et la température de brillance de l'arrière-plan (T_1-T_2) et entre la différence de température de brillance entre le gaz dans la cellule et l'arrière-plan ($T-T_2$). Ces résultats ont été obtenus expérimentalement à partir de mesures sur cellule à gaz en milieu contrôlé.....	155
Figure 4.30 : Relation entre l'aire de la bande de CO_2 à 720 cm^{-1} calculée à partir de spectres expérimentaux mesurés sur mélanges étalons, et la concentration en CO_2 théorique.....	156
Figure 4.31 : Comparaison entre les concentrations calculées par nos protocoles de quantification et les concentrations théoriques.....	156
Figure 4.32 : Mesure des gaz atmosphériques par télédétection infrarouge terrestre dans la carrière de Viterne pour divers trajets optiques compris entre 10 et 30 mètres. Les concentrations en CO_2 pour chacun des points de mesures sont données en ppm.....	157
Figure 4.33 : Identification des composés présents dans le panache gazeux d'une usine. Le spectre mesuré est représenté en rouge. Les signatures infrarouges des composés atmosphériques (O_3 en bleu et CO_2 en noir) et du NH_3 (mauve) sont issues de la librairie PNNL.....	159
Figure 4.34 : Stratégie de mesure utilisée pour la spatialisation chimique 2D par télédétection infrarouge terrestre en mode passif.....	160
Figure 4.35 : Stratégie de mesure utilisée pour la spatialisation chimique 3D par télédétection infrarouge terrestre en mode passif.....	161
Figure 5.1 : Exemple de spectre Raman acquis dans la phase gazeuse du puits Sentinelle (vert), (sonde Raman gaz fibrée). En rouge un spectre mesuré sur un mélange étalon (CH_4 , O_2 , H_2O vapeur, CO_2) est représenté.....	169
Figure 5.2 : Spectres Raman acquis sur un profil vertical par pas de 5 m dans le puits Sentinelle entre -40 m et -87 m (sonde Raman liquide).....	169
Figure 5.3: Evolution du rapport d'intensité de la bande Raman de H_2O (Intensité à 3418 cm^{-1} sur Intensité à 3260 cm^{-1}), dans la phase liquide du puits Sentinelle, (sonde Raman liquide).....	170
Figure 5.4 : Evolution de la teneur en CO_2 mesurée dans le forage Sentinelle en fonction de la profondeur pour les différentes campagnes de mesures entre septembre 2009 et septembre 2010 (INERIS/ UL).....	171
Figure 5.5: Mesures de température, pH, Eh, O_2 dissous, CO_2 dissous, et de conductivité dans le forage Sentinelle par Sonde Idronaut (BRGM).....	172
Figure 5.6 : Evolution des pressions atmosphérique (bleu) et interne au Minipuits (rouge) pendant la période de pré-injection. La pression atmosphérique est issue des mesures journalières acquises par la station météorologique de Pau. La pression dans le Minipuits est mesurée toutes les heures par notre centrale d'acquisition.....	176
Figure 5.7 : Evolution de la température atmosphérique pendant la période de pré-injection. La température atmosphérique est issue de mesures journalières acquises par la station météorologique de Pau.....	177
Figure 5.8 : Exemple de spectres infrarouges acquis le 03/11/2009 A) dans le forage « Minipuits », (B) dans l'atmosphère.....	178
Figure 5.9 : Evolution de la concentration en CO_2 dans le forage Minipuits (rouge) et dans l'atmosphère (bleu). Les concentrations sont calculées à partir des spectres IR mesurés en continu par pas d'une heure.....	179
Figure 5.10 : Quantité cumulée de CO_2 injecté dans le réservoir de Rousse 1 depuis le 08/01/2010 et jusqu'au 13/11/2011.....	181
Figure 5.11 : Evolution de la température atmosphérique (bleu), de la température mesurée à l'intérieur du laboratoire de terrain (vert) et de la température du forage (rouge) pendant la période d'injection (du 28/04/10 au 13/11/11). Ces trois températures sont mesurées toutes les 15 min par la centrale d'acquisition de l'UL.....	183
Figure 5.12 : Evolution des pressions atmosphérique (bleu) et interne au forage (rouge) pendant la période d'injection (du 28/04/10 au 13/11/11). Les pressions dans le forage sont mesurées toutes les 15 minutes par la centrale d'acquisition de l'UL.....	184
Figure 5.13 : Spectres infrarouges mesurés dans le forage Minipuits le 12/10/2010 à 00 :15 et à 13 :00.....	185
Figure 5.14 : Représentation de la quantité relative d'eau liquide calculée à partir des spectres infrarouges (à partir de la bande IR située à 3490 cm^{-1}) en fonction de l'heure de la journée. Le calcul a été réalisé pour l'ensemble des spectres affectés.....	186
Figure 5.15: Evolution de la quantité d'eau liquide pour les teneurs importantes (utilisation de la bande de H_2O liquide à 2085 cm^{-1}).....	186
Figure 5.16 : Evolution de la concentration en CO_2 dans le Minipuits calculée à partir des bandes d'absorption du CO_2 à 3609 cm^{-1} (bleu) et à 4983 cm^{-1} (rouge) et dans l'atmosphère (vert) calculée à partir de la bande fondamentale à 2349 cm^{-1} (période du 28/04/2010 au 13/11/2011).....	188
Figure 5.17 : Evolution de la concentration en vapeur d'eau (rouge) et de l'intensité d'eau liquide (bleu) dans la cellule infrarouge. Ces deux paramètres sont calculés à partir des spectres infrarouges.....	190
Figure 5.18 : Evolution de l'humidité relative dans le circuit (rouge) et dans l'atmosphère (bleu). L'humidité relative dans le circuit est calculée à partir des spectres infrarouges, des pressions et des températures correspondantes. L'humidité relative dans l'atmosphère est directement mesurée par capteur spécifique.....	191
Figure 5.19 : Comparaison des concentrations en CO_2 mesurées par spectrométrie Raman et infrarouge.....	193
Figure 5.20: Comparaison des concentrations en vapeur d' H_2O mesurées par spectrométrie Raman et de l'aire des bandes infrarouges de la vapeur d'eau située entre 2791 et 3910 cm^{-1}	194
Figure 5.21 : Evolution des paramètres physiques et chimiques mesurés dans le forage Minipuits entre le 04/01/2011 et le 28/01/2011. A) Quantité totale de gaz mesurée dans le circuit à partir de la spectroscopie Raman. B) Pression	

atmosphérique. C) Pression totale dans le forage. D) Température atmosphérique. E) Température du forage. F) Concentration en vapeur d'eau calculée à partir des spectres IR. G) Quantité d'eau liquide présente dans la cellule de spectromètre IR. H) Concentration en N ₂ mesurée par spectroscopie Raman. I) Concentration en vapeur d'eau mesurée par spectroscopie Raman. J) Concentration en O ₂ mesurée par spectroscopie Raman. K) Concentration en CO ₂ mesurée par spectroscopie Raman. L) Concentration en CO ₂ mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande de combinaison située à 3609 cm ⁻¹ . M) Concentration en CO ₂ mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande de combinaison située à 4983 cm ⁻¹ . N) Concentration en CO ₂ atmosphérique mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande fondamentale située à 2349 cm ⁻¹	195
Figure 5.22 : Evolution des paramètres physiques et chimiques mesurés dans le forage Minipuits entre le 08/06/2011 et le 20/08/2011. A') Quantité totale de gaz mesurée dans le circuit à partir de la spectroscopie Raman. B') Pression atmosphérique. C') Pression totale dans le forage. D') Température atmosphérique. E') Température du forage. F') Concentration en vapeur d'eau calculée à partir des spectres IR. G') Quantité d'eau liquide présente dans la cellule de spectromètre IR. H') Concentration en N ₂ mesurée par spectroscopie Raman. I') Concentration en vapeur d'eau mesurée par spectroscopie Raman. J') Concentration en O ₂ mesurée par spectroscopie Raman. K') Concentration en CO ₂ mesurée par spectroscopie Raman. L') Concentration en CO ₂ mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande de combinaison située à 3609 cm ⁻¹ . M') Concentration en CO ₂ mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande de combinaison située à 4983 cm ⁻¹ . N') Concentration en CO ₂ atmosphérique mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande fondamentale située à 2349 cm ⁻¹	196
Figure 5.23 : Comparaison entre les mesures Raman (bleu) et FTIR (rouge pour l'analyse quantitative à partir de la bande à 3609 cm ⁻¹ et vert pour l'analyse quantitative à partir de la bande à 4980 cm ⁻¹) de la concentration en CO ₂ dans le Minipuits pour la période allant du 13/01/2011 au 17/01/2011.....	201
Figure 5.24 : Mesures matricielles par capteur spécifique mono-gaz sur les 36 points de mesures localisés en périphérie du site de Rousse. A) Concentration en CO ₂ atmosphérique ; B) Température atmosphérique ; C) Humidité relative dans l'air. Les données brutes sont représentées par motif/couleur en fonction de leur localisation. Les moyennes et écart-types considérant la disparité spatiale des mesures sont représentés respectivement par les courbes et flèches.....	211
Figure 5.25: Comparaison entre les valeurs moyennes de flux et de teneur en CO ₂ sur la grille de mesures matricielle localisée en périphérie du site de Rousse 1.....	214
Figure 5.26 : Evolution annuelle de A) la concentration en CO ₂ atmosphérique moyenne issue des mesures matricielles par capteur spécifique B) la concentration moyenne en CO ₂ atmosphérique issue des mesures de notre plateforme géochimique C) la concentration en CO ₂ dans le Minipuits issue des mesures de notre plateforme géochimique.....	215
Figure 5.27 : Courbe de teneur en CO ₂ dans le Minipuits. Les mesures brutes sont représentées en rouge ; la courbe lissée par moyenne mobile de 1 jour est représentée en noir.....	221
Figure 5.28 : Analyse statistique par Analyse en Composantes Principales (ACP) des relations linéaires existantes entre les différents paramètres mesurés au niveau du site de Rousse. Les paramètres mesurés dans l'atmosphère sont représentés en bleu et les paramètres mesurés dans le Minipuits sont représentés en rouge.	222
Figure 5.29 : A) Concentration en CO ₂ dans le Minipuits ; B) Niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle	225
Figure 5.30 : Comparaison entre la concentration en CO ₂ mesurée dans le Minipuits (rouge) et modélisée (noir) à partir du modèle statistique.	226
Figure 5.31: Evolution de la relation linéaire entre la concentration en CO ₂ dans le Minipuits et le niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle en fonction du temps.	227
Figure 5.32 : Encadrement de la courbe expérimentale d'évolution des teneurs en CO ₂ dans le Minipuits par les deux courbes théoriques issues de la modélisation statistique.....	228
Figure 5.33 : Simulation de l'enveloppe d'évolution quantitative de la teneur en CO ₂ dans le Minipuits.....	229
Figure 5.34 : Variations du niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle (bleu) et des précipitations dans la région de Pau (Noir). Les précipitations mesurées à partir du 25/03/2011 sur le site de Rousse 1 (installation d'une station météorologique) sont présentées en rouge.	230
Figure 5.35: Digraphies de pression partielle de CO ₂ dans le forage Sentinelle (INERIS, BRGM), réalisées lors de 14 campagnes de mesure entre septembre 2009 et novembre 2010.	232
Figure 5.36: Diagraphie du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ dans le forage Sentinelle (BRGM, INERIS) réalisées lors de 18 campagnes de mesure entre septembre 2009 et décembre 2011.	233
Figure 5.37 : Composition isotopique des gaz du sol mesurés sur la grille matricielle d'une surface de 42 km ² centrée sur le site de Rousse 1 (IFPEN).....	234
Figure 5.38: Modèle phénoménologique rendant compte des phénomènes de transfert de CO ₂ au voisinage du puits d'injection du site de Rousse 1.	240
Figure 5.39: Analyses par transformée de Fourier (TF) sur les données hautes fréquences pour : A) la concentration en CO ₂ dans le forage Minipuits ; B) la température du forage Minipuits ; C) la pression atmosphérique (résultat obtenu semblable à celui calculé pour la pression du forage); D) la concentration en CO ₂ atmosphérique ; E) la température atmosphérique ; F) l'humidité relative dans le circuit.	243
Figure 5.40 : Visualisation des courbes hautes fréquences (variations à l'échelle journalière) sur la période du 01/08/2010 au 06/08/2010.....	244
Figure 5.41 : Visualisation des courbes très hautes fréquences sur la période du 01/08/2010 au 06/08/2010 (bleu et vert). Les courbes moyennes retranchées aux courbes y_{HF} sont représentées en rouge et noir.....	246

Figure 5.42 : Cercles de corrélation issus de l'analyse ACP des courbes hautes fréquences (période journalière) pour les différentes périodes de l'année.	248
Figure 5.43 : Corrélation entre les variations journalières de teneur en CO ₂ dans le Minipuits et dans l'atmosphère (A) et entre les variations journalières de teneur en CO ₂ dans le Minipuits et de température interne au Minipuits (B) pour la période Juillet/ Août 2010.	249
Figure 5.44: Relation entre les fluctuations journalières de la teneur en CO ₂ mesurées dans le Minipuits et le niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle (A) et entre les fluctuations journalières de la teneur en CO ₂ dans le sol et le gradient thermique journalier entre le sol et l'atmosphère (B).	250
Figure 6.1 : A) Exemple de spectre de température de brillance (bleu) mesuré sur un panache de l'usine de production et commercialisation de carbonate et bicarbonate de sodium et de sulfate de sodium Novacarb (Laneuveville, Lorraine). En rouge, le spectre de référence du SO ₂ issu de la librairie PNNL est représenté. B) Spectre corrigé de la vapeur d'eau sur la gamme spectrale spécifique au SO ₂	261
Figure 6.2: Spectres de température de brillance mesurés sur le ciel (bleu) et à travers un panache gazeux issu d'une cheminée de l'usine de Lacq (rouge). La température ambiante peut être calculée à partir de la ligne de base visible dans la gamme spectrale où l'atmosphère est pratiquement opaque (1350 –1600 cm ⁻¹).	262
Figure 6.3 : Spectre d'absorbance correspondant aux composés présents dans le panache gazeux issu d'une cheminée de l'usine de Lacq (rouge). Ce spectre montre la présence de SO ₂ (gris) et CO ₂ (violet).	263
Figure 6.4 : Exemple de spectre de température de brillance (bleu) mesuré sur le site de Lacq. En rouge, les spectres de référence du H ₂ S et de la vapeur d'eau issus de la librairie PNNL sont représentés.	264
Figure 6.5 : Spectres théoriques du CO ₂ et de la vapeur d'eau pour la gamme de nombres d'ondes compris entre 655 cm ⁻¹ et 820 cm ⁻¹ . Les modes de vibrations associés à chacune des bandes du CO ₂ sont rappelés.	265
Figure 6.6 : Exemple de détection de panache de CO ₂ issu de l'usine de Novacarb (Laneuveville, Lorraine). Le spectre bleu correspond à un spectre de température de brillance de l'arrière plan (ciel), et le spectre rouge correspond à une mesure réalisée au travers d'un panache gazeux. L'intégration des bandes I _{CO2} et I _{CO2+H2O} permet de détecter la présence ou non d'un rejet de CO ₂	266
Figure 6.7 : Détection de panache de CO ₂ sur l'usine de production de carbonate et bicarbonate de sodium de Novacarb (Laneuveville, Lorraine). En ordonnée, le rapport I _{CO2} /I _{CO2+H2O} est reporté.	267
Figure 6.8 : Détection de panache de CO ₂ sur l'usine de production de Lacq. En ordonnée, le rapport I _{CO2} /I _{CO2+H2O} est reporté.	268
Figure 6.9 : Analyse de la concentration en CO ₂ sur le site de stockage de Rousse1, Pilote CO ₂ Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques. Les profils rouges correspondent aux points situés environ à 2 m au dessus du puits d'injection ; les profils bleus correspondent aux points de mesures situés à une dizaine de mètres au dessus du puits. En ordonnée, le rapport I _{CO2} /I _{CO2+H2O} est présenté pour l'ensemble des profils de mesures. A) Profil NE-SW ; B) Profil NW/SE.	269
Figure 6.10 : Protocole expérimental mis en œuvre sur le site de Rousse 1 pour la spatialisation chimique volumique du CO ₂	271
Figure 6.11: Cartographies 2D construites à partir des deux séries de mesures d'orientation NW-SE et NE-SW sur le site de Rousse 1.	271
Figure 6.12: Interpolation 2D des données acquises sur le site de Rousse 1, coupe NE-SW . A) Localisation des points de mesures. B) Cartographie 2D des températures d'arrière-plan. C) Cartographie 2D des concentrations en CO ₂ exprimées en ppm.m. D) Cartographie 2D des trajets optiques de mesures calculés à partir des bandes infrarouges de H ₂ O. E) Cartographie 2 D des concentrations en CO ₂ moyennées sur les trajet optiques mesurés (ppm).	274
Figure 6.13 : Interpolation 2D des données acquises sur le site de Rousse 1, coupe NW-SE. A) Représentation de l'ensemble des points de mesures. B) Cartographie 2D des températures d'arrière-plan. C) Cartographie 2D des concentrations en CO ₂ exprimées en ppm.m. D) Cartographie 2D des trajets optiques de mesures calculés à partir de bandes infrarouge de H ₂ O. E) Cartographie 2 D des concentrations en CO ₂ moyennées sur les trajet optiques mesurés (ppm).	275
Figure 6.14 : Représentation volumique 3D de la répartition des points de mesures par télédétection infrarouge passive sur le site de Rousse . Le traitement a été réalisé par le géomodeleur Gocad.	278
Figure 6.15 : Répartition volumique des concentrations en CO ₂ mesurées sur le site de Rousse 1 (Traitement par le logiciel Gocad).	278
Figure 6.16 : Interpolation 3D, par le géomodeleur GOCAD, des mesures de concentration en CO ₂ réalisées sur le site de Rousse 1.	279
Figure 6.17 : Représentation 3D des surfaces d'iso-concentration du CO ₂ sur le site de Rousse 1.	280
Figure 6.18 : Représentation 3D des « poches » de CO ₂ dont la concentration est supérieure à 500 ppm.	280
Figure 6.19: Transformation du système de télédétection infrarouge OPAG 33 (A) en SIGIS 2	293

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Temps de résidence dans l'atmosphère, pouvoir relatif d'absorption, pouvoir de réchauffement global des principaux GES, d'après les rapports de l'IPCC (Houghton et al., 2001; Solomon et al., 2007)	5
Tableau 1-2: Principaux risques associés au Stockage Géologique du CO ₂ , d'après Barros et al., 2012	14
Tableau 2-1 : Composition du gaz du réservoir de Rousse 1 (IFPEN, communication interne).....	36
Tableau 2-2 : Composition du gaz injecté dans le puits de Rousse 1 (Mars 2010, IFPEN)	37
Tableau 2-3 : Scénarios de risques identifiés sur le site de Rousse 1, d'après la société Total	37
Tableau 3-1 : Caractéristiques techniques du capteur spécifique mono gaz de CO ₂ type « Polygard Sense Air ».	75
Tableau 3-2 Coefficient des équations polynomiales définies expérimentalement, reliant l'aire de la bande spectrale fondamentale du CO ₂ à 2349 cm ⁻¹ à la pression partielle de CO ₂ en fonction de la pression totale du mélange gazeux.	83
Tableau 3-3 : Coefficient des équations polynomiales de calibrage reliant l'aire de la bande de combinaison du CO ₂ (2ν ₂ + ν ₃) centrée à 3609 cm ⁻¹ et la pression partielle de CO ₂ en fonction de la pression totale.....	87
Tableau 3-4 : Coefficient des équations polynomiales de calibrage du CH ₄ pour deux gammes de concentrations: de 800 à 25000 ppm et de 5000 à 70000 ppm.	94
Tableau 4-1 : Coefficients des droites ou polynômes des lois de calibrage pour les différents gaz étudiés. Les lois de calibrage sont du type : $[C_{\text{gaz}}] = (\alpha^2 T_{\text{gaz}} + \beta T_{\text{gaz}} + \gamma) A^2 + (\epsilon^2 T_{\text{gaz}} + \phi T_{\text{gaz}} + \eta) A$ avec T la température du gaz et C, la concentration du gaz.....	143
Tableau 5-1: Nombres d'ondes, modes de vibration et sections efficaces des bandes Raman utilisées pour la quantification du N ₂ , O ₂ , H ₂ O et CO ₂ (Schröter and Klöckner, 1979).	193
Tableau 5-2: Rapport signal sur bruit calculé pour le N ₂ , O ₂ , H ₂ O sous forme liquide et vapeur et pour le CO ₂ . Ces valeurs ont été calculées à partir d'une cinquantaine de spectres choisis aléatoirement.	202
Tableau 5-3: Ecart- types et moyennes des températures et des concentrations en CO ₂ calculés à partir des mesures matricielles par capteur spécifique sur une surface de 42 km ² en périphérie du site de Rousse 1.	213
Tableau 5-4 : Combinaison des fonctions linéaires multiples testées et coefficient de détermination associés pour la modélisation de la concentration en CO ₂ dans le sol à partir de 1 à 6 paramètres mesurés	224
Tableau 5-5 : Analyse chimique de l'eau prélevée à -4 m au niveau de la pompe de relevage du site de Rousse 1.	239
Tableau 5-6: Comparaison entre l'amplitude des courbes très hautes fréquences calculées et la précision des mesures des différentes métrologies	247

PARTIE A : CONTEXTE

Cette première partie introductive vise à rappeler le lien entre Gaz à Effet de Serre (GES) et bouleversement climatique, et à présenter la filière Captage-Transport-Stockage de CO₂ (CSC). Une synthèse sur les actions de monitoring entreprises sur les sites de stockage de CO₂ sera développée, avec un focus sur les méthodes de monitoring géochimique. Enfin le pilote intégré de Captage Transport et Injection de CO₂ de Total (Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques) sera décrit et l'environnement de ce travail de thèse adossé au projet ANR Sentinelle sera précisé.

CHAPITRE 1: CONTEXTE DE L'ETUDE ET PROBLEMATIQUE

1.1. CONTEXTE

1.1.1. GAZ A EFFET DE SERRE ET BOULEVERSEMENT CLIMATIQUE

La montée des températures, la fonte des calottes glaciaires, la montée des eaux, la menace des espèces peuplant notre planète, cela vous est familier ? 1,2°C à 4°C, c'est l'augmentation de la température moyenne terrestre prévu par le Groupement d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) d'ici à 2100. Cette augmentation a doublé par rapport à l'accroissement de température connu au siècle dernier, qui était de 0,74°C (1906-2005). En 2011, la température moyenne du globe était estimée à 14,38°C, soit 0,12°C inférieure à la température moyenne de 2010. D'après la NASA¹, neuf des dix années les plus chaudes, depuis 1880, ont été enregistrées au cours de la dernière décennie.

Depuis une vingtaine d'années, ce réchauffement climatique est un axe privilégié au sein de la recherche internationale. Il constitue une sérieuse menace pour les écosystèmes et la population. Les diverses avancées technologiques de pointe, mises en œuvre à terre, en mer, ou dans l'espace, comme l'observation de notre planète par satellite, permettent aujourd'hui d'observer, d'étudier et de modéliser les divers mécanismes mis en jeu dans l'évolution du climat terrestre. Le rôle clé de l'atmosphère et des gaz qui la constituent est indéniable, mais les mécanismes liant le réchauffement climatique et l'évolution de la composition de l'atmosphère demeurent encore sujets à débat. Les principaux gaz dits « à Effet de Serre » (GES) sont: la vapeur d'eau (H₂O), l'ozone (O₃), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O), les chlorofluorocarbures (CFCs), les hydrofluorocarbures (fréon), le tétrafluorométhane (CF₄) ou encore l'hexafluorure de Soufre (SF₆).

a) Rappel : Effet de Serre et notion de Forçage Radiatif

La notion d' « Effet de Serre », évoquée pour la première fois en 1896 par le scientifique Svante Arrhenius (Arrhenius, 1896), décrit l'impact de l'atmosphère terrestre sur les différents flux thermiques qui contribuent à la température moyenne de la Terre. Les modèles relatifs à l'effet de serre sont nombreux (Miskolchi, 2007; Gerlich et Tschentscher, 2007; Pielke, 2008; Solomon et al., 2007), mais nous nous limiterons dans ce manuscrit au modèle « traditionnel ». Les principaux mécanismes de l'Effet de Serre, peuvent être présentés au

¹ Ressource en ligne: www.nasa.gov

travers d'un schéma simplifié, décrivant le bilan radiatif du système « Terre-Atmosphère-Soleil » (Figure 1.1).

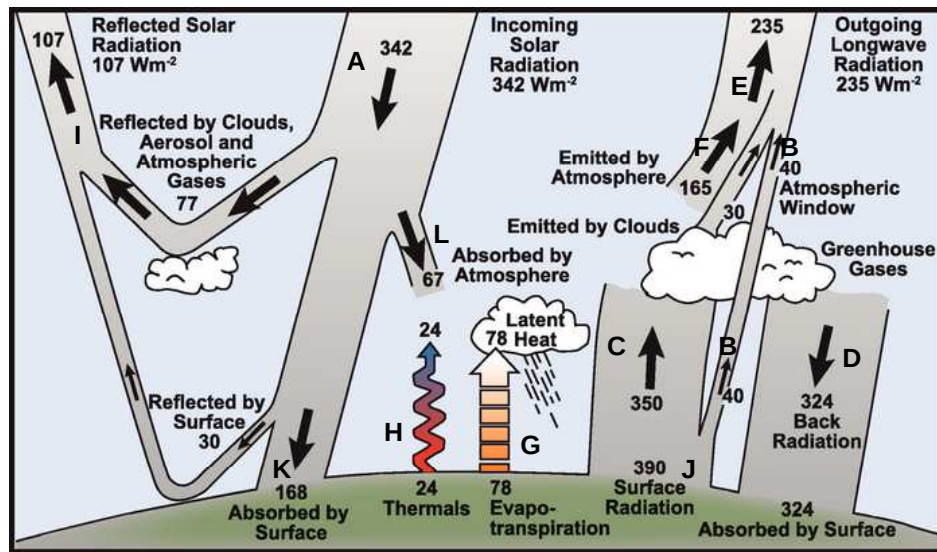


Figure 1.1 : Bilan radiatif du système « Terre-Atmosphère-Soleil », d'après Solomon et al., 2007, modifié

Le rayonnement solaire incident (Figure 1-1 A), est composé de 10% d'ultraviolet, 40% de lumière visible et 50% d'infrarouge (proche infrarouge). Ce rayonnement interagit avec l'atmosphère et la surface terrestre. Cette interaction peut se décomposer de la manière suivante :

- 30% est directement réfléchi vers l'espace (Figure 1-1 I), dont 20% par les nuages, 6% par les diverses couches de l'atmosphère, et 4% par la surface de la terre.
- 20% est absorbé par l'atmosphère et les nuages (Figure 1-1 L).
- 50% est absorbé par la surface de la terre (Figure 1-1 K).

En réponse à l'absorption du rayonnement incident, la terre émet un rayonnement infrarouge en direction de l'atmosphère (Figure 1-1 C). L'atmosphère, composée de gaz qui ont la propriété d'absorber en grande partie les rayonnements infrarouges lointains, tels que la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), l'ozone (O_3), ou le méthane (CH_4), absorbe abondamment le rayonnement émis par la terre (Figure 1-1 J). En conséquence, l'atmosphère se réchauffe et émet à son tour, un rayonnement infrarouge qui s'échappe vers l'espace (Figure 1-1 E) et vers la surface terrestre (Figure 1-1 D). La surface terrestre est ainsi une nouvelle fois chauffée. Ce processus définit l'Effet de Serre. A concentration constante de GES dans l'atmosphère, le système finit par atteindre un équilibre. Ainsi, l'effet de serre conduit à une température terrestre moyenne de $+15^\circ\text{C}$, soit nettement supérieure à celle calculée en l'absence d'atmosphère (-18°C) (Houghton et al., 1990).

Toutefois, il apparaît dans ce modèle, qu'une variation d'un des éléments du système « Terre - Atmosphère-Soleil » peut conduire à une perturbation de l'équilibre radiatif de la terre. On définit alors le « forçage radiatif » (notion utilisée par le GIEC), comme étant la différence entre le rayonnement absorbé par la terre et le rayonnement infrarouge émis. Le forçage radiatif direct peut être positif (effet de serre) ou négatif (effet des aérosols ou de certains nuages réfléchissant le rayonnement incident). Le forçage radiatif direct peut provoquer toute une série de contre-réactions positives (modification de l'enneigement à haute altitude, dégazage du CO₂ des océans, augmentation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, modification de l'activité biologique...) et négatives (modification de l'enneigement de basse altitude, réflexions du rayonnement incident par les aérosols...). La sommation de l'ensemble de ces contre-réactions peut aboutir à un renforcement ou une atténuation du forçage radiatif initial, et en conséquence à une modification positive ou négative de la température terrestre. Les études du GIEC relatives au « forçage radiatif » (Solomon et al., 2007] ont montré qu'il existe un facteur prépondérant induisant un forçage climatique positif, d'origine anthropique. Ce facteur serait directement lié à l'émission de GES à durée de vie longue (CO₂, CH₄, N₂O et CFCs) dans l'atmosphère terrestre.

La contribution des différents GES (CO₂, CH₄, N₂O et CFCs) au réchauffement climatique, s'évalue au travers de leur potentiel de réchauffement global (PRG), spécifique à chacun des GES, que l'on compare à un gaz de référence (généralement le CO₂), pour une période donnée. Cet indice se calcule à partir des différents temps de séjour des gaz dans l'atmosphère et de leur pouvoir relatif d'absorption du rayonnement infrarouge thermique. Le Tableau 1-1 résume ces caractéristiques pour les principaux GES à durée de vie longue.

Tableau 1-1 : Temps de résidence dans l'atmosphère, pouvoir relatif d'absorption, pouvoir de réchauffement global des principaux GES, d'après les rapports de l'IPCC (Houghton et al., 2001; Solomon et al., 2007)

Nature du GES	Temps de séjour (année)	Pouvoir relatif d'absorption (par unité de volume ramené à celui du CO₂)	PRG (à l'échelle de 100 ans)
Dioxyde de carbone (CO ₂)	50-200	1	1
Méthane (CH ₄)	12	32	25
Protoxyde d'azote (N ₂ O)	114 à 160	160	298
CFCs	60 à 120 ans	16000	5700

Bien que le CO₂ soit le GES à durée de vie longue le plus abondant dans l'atmosphère, le CH₄, le N₂O et les CFCs ont un pouvoir de réchauffement global non négligeable. L'impact des GES sur le climat a été largement étudié au travers des variations climatiques du passé (Keeling et al., 1976; Barnola et al., 1987; Etheridge et al., 1996; Indermühle et al.,

1999; Petit et al., 1999; Loulergue et al., 2007; Luthi et al., 2008; Hoffman et Simmons, 2008). Ces études ont montré qu'il existe un couplage entre i) l'évolution du climat, pilotée en partie par la configuration orbitale de la terre par rapport au soleil (cycles solaires) et ii) l'accroissement des GES dans l'atmosphère. Ce couplage fait clairement ressortir l'existence de rétroactions entre le climat et le cycle du carbone: lorsque le climat se modifie, les puits et sources naturelles de carbone se réorganisent, ce qui peut amplifier les changements climatiques. Ces études ont également montré une augmentation brutale de la température de 0,76°C depuis 1850, période qui correspond à l'époque de la révolution industrielle. Cette augmentation est couplée à une nette augmentation des concentrations en CO₂, CH₄ et N₂O dans l'atmosphère. La teneur en CO₂ a augmenté de 39 % depuis 1850, pour atteindre aujourd'hui une valeur de 392,41 ppm. La teneur en CH₄, qui était de 700 ppb à l'époque préindustrielle a augmenté de 158 %. Elle atteint aujourd'hui une valeur de 1800 ppb dans l'atmosphère. La teneur en N₂O a augmenté de 20% depuis 1850, et atteint aujourd'hui une valeur de 323 ppb. Ces variations de GES dans l'atmosphère, probablement liées aux variations de la température moyenne terrestre depuis ces derniers siècles, sont imputables à l'activité anthropique.

Les émissions anthropiques de GES

Les émissions anthropiques de GES ont été quantifiées depuis les années 1970 au travers d'inventaires établis secteur par secteur et pour chacun des GES à durée de vie longue. L'évolution des GES anthropiques dans l'atmosphère et de leur impact climatique est estimée par la mesure annuelle de l'émission d'équivalent carbone (équiv-CO₂): Cette mesure standard évalue pour un GES donné (ou un mélange de GES) la quantité de CO₂ émise qui provoquerait le même forçage radiatif que l'émission de ce GES (ou de ce mélange), pendant une période donnée. La Figure 1.2 A montre les émissions annuelles mondiales, exprimées en équiv-CO₂ de 1970 à 2004 pour les principaux GES à durée de vie longue (CO₂, CH₄, et N₂O).

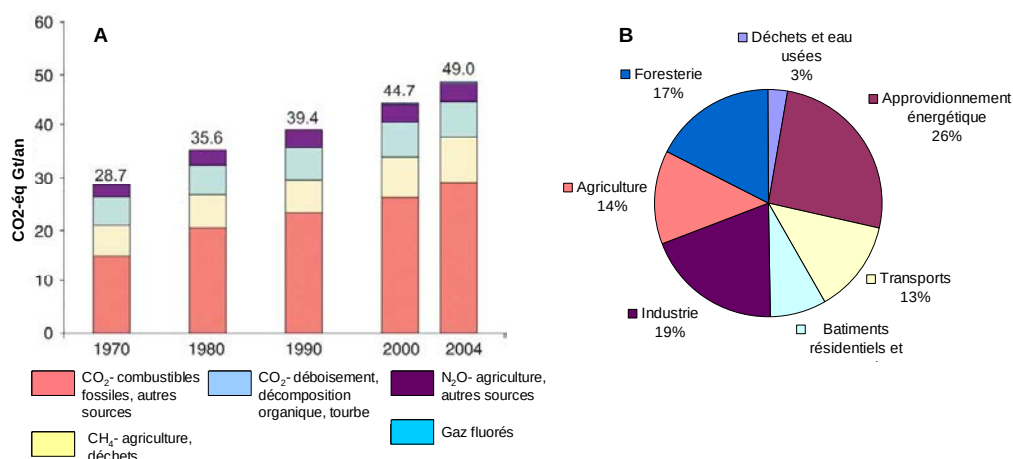


Figure 1.2 : A) Emission annuelle mondiale de GES depuis 1970 en éq-CO₂ B) Principales sources d'émission de GES à l'échelle mondiale. Ces données sont issues du rapport IPCC (Solomon et al., 2007).

On observe que l'émission anthropique de chacun des GES s'est largement accrue depuis 1970. La Figure 1.2 B représente les principales sources d'émission anthropique en éq-CO₂ des GES à l'échelle mondiale. L'approvisionnement énergétique et le secteur industriel représentent presque la moitié des émissions mondiales de GES (45%), suivi de la déforestation (17%), de l'agriculture (14%) puis des transports (13%). Les rejets de CO₂ constituent donc la part la plus importante des rejets anthropiques de GES. Actuellement, un total de 36 milliards de tonnes de CO₂ est rejeté par an dans l'atmosphère par les activités anthropiques. Les centrales thermiques « fossiles » sont à l'origine de 70% des émissions de CO₂ de la production électrique, secteur qui représente actuellement 40% des émissions mondiales. D'ici à l'horizon 2030 la demande mondiale d'énergie liée aux centrales thermiques devrait augmenter de plus de 70%. De plus, d'après le GIEC (Nakicenovic et al., 2000) l'accroissement anthropique des rejets de CO₂ à l'échelle mondiale dans l'atmosphère augmentera d'ici à 2030 de 25 à 90%. La connaissance actuelle des mécanismes d'échanges océan/atmosphère et continent/atmosphère permet de quantifier la quantité annuelle de CO₂ anthropique que la Terre pourrait naturellement absorber par les océans et la végétation continentale. Elle représente environ la moitié des rejets anthropiques mondiaux (Puget et al., 2010), le reste subsistant dans l'atmosphère. D'après le GIEC, en réponse à l'augmentation continue de GES dans l'atmosphère, une augmentation de température de 0,2°C par décennie se produira au cours des cent prochaines années. Les conséquences d'un tel scénario sur la fonte des calottes glaciaires, le niveau et la température des océans, ou encore l'activité biologique, sont présentées dans les 4 rapports du GIEC et dans le rapport de l'Académie des sciences (Puget et al., 2010). On comprend ainsi qu'une bonne partie des études relatives au changement climatique est particulièrement axée sur les émissions de CO₂.

Les solutions envisagées pour réduire les émissions anthropiques de GES

Selon les suggestions du GIEC, pour minimiser les effets néfastes induits par le réchauffement climatique, l'augmentation de température à long terme doit être limitée à une fourchette comprise entre 2 et 2,4°C par rapport à l'ère préindustrielle et en conséquence, la teneur en CO₂ atmosphérique doit être stabilisée à 450 ppm. Cet objectif implique une diminution des émissions mondiales de CO₂ de 50 à 85% d'ici à l'horizon 2050 par rapport aux émissions de 2000. Selon l'Agence Internationale de l'énergie (AIE), pour diviser la production mondiale de CO₂ par 2, il faut ramener les émissions mondiales annuelles à 14,6 milliards de tonnes (Gt) en 2050, soit à 2,2 tonnes de CO₂ par habitant et par an. Ceci revient à diviser par 4 (facteur 4) les émissions nationales de l'ensemble des pays industrialisés.

L'objectif final, serait d'aller vers une filière énergétique à moindre production de CO₂, voire même, si possible décarbonée. Il est clair que dans le contexte économique actuel, cette demande ne peut être que progressive et s'inscrire dans une démarche globale à long terme. Plusieurs pistes de progrès scientifiques et technologiques ont été avancées afin de répondre à plus ou moins long terme à la réduction de l'émission des GES dans l'atmosphère. Ces solutions sont de deux types :

- Les solutions dites « d'avenir »

Ces solutions d'avenir (ou durable) sont envisagées pour assurer une progression de nos technologies vers une filière énergétique à moindre production de CO₂. Nous citerons en particulier :

- Le développement des énergies renouvelables (solaire, géothermie, pile à combustible)
- Le développement des recherches sur l'énergie nucléaire (projet ITER sur la fusion nucléaire)
- Le développement de technologies moins consommatrices et à meilleur rendement énergétique dans les transports, l'industrie, les bâtiments.

Ces solutions, s'inscrivent dans la continuité du développement de la recherche internationale et sont à ce jour, en cours de déploiement à l'échelle industrielle.

- Les solutions dites « transitoires »

Pour laisser le temps nécessaire au développement et à la mise en place de ces filières énergétiques à moindre production de CO₂, il est nécessaire dès à présent de déployer des solutions transitoires qui permettent, à courte échelle de temps, d'obéir aux limitations de nos

rejets de GES jusqu'à l'horizon 2050. Parmi l'ensemble des solutions « transitoires », on peut mettre en avant :

- L'amélioration du rendement énergétique des moyens de production à partir des énergies fossiles, en concevant de nouvelles centrales avec les technologies nouvelles, et en réhabilitant les anciennes.
- L'utilisation privilégiée du gaz naturel au lieu du charbon.
- L'utilisation de certaines énergies renouvelables telle que l'Eolien ou l'Hydraulique sur des sites où les rendements sont importants.
- La valorisation du CO₂.
- Le développement d'une filière de Captage, Transport et Stockage géologique du CO₂ (CSC ou CCS, acronyme anglais pour « Carbon Capture and Storage »).

Cette thèse s'inscrit dans le contexte du développement de la filière CSC à travers le monde. Le CSC est une solution transitoire importante, pouvant contribuer à la réduction de près de 30 % des émissions mondiales de CO₂ d'ici à 2050. Cette filière s'est largement développée sur le plan européen comme sur le plan national. La suite de ce manuscrit sera focalisée sur la filière CSC.

1.1.2. LA FILIERE CAPTAGE-TRANSPORT-STOCKAGE DE CO₂ (CSC)

Avant le basculement vers une filière à moindre production de CO₂, nous avons montré qu'il était nécessaire de passer par des solutions transitoires. Parmi ces solutions, la filière CSC fait l'objet, depuis une dizaine d'années, d'un intérêt important. Cette filière vise à capter les émissions de CO₂ anthropiques concentrées, puis à les stocker dans des réservoirs géologiques profonds ou directement dans l'océan. Actuellement, le CSC est envisagé exclusivement pour des sources importantes et concentrées, telles que celles émises par l'industrie de production d'énergie à partir des combustibles fossiles et par l'industrie lourde, car les procédés à mettre en œuvre sont complexes et coûteux. On dénombre plus de 8000 sites industriels dans le monde émettant plus de 100 000 tonnes de CO₂ par an, qui constituent des candidats idéaux pour le CSC. L'ensemble des émissions de ces sites représente plus de 13 Gt de CO₂ par an.

La filière CSC peut se résumer en 3 étapes :

La phase de captage, constituant la première étape du CSC, peut être envisagée par 3 procédés :

- **La postcombustion:** Ce procédé consiste à séparer directement le CO₂ des autres constituants gazeux dans les fumées de combustion, par des technologies d'absorption (solvants chimiques), de cryogénie ou encore d'adsorption.

- **L'oxycombustion:** Ce procédé consiste à utiliser dans les foyers de combustion, un gaz, constitué si possible d'oxygène pur, à la place de l'air pour la combustion de la matière primaire, générant ainsi des produits essentiellement constitués d'eau et de CO₂. La séparation de ces deux espèces gazeuses s'effectue par condensation d'eau pour aboutir à des fumées concentrées en CO₂ à plus de 80% (en volume).
- **La précombustion:** Ce procédé consiste à réaliser une combustion partielle de la matière primaire, pour former un gaz constitué de monoxyde de carbone (CO), d'hydrogène et d'eau. Ce gaz de synthèse est ensuite hydraté dans un second réacteur, pour donner un mélange de CO₂ et d'hydrogène concentré entre 15 et 60 % de CO₂ (en volume sur sec).

La phase de transport, constituant la seconde étape du CSC, peut être envisagée par gazoduc (acheminement direct sous haute pression) ou par séquestration à basse pression et température dans des citernes isothermes acheminées par voie maritime, routière ou ferroviaire.

La phase de stockage, constituant l'étape ultime du CSC, peut être envisagée dans les formations géologiques profondes, mais également directement dans le fond des océans. Le stockage océanique profond est aujourd'hui encore à l'étape de la recherche. Le stockage dans les formations géologiques profondes est envisagé dans quatre types de réservoirs:

- Les gisements de pétrole et de gaz naturel à terre ou en mer (capacité de stockage comprise [entre 675 et 900 Gt de CO₂](#)), (Solomon et al., 2007)
- Les formations salines profondes (capacité de stockage comprise [entre 1000 et 10 000 Gt de CO₂](#)), (Solomon et al., 2007)
- Les veines de charbon inexploitable (capacité de stockage comprise [entre 3 et 200 Gt de CO₂](#)), (Solomon et al., 2007)
- Les formations basaltiques (capacité de stockage [encore à ce jour mal connue, en cours d'étude](#)) (Riedel et al., 2002).

L'évaluation des capacités de stockage mondiales doit tenir compte, en plus de la capacité physique théorique des formations (chiffre évoqué pour chacune des formations), des contraintes socio-économiques. On définit alors le potentiel de stockage global, qui évalue la réduction des GES que l'on peut obtenir en choisissant une option précise, pouvant être mise en œuvre de façon économique dans les conditions actuelles (Metz et al., 2005). Selon les rapports du GIEC, le stockage géologique du CO₂ dans les formations géologiques profondes représente un potentiel économique total compris entre 200 et 2000 Gt. En France, une première évaluation a montré que 75 Mt de CO₂ par an pourraient être sujets au CSC, soit

environ 19% des émissions françaises. A l'horizon 2050 ce procédé aboutirait à la réduction de 33 à 54% des émissions de GES françaises.

La filière CSC dans le monde

L'intérêt de la filière CSC dans le monde depuis une vingtaine d'années ne cesse de croître. Cet intérêt est facilement mesurable au travers des nombreux programmes pilotes et industriels relatifs au CSC. La Figure 1.3 rassemble les principaux sites de stockage de CO₂ dans le monde, en lien avec un certain nombre de programmes de recherche. Deux types de projets (pilote ou industriel) sont représentés et divers types de réservoirs de stockage sont investigués (réservoirs pétroliers, réservoirs déplétés, veines de charbon et aquifères).

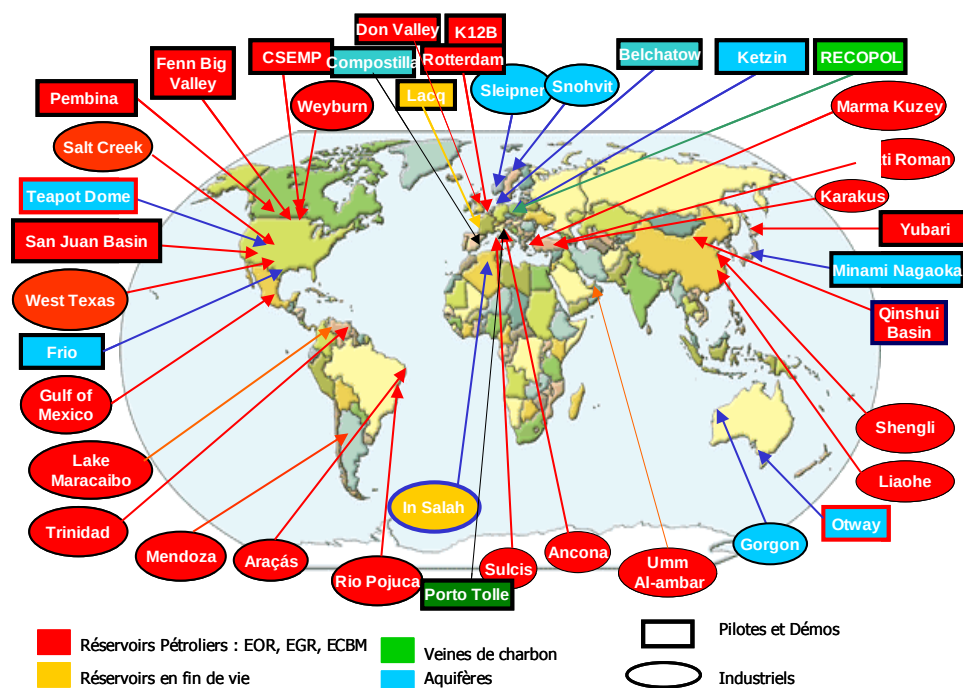


Figure 1.3: Localisation au niveau mondial des projets CSC opérationnels ou en projet dans le monde, d'après Heidug, 2006, modifiée.

Outre les programmes pilotes pionniers de la filière CSC (Sleipner, Norvège (1996), Weyburn, Canada (2000), Frio, Etats Unis (2004)), qui sont à ce jour très documentés (Torp et Gale, 2004; Ridding et Rochelle, 2005; Hovorka et al., 2006; Solomon et al., 2006; Doughty et al., 2008), on retrouve en Europe les cinq démonstrateurs de recherche cofinancés par la Commission Européenne (un sixième, en Allemagne ayant été abandonné). Ces démonstrateurs sont situés au pays Bas (Rotterdam), en Pologne (Belchatow), en Espagne (Compostilla), en Angleterre (Hatfield) et en Italie (Porte Pollé). En complément de ces actions européennes, certains états membres ont mené leurs propres actions de développement relatif à la filière CSC. En France, un démonstrateur de Captage, Transport et Injection de

CO₂ est actuellement opérationnel: le site pilote de Lacq-Rousse (Pyrénées Atlantiques) mis en place par la Société TOTAL.

L'année 2012 sera une année charnière au niveau européen puisqu'elle verra en théorie la désignation des futurs démonstrateurs européens. Ces démonstrateurs devraient naturellement conduire à l'identification officielle des sites de stockage en Europe, aux procédures de transport attachées, et aux actions de surveillance et de sécurisation des sites. La phase industrielle de stockage de CO₂ en Europe sera actée à partir de 2020. Outre les aspects capacité de stockage des réservoirs, mise en œuvre technologique, et coût économique des opérations de captage, transport et stockage de CO₂, l'acceptation sociétale de cette filière constitue également un élément primordial, qui justifie une étude approfondie des risques associés au CSC.

Les risques liés au CSC

Selon la directive 2011/92/EU de l'IEA GHG (Greenhouse Gas R&D programme of the International Energy Agency), tout projet CSC doit être obligatoirement soumis à une procédure d'Evaluation d'Impact Environnemental (Acronyme anglais : EIA pour Environmental Impact Assessment) avant sa mise en œuvre. Cette analyse de risque doit considérer, non seulement l'ensemble des risques humains (impact sur la santé) et environnementaux, mais également l'impact économique et social de la mise en œuvre du projet CSC (Barros et al., 2012). L'EIA a deux principales finalités :

- Identifier les risques possibles pour chacune des étapes du pilote CSC, depuis le captage, jusqu'au stockage du CO₂. Ces risques peuvent être de natures diverses: impact sur la santé humaine, sur la biodiversité, sur l'atmosphère (pollution, émission de gaz à effet de serre, ...), sur les ressources en eau (eau de surface et nappe souterraine), ou directement sur les couches géologiques du site de stockage (perméabilité, réactions chimiques,...). Une synthèse des risques pour l'ensemble de la filière CSC est présentée dans les travaux de Damen et al., 2006 et de Koornneef et al., 2012.
- En cas de risques majeurs, la seconde finalité est de pouvoir proposer des solutions alternatives ou si possible des solutions de remédiations.

Ces analyses de risques sont souvent réalisées au travers d'outils spécifiques, basés par exemple sur des méthodes déterministes et probabilistes (Damen et al., 2006; Leiss, 2009). Elles sont complétées par des outils de management des risques, permettant d'assister les décisions à prendre pour minimiser aussi bien l'impact environnemental (Savage et al., 2004) que les risques économiques du projet CSC, (Rosnes et al., 2010).

Dans ce manuscrit, nous évoquerons exclusivement les risques environnementaux et humains liés au stockage géologique du CO₂, car cet aspect constitue la base des objectifs de cette thèse. Les recommandations touchant à l'identification, l'analyse et la maîtrise des risques liés au stockage géologique du CO₂ sont largement exposées dans le rapport BRGM RP-60369-FR (Bouc et.al, 2011). Les principaux risques sont énumérés dans le Tableau 1-2 (Barros et al., 2012). Parmi les risques majeurs, la probabilité d'une fuite, issue du réservoir ou des installations directement liées à l'injection, est à considérer. Cette fuite peut atteindre la surface par des drains préexistants ou générés par les opérations de stockage. L'impact d'une fuite profonde s'étend donc sur l'ensemble des horizons géologiques et hydrogéologiques depuis le réservoir, jusqu'à la surface et dans l'atmosphère. Dans le cas d'une fuite massive, des conséquences directes sur la santé des personnes à proximité du site sont à considérer. Il faut rappeler que le CO₂ n'est pas un agent inflammable. Les risques liés aux caractéristiques chimiques du CO₂ sont essentiellement la toxicité : il peut provoquer certains symptômes chez l'homme à partir d'une concentration de 0,1% (sommolence, maux de tête). Il peut être potentiellement dangereux pour des concentrations supérieures à 10%, provoquant nausées, troubles de la vision ou perte de conscience. Et pour des concentration supérieures à 20%, il devient potentiellement mortel, par asphyxie (seuils retenus par l'INRS). D'un point de vue environnemental, les conséquences directes sur la biosphère ne sont pas négligeables (asphyxie de la biosphère, dérèglement des écosystèmes...). Dans le cas d'une fuite diffuse, les conséquences sont indirectes: l'augmentation du taux de CO₂ dans les nappes engendre une modification de l'acidité des eaux. Cette modification chimique des eaux peut affecter les ressources en eau potable (nappes) et les écosystèmes de surface. De plus, ce type de fuite peut provoquer l'altération chimique de la roche encaissante et une augmentation de sa perméabilité. Ceci favoriserait la formation de trajectoires préférentielles de transfert des gaz, fragilisant ainsi la pérennité du stockage profond.

Maîtriser ces risques, consiste à savoir les identifier, quantifier leur impact et si possible, proposer des solutions de remédiation (colmatage au niveau de la fuite,...). Le monitoring (ou surveillance) des sites de stockage apparaît ainsi comme un élément fondamental dans la maîtrise des risques d'un site de stockage, à court, moyen et long terme. Le monitoring des sites de stockage de CO₂ constitue l'objectif scientifique et appliqué de cette thèse. La suite de ce manuscrit sera en conséquence focalisée sur les stratégies et techniques de monitoring.

Tableau 1-2: Principaux risques associés au Stockage Géologique du CO₂, d'après Barros et al., 2012

On-shore storage risk identification	Probability of occurrence	Direct and indirect consequences of the event occurrence.	Risk level	Impact level
Overpressure in the reservoir due to CO ₂ injection and storage	Very low (controlled by mitigation measures; limitation of injectivity and CO ₂ flow pressure)	Rise of hydrostatic pressure in the reservoir: displacement of brine (saline aquifers) or other fluids (as CH ₄ , from coal seams) Activation of micro fractures and /or faults as a result from hydrostatic pressure elevation Temporary or definite lack of capacity of the reservoir: Impossibility of further CO ₂ injection in the site - Selection of other CCS unit or inactivity (Closure of the CCS unit)	Low (COAL) to Moderate (AQUIFERS)	Irrelevant to Significant but mitigable
Migration of CO ₂ into neighbour geologic formations	Very high (expected behaviour of CO ₂ plume)	Lateral and/or descendent diffusion of CO ₂ from the storage complex into neighbour formations (the caprock - top sealing rock layer is, by definition, impermeable to CO ₂) CO ₂ Reactive processes with minerals of neighbour geologic formations (secondary trap mechanisms occurring at long-term storage)	Very Low	Irrelevant
Migration of CO ₂ into neighbour aquifers or aquitards	Very low (screening criteria for site selection excludes locations near aquifers or aquitards)	Dissolution of CO ₂ into the water, possible pH decrease and water acidification; Reaction of CO ₂ with other water dissolved substances; Potable water contamination with impurities (from the CO ₂ stream such as H ₂ S)	Very High	Significant not mitigable
Leakage of CO ₂ into the atmosphere from storage complex through: 1. Caprock 2. Injection wellbores 3. Abandoned well bores	1. Unlikely (containment criteria for site selection)	Possibility of CO ₂ entry into the caprock due to integrity failure (caused by unexpected geologic events such as an earthquake) Possibility of CO ₂ to find a way through the overburden to the subsurface, ground waters or even the atmosphere	Acute	Significant not mitigable
	2. Low and 3. Low (continuous monitoring of wells during operation and post-closure phases; mitigation and remediation plans)	Flow of fluids along the well (CO ₂ and possibly also brine) caused by: • failure of well integrity or improper sealing of an injection well • degradation of well cement, casing or plugging after long-term storage period • Eventual penetration of CO ₂ leaking flow into the subsurface, ground waters or even atmosphere	Moderate to Very High (depends on CO ₂ flow rate through well)	
Soil and ground water disruption after long-term storage	Not Yet Determined (requires further data from tests and field experience from existing CCS units)	Possibility of ground movement and fracture through induced micro seismicity and stress Possibility of groundwater circulation disturbance cause by fracturing activation or expansion Possibility of uplift or subsidence of layers caused by overpressure of the reservoir	Acute	Unknown (but probably not mitigable)

1.2. LE MONITORING DES SITES DE STOCKAGE DE CO₂

Comme le recommandent les cadrages juridiques relatifs au CSC, tel de la directive européenne sur le stockage géologique du CO₂ (Directive 2009/31/CE), tout site de stockage de CO₂ doit être soumis à une surveillance optimale à court, moyen et long terme pour des raisons opérationnelles, environnementales, sociétales, économiques et de sécurité. Ainsi, le monitoring des sites de stockage de CO₂ a 5 principales finalités :

- Contrôler l’opération d’injection de CO₂ et l’optimiser.
- Evaluer la performance des sites de stockage, comme l’aptitude à piéger à long terme le CO₂
- Assurer les aspects de sécurité
- Contrôler l’impact du stockage sur l’environnement.
- Favoriser l’acceptabilité sociétale des projets CSC.

Ce paragraphe répond à une démarche globale de présentation du monitoring d’un site de stockage en se focalisant étape par étape sur les aspects de monitoring géochimique de surface, qui représentent les objectifs scientifiques et métrologiques de cette thèse. Dans un premier temps, nous allons considérer l’ensemble des actions de monitoring, qui regroupe le monitoring géochimique, géophysique, biologique et micro-biologique.

1.2.1. APPROCHE GLOBALE ET FINALITES

Le retour d’expérience de nombreux projets pilotes a permis d’établir certains éléments méthodologiques clés pour la surveillance des sites de stockage et de proposer une première liste d’outils métrologiques adaptés. Ce paragraphe propose une synthèse globale des enseignements tirés de ces pilotes, sur le plan stratégique et métrologique. Ces informations générales sont issues des ressources bibliographiques relatives aux pilotes de Weyburn (Whittaker, 2004; White et al., 2004; Emberley et al., 2005; Riding et Rochelle, 2005), Sleipner (Torp et al., 2004; Solomon et al., 2006), Frio (Nance et al., 2005; Hovorka et al., 2006; Doughty et al., 2008), In Salah (Onuma et al., 2009), Otway (Oldenburg et al., 2003).

a) Une vision spatio-temporelle

L’optimisation de la surveillance d’un site de stockage passe par la mise en place d’une stratégie optimisée dans le temps et dans l’espace pour la surveillance des divers horizons situés entre le réservoir de stockage et l’atmosphère.

En principe, le monitoring se déroule en deux étapes clés :

- Une étape se déroulant avant l'injection.

Cette étape, nommée également « ligne de base », a deux principaux objectifs :

- **Elle doit permettre d'établir l'état des lieux du site de stockage.** Il s'agit de définir les référentiels de base (ou lignes de base), et d'en déduire des seuils d'anomalies.
- **Elle doit favoriser l'acceptabilité sociétale**, c'est à dire permettre de disposer d'informations objectives relatives aux risques du pilote, afin de les communiquer à la société.

Les actions de monitoring menées lors de cette période consistent à mesurer l'ensemble des caractéristiques initiales propres au milieu dans lequel sera stocké le CO₂, et à quantifier le fond géologique de base et sa variabilité. Les étapes clés liées à la réalisation de ces référentiels de base pour les horizons situés depuis le réservoir jusqu'à l'atmosphère sont :

- Asseoir les caractéristiques pétrophysiques du réservoir d'accueil
- Déterminer la composition des fluides initialement présents dans le réservoir
- Déterminer la nature des couches géologiques, et caractériser leur morphologie structurale, ainsi que les discontinuités présentes (failles, fractures, fissures). Les caractéristiques hydrauliques de chacune des discontinuités doivent être déterminées et intégrées aux modèles prévisionnels.
- Identifier et mesurer les caractéristiques physico-chimiques des nappes phréatiques présentes dans le milieu.
- Mesurer, par des technologies appropriées, les compositions et teneurs en gaz présentes dans la géosphère, dans la biosphère et l'atmosphère, en vue de cerner au mieux les variations naturelles du milieu.
- Identifier et quantifier les processus de transfert de fluides intra et inter compartiments.
- Etablir un état des lieux biologique de la biosphère en surface en terme de diversité et d'abondance, et si possible, déterminer des biocapteurs permettant d'identifier un fonctionnement anormal du site.

Cette partie est fondamentale car elle va permettre d'appréhender le fonctionnement global du site de stockage, en particulier au niveau des processus de transfert de fluide du réservoir jusqu'au compartiment ultime constitué par l'atmosphère. Ce travail permettra aussi d'apprécier la variabilité spatio-temporelle de ces processus de transfert. L'ensemble de ces données va servir de base à la mise en place de modèles prédictifs de comportement du site en l'absence de perturbations liées au stockage du CO₂. Ces modèles devraient ainsi permettre d'apprécier et de statuer sur un comportement anormal (fuite) de l'objet d'étude. Ils constitueront aussi des outils de réflexion pour optimiser l'implantation des systèmes de surveillance ainsi que le choix des différentes métrologies qui seront définitivement mises en

place pour la surveillance du site. Enfin, ces modèles permettront d'un point de vue plus global, d'affiner la compréhension du fonctionnement des systèmes naturels.

- Une étape se déroulant pendant et après l'injection

La surveillance du site pendant et après l'injection consiste à opérer les actions suivantes :

- Suivre les paramètres identifiés comme pertinents pendant la phase de pré-injection.
- Statuer sur le caractère « normal » ou « anormal » de l'évolution du ou des paramètres concernés à partir des modèles prédictifs mis en place précédemment.
- Identifier les différents facteurs responsables des écarts observés par rapport aux modèles prévisionnels.
- Recaler ces écarts par rapport à l'historique de l'injection.
- Définir et mettre en place des opérations de remédiations.

Cette phase, qui assure « la surveillance » proprement dite du site de stockage de CO₂ doit s'étendre pendant l'opération d'injection, et plusieurs dizaines d'années après pour assurer une sécurisation du site à court, moyen et long terme.

Après avoir identifié les différentes actions à mettre en place durant les phases se déroulant avant, pendant et après l'injection, le paragraphe suivant présente les outils métrologiques communément utilisés pour ce type d'application.

b) La méthodologie déployée sur les 3 compartiments (Géosphère, Biosphère, Atmosphère)

Ce paragraphe propose de dresser une liste succincte des méthodologies et technologies majoritairement mises en œuvre dans le cadre de la surveillance des démonstrateurs de recherche et pilotes industriels de CSC dans le monde. Ces outils métrologiques peuvent être basés soit sur des technologies existantes, telles que celles employées dans le milieu pétrolier, soit sur des technologies nouvelles, qui ont été développées spécifiquement. Dans ce paragraphe, ces métrologies sont exposées par groupes, en fonction du compartiment (géosphère, atmosphère ou atmosphère) et de la profondeur de la structure qu'elles visent à caractériser. Cette étude s'appuie sur une bibliographie variée issue des projets CSC pilotes (Weyburn, Canada ; Frio, Etats Unis ; In Salah, Algérie ; Sleipner, Norvège; Otway, Australie...) ou également issue du retour d'expérience des projets relatifs aux analogues naturels (projet NASCENT : Latera, Italie; Montmiral, France; Sainte Marguerite, France; McElmo Dome, Colorado, US; Mihályi, Hongrie; Florina, Grèce...).

- **Monitoring de la géosphère (entre -5000 et 0 m)**

Le monitoring de la géosphère concerne l'ensemble des horizons depuis le réservoir (profondeur > 800 m) jusqu'au sol (profondeur entre -4 m et 0 m).

Le monitoring du réservoir (profondeur > 800 m) nécessite des technologies spécifiques aux conditions de grande profondeur. Le monitoring de type géophysique répond parfaitement à ces contraintes. Il permet tout d'abord d'étudier les caractéristiques du réservoir, sur le plan géologique, hydrogéologique et morpho-structural par le biais de la sismique réflexion, la micro-sismique, l'imagerie électrique, la micro-gravimétrie, les méthodes électriques (EM, et PS)... Ces méthodes sont présentées de manière synthétique dans le rapport du BRGM référencé Fabriol et al., 2007. Un certain nombre de ces méthodes permettent également de suivre pendant l'opération d'injection, l'état du panache de CO₂ injecté dans le réservoir (Duranti et al., 2000; Eiken et al., 2000; Chadwick et al., 2004; Whittaker et al., 2004; Abou Akar et al., 2005). La sismique 4D multicomposante a prouvé sur le site de Weyburn sa capacité à détecter les modifications des caractéristiques du réservoir en réponse à l'injection de CO₂ (pression de pore, perméabilité des fractures), (White et al., 2004; Abou Akar et al., 2005).

Le suivi des phases liquides et gazeuses du réservoir fait appel à un monitoring de type géochimique. Celui-ci s'opère essentiellement par prélèvement d'échantillons, avec par exemple, des techniques de type « U-tube » pour l'échantillonnage d'espèces biphasées (Friefeld et al., 2005). L'analyse chimique et isotopique est ensuite effectuée en laboratoire par les méthodes conventionnelles (spectroscopie IR, chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse, dosages...). Les pressions et températures dans le réservoir sont directement contrôlées par des jauges et des capteurs spécifiques adaptés aux conditions de grande profondeur et de forte salinité, propres à ce milieu. Enfin, de nouvelles sondes fonctionnant à haute pression ont été mises au point pour la mesure du pH dans les systèmes H₂O-CO₂-Saumure (Schaefer et McGrail, 2004).

L'impact du stockage du CO₂ sur l'environnement du réservoir peut être suivi par un monitoring de type biologique. Celui-ci concerne des études de la biosphère profonde, tel que le suivi de l'activité microbienne (Ehinger et al., 2009). On suivra par exemple les variations de la composition des communautés bactériennes (Morozova et al., 2011), du métabolisme et de l'activité enzymatique de la biomasse et de la structure ADN (Noble et al., 2011) pendant et après la phase d'injection. Divers biocapteurs, sensibles à la présence de CO₂ sont ainsi définis. Les mesures biologiques sont généralement réalisées par prélèvement d'échantillons

puis par analyse microbiologique et biochimique en laboratoire, ou in situ par des sondes spécifiques basées sur des techniques de fluorescence (Noble et al., 2011).

L'ensemble de ces mesures, de nature géophysique, géochimique et biologique, permet de construire des modèles rassemblant l'ensemble des caractéristiques du réservoir. Ces modèles permettent de simuler, à plusieurs échelles de temps, le devenir du fluide injecté sur le plan géochimique, le devenir de la roche encaissante sur le plan mécanique et géochimique (perméabilité, porosité, transformation minéralogique et chimique..), et le devenir de l'environnement profond sur le plan biologique. Ces simulations permettent d'anticiper des situations anormales.

Concernant les horizons géologiques constituant la roche couverture, entre le réservoir et la surface, les métrologies reposent également sur ces trois types de monitoring. Les outils géophysiques, cités précédemment permettent de suivre l'état de la perméabilité du site avant, pendant et après les opérations d'injection (Fabriol et al., 2007; Arts et al., 2009). Ces méthodes sont également utilisées pour suivre l'évolution du panache gazeux à l'interface réservoir/roche encaissante.

A cela s'ajoute la mise en place de puits dédiés à la surveillance. Ces puits permettent d'effectuer des mesures géochimiques par prélèvement ponctuel des phases liquides et gazeuses d'une part (analyse en laboratoire par les techniques conventionnelles), et également des mesures in situ des teneurs (CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 , H_2S , He, Rn...) et isotopes ($\delta^{13}\text{CO}_2$, $\delta^{18}\text{O}_2$, $\delta^{13}\text{CH}_4$, ...), qui peuvent être ponctuelles et/ou continues (Quattrochi et al., 2009 ; Gal et al., 2010 ; Jeandel et al., 2010 ; Pironon et al., 2010 ; Battani et al., 2010). De plus, dans le cadre de certains pilotes (Weyburn, Otway, Kelzin), l'ajout de marqueurs (SF_6 , PFCs,...) au fluide injecté facilite son suivi en cas de fuite. Les métrologies déployées pour l'analyse des gaz se basent sur les spectroscopies vibrationnelles, la spectrométrie de masse, la chromatographie en phase gazeuse, les capteurs monogaz par analyse infrarouge non dispersive. Ces technologies sont présentées dans le Chapitre 1.2.2. p 21. Bien entendu, le choix des outils métrologiques et de leur répartition géographique dépend principalement de la profondeur et de la structure de l'horizon à caractériser. Plus l'étude est réalisée en surface (sous-sol, sol), plus ces technologies pourront être multiples et diversifiées.

A ces mesures, s'ajoute le monitoring biologique, qui apporte des informations précieuses sur l'impact de l'injection sur l'environnement. Ce monitoring se base sur les mêmes métrologies que celles décrites pour le réservoir (bactéries, biomasse diverse, enzymes, métabolisme, ADN...), auxquelles se rajoutent des techniques de comptage et de caractérisation de surface (caractérisation et quantification des bactéries et de la microfaune).

Enfin, nous évoquerons la possibilité de suivre l'impact mécanique de l'injection sur les terrains sus-jacents par Radar aéroporté (INSAR) et en particulier par des techniques d'interférométrie Radar. Cette technique, largement utilisée dans le domaine de la volcanologie, est capable de détecter un éventuel « gonflement » de la surface terrestre lié à des changements de pression dans le réservoir. Cette méthode, a été testée avec succès sur les pilotes d'In Salah (Onuma and Ohkawa, 2009) et Otway (Cholathat et al., 2011).

- **Monitoring de la biosphère (de 0 à 5 m) et de l'atmosphère (de 0 à 5000 m)**

La surveillance des compartiments biosphère et atmosphère s'exerce au travers de deux types de monitoring, qui sont le monitoring biologique et géochimique.

Sur le plan biologique, les espèces végétales et animales doivent faire l'objet d'un état des lieux en terme de diversité et d'abondance au cours des trois étapes du pilote, avant, pendant et après l'injection. Par ailleurs, des méthodes de télédétection ont été testées dans le projet « Mammoth Mountain » en Californie et à « Raneli-Colorado » ainsi que sur l'analogue naturel de Latera, en Italie (Bateson et al., 2008). L'asphyxie des plantes par le CO₂ se traduit par une perte de l'absorption chlorophyllienne dans le VNIR (Very Near Infrared). Les données hyper spectrales acquises par satellite permettraient ainsi d'établir « l'état de santé des plantes » et en conséquence les chemins préférentiels empruntés par le CO₂ en cas de fuite (Martini et al., 2000; Oldenburg et al, 2003).

Par ailleurs, l'activité des espèces biologiques, qui constitue une source plus ou moins importante de CO₂ en surface, selon les sites, peut être caractérisée par la mesure des flux, de teneurs et de la composition isotopique de CO₂ et CH₄ à l'interface sol/atmosphère. Ces mesures font appel à des outils géochimiques, qui seront décrits dans le Chapitre 1.2.2. p 21 Ces mesures de flux à l'interface sol/atmosphère sont complétées par des mesures de flux dans la partie haute de la végétation (> 10 m), par les métrologies conventionnelles utilisées également en agronomie (Eddy Covariance, Eddy Correlation...). Certaines de ces méthodes seront également évoquées dans le Chapitre 1.2.2. p 21.

Le monitoring de l'atmosphère consiste à caractériser qualitativement et quantitativement, par des méthodes géochimiques, les compositions, les teneurs et flux de gaz en tenant compte des divers facteurs extérieurs (pression, température, humidité). Ces mesures doivent être effectuées sur des volumes gazeux à diverses échelles spatiales (du m³ au km³) afin d'étudier les divers processus de dispersion des gaz et d'en identifier les facteurs. Pour ce faire, on utilise par exemple le couplage Eddy Covariance/ modèle de dispersion atmosphérique pour calculer et prévoir la diffusion potentielle dans l'atmosphère d'un nuage de CO₂ et son impact

local et régional. Par ailleurs, une panoplie de nouvelles technologies de télédétection terrestre, aéroportée ou satellitaire peut être également appliquée à la surveillance des sites de stockage de CO₂. Concernant les méthodes terrestres, nous citerons entre autres la spectroscopie infrarouge FTIR à trajet optique ouvert (Open-Path FTIR) en mode actif ou passif également utilisée en volcanologie (terrestre ou aéroportée), les spectroscopies à diode Laser réglable (TDL), le LIDAR (Light detection and Range Finding) Raman ou DIAL (Lidar à Absorption différentielle), qui seront détaillées dans le Chapitre 1.2.2. p 21. Pour l'analyse à plus grande échelle, aéroportée et satellitaire, nous citerons le LI-COR Infrared Analyser (aéroportée), le spectromètre Visible/ Infrarouge AVIRIS (monté sur un ER-2 de la NASA), ou le capteur proche infrarouge SCIAMACHY (embarqué à bord du satellite européen ENVISAT).

A travers les paragraphes précédents, nous nous sommes volontairement restreints afin de proposer une vision globalisée du monitoring touchant aux sites de stockage de CO₂ en essayant de mêler conjointement les différents types de monitoring: géophysique, géochimique et biologique. Cette présentation a essentiellement pour finalité de permettre de mieux situer le monitoring géochimique, qui constitue dans notre cas, le positionnement de l'ensemble des travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette thèse. Les paragraphes suivants vont essentiellement viser à détailler ce type de monitoring en dressant un état de l'art.

1.2.2. VERS UNE FOCALISATION SUR LE MONITORING GEOCHIMIQUE

Comme montré précédemment, l'idéalité, dans ce type de monitoring, consiste à un déploiement large touchant à l'ensemble des compartiments, qui va depuis le réservoir jusqu'à l'atmosphère. Toutefois les défis métrologiques seront de plus en plus importants en fonction de la profondeur. Ainsi, à l'heure actuelle, il n'existe pas encore de solution technologique fiable et durable pour un monitoring continu géochimique profond (> 2000 m) notamment de la formation « réservoir ». Dans ce contexte on peut identifier deux types de monitoring géochimique :

- Un monitoring géochimique dit « de fuite » ou de « surveillance », avec comme finalité essentielle le diagnostic le plus précoce possible d'une situation de fuite. Ce type de monitoring devra être déployé à proximité des zones à forte perméabilité tels que le puits d'injection ou les failles.

- Un monitoring dit « environnemental » dont la finalité est d’apprécier l’évolution de l’écosystème. Ce type de monitoring apportera aussi les éléments nécessaires à l’acceptation grand public d’un site de stockage. Il sera plus majoritairement déployé au niveau de la surface.

Ces deux types de monitoring seront nécessairement associés dans un but de complémentarité évident. Les paragraphes suivants vont essentiellement se focaliser sur les aspects de monitoring géochimique de surface qui constitue le cœur métrologique de cette thèse.

a) Vers une vision spatio-temporelle

Comme pour le monitoring global, le monitoring géochimique devra aussi obéir à une vision spatio-temporelle, dans l’absolu plus restreinte, allant de la centaine de mètres en profondeur jusqu’à 2000 à 5000 m d’altitude, en couvrant les compartiments Géosphère superficielle, Biosphère et Atmosphère. Il aura pour finalités :

- **La quantification à différentes échelles spatiales et temporelles** des teneurs et flux en CO₂ et gaz annexes en surface. Pour ce faire, ce monitoring combine :
 - Une métrologie dite ponctuelle, soit au travers de puits dédiés de faible profondeur (entre 0 et 100 m) permettant la mesure des gaz du sol et du sous-sol, soit au travers d’une matrice ou d’un maillage réparti sur une surface étendue centrée autour du puits d’injection. La géométrie de cette matrice sera dépendante des conclusions de l’analyse géologique relative à la zone d’injection. Ce type de métrologie concernera essentiellement le compartiment Géosphère superficielle.
 - Une métrologie dite spatiale ou à large couverture. Ce type de métrologie fera essentiellement appel à des outils de télédétection permettant une surveillance de zones étendues (quelques centaines de m³) à très étendues (plusieurs millions de m³). Ce type de métrologie sera préférentiellement déployé en surface au niveau de la biosphère et de l’atmosphère.

Par ailleurs, pour caractériser la variabilité naturelle des teneurs en gaz à la fois à l’échelle journalière, saisonnière et annuelle, les technologies déployées doivent permettre des fréquences d’acquisitions multiples et/ou modulables tout en assurant une précision convenable. Ainsi, si les mesures ponctuelles in situ ou par échantillonnage sont aisément mises en œuvre, elles doivent être complétées par des mesures in situ et continues, qui impliquent une certaine autonomie et capacité de stockage des technologies utilisées. Les technologies autonomes pour la mesure chimique des gaz se sont récemment développées.

- **La discrimination des sources du CO₂ impliquées dans les mesures.**

Cette deuxième finalité se révèle être un véritable défi étant donné le nombre et la complexité des processus biologiques et physico-chimiques de surface pouvant aussi bien aboutir à la production de CO₂ et CH₄ qu'à leur consommation. Pour répondre à cette problématique, diverses pistes doivent être envisagées :

- Suivre l'évolution des concentrations en gaz annexes, tels que le dioxygène (O₂), l'azote (N₂), et la vapeur d'eau (H₂O) qui peuvent servir d'indicateurs quant à l'activité biologique du milieu.
- Détecter les traceurs de fluides du réservoir et en étudier la dynamique. La plupart des grands projets pilotes (Weyburn, Otway, Kelzin...) intègrent dans leur programme de monitoring géochimique l'utilisation de traceurs de fluide du réservoir, qui peuvent être soit initialement présents dans le réservoir où le gaz est injecté, comme le méthane ou d'autres hydrocarbures, ou volontairement ajoutés au gaz injecté, tel que l'hexafluorure d'hydrogène (SF₆) ou les perfluorocarbones (PFCs). Les isotopes du carbone, de l'hydrogène, et de l'oxygène ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) sont aussi d'excellents traceurs, leurs rapports isotopiques variant en fonction de leur origine. L'ensemble de ces traceurs constitue de véritables signatures chimiques ou isotopiques des gaz présents dans le réservoir et leur détection permet ainsi de quantifier la contribution du gaz injecté dans le cas où des anomalies en CO₂ sont détectées en surface.
- Détecter les gaz rares tels que le Radon (Rn) ou l'Helium (He), supposés chimiquement inertes. Ces gaz, supposés non réactifs, et pouvant être véhiculés en surface par des gaz vecteurs, sont considérés comme de véritables traceurs conservatifs et précurseurs de fuites de fluides profonds sur les sites de stockage (Kennedy et al., 2002; Abou Akar et al., 2005; Lafortune, 2007).

L'étude stratégique du déploiement de ces divers types de mesure sur un site de stockage donné permet de dimensionner le nombre et la nature des métrologies nécessaires dans un souci de complémentarité et de fiabilité des mesures. Toute une panoplie de technologies a été déployée sur les différents démonstrateurs de recherche et également sur des sites analogues aux sites de stockage de CO₂. Ces projets ont permis d'évaluer la performance de chacune des métrologies et également la performance de leur combinaison pour le monitoring des sites de stockage.

b) Etat de l'art des métrologies de monitoring géochimique de surface

Ce paragraphe résume les technologies actuellement existantes qui peuvent être déployées dans le cadre d'un monitoring géochimique de surface. Cette vision s'appuie sur les travaux issus des différents démonstrateurs de recherche mondiaux. Elle s'appuie également sur les retours d'expériences des programmes de recherche impliquant les analogues naturels des

sites de stockage de CO₂. Cet état de l'art est structuré en fonction des 3 compartiments explorés : la Géosphère, la Biosphère et l'Atmosphère.

- **Monitoring de la géosphère superficielle (roches couverture et sol)**

Le monitoring de la géosphère superficielle est opéré par des analyses ponctuelles basées sur des prélèvements (méthode la plus aisée et la moins coûteuse à mettre en œuvre) ou sur une analyse continue, impérative pour comprendre à différentes échelles de temps les facteurs d'évolution de la concentration en CO₂ dans le milieu et l'impact de cette évolution sur le milieu.

Les analyses ponctuelles

L'échantillonnage ponctuel (gaz, liquide, solide) à travers i) les puits d'extraction existants, ii) les puits dédiés au monitoring, et iii) directement en surface est couramment opéré pour réaliser une analyse chimique aussi fine que possible. Cette analyse peut être réalisée in situ ou en laboratoire pour la détermination des natures et compositions des phases liquides, solides et gazeuses (Emberley et al., 2005; Nance et al., 2005; Lafortune et al., 2009; Johnson et al., 2009; Voltattorni, 2009 ;). Les paramètres étudiés sont généralement le pH, l'alcalinité des eaux, la conductivité, les concentrations en ions (Ca, Mg, Mn, K, Ni, Fe, Si, Cl, Sr...), la concentration totale en solides dissous, les compositions isotopiques des gaz ($\delta^{13}\text{CO}_2$, $\delta^{18}\text{O}_2$, $\delta^{13}(\text{C}_1\text{-C}_5)\dots$), les concentrations molaires en CO₂, C₁-C₄, H₂S, O₂, en gaz nobles (He, Rn), la composition en gaz traceurs (SF₆, et PFCs) etc....Tous ces paramètres sont mesurés en laboratoire par les techniques conventionnelles (chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie infrarouge, spectrométrie de masse pour les isotopes, compteur à scintillation alpha pour le Rn ...) ou in situ par des méthodes plus ou moins conventionnelles.

L'analyse in situ concerne majoritairement les mesures des gaz du sol (-1m ; 0 m), qui sont les plus aisées à mettre en œuvre, et qui nécessitent une grande diversité de techniques pour discriminer les différentes sources profondes et de surface. En terme de métrologie, nous citerons entre autre les analyseurs infrarouges portables de gaz (IRGA) de type LFG20 ou GA2000 (Gal et al., 2010) pour les teneurs en CO₂, CH₄, les micro-chromatographes portables ou micro-GC pour les autres gaz tels que C₂H₆, C₄H₈, C₄H₁₀ (Gal et al., 2010; Battani et al., 2010), les analyseurs par spectrométrie de masse de type Garodiox pour les gaz rares et dioxyde de carbone dissous dans l'eau ou dans les saumures (Lafortune et al., 2009), les analyseurs CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) de type PICARRO pour les isotopes du CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$) (Lafortune et al., 2011).

Par ailleurs, les flux de CO₂ et CH₄ à l'interface sol/atmosphère sont analysées localement par Chambre à Accumulation couplées à des analyseurs IRGA (Infrared Gas analyser) (Chiodini et al, 1998; Lewicki et al., 2003; Oldenburg et al., 2003; Leuning et al, 2008; Gal et al., 2010).

Les analyses continues

Les analyses continues concernent essentiellement des analyses de composition, teneurs en gaz dans le sol (> -4m), et des analyses de flux en CO₂ et CH₄ à l'interface sol/ atmosphère.

Pour l'analyse des teneurs, nous citerons tout d'abord les technologies utilisées pour la mesure des gaz du sol en milieu volcanique, telles que les stations de mesures à capteurs monogaz conventionnels (IR) pour la mesure du CO₂ en forage (Shimoike et al., 2000; Faber, et al., 2009; Furche et al., 2010); il existe également de nouveaux systèmes pour l'analyse continue des teneurs en CH₄, CO₂ et O₂ basés sur le couplage complétion/capteurs monogaz conventionnels (Pokryzka et al., 2010). Pour l'analyse simultanée multigaz, des systèmes de spectroscopie Infrarouge FTIR, de type Tensor 27 Bruker, ont été développés (Batani et al., 2010; Gal et al., 2010; Pironon et al., 2010; Cailteau et al., 2011).

Pour le Radon, une sonde spécifique de type Barasol a été développée et testée en continu avec succès sur le site de Weyburn (Jones et al., 2005; Jones et al., 2009).

Enfin pour les isotopes, nous citerons les analyseurs CRDS de types PICARRO, mentionnés précédemment, adaptés à l'analyse continue, et le système GMS (Gas membrane Sensor) couplé à un spectromètre de masse (Martens et al., 2011) testé récemment sur le site de Ketzin, en Allemagne.

Concernant les mesures de flux, des techniques récentes de chambre à accumulation pouvant fonctionner en continu de type WEST Systems continuous CO₂ flux Monitoring station (CCFMS) ou ont été développées (Roggie et al., 2001; Edwards et al., 2003; Granieri et al., 2003 ; Lewicki et al., 2003; Oldenburg et al., 2003 ; Ferreira et al., 2005).

• Monitoring de la biosphère et de la proche atmosphère

Le monitoring de la proche atmosphère peut être localisé (points d'échantillonnage localisés aux endroits stratégiques sur le site de stockage) et également intégré sur de larges zones pouvant s'étendre au delà du site de stockage.

Les analyses localisées

Les techniques d'analyses localisées, déployées sur les points stratégiques, permettent l'analyse in-situ ou également le prélèvement de gaz et analyse en laboratoire. Les éléments analysés et les techniques de laboratoire utilisées sont celles décrites précédemment pour le

compartiment géosphère. Concernant l'analyse in-situ, il existe tout un panel de capteurs conventionnels basés sur l'analyse infrarouge (NDIR, FT-IR).

De nouvelles techniques autonomes d'échantillonnage de gaz en surface ont vu le jour et permettent des analyses de teneurs en CO₂ et des analyses isotopiques de $\delta^{13}\text{C}$ sur le CO₂ (Zeeman et al., 2008). Certaines techniques basées sur la spectrométrie d'absorption à diode Laser (TDLAS) permettent de mesurer en continu les isotopes du CO₂ dans l'air (Schaeffer et al., 2008). Concernant la mesure de flux, le couplage de la spectroscopie infrarouge aux stations micrométéorologiques s'avère être un outil de haute précision pour la mesure des flux de CO₂, et de CH₄ en surface (Griffith et al., 2002).

Les analyses étendues

Pour une échelle intermédiaire (du m² au km²), les techniques d'Eddy covariance et d'Eddy Accumulation (Relax Eddy Accumulation) sont idéales et couramment utilisées pour l'analyse de flux moyen de CO₂ et de H₂O dans l'air (Oldenburg et al., 2003; Lewicki et al., 2009). Ce type d'outil est généralement couplé à des anémomètres soniques permettant la mesure des composantes du vent dans les 3 directions, en association avec une mesure ponctuelle de CO₂ par un système d'analyseur monogaz de type LICOR. La hauteur à laquelle est positionné l'instrument détermine la surface sur laquelle le gaz est analysé. Certaines techniques d'Eddy Accumulation permettent de mesurer également les isotopes du carbone et de l'oxygène (Bowling et al., 1999).

Les analyses à plus grande échelle (de la dizaine de m² à la dizaine de km²) sont possibles grâce aux technologies de télédétection terrestre, comme les techniques de spectroscopie infrarouge FTIR à trajet optique ouvert (Open Path), fonctionnant en mode actif ou passif. Le mode actif permet une précision plus importante, mais le mode passif est plus aisé à mettre en œuvre (Gruber et al., 1998; Bacsik et al., 2004). A titre d'exemple, nous citerons les technologies fabriquées par Bruker de type OPAG, SIGIS ou RAPID. Les techniques de télédétection IR en mode passif sont couramment utilisées pour le monitoring environnemental (Beil et al., 1998; Gruber et al., 2004), industriel (Chaffin et al., 1999; Harig 2001; Cosofret et al., 2004; Harig et al., 2004; Harig et al., 2007) ou dans le domaine de la volcanologie (Love et al., 1998 ; Burton et al., 2000; Goff et al., 2001 ; Allard et al., 2005), mais leur application pour le monitoring des sites de stockage de CO₂ ne semble pas encore développée.

En second lieu nous citerons les techniques utilisant des lasers tels que les LIDARs (Light detection and Range Finding) type Raman ou Différentiel (DIAL) mentionnées dans les techniques de monitoring envisagées à Otway (Etheridge et al., 2005). Des techniques de

6spectroscopie d'absorption par diode Laser (TDLAS), tel que le Boreal Laser Open Path, ont été testées avec succès sur analogues naturels, tels que le site de Latéra, en Italie et le site de Laacher See en Allemagne (Annunziatellis et al., 2007; Bateson et al., 2008; Jones et al., 2009).

Un certain nombre de ces systèmes peut être monté sur avions (télédétection aéroportée) pour balayer une zone de mesure plus large (Bacsik et al., 2004; Harig et al., 2004). Enfin un bon nombre de ces instruments (analyseurs IR multiples, lasers...) peut être embarqué à bord de satellite (télédétection satellitaire) ou installé à bord de plateformes. Nous citerons les systèmes Scanning Imaging Absorption Spectrometer (SCIAMACHY), Infrared Atmospheric Sounder Interferometer (IASI), Greenhouse Gases Observing SATellite (GOSAT), Orbital Carbon Observatory (OCO), Advanced Infrared Sounder (AIRS), Measurement of Air Pollution in the Troposphere (MOPITT) (Etheridge et al., 2005).

Cette évaluation des stratégies de monitoring couramment mises en œuvre dans le cadre de la surveillance des sites de stockages ou pour des études environnementales a permis d'orienter nos choix stratégiques et métrologiques pour l'optimisation du monitoring géochimique pour le cas d'étude de cette thèse, le site de stockage de CO₂ Total de Lacq-Rousse (Pyrénées Atlantiques, France).

1.3. ORIENTATION DE LA THESE

Les paragraphes précédents ont permis de positionner l'essentiel de ce travail de thèse, relatif à l'étude des phénomènes de transfert de gaz (CO₂ et CH₄) à partir du développement et de l'optimisation d'un monitoring spécifique de la géosphère superficielle et de l'atmosphère. Ces travaux de thèse s'insèrent dans le cadre d'un programme national « Thématique scientifique prioritaire », intitulé « 3) Sciences de la Terre et de l'Univers, Ecologie, Environnement, 3a) Sciences de la Terre et de l'Univers - Echanges aux interfaces sol-atmosphère: Processus et modélisation-Rôle du sol dans le Stockage du CO₂ ».

Cette thèse s'intègre plus spécifiquement dans le cadre du projet de recherche national ANR « SENTINELLE » (ANR-07-PCO2-007) sur le monitoring des sites de stockage de CO₂, initié en décembre 2007 et achevé en juillet 2012. Ce programme, est directement associé au pilote intégré de Captage, Transport et Injection de CO₂ de Total déployé sur le site de Lacq-Rousse (Pyrénées Atlantiques, France).

- Axe métrologie

Cet axe vise à poursuivre et à développer les actions de métrologie déjà engagées au cours de projets précédents (ANR Géocarbonate Monitoring, Programme « Prélèvements pour Analyses Chimiques de l'ANDRA »). Au niveau de la géosphère superficielle, les développements métrologiques visent à asseoir une plate-forme de monitoring géochimique continu, in situ et déporté des gaz du sol sur la base d'un puits dédié, instrumenté d'une complétion couplée à des capteurs spectroscopiques de type infrarouge et Raman. Au niveau de l'atmosphère, les actions entreprises visent à développer et optimiser une métrologie par télédétection d'émission infrarouge passive (de type open path) pour la quantification des gaz atmosphériques.

- Axe Monitoring

Après les phases de mise au point, tests et calibrages des appareillages au niveau du laboratoire, ceux-ci ont été déployés sur le site du pilote CO₂ Total de Lacq/ Rousse avec comme finalité essentielle la mesure et la quantification en continu des concentrations en CO₂ et en CH₄ des gaz au sein des différents compartiments investigués. Ces actions de monitoring ont été conduites sur plus d'un cycle saisonnier, ce qui permet i) la construction d'une véritable banque de données géochimiques des gaz en milieu naturel anthropisé et ii) l'analyse temporelle des phénomènes de transfert exprimés en cycles journaliers, mensuels, saisonniers et/ou annuels.

- Axe Modélisation et simulation expérimentale

Cet axe vise à développer des modèles rendant compte des phénomènes de transfert de gaz au sein des différents compartiments. Les actions ont conduit à définir un modèle permettant de rendre compte et de prédire l'enveloppe de variabilité des concentrations en CO₂ dans le sol au niveau du site d'injection. Elles ont aussi conduit à la mise en place d'une simulation expérimentale de la répartition des concentrations des enveloppes de CO₂ atmosphérique à l'aplomb du site d'injection de Lacq/ Rousse. Ces recherches constituent une partie des briques du projet ANR SENTINELLE afin de nous permettre de répondre aux 2 questionnements scientifiques suivants :

- Quelle stratégie de monitoring doit-on déployer sur le site d'injection de Rousse? Peut-on extrapoler ces conclusions à d'autres sites de stockage ?
- Est-il réaliste d'envisager un modèle global prédictif de transfert de CO₂ inter-compartiment, à savoir entre la Géosphère, la Biosphère et l'Atmosphère ?

Le travail de recherche de cette thèse ayant été positionné en particulier vis à vis du projet ANR Sentinelle et du pilote CO₂ Total de Lacq/ Rousse, le chapitre suivant sera destiné d'une part à la présentation du pilote CO₂ de Total, et d'autre part au contenu et aux orientations du projet ANR Sentinelle.

CHAPITRE 2: LE PILOTE INTEGRE DE CAPTAGE, TRANSPORT ET INJECTION DE CO₂ DE TOTAL (LACQ-ROUSSE, PYRENEES – ATLANTIQUES)

Dans le cadre des requêtes de démonstrateurs associées à la création de la plate-forme européenne ZEP², la société Total a annoncé en 2007 la création du premier pilote européen intégrant Captage Transport et Injection (CTI) de CO₂: il s'agit du site pilote CO₂ Total de Lacq-Rousse (Pyrénées Atlantiques, France). Ce pilote prendra fin en juillet 2013. Ce pilote s'étend depuis le site industriel de Lacq (site de production), où le CO₂ est capté par oxy-combustion, jusqu'au site de Rousse 1, situé sur les coteaux de Jurançon 27 km à l'Est, où le CO₂ est injecté dans un réservoir géologique naturel déplété profond. Ce chapitre propose une présentation simplifiée du pilote CSC de Lacq-Rousse, qui constitue le système d'observation de l'ensemble des actions de monitoring géochimique entreprises dans le cadre de cette thèse.

2.1. DESCRIPTION GLOBALE DU PILOTE CO₂ TOTAL (LACQ-ROUSSE, FRANCE)

Dès 2006, des études préliminaires sur le site de Lacq-Rousse ont été menées pour étudier les potentialités de ce site pour accueillir un pilote intégré de Captage, Transport et Injection de CO₂. L'expérience historique du site de Lacq dans la production de gaz naturel (depuis 1957) et l'existence même des équipements et installations associées font de ce site un choix idéal pour l'expérience du captage de CO₂. Le site de Rousse 1 répond parfaitement aux exigences géologiques et hydrogéologiques requises pour un stockage à long terme et a également fait l'objet d'une exploitation historique assurant une sécurité optimale des installations. En Mai 2008, la société TOTAL a déposé une première demande d'autorisation pour la mise en place du pilote de Captage, Transport et Injection de CO₂. Suite à une série d'enquêtes publiques et d'expertises et contre-expertises, l'arrêté préfectoral donnant l'autorisation pour l'injection a été obtenu en mars 2009. Le pilote a été opérationnel dans son ensemble le 08/01/2010.

Les trois étapes de ce pilote (Captage, Transport et Injection de CO₂) se déroulent sur une zone d'environ 30 km² allant du site industriel de Lacq (Pyrénées Atlantiques, France) jusqu'au site de Rousse 1, situé sur les coteaux de Jurançon à proximité de la chapelle de Rousse (Figure 2.1).

² La plateforme ZEP « Zero Emission Fossil Fuel Power Plant » est une plate-forme Technologique Européenne, créée pour promouvoir en Europe les solutions technologiques visant à produire de l'énergie à partir de combustibles fossiles sans émission de CO₂.

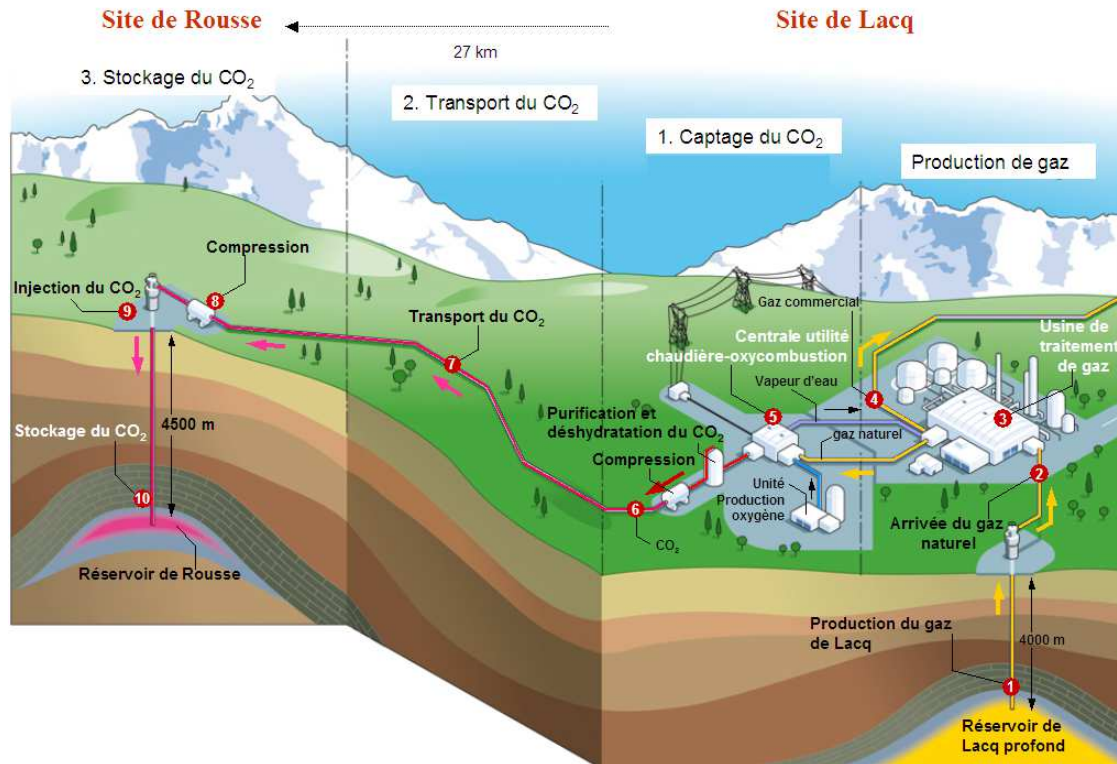


Figure 2.1: Les différentes étapes du pilote de Captage, Transport et Injection de CO₂ de Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques, France

Chacune des trois phases de ce pilote présente des caractéristiques originales :

- **La phase de captage :**

Pour ce pilote, le procédé choisi pour le captage de CO₂ est l'oxy-combustion.

Sur le site de Lacq, cinq chaudières fabriquent, dont certaines depuis 1957, de la vapeur utilisée pour réchauffer différents flux de gaz et de liquides de l'industrie du site et pour produire de l'électricité pour ces mêmes installations. Jusqu'à aujourd'hui, le CO₂ produit par ces chaudières était directement rejeté à l'atmosphère. Dès l'initiation du pilote, l'une de ces chaudières a été convertie en chaudière en combustion à oxygène pur (oxy-combustion), permettant de produire des fumées concentrées à plus de 90% de CO₂.

Après son captage, le CO₂ est refroidi jusqu'à une température de 50°C, purifié, déshydraté puis comprimé à une pression inférieure à 30 bar avant d'être transporté jusqu'au site d'injection.

- **La phase de transport :**

Pour ce pilote, les canalisations (gazoducs) préexistantes sont utilisées, en faisant cheminer le CO₂ dans le sens inverse du gaz naturel précédemment exploité.

Le CO₂ est ainsi transporté à une pression inférieure à 30 bar sur 27 km jusqu'au puits d'injection de Rousse 1.

- **La phase d'injection :**

Après une phase ultime de compression à 50 bar, le CO₂ est injecté par un puits existant, à 4500 mètres de profondeur dans le réservoir déplété de Rousse 1.

Fin Novembre 2012, un peu moins de 50 000 tonnes de CO₂ ont été injectées dans le réservoir de Rousse 1, et l'injection pourra se poursuivre jusqu'au 8 Juillet 2013. L'injection se poursuivra l'année à venir avec pour objectif une quantité cumulée de 100 000 tonnes de CO₂ injecté à la fin du projet.

Le suivi continu du déroulement de ces trois phases (Captage, Transport et Injection du CO₂) a impliqué la mise en place de programmes de surveillance optimaux, appliqués en particulier au site d'injection. La surveillance du site d'injection de Rousse 1 fait l'objet d'application de cette thèse. En conséquence, nous consacrerons la suite de ce chapitre à la caractérisation de l'état initial du site d'injection de Rousse 1 et aux actions de monitoring qui y sont menées.

2.2. LE SITE D'INJECTION DE ROUSSE 1

Le site d'injection de CO₂ de Rousse 1 se situe au sommet d'un des coteaux de Jurançon, entre les villes de Gan et de Jurançon (Pyrénées Atlantiques, France). La Figure 2.2 montre une vue globale du site d'injection de Rousse 1, avec les différents éléments mis en place par la société TOTAL pour assurer la phase de compression, le transport par gazoduc et l'injection du CO₂ dans le réservoir de Rousse à 4500 m de profondeur (compresseur, puits d'injection).

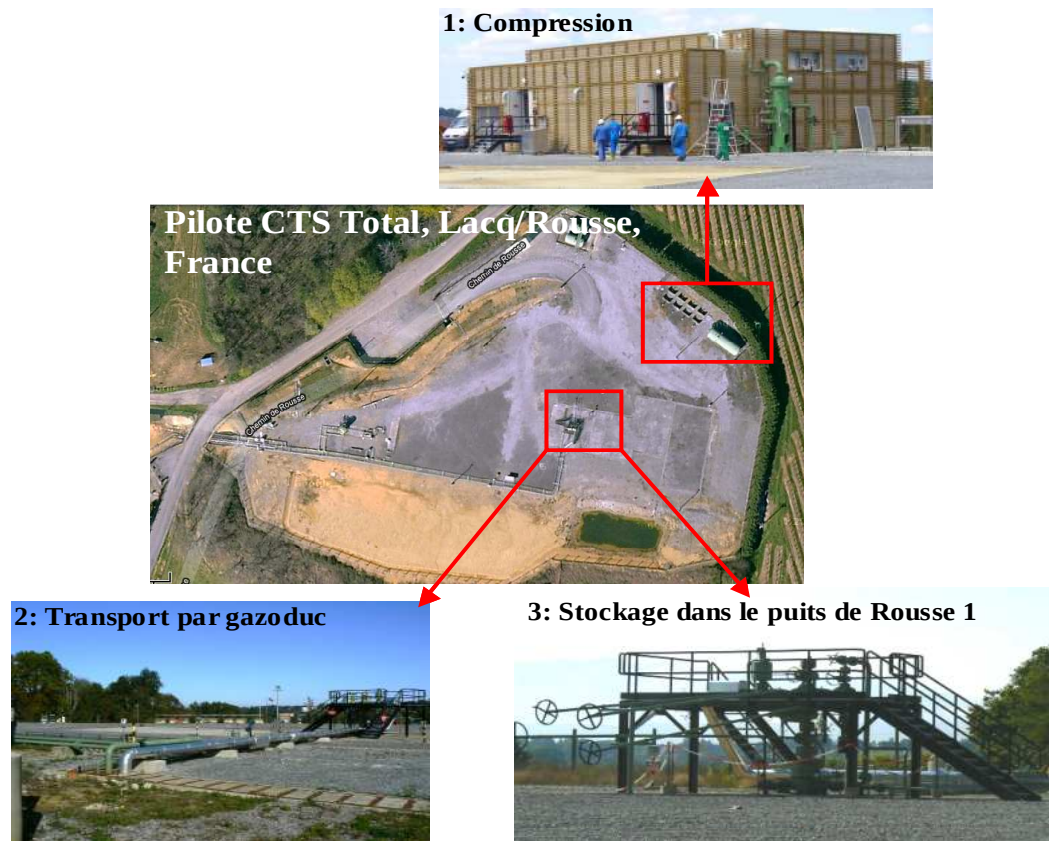


Figure 2.2 : Vue d'ensemble du site d'injection de Rousse 1 (pilote CO₂ Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques, France) et des différents dispositifs mis en place pour l'opération d'injection.

Les caractéristiques géologiques, hydrogéologiques et géochimiques du site d'injection sont présentées dans le paragraphe 2.2.1. afin de fixer le contexte dans lequel le stockage du CO₂ est réalisé.

2.2.1. CARACTERISTIQUES GEOLOGIQUES ET GEOCHIMIQUES DU SITE DE ROUSSE 1

D'un point de vue géologique, le site de Rousse 1, est situé à la bordure sud du bassin aquitain. Il présente une structuration géologique complexe (Figure 2.3) héritée des processus tectoniques hercyniens (Carbonifère), de leur réactivation au Crétacé supérieur, puis à l'Eocène, période d'édification de la chaîne pyrénéenne.

Il en résulte aujourd'hui, l'existence de structures isolées, de nature dolomitiques (Dolomie de Mano et de Meillon), fermées structurellement par des failles normales formées au Crétacé (Albien), puis scellées par les dépôts des périodes ultérieures. Ces réservoirs, propices à la formation et piégeage de gaz naturel et d'huile, sont isolés des couches sus-jacentes par une formation de flysch et de marnes de plus de 2000 m d'épaisseur, ayant la propriété d'être très imperméable à l'eau et aux gaz.

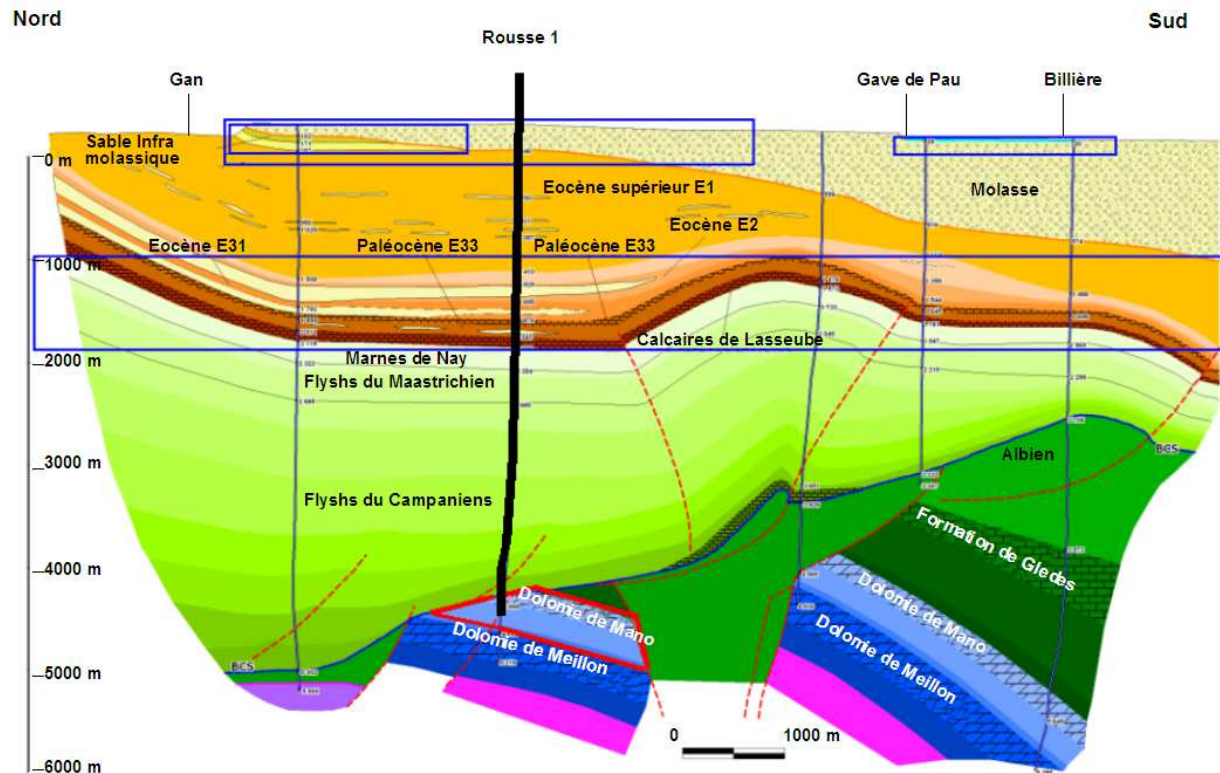


Figure 2.3 : Coupe géologique du réservoir de Rousse 1 et ses aquifères (d'après Total, document interne).

On observe l'existence de 4 aquifères superficiels dans les formations molassiques et infra-molassiques (cadres bleu):

- La nappe perchée de la Molasse des coteaux de Jurançon (ou Formation des Poudingues de Jurançon), détectée lors des opérations de forage (niveau moyen – 45 m). L'aquifère présente les caractéristiques morphologiques et dynamiques d'un karst.
- La nappe des alluvions du Gave de Pau (n°5030 du référentiel des masses d'eau)
- La nappe des Sables Infra-Molassiques et des Grès à Nummulites (rattachée à la masse d'eau 5082 du référentiel National)
- La nappe du Paléocène Inférieur ou des Calcaires de Lasseube (rattachée à la masse d'eau 5082 du référentiel National)

Dans ce contexte, à 4500 m de profondeur, le réservoir de Mano a été découvert en 1967 et exploité pour son gaz naturel et son huile pendant une quarantaine d'année. La composition chimique du gaz exploité est donnée dans le Tableau 2-1. Le gaz est majoritairement composé de CH₄, de C₂H₆ et de CO₂.

Tableau 2-1 : Composition du gaz du réservoir de Rousse 1 (IFPEN, communication interne)

NATURE DU GAZ	CONCENTRATION
CH ₄	81,4%
C ₂ H ₆	5,3%
CO ₂	5%
C ₃ H ₈	2,7%
NC ₄ H ₁₀	1,6%
H ₂ S	0,8%
IC ₄ , N ₂ , NC ₅ , IC ₅ , O ₂ , He, H ₂	< 0,5%
δ ¹³ CO ₂	-2,4 ‰

Initialement, la pression et la température du réservoir étaient respectivement de 480 bar et de 150°C. Après l'arrêt de la production en 2008, sa pression n'était plus que de 30 bar. Ce réservoir fait partie aujourd'hui des réservoirs déplétés du champ de Rousse.

Les caractéristiques géologiques et géométriques de ce réservoir répondent parfaitement aux exigences requises pour le stockage de CO₂ à long terme:

- Une structure favorable en terme de pérennité et de sécurité. Ce réservoir a prouvé sa capacité à stocker du gaz, en partie composé de CO₂, pendant plus de 35 millions d'années.
- Une surface géométrique suffisamment importante (4 km²) assurant une capacité de stockage évaluée à environ 1 Mt.
- Sa forte sous-pressurisation. Le réservoir a subi une importante déplétion depuis le début de son exploitation : Initialement, sa pression était de 480 bar et elle a atteint une trentaine de bars en fin de période d'exploitation. L'injection de CO₂ conduirait à une augmentation de pression avoisinant 70 bar au bout de 3 ans d'opération, ce qui reste nettement inférieur à la pression initiale et aux pressions hydrostatiques et géostatistiques (480 bar environ).
- L'existence d'une roche couverture de plus de 2000 m d'épaisseur (flysch et marnes).
- La stabilité géologique de l'environnement assurée par i) le scellage des failles traversant la roche couverture, et ii) la non réactivation des failles profondes lors des événements tectoniques antérieurs.
- L'existence d'un seul puits d'extraction traversant le réservoir, limitant la formation de chemins préférentiels de transport de fluides au sein de la formation.
- L'absence de nappe phréatique d'eau potable traversant le puits d'injection.
- La connaissance des caractéristiques initiales du réservoir d'un point de vue géologique et géochimique permet d'établir une première analyse de risque du site vis à vis d'un stockage à long terme du CO₂.

2.2.2. EVALUATION DES RISQUES SUR LE SITE D'INJECTION DE ROUSSE 1

Les opérations d'injection ainsi que l'addition à long terme de CO₂ dans le réservoir de Mano peuvent générer des perturbations physiques ou chimiques à l'intérieur même du réservoir ou dans les horizons sus-jacents (géosphère, biosphère et atmosphère). L'anticipation de ces éventuelles perturbations passe par une analyse de risque spécifique au site de stockage concerné. Cette analyse requiert les informations géologiques et géochimiques caractérisant le réservoir (voir Chapitre 2.2.1. p 34), ainsi qu'une bonne connaissance des propriétés du fluide injecté. La composition chimique du gaz injecté dépend de la pureté de l'oxygène de la centrale à oxy-combustion de Lacq et de possibles contaminations atmosphériques. Le Tableau 2-2 donne la composition chimique du gaz injecté en Mars 2010.

Tableau 2-2 : Composition du gaz injecté dans le puits de Rousse 1 (Mars 2010, IFPEN)

NATURE DU GAZ	CONCENTRATION
CO ₂	88,5 %
O ₂	9,6 %
N ₂	1,9 %
H ₂ S	<0,1 %
CH ₄	<0,1 %
C ₃ H ₈	<0,1 %
δ ¹³ CO ₂	-39,8 ‰

A partir de ces différents éléments, une étude de risque a été menée par la société Total et expertisée sur demande de la DRIRE³ par le BRGM⁴ (Bouc et al., 2008). Les risques potentiels envisagés pour le site de stockage de Rousse 1 sont énumérés dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Scénarios de risques identifiés sur le site de Rousse 1, d'après la société Total

1	Fuite par un défaut d'étanchéité de la couverture
2	Fuite par des failles existantes
3	Fuite de gaz latérale
4	Fuite du puits au niveau des aquifères supérieurs sus-jacents
5	Fuite le long du puits vers la surface
6	Dérangements mécaniques du réservoir dus aux réactions géochimiques à l'intérieur de celui-ci
7	Dérangements mécaniques des terrains dus à l'injection
8	Dérangements mécaniques des terrains sous l'effet des séismes
9	Effet d'un séisme sur le puits
10	Forage ultérieur d'un puits perforant
11	Puits éruptif

³ Depuis 2009, la DRIRE (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) a été réformée et remplacée par les DREAL (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) et les DIRECCTE (Direction Régionale des Entreprises, de la Concurrence, de la Consommation du Travail et de l'Emploi)

Pour chacun des scénarios des risques cités, les probabilités d'occurrence ont été évaluées lors de l'expertise du BRGM. Nous retiendrons les points suivants :

- Un certain nombre de ces risques (1, 2, 3, 4) a une faible probabilité d'occurrence compte tenu du contexte géologique dans lequel se trouve le réservoir de Rousse 1. Concernant les aquifères, ceux présents sur le site de Rousse 1 ne sont pas exploités et le risque de contamination est donc écarté.
- Le risque majeur sur le site de Rousse 1 concerne les fuites potentielles causées par une détérioration (à court terme comme à long terme) du puits d'injection (5, 9, 11). A court et moyen terme, le bon état, l'entretien et le contrôle régulier du puits d'injection permettent de diminuer ce risque. A plus long terme, ce risque ne peut être évalué que par des études expérimentales sur les matériaux constituant le puits (réaction chimique du ciment vis à vis du gaz injecté à long terme). De plus, sur le site de Rousse 1, l'occurrence de ce risque pourrait être augmentée par l'existence d'une activité sismique « faible » dans la région. Des études géophysiques ont été menées (Total report, 2008) sur le site pour évaluer l'impact des séismes sur l'intégrité du puits d'injection et sur les couches sus-jacentes. Ces études ont montré que, compte tenu des marches de sécurité tenues vis-à-vis de l'endommagement des gaines de ciments et des cuvelages du puits, et de la faible activité de la zone, le risque d'endommagement du puits de Rousse 1 reste négligeable.
- Par ailleurs, concernant les risques liés aux réactions géochimiques dans le réservoir (6), des études expérimentales en laboratoire ont montré qu'une fois injecté, le CO₂ tendrait à être minéralisé sous forme de sidérite et que, en conséquence, une augmentation de la concentration en CO₂ de la phase gazeuse en contact avec la roche du réservoir aurait une influence négligeable sur la porosité de celle-ci.

En cas de fuite majeure, les cadrages juridiques imposent la réversibilité du stockage du CO₂, à savoir sa réémission à l'atmosphère. Si cette option paraît complexe, et accompagnée de risques majeurs lors de la phase opérationnelle, elle paraît difficilement envisageable lors de la phase post-injection.

L'anticipation et la maîtrise de ces risques à court, moyen et long terme nécessitent le déploiement d'une stratégie de surveillance adaptée, permettant de suivre en continu l'évolution des paramètres physico-chimiques, hydrologiques et biologiques depuis le réservoir jusqu'à l'atmosphère, avant, pendant et après l'injection. Cette stratégie devra

permettre de détecter le plus tôt possible la moindre fuite potentielle afin de prévoir les opérations nécessaires (colmatage...) pour y remédier.

Pour le site pilote de Lacq-Rousse, un certain nombre de programmes de monitoring géophysique, éco-biologique et géochimique touchant à l'ensemble des compartiments depuis le réservoir jusqu'à l'atmosphère ont été entrepris. Dans cette thèse, nous développerons exclusivement la partie géochimique.

2.3. LE PROJET ANR SENTINELLE

En marge des actions de monitoring géophysique et biologique définies et entreprises par TOTAL dans le cadre du pilote de Lacq-Rousse que nous ne détaillerons pas ici (nous renvoyons en particulier le lecteur au dossier d'expertise de Mines ParisTech « n°2009-10-28.1 » sur les réseaux d'écoutes sismiques), un programme de monitoring géochimique de surface associé à ce pilote a été engagé dans le cadre du projet ANR baptisé SENTINELLE (ANR-07-PCO2-007). Ce programme a été lancé en décembre 2007 et s'est terminé en juillet 2012. Ce chapitre est dédié à la présentation simplifiée du projet ANR Sentinelle et au positionnement de cette thèse dans le cadre des actions de monitoring géochimique actées par ce programme.

2.3.1. PRESENTATION GENERALE DU PROJET ANR SENTINELLE (ANR-07-PCO2-007)

Le programme ANR Sentinelle, coordonné par l'Université de Lorraine (UL) (coordinateur Philippe de Donato), s'inscrit dans la continuité d'une démarche scientifique portée par le groupe IMAGES (Innovation pour la MAîtrise des Gaz à Effet de Serre). Il succède au projet ANR Géocarbonate Monitoring (ANR-05-CO2-008-05, 2005-2007), qui avait pour objectif d'asseoir une stratégie de surveillance pour le monitoring des sites de stockage de CO₂, et de développer les outils métrologiques associés, à partir d'expérimentations sur deux analogues naturels :

- Le site de Montmiral (Drôme, France), situé à l'aplomb d'un réservoir naturel à 2400 m de profondeur qui est assimilé à un site de stockage « étanche ».
- Le site de Sainte Marguerite (Puy-de-Dôme, France), fortement émissif en surface, en liaison avec une contrainte volcanique. Ce site rend compte d'une situation de fuite sur un site de stockage.

Le retour d'expérience de ce programme a mis en évidence la pertinence d'une stratégie de surveillance déclinée sur chacun des compartiments depuis la géosphère jusqu'à l'atmosphère

et a permis d'évaluer un grand nombre de systèmes métrologiques pour la mesure géochimique des gaz en surface. Ce programme a permis d'orienter les axes de recherche portés par le programme SENTINELLE, sur un volet scientifique et technologique :

- Il s'agit d'une part de répondre aux problématiques scientifiques touchant à la compréhension de la dynamique des échanges gazeux dans le système géosphère superficielle-biosphère-atmosphère : quelle est la production gazeuse de chacun des compartiments ? Quels sont les mécanismes qui régissent le transfert des gaz d'un compartiment à l'autre ? Quel est l'impact de ce transfert sur le compartiment récepteur ?
- En terme de métrologie, ce programme a pour objectif de développer une approche multi-capteurs optimisée pour chacun des compartiments (Géosphère, Biosphère, et Atmosphère). Cette approche implique une réflexion sur la pertinence des capteurs existants pour répondre aux problématiques citées ci-dessus, ainsi que sur la nécessité du développement de nouveaux capteurs plus performants. Il conviendra de déterminer l'efficacité des divers capteurs et également la pertinence de leur combinaison (amène-t-elle une richesse complémentaire ? Est-elle nécessaire pour la fiabilité des mesures ?)

En répondant à ces problématiques, le projet ANR SENTINELLE devra aboutir à la définition d'un guide méthodologique de surveillance d'un site de stockage.

En plus de l'Université de Lorraine (UL), qui est coordinateur du projet, huit partenaires interviennent dans la réalisation de ce programme: Total SA, Kaiser Optical Systems, IFPEN, BRGM, INERIS, IPSL (Institut Pierre Simon Laplace\ Laboratoire de Météorologie Dynamique), et INRA de Versailles (Institut National des Recherches Agronomiques/ Laboratoire Environnement et Grandes Cultures).

2.3.2. STRATEGIE ET METROLOGIE DEPLOYEES SUR LE SITE DE ROUSSE 1.

Les enseignements tirés des expériences antérieures ont souligné la pertinence d'un monitoring spatio-temporel déployé sur un volume étendu centré autour de la source émettrice (puits d'injection dans le cas d'un site de stockage). Comme cela a été évoqué précédemment, c'est sur la base de modèles, qui regroupent les caractéristiques géologiques, géochimiques, hydrologiques du milieu ainsi que les installations mises en place pour la faisabilité de l'injection (compresseur, puits d'injection...), que sont définis les différents postes sur lesquels sont déployés les outils de monitoring.

La Figure 2.4. montre la synoptique globale du monitoring géochimique déployé sur le site de Rousse 1. Selon les horizons étudiés (géosphère, biosphère et atmosphère), la distribution des métrologies diffère.

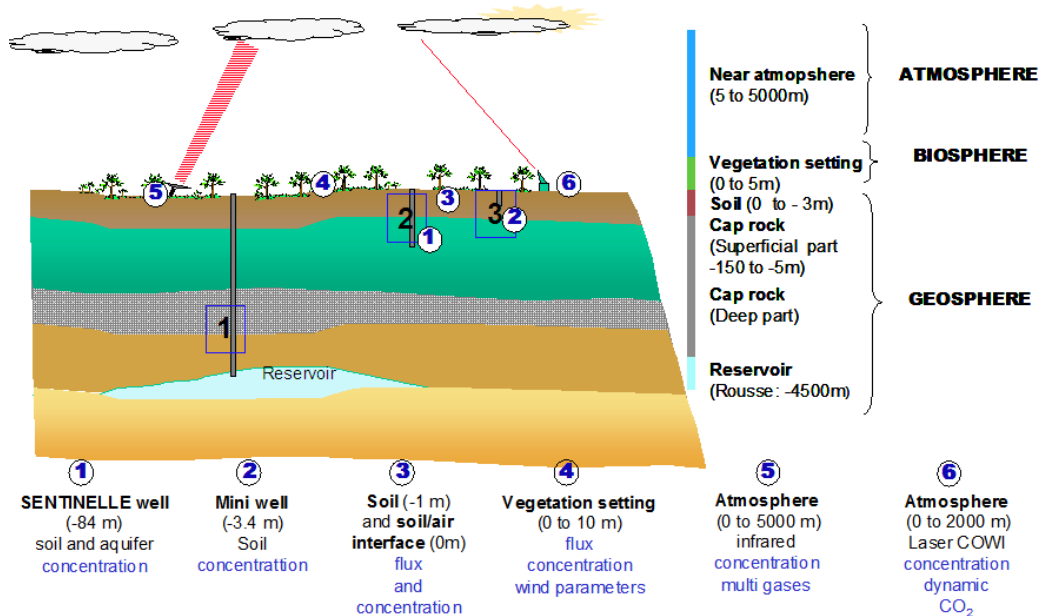


Figure 2.4 : Synoptique globale du monitoring géochimique déployé sur le site de Rousse 1, pilote CO₂ Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques

Pour le monitoring du sous-sol et des aquifères (-87 m), les dispositifs instrumentaux sont déployés dans un puits peu profond, baptisé « puits Sentinelle », de -87 m de profondeur (2), et situé à une vingtaine de mètres du puits d'injection (1). Ce puits est dédié à la mesure géochimique des phases liquides et gazeuses du sous-sol. Pour le suivi de la phase liquide, ce puits a été équipé d'une sonde piézométrique permettant de mesurer les fluctuations de la nappe superficielle, et d'une sonde Idronaut, pour mesurer les paramètres physico-chimiques de la nappe (température, conductivité électrique, teneur en oxygène dissous, pH, potentiel redox). Ces deux sondes fonctionnent en continu. En plus de ces mesures continues, des mesures ponctuelles par spectrométrie Raman ont été expérimentées. Ces mesures font partie de l'axe métrologique de cette thèse et seront présentées en détail dans les parties B et C de ce manuscrit. Pour le suivi de la phase gazeuse, ce forage a été équipé d'un système de prélèvement en continu des gaz, raccordé à une station de mesure constituée de capteurs monogaz conventionnels (CO₂, CH₄, O₂). Des mesures ponctuelles par sonde Raman ont été également expérimentées, et la métrologie associée sera également présentée dans la partie B de ce manuscrit. Enfin des diagraphies de teneur en CO₂ et de composition isotopique ont été

ponctuellement réalisées depuis la surface jusqu’au fond du puits Sentinelle pour caractériser plus finement les teneurs et l’origine des gaz présents.

Pour le monitoring des gaz du sol (-3,4 m), une partie des dispositifs expérimentaux est déployée au travers d’un puits superficiel (3), baptisé « Minipuits », de -3,4 m de profondeur. Ce puits a été équipé d’une station de mesure géochimique en continu in situ et déportée pour l’analyse des gaz du sol, qui fait l’objet d’un second axe de développement de cette thèse. Les aspects métrologiques de cette station seront présentés dans la partie B de ce manuscrit. En plus de ces mesures continues, des mesures ponctuelles de teneurs en gaz du sol (CO₂, H₂S, Ar, O₂, N₂, He, H₂, C_nH_{2n+2}, hydrocarbures C₁-C₅) sont opérées in situ par spectromètre FTIR de terrain, par capteurs conventionnels, par micro-chromatographe en phase gazeuse de terrain (micro GC) ou par prélèvement et analyse en laboratoire pour des mesures plus fines (isotopes, He, Ne, 40Ar/36Ar, et Kr ...). Ces mesures ponctuelles sont réalisées sur un réseau géographique étendu d’une surface de 42 km² centrée sur le puits d’injection avec un pas d’échantillonnage spatial d’environ 1 km².

Pour le monitoring des gaz à l’interface sol/ atmosphère (0 m), des mesures de flux de CO₂ et CH₄ sont réalisées par chambre à accumulation spécifique de type CARE (Chambre à Accumulation et à Recirculation Externe), mises au point et brevetées par l’INERIS. Cette technique a fait l’objet de travaux de recherche antérieurs et est décrite dans les articles de Pokryska et Tauziède, 2000; Pokryska et al., 2007; 2010. Les teneurs en CO₂ et CH₄ dans l’atmosphère sont mesurées par capteurs spécifiques. L’ensemble de ces mesures ponctuelles s’étendent également sur le réseau de 42 km² décrit précédemment.

Pour le monitoring des gaz de la biosphère (0-10 m), un système d’Eddy Covariance a été mis en place à 10 m d’altitude à une vingtaine de mètres du puits d’injection. Ce système permet la mesure en continu des vitesse et direction du vent, de la teneur en vapeur d’eau, ainsi que des flux de CO₂ atmosphérique, sur une surface d’environ 1 km² autour du puits d’injection.

Enfin pour le monitoring de l’atmosphère (1-2000 m), les mesures sont réalisées par télédétection active, au travers d’un LIDAR COWI DIAL, aujourd’hui encore au stade de développement; et au travers de mesures par télédétection infrarouge passive, par OPAG 33 (Open Path Gas Analyser), qui constitue également un des axes de recherche de cette thèse. Cette technologie est présentée dans la partie B de ce manuscrit.

D’un point de vue temporel, les premières opérations de monitoring sur le site de Rousse ont été initiées en septembre 2008, soit 16 mois avant le début de l’injection. La Figure 2.5

positionne, dans le déroulement du programme Sentinelle, l'ensemble des opérations de monitoring sur site.

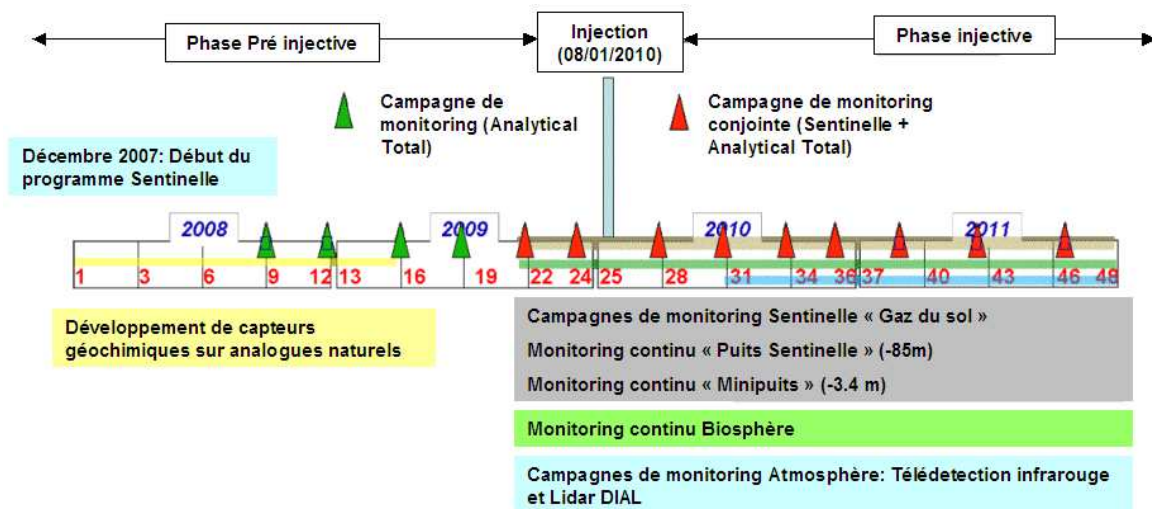


Figure 2.5 : Déroulement des événements de monitoring géochimique réalisés sur le site de Rousse 1, pilote CO₂ Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques.

L'ensemble du calendrier se divise en 2 parties :

- Une première période, se déroulant avant la date d'injection (08/01/2010), durant laquelle les mesures de référentiel de base ont été opérées. Elle concerne 4 campagnes de mesures, mandatées par la société TOTAL, et 2 campagnes de mesures opérées de façon conjointe entre la Société Total et les différents partenaires de l'ANR Sentinelle.
- Une seconde période, se déroulant pendant l'opération d'injection, durant laquelle l'ensemble des opérations surveillance sur le géosphère, la biosphère et l'atmosphère ont été actées. Durant cette période, 7 campagnes de mesures se sont déroulées de façon conjointe entre la Société Total, et les divers partenaires de l'ANR Sentinelle. Au travers du consortium signé, il a été autorisé de traiter et d'analyser conjointement les données issues de ces deux types de campagnes.

La force du projet ANR SENTINELLE repose donc sur sa capacité à combiner toutes ces métrologies, variées et complémentaires. Cette force a été rendue possible grâce à la collaboration de divers laboratoires de recherche et sociétés, ayant chacun une expérience unique dans la mesure des gaz.

2.3.3. CONTRIBUTION DES AUTRES PARTENAIRES AU SEIN DU PROGRAMME SENTINELLE

- La société TOTAL SA a entrepris pendant la période de pré-injection (2008-2009) les 4 premières campagnes de mesures géochimiques des gaz du sol. De plus, la société a pris en charge la création des deux forages (« Minipuits » et « Sentinelle ») dédiés au monitoring géochimique du site de Rousse 1, ainsi que l'installation de l'ensemble des dispositifs nécessaires pour la réalisation des mesures de l'ensemble des partenaires.
- L'INERIS a centré ses actions sur i) le monitoring géochimique dans les terrains de couverture, avec la mesure des compositions chimiques des gaz dans le forage SENTINELLE, ainsi que le suivi piézométrique de la nappe et ii) le suivi des flux des gaz CO₂ et CH₄ à l'interface sol/atmosphère.
- L'IFPEN s'est chargé des mesures de compositions chimiques des gaz du sol sur le site de Rousse 1 et ses alentours ainsi que de la détermination des teneurs isotopiques de $\delta^{13}\text{C}$ pour le CO₂ et le CH₄. En termes de développement et optimisation de capteurs, des mesures sur sites analogues (site de Sainte Marguerite) ont été entreprises pour optimiser et valider les métrologies utilisées. Enfin, l'IFPEN s'est chargé des mesures isotopiques sur les gaz issus du réservoir de Rousse 1 pendant la phase de pré-injection.
- Le BRGM a participé au développement métrologique, avec la mise en œuvre de la sonde Barasol permettant de mesurer en continu la concentration en Radon dans les sols, et la sonde de mesure à pas de temps horaire (Gasclam) pour les teneurs en CO₂ et O₂ dans le sol. Ces technologies ont été testées sur analogues naturels (site de Sainte Marguerite, et sites extérieurs, à Orléans). Concernant les mesures sur le site de Rousse 1, le BRGM intervient pour les mesures relatives à l'aquifère (diagraphies par sonde Idronaut, prélèvements et analyses chimiques et isotopiques de l'eau de l'aquifère) et pour les mesures ponctuelles de gaz du sol sur les 36 points de mesures pour le suivi des compositions chimiques (CO₂, CH₄, ²²²Rn et ⁴He) et isotopiques ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$).
- L'INRA a conçu et déployé sur le site de Rousse 1 un mât de 10 m de haut équipé d'un système compact intégrant les différents capteurs nécessaires à l'Eddy Covariance ; cette technologie permet de mesurer en continu les flux de CO₂ sur une surface de plusieurs km².

- L'IPSL/ LMD marque sa contribution dans l'analyse des gaz atmosphériques par LIDAR DIAL. Aujourd'hui cette nouvelle technologie est en cours de développement et des premiers tests expérimentaux seront réalisés prochainement dans la zone de Rousse 1.
- Kaiser Optical Systems intervient dans la conception de nouveaux systèmes d'analyses in situ par spectrométrie Raman.

PARTIE B : METROLOGIE EXPERIMENTALE

Cette partie a pour finalité de présenter les développements métrologiques entrepris au cours de cette thèse pour le monitoring des sites de stockage de CO₂. Les recherches ont été axées sur le monitoring de la géosphère superficielle (Chapitre 3) et sur le monitoring de l'atmosphère (Chapitre 4). La gamme de sensibilité de l'ensemble des outils de monitoring géochimiques déployés dans le cadre du projet ANR SENTINELLE a été rassemblé dans l'Annexe B.

RAPPELS: ELEMENTS FONDAMENTAUX ET ACQUIS METROLOGIQUES.

Dans le cadre de cette thèse, les spectroscopies vibrationnelles ont constitué la base de la métrologie développée pour la surveillance des compartiments Géosphère et Atmosphère du site d'injection du pilote CO₂ de Lacq-Rousse (Pyrénées Atlantiques, France). En conséquence, il est utile de rappeler brièvement dans ce préambule, les éléments fondamentaux sur lesquels se basent ces spectroscopies et également les acquis tirés des expériences antérieures sur leur mise en pratique in situ.

a) Eléments fondamentaux

Les spectroscopies vibrationnelles reposent sur les interactions rayonnement-matière que peut engendrer un assemblage moléculaire lorsqu'il est soumis à une source lumineuse excitatrice. En phase gazeuse, les molécules sont soumises à des mouvements, dont la nature et le nombre de degrés de liberté dépendent du nombre d'atomes et des symétries éventuelles de l'assemblage moléculaire. Une molécule à N atomes possèdera 3N degrés de liberté :

- 3 correspondent à une translation de l'intégralité de la molécule selon un des trois axes de l'espace (x, y et z).
- 3 correspondent à une rotation de la molécule entière autour d'un des trois axes de l'espace (x, y et z).
- 3N-6 correspondent à des mouvements de vibrations des atomes, modifiant la longueur des liaisons chimiques de la molécule (vibration d'élongation) ou modifiant l'angle entre ces liaisons (vibration de déformation).

Les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman s'intéressent exclusivement aux mouvements de vibration/ rotation des molécules, et en particulier, à la variation de leur état énergétique lorsqu'elles sont soumises à un faisceau incident. Les processus d'interaction rayonnement-matière mis en jeu sont largement décrits dans les ouvrages de Dalibart (2000), Barbillat et al., (1999), Bouchareine (1994) et synthétisés par la thèse de doctorat de Cailteau (2008). En ce sens, nous reviendrons seulement ponctuellement sur ces éléments fondamentaux en fonction des besoins exprimés au cours de cette thèse.

Les spectroscopies infrarouge et Raman sont deux techniques d'analyse complémentaires :

- **La spectroscopie infrarouge d'absorption** mesure et quantifie l'absorption du rayonnement infrarouge par la molécule lorsqu'elle est soumise à un rayonnement polychromatique. L'énergie de vibration d'une molécule est quantifiée, et en conséquence ne peut prendre que des valeurs discrètes. La molécule absorbera donc uniquement les photons dont l'énergie correspond à l'énergie nécessaire pour générer une transition entre deux états vibrationnels. De plus, pour qu'un photon infrarouge puisse être absorbé, la vibration de la molécule générée par le faisceau incident doit être accompagnée d'une variation de son moment dipolaire électrique. Dans ces conditions, le faisceau infrarouge résiduel, collecté après son interaction avec la molécule, comportera des lacunes aux énergies absorbées par la molécule et sera en ce sens caractéristique de la molécule. Plus cette variation sera importante, plus grande sera l'absorption. Cela se traduit par les valeurs d'une constante physique appelées «coefficient d'absorption molaire», k ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), qui sera alors caractéristique de chaque vibreur.
- **La spectroscopie Raman** mesure la diffusion du rayonnement par la molécule lorsque celle-ci est soumise à un rayonnement incident monochromatique. Lorsque le faisceau interagit avec la molécule, deux types de diffusion ont lieu :
 - la **diffusion Rayleigh**: approximativement 1 photon sur 10 000 est diffusé élastiquement (sans changement d'énergie).
 - la **diffusion Raman**: occasionnellement, 1 photon sur 100 000 000 est diffusé inélastiquement, avec une perte ou un gain d'énergie associé à une transition vibrationnelle de la molécule. Dans ces conditions, le faisceau lumineux résultant est marqué par un changement de fréquence caractéristique de cette transition vibrationnelle et/ou du changement d'état rotationnel de la molécule.

Pour qu'il y ait diffusion Raman, le changement d'état de la molécule doit s'accompagner d'une variation de son tenseur de polarisabilité. Lorsque la molécule analysée est à l'état de vibration fondamental, une part de l'énergie du photon incident lui est transmise. Le signal diffusé aura donc une fréquence inférieure à la fréquence incidente. Cela donne lieu à des raies Raman de type Stokes, d'énergie inférieure à la raie de Rayleigh. Inversement, lorsque l'interaction se produit entre le faisceau et une molécule préalablement excitée (par exemple à plus haute température), une partie de l'énergie de la molécule sera cédée au rayonnement lumineux, qui verra son énergie s'accroître. Le rayonnement résultant aura donc une fréquence supérieure au rayonnement incident et la molécule analysée passera à un état plus stable. Cela donne lieu à des raies de diffusion Raman de type anti-Stokes, dont l'énergie est

supérieure à la raie de Rayleigh. Les raies Raman sont recueillies par des systèmes de collection, le plus souvent dispersifs, et leur nombre d'ondes et leur intensité reflètent la nature et la concentration des gaz analysés.

Ces deux spectroscopies sont complémentaires car, d'une façon simplifiée, on peut dire que tout vibreur qui absorbe fortement dans l'IR, absorbe peu ou pas en Raman, et inversement.

b) Acquis métrologiques antérieurs

La métrologie des gaz sur la base de la détection par spectroscopie infrarouge et Raman a fait l'objet d'applications antérieures, dans le cadre des programmes de recherche PACs et PC-C de l'ANDRA (2005-2008), et également dans le cadre du projet ANR Géocarbone Monitoring (2005-2008) évoqués précédemment. Au cours de ces programmes de recherche, les premiers éléments métrologiques pour la mesure continue et in situ des gaz du sous-sol et du sol par spectroscopie infrarouge et Raman ont été développés. La métrologie développée se base sur le couplage d'un système complétion/capteurs optiques, mis en place en forage, de profondeur variable. Le dispositif permet le prélèvement en continu de la phase gazeuse à la base du forage, son acheminement en surface où elle est analysée par spectroscopie FTIR et Raman (Cailteau et al., 2008). Si la mesure continue et in situ des gaz du sol par spectrométrie infrarouge a été menée avec succès, le prototype de banc optique Raman expérimenté in situ à pression ambiante s'est montré moins aisé à mettre en œuvre.

Ces programmes ont permis de tirer un certain nombre d'enseignements quant à la mise en œuvre in situ de ces deux types de métrologies couplées à une complétion. Nous retiendrons les principaux points suivants pour prévoir une optimisation de ce type de métrologie au cours de cette thèse:

- **Le choix de la profondeur de la chambre de collection.**

Au cours des expériences PACs et PC-C, les mesures ont été réalisées dans des puits forés sur une longueur voisine de 10 m dans les laboratoires souterrains de Bure (France) et de Mont Terri (Suisse), à partir de galeries situées à -445 m, -490 m pour Bure et -300 m pour Mont-Terri (Cailteau et al., 2008). A ces profondeurs, l'influence de la biosphère et de l'atmosphère sont négligeables. Le signal mesuré a pu être mis en lien avec des phénomènes physico-chimiques de transfert de gaz bien connus (diffusion, advection, adsorption, solubilité).

Au cours de l'ANR Géocarbone Monitoring, le même système de mesure a été déployé dans un puits de 1 m de profondeur, localisé à l'aplomb d'un réservoir de CO₂ naturel (site de

Montmiral – Drôme), et également dans un puits de 1 m de profondeur situé sur un site naturellement émissif en surface (Sainte Marguerite – Puy de Dôme) (Gal et al., 2010; Battani et al., 2010). Ces deux expériences ont montré une influence non négligeable des contributions naturelles de surface (biosphère) et également des conditions climatiques liées à l'état d'hydrométrie du sol.

En conséquence le choix de la profondeur du puits de prélèvement doit être un compromis entre la complexité de la mise en œuvre d'un forage profond et la nécessité de s'affranchir au maximum des contributions de surface pour faciliter le traitement et l'interprétation des données enregistrées.

- **Le choix d'un circuit « ouvert » ou « fermé ».**

Les deux types de circuits ont été expérimentés au cours de l'ANR Géocarbone Monitoring (Gal et al., 2009; Battani et al., 2010). Dans le cas d'un circuit « ouvert », le gaz prélevé dans la chambre de collection est émis vers l'atmosphère après son analyse. Dans le cas d'un système « fermé » le gaz prélevé dans la chambre de collection est réintroduit dans celle-ci après son analyse. Le circuit « ouvert », expérimenté sur le site de Sainte Marguerite est plus aisé à mettre en œuvre, mais reste exclusivement approprié à des environnements assurant une bonne homogénéisation des gaz au niveau de la chambre de collection. Le circuit « fermé », expérimenté sur le site de Montmiral présente l'avantage de maintenir une pression totale constante dans la chambre de collection et d'éviter toute perturbation du système dans un environnement sensible aux petites variations (sol poreux).

- **L'adaptation du dispositif métrologique à la mesure in situ.**

La mise en œuvre in situ des spectromètres infrarouges et Raman est soumise à des contraintes liées en partie à la nécessité d'automatiser les mesures, et également aux contraintes de sécurité imposées sur le site industriel.

Il n'est par exemple pas envisageable de purger le spectromètre infrarouge in situ. Cette contrainte a nécessité le développement d'un système de mesure infrarouge complexe, à deux compartiments, permettant de quantifier et supprimer la contribution atmosphérique à la mesure du gaz dans la cellule (Cailteau et al., 2011). Cette méthode est plus amplement explicitée dans le Chapitre 3.2.2.4.1. p 76 de ce manuscrit.

De plus, d'un point de vue analytique, la mise en œuvre in situ impose également des contraintes sur le choix de la résolution spectrale, et le choix du nombre de scans pour la

réalisation d'un spectre infrarouge, qui ont une conséquence directe sur la vitesse de mesure et sa précision. Le choix d'un compromis entre une vitesse de mesure relativement importante (<1min) et une précision acceptable conduit à des traitements analytiques particuliers, qui seront précisés dans le Chapitre 3.2.2.4.1. p 76 de ce manuscrit.

Concernant la mise en œuvre in situ du capteur Raman, expérimentée dans le cadre de l'expérience PACs de l'ANDRA, l'expérience s'est révélée complexe, notamment à cause de la sensibilité du capteur vis-à-vis de l'alignement des divers éléments du spectromètre, de la température et de la lumière ambiante, propres aux environnements miniers de moyenne profondeur. La taille imposante du capteur et les contraintes liées au maintien des conditions de température et de luminosité contrôlées, complexifient sa mise en œuvre in situ dans des environnements restreints ou peu accessibles. En revanche, avec les récents développements technologiques, de nouveaux capteurs Raman, de type RXN (construit par Kaiser Optical Systems), compacts et opérationnels sur le terrain ont été mis sur le marché. Ces capteurs ont fait l'objet d'expérimentations in situ pour la mesure des gaz du sous-sol et du sol au cours de cette thèse.

Compte tenu des acquis antérieurs, nous avons axé les efforts de développement métrologique de cette thèse sur le monitoring de la géosphère superficielle (sous-sol et sol) et sur le monitoring de l'atmosphère (troposphère). Pour le monitoring des gaz du sous-sol, les développements métrologiques concernent essentiellement la mesure des gaz in situ par sonde Raman liquide et gaz au sein du forage Sentinelle entre -80 m et 0 m de profondeur. Pour le monitoring des gaz du sol, les efforts ont porté sur la mise en place d'une plate-forme de monitoring géochimique in situ et continu des gaz du sol, associée à un puits dédié (-3,4 m) instrumenté d'une complétion couplée à des capteurs infrarouge et Raman. Pour le monitoring de l'atmosphère, les efforts ont porté sur le développement analytique et l'optimisation d'un outil de télédétection d'émission infrarouge passive de type Open Path Gas Analyser FTIR.

Dans cette partie intitulée « Métrologie expérimentale », les métrologies sont décrites pour chacun des compartiments, Géosphère et Atmosphère, depuis leur mise au point en laboratoire jusqu'à leur déploiement sur le site de Rousse 1. L'aspect analytique portant sur la transformation des intensités spectroscopiques en données quantitatives, est également présentée pour chacun des systèmes d'analyse, en émettant tout particulièrement des algorithmes mathématiques assurant cette transformation.

CHAPITRE 3: METROLOGIE DES GAZ DE LA GEOSPHERE (de -87 m à +1 m)

Ce chapitre présente les développements métrologiques réalisés au cours de cette thèse pour le monitoring du sous-sol (-87 m; -4 m) et du sol (-4 m; 0 m). Le monitoring du sol est complété par des mesures de surface (0 m; +1 m), renseignant sur la contribution de l'activité biologique naturelle et l'activité anthropique de surface. Dans ce chapitre, les métrologies déployées sur chacun de ces 3 horizons ainsi que les traitements analytiques et mathématiques associés sont présentés.

3.1. METROLOGIE DES GAZ DU SOUS-SOL : LE Puits « SENTINELLE » (-87 m)

Dans le cadre du projet ANR Sentinelle, un puits de 87 m de profondeur nommé « puits Sentinelle » (Figure 3.1), dédié au monitoring du sous-sol, a été mis en place sur le PAD de Rousse 1 à une vingtaine de mètres à l'Est du puits d'injection.



Figure 3.1 : Vue du puits Sentinelle, dédié au monitoring géochimique des gaz du sous-sol sur le site de Rousse 1, pilote CO₂ Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques.

Le paragraphe suivant décrit les caractéristiques du puits « Sentinelle », son environnement géologique et hydrogéologique, ainsi que l'ensemble de l'instrumentation qui lui a été affecté.

3.1.1. LE Puits « SENTINELLE », SON ENVIRONNEMENT, ET SON INSTRUMENTATION

La création de ce puits de 87 m de profondeur, a mis en évidence l'existence d'un horizon aquifère superficiel formé par les poudingues (molasse) du Miocène (voir Chapitre 2.2.1. p 34). Le niveau piézométrique annuel moyen est de -45 m. La Figure 3.2 A montre une coupe détaillée du puits Sentinelle.

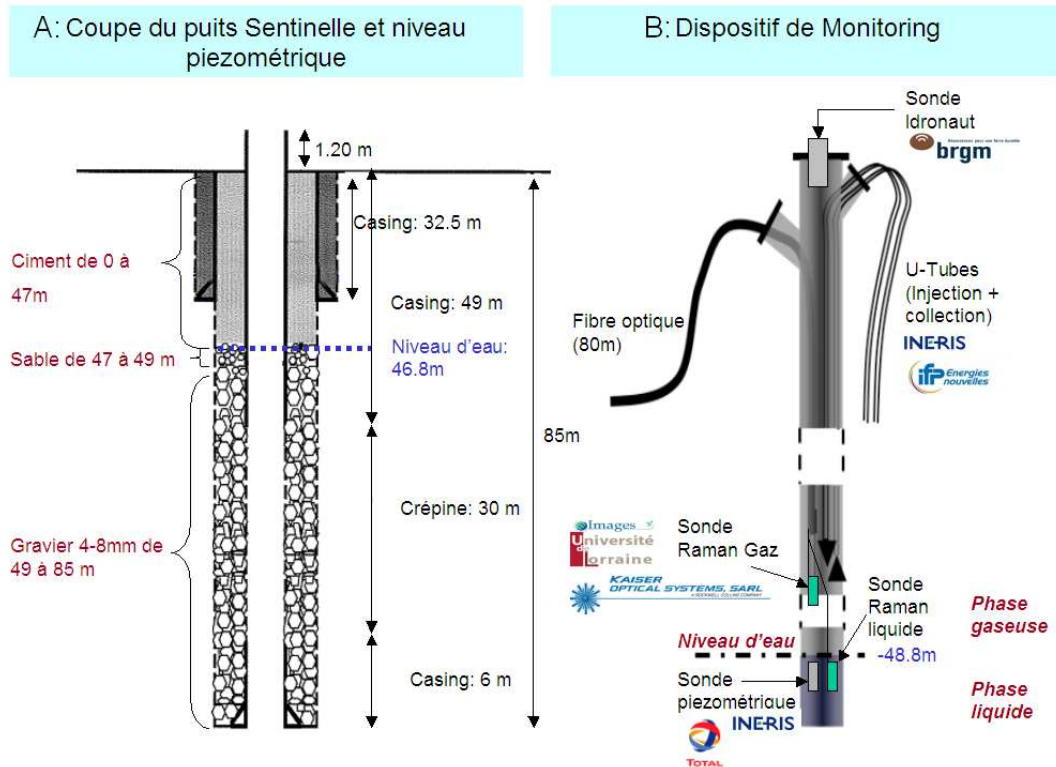


Figure 3.2 : A) Coupe détaillée du puits Sentinel. B) Equipements de monitoring géochimique mis en place dans le puits Sentinel.

Compte tenu de l'environnement géologique et hydro-géologique du « puits Sentinel », celui-ci a été pourvu des revêtements suivants :

- Un tubage a été mis en place le long des 49 premiers mètres du puits, avec une zone cimentée sur les premiers 47 m. Le puits est ainsi isolé de la zone non saturée.
- Une crépine a été mise en place entre -49 m et -79 m.
- Un tubage entre -79 m et -87 m maintient les parois du forage.

Le forage de ce puits a mis en évidence la présence d'une forte hétérogénéité du sous-sol avec l'existence de poches, entraînant une chute de l'outil de forage. Une de ces poches a ainsi été détectée à -20 m de profondeur. Ces constatations sont à mettre en parallèle avec la complexité hydrogéologique du plateau de Jurançon en grande partie liée à un environnement karstique. Comme nous le verrons dans la suite de cette thèse, cette situation va jouer un rôle important dans les mécanismes de transfert de gaz au niveau du sous-sol et du sol.

Au démarrage des études, l'envoie du puits Sentinel a été plus important que prévu, avec un niveau piézométrique avoisinant -46,8 m le 16 septembre 2009. La position de ce niveau d'eau va avoir directement une influence sur les mesures de gaz car, comme on peut le voir sur la Figure 3.2 A, il se situe au-dessus des zones crépinées. Cela signifie que tous les

gaz issus des formations géologiques du sous-sol, mesurés dans le puits sentinelle vont nécessairement transiter par la phase « eau » du puits. En d'autres termes, aucune mesure ne pourra cibler de manière directe la zone « non-saturée » du sol.

L'ensemble des outils de monitoring géochimique déployés dans le puits Sentinelle est présenté sur la Figure 3.2 B.

Le monitoring de la phase liquide est opéré par :

- une sonde piézométrique, enregistrant en continu les fluctuations du niveau de la nappe (INERIS)
- une sonde Idronaut mesurant pH, conductivité, température et oxygène dissous (BRGM)
- une sonde Raman liquide (UL) connectée par une fibre optique à un spectromètre Raman situé en surface. Cette sonde permet de mesurer les phases ioniques (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) et les gaz dissous (N_2 , O_2 , CO_2 ...).

Le monitoring de la phase gazeuse est opéré par :

- un système de prélèvement de gaz en continu raccordé à des capteurs spécifiques (INERIS) pour la mesure des teneurs en CO_2 , CH_4 et O_2 de la phase gazeuse du forage.
- une sonde Raman gaz (UL) raccordée au spectromètre Raman par une fibre optique. Cette sonde permet de mesurer les concentrations en CO_2 , CH_4 , N_2 , O_2 , et H_2O .

Dans le cadre de cette thèse nous développerons exclusivement le monitoring utilisé dans le cadre de nos recherches par sonde Raman.

3.1.2. PRESENTATION DE LA METROLOGIE DU Puits « SENTINELLE » DEVELOPPEE PAR L'UL

A cours du projet ANR Sentinelle, l'UL, en partenariat avec la Société Kaiser Optical Systems, a expérimenté pour la première fois la mesure in situ des gaz dans les phases liquide et gazeuse du sous-sol par spectrométrie Raman. Pour ce faire, deux sondes Raman spécifiques « liquide » et « gaz » ont été introduites dans le forage Sentinelle. Ces sondes sont reliées par une fibre optique de 100 m de long à un spectromètre Raman de type RXN1 (Kaiser Optical Systems) positionné en surface. L'ensemble des éléments du système, conçu par la société Kaiser Optical Systems, est présenté ci-dessous.

a) Le spectromètre Raman de type RXN1

Le spectromètre Raman RXN1 (Figure 3.3 A) doit sa spécificité à sa compacité et à son système de dispersion atypique, de type réseau holographique Holoplex. Les éléments constituant le spectromètre sont schématisés sur la Figure 3.3 B.

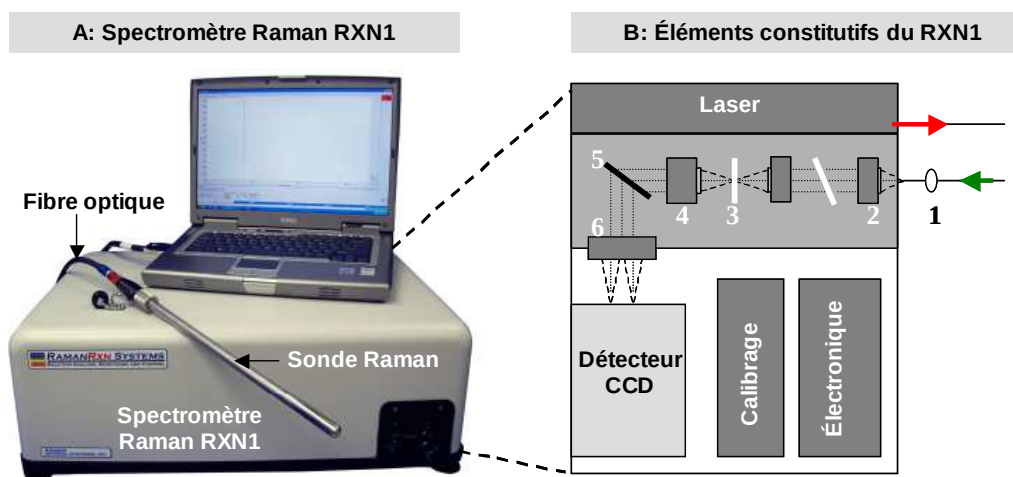


Figure 3.3: A) Photographie du spectromètre Raman RXN1. B) Eléments constitutifs du spectromètre Raman. 1: Filtre Notch; 2: Lentille de focalisation du spectromètre; 3: Fente d'entrée du spectromètre ; 4: Collimateur; 5: Réseau holographique Holoplex; 6: Lentille focale.

Il comprend :

- un laser à 532 nm d'une puissance de 100 mW
- un système de collection d'informations
- un système de filtrage permettant de sélectionner les longueurs d'ondes
- un détecteur de type CCD
- un module de calibrage permettant de calibrer automatiquement le système.

Après interaction du laser avec l'échantillon, le signal émis est collecté et filtré par un « filtre Notch », de manière à n'obtenir que le signal Raman. A l'entrée du spectromètre, un collimateur d'ouverture f/1,8 permet de rendre parallèle le faisceau incident, et de le propager au travers d'un système de transmission holographique « Holoplex ». Ce dernier permet, grâce à l'existence de deux réseaux, de disperser simultanément le signal Raman pour deux gammes de nombre d'ondes différentes: une qui correspond aux petits nombres d'ondes (175 et 2200 cm^{-1}) et l'autre dédiée aux grands nombres d'ondes (2200 à 4500 cm^{-1}). Le signal issu des deux réseaux est envoyé sur deux niveaux différents d'un détecteur CCD. Le détecteur CCD transforme chacun des photons incidents en électrons au moyen d'une électrode

photovoltaïque. Les électrons sont ensuite collectés et le signal reçu est transformé sous forme de spectre Raman. Le nombre d'électrons collectés est strictement proportionnel au nombre de photons reçus jusqu'à un certain seuil, caractérisant la saturation du détecteur. En dessous de ce seuil, il existe une relation linéaire entre l'intensité perçue au détecteur et la concentration de la molécule analysée.

b) La fibre optique

Une fibre optique de 100 m de long, constituée de deux raccords, assure la connexion entre le spectromètre Raman positionné en surface et les sondes introduites dans le puits Sentinelle (Figure 3.4). Elle comprend 4 cylindres en silice, dont deux dédiés à la propagation du faisceau laser excitateur, tandis que les deux autres permettent de collecter le signal de diffusion Raman issu de l'échantillon et de le transférer jusqu'au spectromètre. Un système de sécurité est associé à l'ensemble Laser/fibre d'excitation assurant l'arrêt immédiat du laser en cas de rupture du câble.

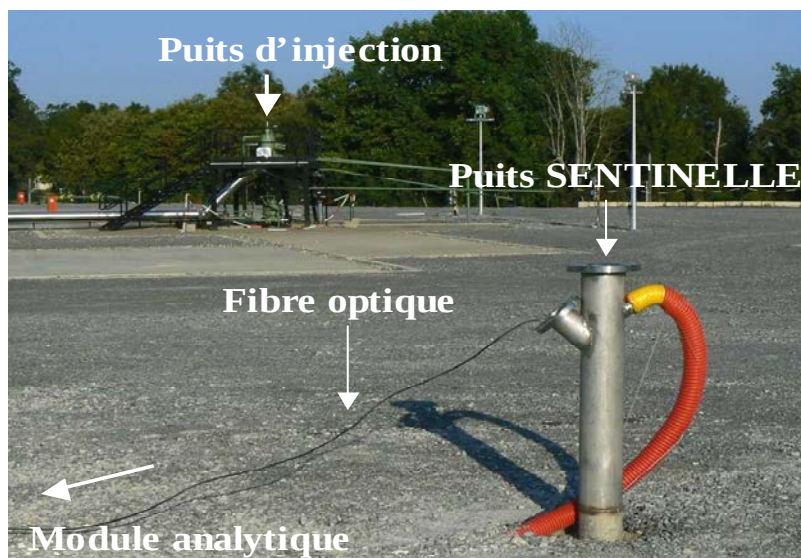


Figure 3.4 : Jonction par fibre optique du spectromètre Raman RXN1 situé en surface (module analytique), aux sondes Raman liquide et gaz introduites dans le puits Sentinelle, pilote CO₂ Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Alantiques

c) Les sondes Raman

Deux types de sondes Raman sont introduites dans le puits SENTINELLE :

- **Une sonde Raman liquide**, équipée d'une optique d'immersion (Figure 3.5 A). Cette sonde de 18 pouces de long et d'un demi-pouce de diamètre, est constituée d'Alloy C276. Ce matériau et cette configuration lui donnent une robustesse particulière pour résister à des gammes de température allant de -30°C à 450°C et à des pressions atteignant 200 bar. Elle est également résistante aux variations de pH du milieu. La sonde est pourvue d'une fenêtre en saphir et le point de focalisation se situe à 3 mm derrière cette fenêtre. Cette sonde permet de mesurer les gaz dissous (N_2 , O_2 , CO_2) dans la phase liquide du forage.
- **Une sonde Raman gaz** optimisée, de type « AirHead Probe », équipée d'une optique spécifique pour la mesure des gaz. Cette sonde, relativement compacte de 1,5 pouces de diamètre et de 10 pouces de long est présentée sur la Figure 3.5 B. L'objectif est de type SMPL20X/0.35 d'Olympus et la distance focale est de 21 mm. Une fenêtre en saphir protège la sonde de l'échantillon. Cette sonde Raman permet de mesurer la composition de la phase gazeuse (CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O) du forage.

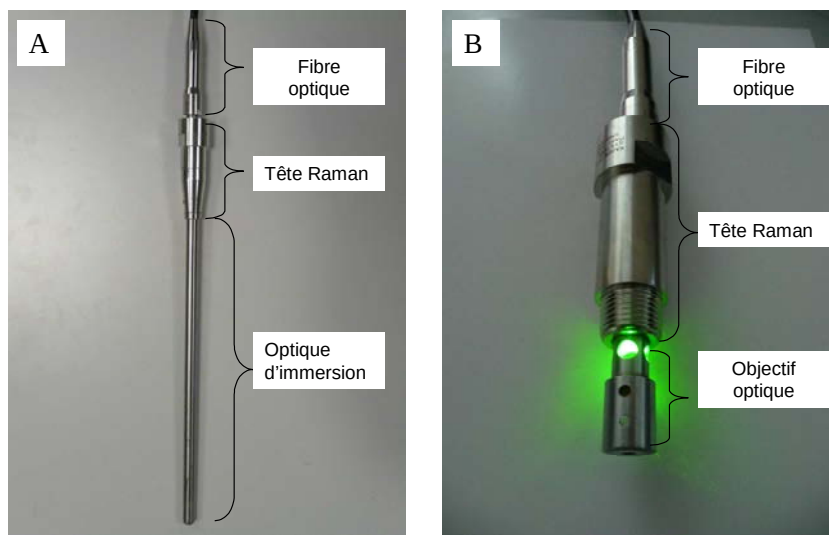


Figure 3.5 : A) Photographie de la Sonde Raman à optique d'immersion (mesures en phase liquide). B) Photographie de la Sonde Raman gaz Airhead Probe (mesure en phase gazeuse)

Les mesures Raman dans le puits Sentinelle sont des mesures discontinues, mises en œuvre lors de campagnes trimestrielles. Elles complètent les mesures acquises par les autres capteurs présents dans le puits en étant complémentaires (mesure dans la phase liquide) ou en leur donnant de la robustesse lorsqu'elles mesurent des paramètres similaires (mesures dans la phase gazeuse).

3.2. METROLOGIE DES GAZ DU SOL (-3,4 m)

Dans le cadre du projet ANR SENTINELLE, il avait été décidé de mettre en place une véritable station de mesures géochimiques en continu des gaz du sol sur la base des expériences antérieures (programmes de Recherche ANDRA, et projet ANR Géocarbonate Monitoring). Pour ce faire, un puits superficiel de -3,4 m de profondeur, que l'on nommera « Minipuits », a été foré par la Société Foradour à une vingtaine de mètres à l'Est du puits d'injection (et à quelques mètres du puits « Sentinelle »).



Figure 3.6: Création du « Minipuits » (-3,4m), dédié au monitoring des gaz du sol (site de Rousse 1, pilote CO₂ Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques)

Ce puits est destiné à recevoir une complétion instrumentée pour la mesure géochimique des gaz du sol. Dans un premier temps les caractéristiques du Minipuits, et son environnement seront présentés. Dans un second temps l'ensemble de la métrologie mise en place dans le Minipuits sera exposé élément par élément. L'aspect analytique associé aux spectroscopies infrarouge et Raman, qui constituent les principaux outils utilisés pour ce type de monitoring sera développé. Enfin nous verrons comment la combinaison des différents capteurs peut aboutir à la mise en place d'une véritable plate-forme de monitoring géochimique in situ et continu des gaz du sol.

3.2.1. CARACTERISTIQUES DU « MINIPUITS » ET SON ENVIRONNEMENT

D'après les expériences antérieures (voir section « Rappel » p 49), le choix de la profondeur du prélèvement des gaz pour la mesure des gaz du sol est un compromis entre la volonté de limiter les échanges avec l'atmosphère et une mise en œuvre et un coût du forage, raisonnables. Initialement, nous avons décidé d'entreprendre un forage de -6 m de profondeur. Les différents essais entrepris lors de la réalisation du forage ont mis en évidence

la présence d'une nappe perchée superficielle, plus ou moins pérenne, à -6 m de profondeur. En conséquence et afin de préserver une mesure des gaz directement au niveau des horizons géologiques, nous avons décidé d'arrêter la cote du forage à -3,4 m. Ceci permet également de conserver une certaine marge de sécurité quant aux battements de nappe perchée en cas de fortes précipitations. Une coupe du forage « Minipuits » dans son environnement géologique est présentée Figure 3.7.

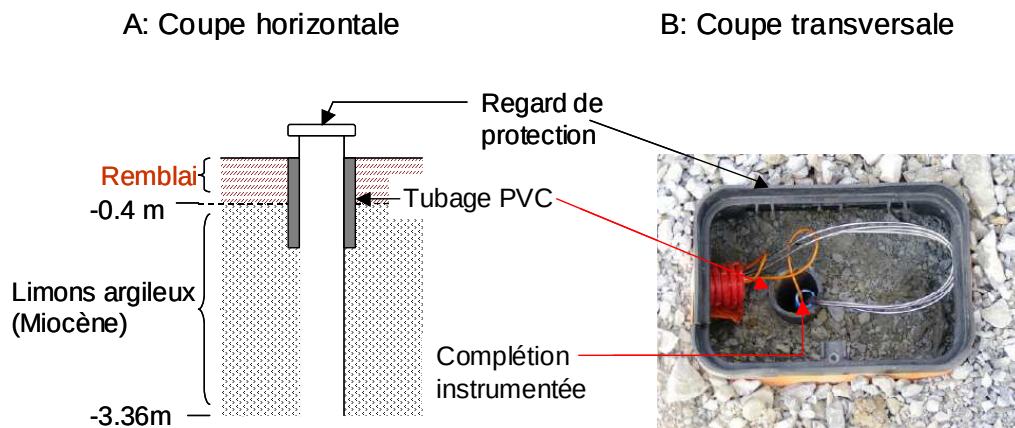


Figure 3.7 : Coupes détaillée du « Minipuits ». A) Coupe horizontale. B) Coupe transversale.

Compte tenu de sa faible profondeur, le forage n'a été tubé (tube PVC cimenté) qu'entre 0 et -1 m. Une tête de puits imperméable à l'eau surplombe l'installation.

Ce puits est destiné à recevoir une complétion, instrumentée reliée à une série de capteurs optiques (FTIR, Raman). La Figure 3.7 B montre une coupe transversale du forage, où l'on observe l'ensemble du système forage-tubage PVC-complétion. L'ensemble de ce dispositif va constituer, comme nous le verrons ci-après, l'essentiel de notre plate-forme de mesure géochimique des gaz.

3.2.2. PRESENTATION DE LA PLATE-FORME DE MESURE GEOCHIMIQUE DEPORTEE DES GAZ DU SOL

L'ensemble du système de mesure qui constitue notre plate-forme géochimique des gaz du sol est composé de 3 modules (Figure 3.8):

- La complétion proprement dite (A), avec la chambre de collection positionnée à -3,4 m de profondeur.
- Le module de circulation des gaz situé en surface (B).
- Le module de mesure (C) regroupant l'ensemble des capteurs.

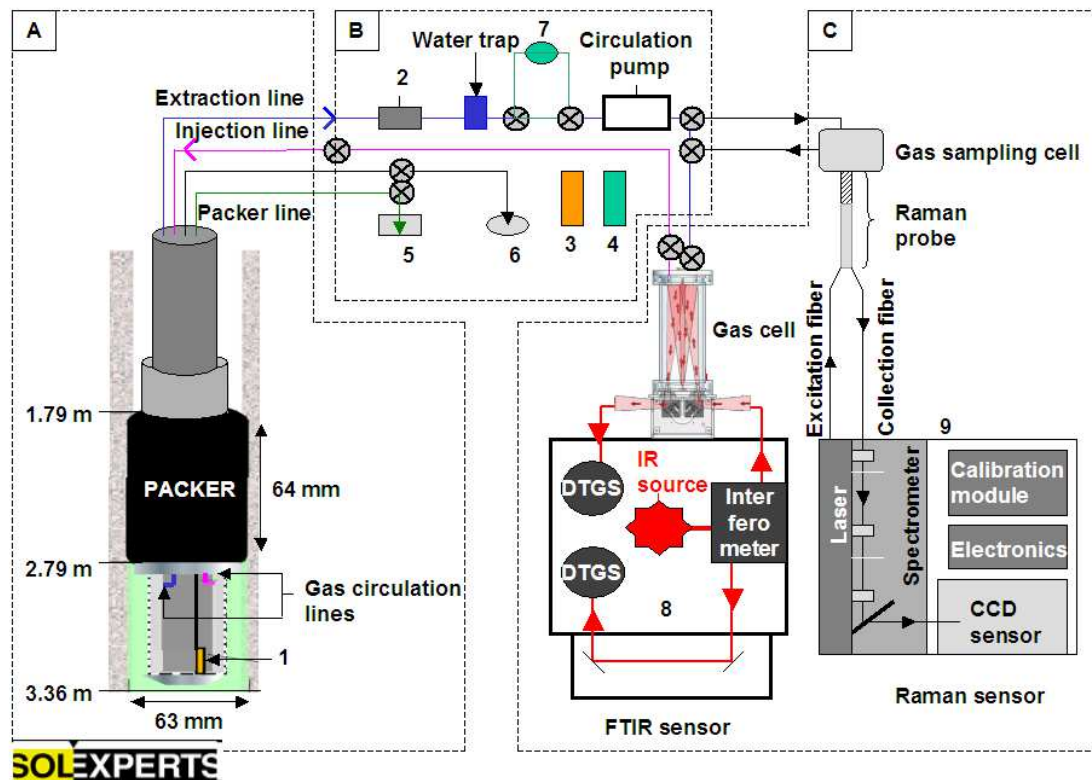


Figure 3.8 : Synoptique globale de la plate-forme de monitoring géochimique des gaz du sol in situ et continu, mise en place au niveau du Minipuits (-3,4 m). A) Complétion : 1. Chambre de collection; B) Module de circulation des gaz : 2. Capteur de pression mesurant la pression du forage; 3. Capteur de pression mesurant la pression atmosphérique; 4. Capteur de température mesurant la température atmosphérique; 5. Mesure de la pression du Packer; 6. Afficheur donnant la température du forage; 7. Débitmètre. C) Module analytique: 8. Capteur FTIR double compartiment; 9. Capteur Raman.

Le dispositif global assure aujourd'hui le prélèvement en continu du gaz de la chambre de collection, son transfert jusqu'aux différents capteurs en surface, où il est analysé, puis sa ré-introduction dans la chambre de collection. Sur la base études antérieures nous avons choisi une circulation de type « circuit fermé », où l'intégralité du gaz prélevé est réinjectée dans son milieu initial. Les différents modules constituant l'instrumentation du forage Minipuits sont respectivement présentés ci-dessous.

3.2.2.1. La complétion

L'instrumentation interne du forage ou « complétion », a été conçue et installée par la société SolExperts. La Figure 3.9A montre une photographie de la complétion avant son introduction dans le forage Minipuits. On y observe les trois principaux éléments qui la constituent, la chambre de collection, le packer et les lignes de circulations des gaz.

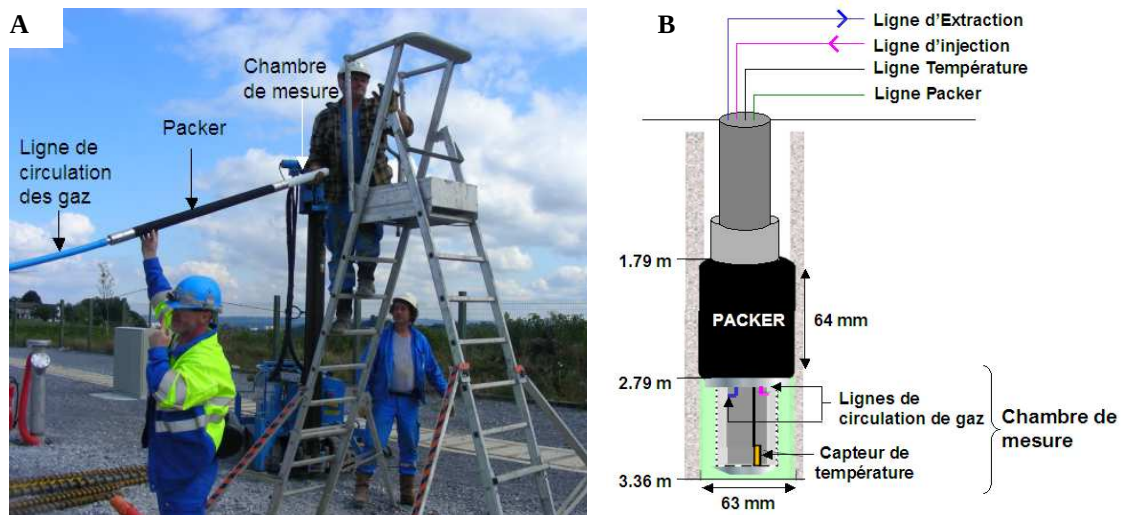


Figure 3.9 : A) Photographie de la complétion avant sa mise en place dans le « Minipuits » B) Présentation détaillée des différents éléments de la complétion.

La Figure 3.9 B détaille les caractéristiques géométriques de ces 3 éléments:

- **La chambre de collection:** elle mesure 60 cm de long et de 50 mm de diamètre. Le prélèvement continu du gaz à l'intérieur de la chambre de collection est assuré par un système de pompage électrique.
- **Le packer:** il s'agit d'un dispositif gonflable annulaire de scellement de 64 mm de long permettant d'isoler la zone de prélèvement de gaz de l'atmosphère.
- **Le module de circulation:** 2 lignes en acier inoxydable de 4 mm de diamètre assurent le transfert du gaz depuis la chambre de collection jusqu'au module de surface, puis sa réintroduction dans le forage. Une troisième ligne permet de contrôler la pression du packer depuis la surface; tandis que la quatrième est associée à un thermocouple pour mesurer en continu la température dans la chambre de collection.

Initialement, la chambre de collection était équipée d'une membrane polymérique simple. Cette membrane a été opérationnelle de septembre 2009 à décembre 2009. Fin décembre 2009, les fortes précipitations ont conduit à un battement important de la nappe jusqu'en surface. Cette situation, tout à fait anormale, s'est traduite par un ennoiment quasi-total du site d'injection. Cet ennoiment a eu une deuxième conséquence: l'introduction d'eau via la membrane de mesure au sein de la complétion et par conséquent un ennoiment partiel de celle-ci. Cet incident nous a obligés à repenser le système de mesure en modifiant la conception initiale de la membrane pour aller vers un dispositif semi-perméable (perméable au gaz et imperméable à l'eau). Pour ce faire, nous avons dû concevoir en laboratoire un dispositif spécial de tests permettant de simuler les conditions d'ennoiment d'une complétion sous des conditions contrôlées de température, pression totale, et pression partielle de gaz. Le

dispositif, expérimenté au LEM en partenariat avec la Société SolExperts est présenté sur la Figure 3.10.

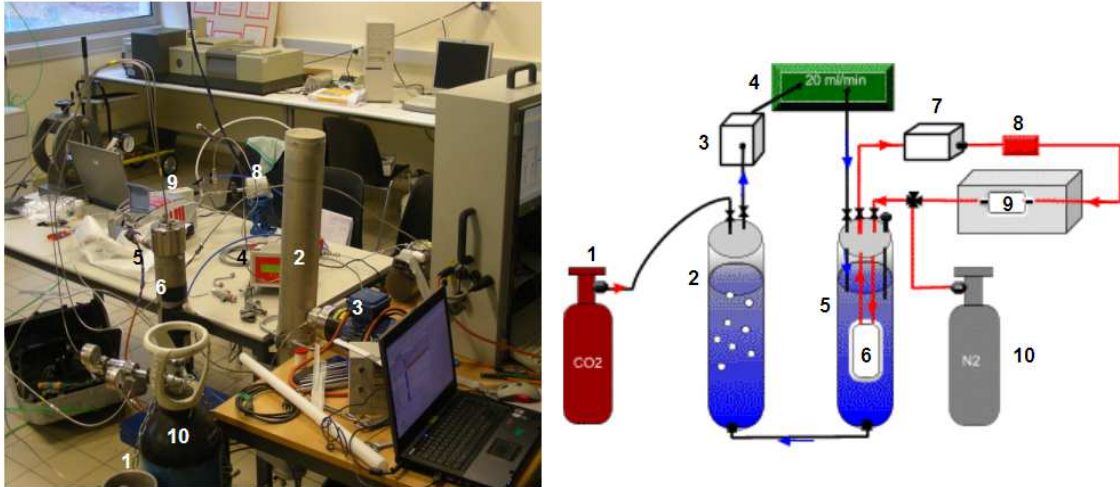


Figure 3.10 : Dispositif de laboratoire simulant les conditions d'envoie d'un forage. Ce dispositif a été utilisé pour tester un nouveau concept de complétion sous des conditions contrôlées de température, de pression totale, de pression partielle de CO_2 , et d'envoie. Le système est constitué d'un circuit eau et d'un circuit gaz fonctionnant en parallèle :

Circuit eau

1. Mélange étalon CO_2/Ar : 33% CO_2
2. Caisson destiné à la saturation de l'eau en CO_2
3. Pompe de circulation d'eau
4. Débitmètre
5. Caisson simulant le forage

Circuit gaz :

Circuit gaz :

6. Chambre de collection
7. Pompe de circulation gaz
8. Capteur de pression
9. Spectromètre FTIR
10. Azote

La chambre de collection (6) est fixée dans un milieu plus ou moins inondé et saturé en CO_2 . La saturation en CO_2 de l'eau et son homogénéisation sont assurées par le circuit eau (1-2-3-4-5-6). Le circuit gaz (6-7-8-9) assure le pompage du gaz dans la chambre de collection, initialement purgée à l'azote, et sa circulation jusqu'au spectromètre FTIR (9), où il est analysé. Le gaz est ensuite réinjecté dans la chambre de collection. Pour les expériences en milieu sec, seul le circuit gaz est actionné et le caisson (5) est rempli de gaz à concentration en CO_2 connue.

Différents types de membranes et leurs assemblages ont été testés par ce dispositif en milieu sec et en milieu inondé. L'objectif était de trouver le meilleur assemblage possible pour i) exclure les molécules d'eau, ii) maximiser le transfert des molécules de CO_2 et de CH_4 quelles que soient les conditions d'inondation et iii) être suffisamment résistant aux conditions de pression-température et aux contraintes hydrauliques du forage à long terme. Le choix s'est porté sur une configuration de 3 membranes polymériques de porosité et d'épaisseurs différentes. Pour des raisons de confidentialité, les membranes utilisées ne seront pas décrites dans ce manuscrit.

Pour les deux cas d'étude, en milieu sec et en milieu humide, l'expérience consistait à injecter dans le caisson (5) un gaz étalon connu (CO_2 ou N_2) et à quantifier le transfert de ce gaz depuis le caisson (5) jusqu'à la chambre de collection (6) à travers la membrane. Les mesures

de gaz dans la chambre de collection (6) ont été réalisées par un mini spectromètre FTIR de type Alpha (Bruker), à cellule à gaz de trajet optique fixe, dont les spécificités et les aspects de traitements analytiques sont décrits au Chapitre 3.3.2. p 107. Pour ces expériences, la quantification du CO_2 est réalisée à partir de l'aire de la bande de combinaison du CO_2 ($2\nu_2 + \nu_3$) située à 3609 cm^{-1} , sur la base de calibrages en laboratoire (voir Chapitre 3.3.2. p 107).

La réponse de la membrane testée en milieu sec est présentée sur la Figure 3.11. Cette figure montre la concentration en CO_2 mesurée dans la chambre de collection (6) après l'injection successive dans le caisson (5) de deux mélanges étalons CO_2/Ar concentrés à 2590 ppm et 20000 ppm de CO_2 .

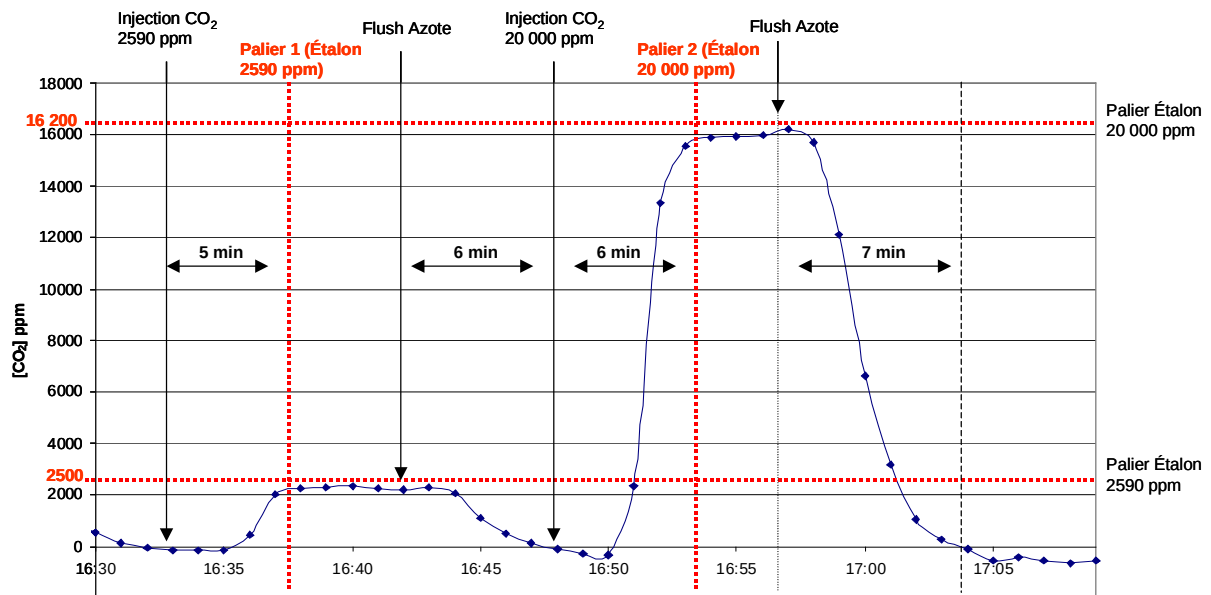


Figure 3.11 : Evaluation expérimentale du temps de transfert du CO_2 à travers la membrane de la complétion, en milieu sec et à pression partielle de CO_2 contrôlée. Les expériences ont été réalisées pour deux mélanges CO_2/Ar de concentration égale à 2590 ppm et 20 000 ppm, et également pour du N_2 pur (Flush Azote).

On constate que la concentration mesurée dans la chambre de collection atteint, en un maximum de 5 minutes, un premier palier (palier 1) à 2500 ppm. Ce palier correspond à une concentration très proche de celle du premier mélange étalon injecté dans le caisson (2590 ppm). De même, après l'injection du second mélange étalon dans le caisson (20 000 ppm), la concentration en CO_2 dans la chambre de collection atteint en moins de 6 minutes un palier à 16200 ppm. Le retour à une concentration quasi nulle après injection de N_2 (Flush azote) dans le caisson (5) est également très rapide (moins de 7 minutes). Ces expériences montrent donc un temps de réponse de la membrane quasi-instantané pour le CO_2 et pour le N_2 en milieu sec. La réponse de la membrane testée en milieu inondé est présentée Figure 3.12.

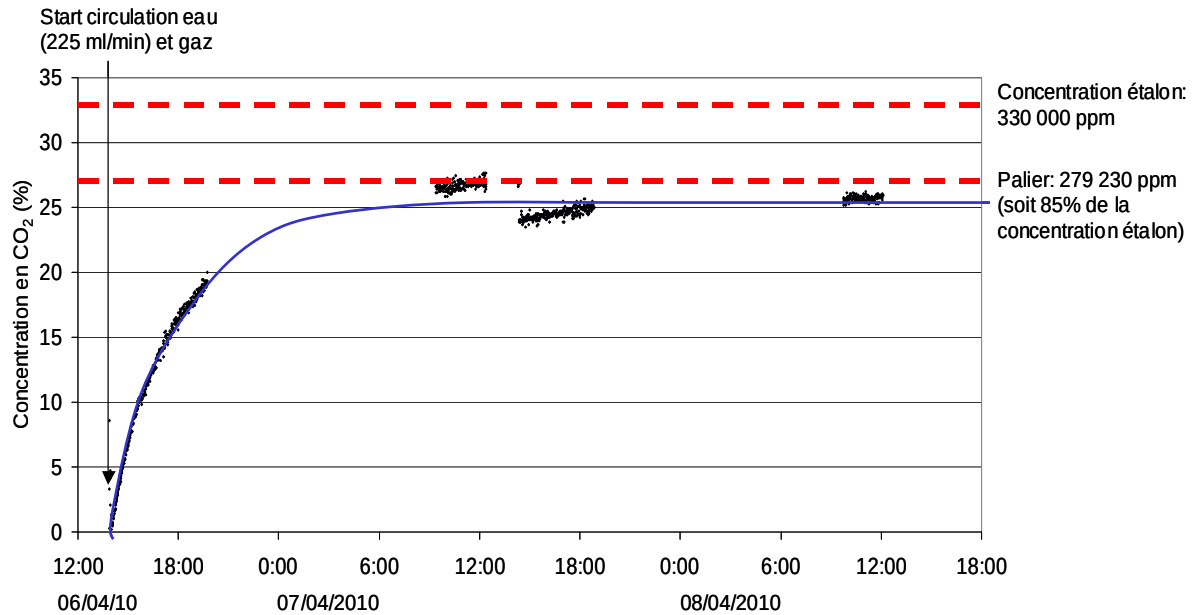


Figure 3.12 : Evaluation expérimentale du temps de transfert du CO_2 à travers la membrane de la complétion, en milieu inondé et à pression partielle de CO_2 contrôlée (concentration en CO_2 : 33%)

Cette figure montre l'évolution de la concentration en CO_2 dans la chambre de collection après injection d'un mélange étalon CO_2/Ar (concentré à 330 000 ppm de CO_2) dans l'eau du caisson (5). On constate une augmentation progressive de la concentration en CO_2 dans la chambre de collection qui, au bout de 6h d'expérience, atteint 65% de la concentration du mélange étalon injecté. Un palier est atteint au bout de 18h d'expérience, avec une concentration en CO_2 avoisinant 85% de celle du mélange étalon (330 000 ppm).

Le temps de diffusion du CO_2 à travers la membrane en milieu inondé, même s'il est plus long qu'en milieu sec, reste donc acceptable. En revanche, deux conséquences majeures sur la mesure sont à prendre en considération :

- Les phénomènes de transfert de gaz d'une durée inférieure à 6h seront mal estimés.
- Les phénomènes transitoires d'une durée supérieure à 6h seront systématiquement sous-évalués en terme d'intensité. La mesure obtenue ne correspondra alors qu'à 84% du processus.

Sur le plan mécanique, la membrane a résisté aux contraintes hydrauliques du milieu tout en laissant transiter le CO_2 . Pour s'assurer de la résistance à plus long terme de la complétion, la chambre de collection a été soumise pendant 8 jours aux contraintes hydrauliques avec une surpression de 0,5 bar dans le caisson (5) par rapport à la chambre de collection (6). Les résultats de cette expérience ont montré une excellente résistance mécanique de la membrane dans des conditions d'immersion totale et prolongée.

Ces expériences opérées avec succès ont conduit au choix définitif de la conception de la nouvelle complétion. Celle-ci a été introduite dans le Minipuits le 28 avril 2010 et connectée au module de circulation de gaz.

3.2.2.2. Le module de circulation de gaz

Le transport du fluide depuis la chambre de collection (à $-3,4$ m) jusqu'au module d'analyse est assuré par un module spécifique de circulation des gaz. Ce module a une double fonction, il assure :

- le prélèvement du gaz dans la chambre de collection et son transfert en surface
- le contrôle de l'ensemble des paramètres associés à la circulation du fluide (pression, température, débit).

Ce dispositif est présenté sur la Figure 3.13.

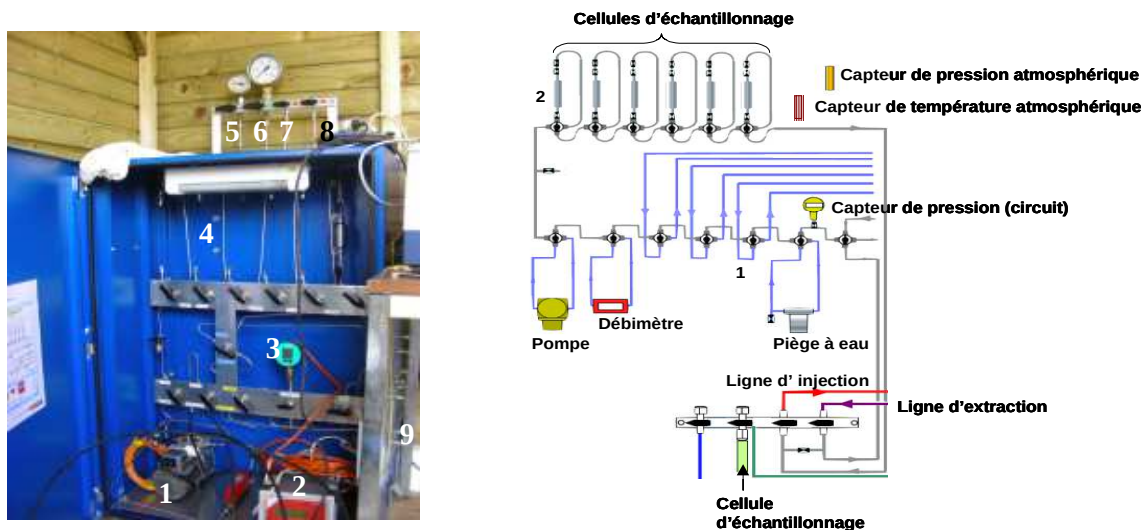


Figure 3.13: Module de circulation des gaz de la plate-forme de monitoring géochimique des gaz du sol, permettant de transférer les gaz depuis la chambre de collection ($-3,4$ m), jusqu'à la surface. A) Photographie du dispositif : 1. Pompe de circulation des gaz ; 2. Débitmètre; 3. Capteur de pression ; 4. Emplacement prévu pour cellules d'échantillonnage; 5. Ligne de contrôle du Packer ; 6. Ligne de contrôle de température (forage) ; 8. Ligne d'extraction du gaz du forage ; 9. Ligne d'injection du gaz dans le forage. B) Vue schématique détaillée: 1. Emplacement prévu pour la connexion du capteur infrarouge. 2. Emplacement prévu pour la connexion du capteur Raman.

Ce module comprend:

- Une pompe de circulation (1) dont le débit est réglé à 20 ml/min, qui permet le prélèvement continu du gaz dans la chambre de collection, son transfert jusqu'au module d'analyse positionné en surface, puis sa réinjection à l'intérieur de la chambre de collection.
- Un piège à eau assurant le contrôle et le piégeage de l'eau liquide potentiellement présente dans le circuit.

- Un débitmètre (2) et un capteur de pression (3) permettant d’asservir et contrôler les flux et pressions dans le circuit.
- Diverses cellules d’échantillonnage (4) connectées en parallèle au circuit gaz, qui permettent le prélèvement d’échantillons pour des analyses en laboratoire, sans occasionner d’entrée d’air atmosphérique dans le circuit, ni de perturbation de la pression totale.
- Diverses vannes d’entrées et de sorties permettant la connexion de capteurs annexes.
- Un capteur infrarouge permanent est connecté sur la sortie (1) du circuit (Figure 3.14 B) depuis la mise en place de la complétion. De plus, un capteur Raman a été connecté périodiquement sur la sortie (2) du système afin d’évaluer les potentialités du couplage de ces deux techniques. L’ensemble du module analytique est présenté en détail dans le paragraphe suivant.

3.2.2.3. Le module analytique (Capteur infrarouge, Capteur Raman et Capteurs spécifiques)

Le module analytique de notre plate-forme de mesures géochimiques des gaz intègre des capteurs optiques infrarouge (FTIR) et Raman et des capteurs spécifiques pour la mesure des conditions de pression, température et humidité dans le circuit et dans l’atmosphère. Les différents capteurs du module sont présentés ci-dessous.

3.2.2.3.1. Le capteur optique par spectroscopie infrarouge.

Le capteur infrarouge est un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) double compartiment, de type Tensor 27 (Figure 3.14).

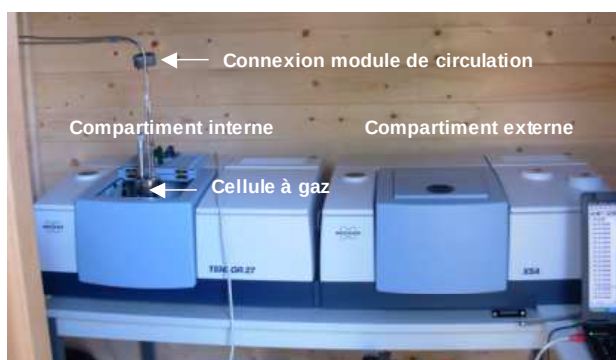


Figure 3.14 : Photographie du capteur FTIR double-compartiment, constituant un des principaux éléments du module analytique de la plate-forme de monitoring géochimique des gaz du sol (site de Rousse 1).

La Figure 3.15 présente schématiquement le dispositif et les éléments optiques qui le constituent.

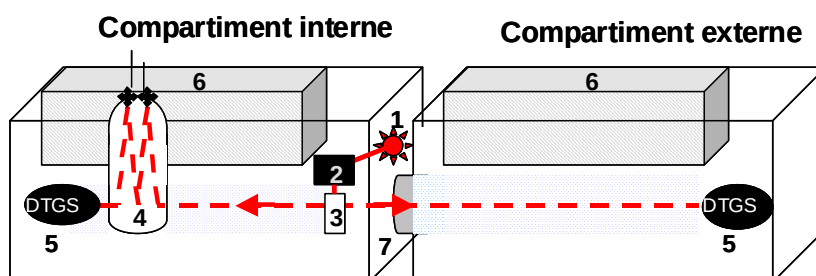


Figure 3.15 : Vue schématique du capteur FTIR double-compartment: 1.Source/laser; 2. Interféromètre de Michelson; 3. Miroir rotatif; 4. Cellule à gaz; 5. Détecteur DTGS; 6. Compartiment électronique; 7. Port de jonction entre les deux compartiments

Il comprend une source infrarouge (1), un interféromètre de Michelson (2), divers éléments optiques (3), permettant de diriger le faisceau incident vers les compartiments interne et externe du spectromètre. Le compartiment interne est dédié à la mesure des gaz du sol, continuellement injectés dans la cellule à gaz (4), et le compartiment externe est consacré à la mesure des concentrations en gaz de l'atmosphère. Les deux compartiments contiennent leur propre détecteur DTGS (5).

Dans ce paragraphe, les différents éléments du spectromètre Tensor 27 sont décrits en détail depuis la source jusqu'aux détecteurs.

a) La source

La source MIR (1) est de type «U-shaped silicon Carbide». Elle émet un rayonnement divergent polychromatique dans le moyen infrarouge (MIR). Un jeu de miroirs rend parallèle le rayonnement sortant et le propage vers l'interféromètre de Michelson.

b) L'interféromètre de Michelson

L'interféromètre de Michelson (Figure 3.16) est constitué d'une lame semi-réfléchissante (ou séparatrice) et de deux miroirs disposés perpendiculairement l'un à l'autre, dont l'un fixe (M1) et l'autre mobile (M2).

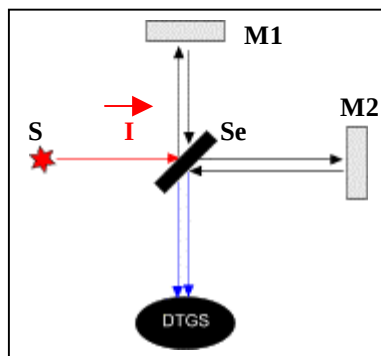


Figure 3.16 : Schéma de principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson. M1: Miroir fixe; M2: Miroir mobile; S : Source; Se : Séparatrice; DTGS : Détecteur ; I: Intensité initiale

Lorsque le rayonnement incident (I) atteint la séparatrice, il est divisé en deux faisceaux: l'un est réfléchi vers le miroir fixe (M1) et l'autre transmis vers le miroir mobile (M2). Les deux miroirs réfléchissent l'onde reçue en direction de la séparatrice, qui, de nouveau, dédouble chacun des deux rayonnements en un faisceau transmis et un faisceau réfléchi. Ces faisceaux sont alors dirigés soit de nouveau vers la source, soit en direction du détecteur. Si on considère que le miroir fixe est positionné à une distance x de la source, et le miroir mobile à une distance $x + dx$, une différence de marche entre les deux faisceaux se crée, et un déphasage apparaît au niveau du détecteur. L'interféromètre de Michelson module ainsi le signal incident issu de la source infrarouge. L'intensité du signal résultant, en fonction du déplacement du miroir porte le nom d'interférogramme.

A la sortie de l'interféromètre, le signal résultant peut être orienté via un miroir soit vers le compartiment interne, doté d'une cellule à gaz où peuvent être injectés divers échantillons de gaz, soit en direction du compartiment externe dédié à la mesure de l'atmosphère.

c) Le compartiment interne du spectromètre

Le compartiment interne est équipé d'un support spécifique permettant de positionner une cellule à gaz, de manière à être parfaitement alignée avec le faisceau sortant de l'interféromètre. Pour cette étude, nous avons choisi, sur la base d'expériences antérieures (ANR Géocarbonate Monitoring), une cellule de type White (ou multipassage) à trajet optique variable (de 0,25 à 1 m).

Sa spécificité repose sur les caractéristiques suivantes :

- Son caractère « multipassage » : Au moyen de miroirs concaves, le faisceau est reflété et refocalisé à plusieurs reprises à l'intérieur de la cellule. Un pas de vis extérieur permet de modifier l'orientation des miroirs à l'intérieur de la cellule, modifiant ainsi la trajectoire et la longueur du faisceau. En augmentant ainsi le trajet optique parcouru dans l'échantillon, sans provoquer de perte d'intensité du faisceau, on augmente considérablement la sensibilité des mesures. Selon la nature et la gamme de concentration du gaz à analyser, le trajet optique peut être optimisé en tenant compte également du seuil de saturation du détecteur. La cellule à gaz utilisée sur le site de Rousse 1 (Bruker) a un trajet optique modulable par pas de 0,25 m, entre 0,25 et 1 m. Cette fonction permet de travailler sur des gammes de concentrations très larges, allant pour le CO₂ de 100 ppm à 100%. La détection de gaz en traces est également envisageable grâce à ce système.
- La présence de deux fenêtres en fluorure de calcium (CaF₂) préserve la cellule de toute altération par l'humidité. Ce type de fenêtre est transparent dans la gamme de nombre d'ondes allant de 900 à 5500 cm⁻¹.
- Une entrée et une sortie avec une connexion spécifique « Swagelok », permettent de raccorder la cellule au module de circulation de gaz.

A la sortie de la cellule, le faisceau est orienté vers un détecteur DTGS (Deuterated TriGlycine Sulfate), où le signal est collecté sous la forme d'un interférogramme, que l'on peut convertir en spectre d'intensité en fonction du nombre d'ondes par transformée de Fourier.

d) Le compartiment externe du spectromètre

Le trajet optique dans le compartiment externe, mesure approximativement 1 m de long, et est relié au côté droit du compartiment interne par un port d'ouverture circulaire de 5 cm de diamètre. Ce compartiment est exclusivement dédié à la mesure des gaz de l'atmosphère. En conséquence, il ne nécessite pas de cellule à gaz, l'analyse est réalisée sur trajet optique « ouvert » à l'atmosphère. Lorsque le faisceau incident est orienté vers le port externe du spectromètre, celui-ci traverse rectilignement le compartiment externe jusqu'au détecteur DTGS, avec un trajet optique d'environ 1 m. Toutefois, rappelons que ce trajet optique ne peut être précisément mesuré dans les parties scellées du compartiment.

Les différents éléments du spectromètre sont contrôlés par un logiciel d'acquisition et de traitement spectral nommé OPUS. Ce logiciel offre également la possibilité d'automatiser les tâches relatives à l'acquisition des mesures et à leur traitement (intégration des bandes spectrales, soustraction spectrales...) à travers des macro-commandes. Ces macro-commandes peuvent être regroupées au sein de programmes Scripts (langage VB-script) pour organiser et contraindre leur accomplissement et leur répétitivité dans le temps. Ces scripts permettent

également de créer des interfaces « Utilisateur », permettant à l'utilisateur d'actionner seulement une partie du programme selon les besoins requis.

Pour automatiser les mesures FTIR des gaz du sol sur le site de Rousse, un programme Script spécifique a été créé. L'interface utilisateur que nous avons mise en place propose à l'utilisateur trois types de mesure :

- L'option « **Mesure Référence** » permet d'acquérir un premier spectre simple faisceau de référence, la cellule étant initialement mise sous vide. Ce spectre sera utilisé pour tous les calculs d'absorbance, quel que soit le protocole de mesure choisi (mesures simples ou continues).
- L'option « **Mesures simples** » donne la possibilité de réaliser des mesures unitaires (tests...). Ces mesures, ainsi que les résultats issus du traitement des spectres sont automatiquement enregistrés dans un fichier spécifique indépendant des autres mesures.
- L'option « **Mesures continues** » permet d'automatiser les mesures entre deux dates précises et avec un pas d'échantillonnage régulier.

Pour les modes « Mesures simples » et « Mesures continues », l'acquisition d'un couple de mesures par les compartiments interne et externe du spectromètre est suivi par les opérations suivantes :

- Calcul de l'absorbance des deux spectres à partir du spectre de référence et des spectres « simple faisceau » mesurés.
- Traitement des spectres relatif à la présence de vapeur d'eau (soustractions spectrales).
- Choix des bandes d'intégrations pour la quantification en fonction de l'intensité du spectre d'absorbance. Des seuils ont été préalablement établis en laboratoire pour automatiser le choix de la méthode de quantification en fonction de la gamme de concentration effective (voir Chapitre 3.2.2.4. p 76).
- Intégration des différentes bandes d'intérêt (H_2O , CO_2) et report des résultats dans un fichier « texte » comportant également la date et le nom du spectre mesuré.
- Un rapport d'erreur est également programmé. En cas d'erreur, les calculs d'absorbances ne sont pas réalisés, mais le programme reste opérationnel. Cette option est importante, car il est possible qu'une coupure de courant entraîne un arrêt temporaire du spectromètre, et en conséquence une erreur de connexion du système. Lors du rétablissement du courant, les mesures sont poursuivies sans aucune perturbation du système.
- Les fichiers « résultats » sont copiés dans un répertoire spécifique pour être accessibles sur le réseau informatique interne.

3.2.2.3.2. Le capteur optique par spectroscopie Raman

Le spectromètre Raman, que nous avons connecté périodiquement à la complétion, est un spectromètre de type RXN4 (Constructeur: Kaiser Optical Systems). Tout comme le spectromètre Raman RXN1 (voir Chapitre 3.1.2. p 57), il est composé d'un laser à 532 nm d'une puissance de 100 mW, d'un système de transmission holographique de type Holoplex et d'un détecteur CCD. L'ensemble est positionné dans un boîtier compact de petite taille (Figure 3.17 A).

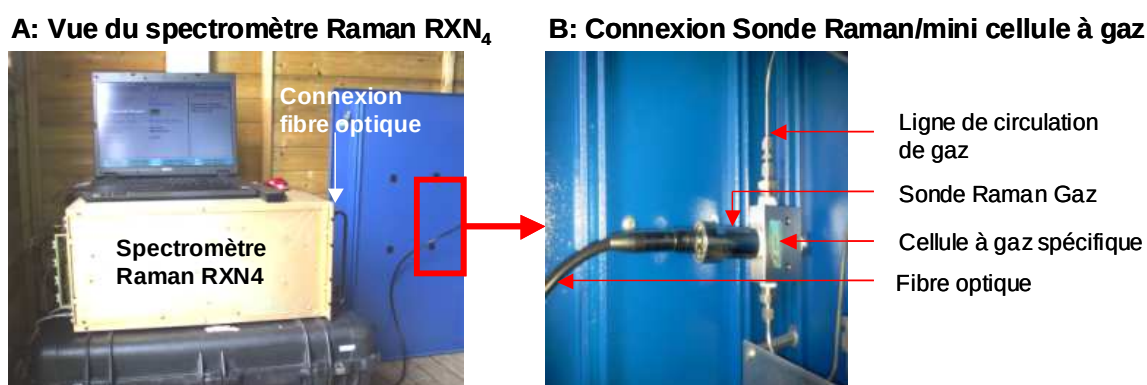


Figure 3.17 : Photographies représentant l'ensemble du système « spectromètre Raman RXN4- fibre optique-sonde Raman gaz-Cellule à gaz », connecté au module de circulation des gaz de la plate-forme de monitoring géochimique des gaz du sol associée au « Minipuits », site de Rousse 1.

Une fibre optique fait la jonction entre le spectromètre et une sonde gaz de type Airhead Probe décrite au paragraphe 3.1.2. p 57. La sonde est connectée à une mini cellule en inox (Figure 3.17 B) et celle-ci est connectée au module de circulation de gaz. Le système « fibre optique-sonde Raman-cellule » est schématisé Figure 3.18.

Le laser, propagé au travers de la fibre optique (1) et de la tête Raman (3), est focalisé sur l'échantillon gazeux affluant dans la cellule (6). Le rayonnement est réfléchi dans la cellule par un miroir (9) puis renvoyé, via la fibre optique, en direction de la fente d'entrée du spectromètre.

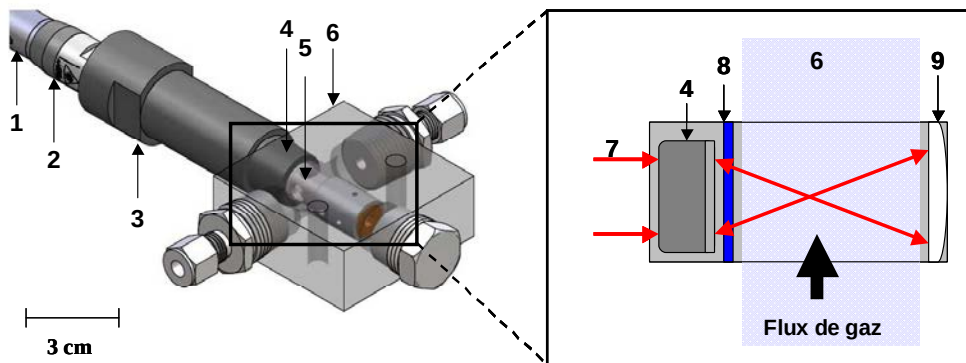


Figure 3.18 : Schéma détaillé de la sonde Raman Gaz optimisée de type « Airhead probe ». 1: Fibre optique ; 2: Indicateur Laser; 3: Tête Raman; 4: Optique de focalisation; 5: Zone à échantillon; 6: Cellule à gaz; 7: Laser; 8: Fenêtre saphir; 9: Réflecteurs.

Le spectromètre Raman est contrôlé par un logiciel spécifique nommé « Analyser Control 5.0 Software » développé par la société Kaiser Optical System. Le logiciel permet de paramétrer les mesures, d'effectuer un calibrage préalable de l'appareil ainsi que de programmer l'acquisition et l'enregistrement continu des mesures.

3.2.2.3.3. Les capteurs spécifiques.

En complément des capteurs Raman et infrarouge, un capteur portable spécifique monogaz, de type Polygard SenseAir, a été installé pour la mesure continue de la température à l'intérieur du laboratoire de terrain, de l'humidité atmosphérique et de la concentration en CO_2 atmosphérique. Les spécificités du capteur sont reportées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Caractéristiques techniques du capteur spécifique mono gaz de CO_2 type « Polygard Sense Air ».

Paramètres mesurés	Unité	Gammes de validité	Précision
Concentration en CO_2	ppm	0 à 5000	+/- 30 ppm
Humidité relative	%	0 à 99	+/-5%
Température ambiante	°C	-10 à 60	+/-0.6°C

De plus, un capteur de pression enregistre les variations de pression atmosphérique et un capteur de température, placé à l'extérieur du laboratoire de terrain permet de suivre l'évolution de la température atmosphérique.

Parmi les principaux capteurs constituant le module d'analyse de notre plate-forme géochimique, les capteurs optiques infrarouge et Raman, nécessitent un traitement analytique particulier pour transformer les données brutes en données quantitatives. Le paragraphe

suivant est consacré à la présentation des méthodes analytiques et algorithmes de calcul utilisés pour accomplir cette transformation.

3.2.2.4. Analyse quantitative des signaux optiques: Les algorithmes mathématiques de transformation des intensités spectroscopiques en données quantitatives de concentration en gaz.

L'analyse quantitative des gaz à partir des capteurs optiques infrarouge et Raman passe par la transformation des signaux optiques bruts en concentration. Cette transformation s'opère en partie à partir des lois théoriques associées aux processus d'absorption infrarouge et de diffusion Raman. Toutefois, les mesures infrarouges nécessitent en supplément une étape de calibrage en laboratoire, dont les protocoles expérimentaux et analytiques sont basés sur des acquis antérieurs. Ces lois de calibrage expérimentales, ont été spécifiquement établies dans le cadre de cette étude pour les gammes de concentrations rencontrées à Rouse 1.

Ce paragraphe est consacré à la présentation des éléments théoriques et expérimentaux permettant la quantification des gaz du sol (N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O) à partir des mesures par spectrométrie infrarouge et Raman.

3.2.2.4.1. Aspect infrarouge (Système Tensor 27-Cellule à gaz à trajet optique variable-Bruker Optics)

Classiquement, les proportionnalités entre les intensités infrarouges des bandes d'absorption des molécules analysées et leur concentration dans un mélange gazeux se définissent en fonction des droites de Beer-Lambert. Cependant, dans le cas des gaz, les profils des bandes de vibration-rotation sont souvent fins (largeur à mi-hauteur $< 0,2 \text{ cm}^{-1}$) et l'ensemble des lignes spectrales qui les constituent sont perceptibles dans leur intégralité seulement à très haute résolution (de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$). À plus basse résolution, on observe exclusivement l'enveloppe spectrale qu'elles dessinent, dont l'aire ne correspond pas exactement à la somme des aires de l'ensemble des lignes spectrales théoriques de vibration-rotation. En pratique, pour des raisons de temps de mesure, la résolution utilisée sur le terrain est de l'ordre de 2 cm^{-1} . L'effet de l'utilisation de cette « basse » résolution sur le profil des raies est illustré pour la bande de vibration fondamentale ν_3 du CO_2 sur la Figure 3.19.

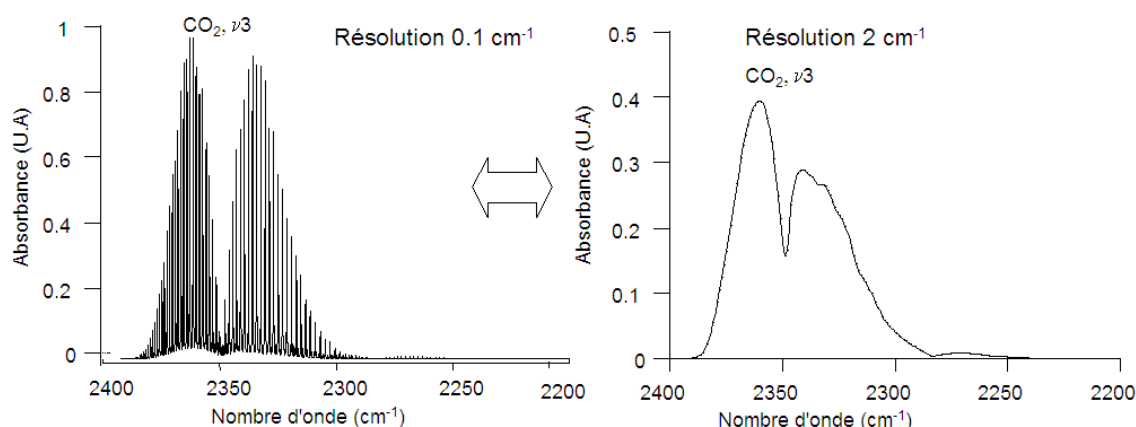


Figure 3.19 : Effet des mesures in-situ à basse résolution spectrale (2cm^{-1}) sur le profil de la bande fondamentale de vibration ν_3 du CO_2 .

Cette figure montre que l'enveloppe de la bande spectrale du CO_2 à 2349 cm^{-1} mesurée avec une résolution de 2 cm^{-1} surestime largement l'aire du profil obtenue avec une résolution de $0,1\text{ cm}^{-1}$. Cet effet impacte directement les aspects quantification. En effet, la loi de proportionnalité de Beer-Lambert ne sera plus strictement respectée. Il est donc nécessaire d'établir un calibrage expérimental du spectromètre en laboratoire pour le CO_2 et le CH_4 , à partir de mélange de gaz étalons. Par ailleurs, les acquis antérieurs (Cailteau, 2008; Cailteau et al., 2010, a,b) ont montré qu'il existe, pour le CO_2 et le CH_4 , une dépendance des lois de calibrage à la pression totale du gaz. Le calibrage doit, en conséquence, être réalisé pour toute la gamme de pression totale susceptible d'être rencontrée en condition réelle ($950 - 1050\text{ mbar}$), pour chacune des concentrations étudiées.

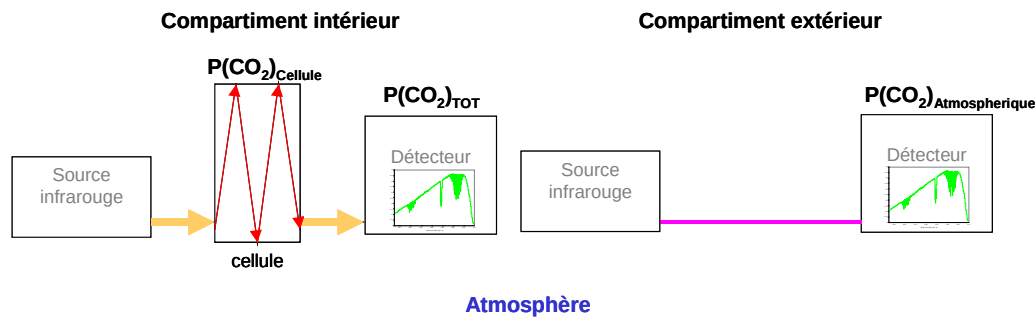
De plus, les mesures de concentration en CO_2 in situ conduisent à deux contraintes supplémentaires, en particulier liées à l'impossibilité de purger le spectromètre:

- **La présence de vapeur d'eau atmosphérique dans les compartiments du spectromètre**

Le profil IR de la vapeur d'eau se superpose en partie à celui des bandes de combinaison du CO_2 située à 3609 cm^{-1} et à 4980 cm^{-1} . Dans le cas où ces deux bandes spectrales du CO_2 sont utilisées pour les mesures quantitatives, il sera nécessaire d'effectuer une soustraction de vapeur d'eau. Les protocoles de soustraction de vapeur d'eau (soustractions spectrales) sont présentés dans l'Annexe A (article figure 3).

- **La présence de CO₂ atmosphérique dans les compartiments du spectromètre**

Pour des mesures quantitatives ciblant des faibles concentrations en CO₂ (inférieures à 1%), il est nécessaire de prendre en considération la contribution du CO₂ atmosphérique dans le compartiment interne du spectromètre. Dans cette situation, la mesure quantitative implique un retranchement de cette contribution atmosphérique. Le concept global de la soustraction atmosphérique du CO₂ se base sur les acquis métrologiques antérieurs, et en particulier sur les travaux de thèse de Cailteau (2008) et sur les deux publications associées (Cailteau et al., 2010, a, b). La Figure 3.20 résume les aspects analytiques et mathématiques associés à la soustraction du CO₂ atmosphérique.



$$P(\text{CO}_2)_{(\text{Cellule})} = P(\text{CO}_2)_{\text{TOT}} - k \times P(\text{CO}_2)_{(\text{Atmosphérique})}$$

Figure 3.20: Protocole de soustraction du CO₂ atmosphérique à partir de la mesure conjointe sur les deux compartiments du spectromètre FTIR. $P(\text{CO}_2)_{\text{TOT}}$ correspond à la pression partielle de CO₂ dans le compartiment interne du spectromètre (CO₂ cellule + CO₂ atmosphérique), $P(\text{CO}_2)_{\text{atmosphérique}}$ correspond à la pression partielle de CO₂ dans le compartiment externe du spectromètre (CO₂ atmosphérique) et $P(\text{CO}_2)_{\text{cellule}}$ correspond à la pression partielle de CO₂ exclusivement présente dans la cellule. K représente un facteur constant évaluant la différence de trajet optique entre les deux compartiments.

La pression partielle de CO₂ dans la cellule est obtenue en effectuant une soustraction de la pression partielle de CO₂ mesurée à partir du compartiment externe du spectromètre (CO₂ atmosphérique) à la pression partielle de CO₂ mesurée à partir du compartiment interne du spectromètre (CO₂ cellule + CO₂ atmosphérique), à un facteur k près. Ce facteur k traduit la différence de trajet optique entre les deux compartiments. Ce facteur est dans un premier temps mesuré, en maintenant le vide dans la cellule du compartiment interne du spectromètre et en comparant dans ces conditions, les mesures opérées sur les deux compartiments du spectromètre. Dans ces conditions, l'équation illustrée Figure 3.20 devient:

$$P(\text{CO}_2)_{\text{TOT}} = k \times P(\text{CO}_2)_{(\text{atmosphérique})} \quad (3-1)$$

A partir de l'équation (3-1), le facteur k est directement calculé par le rapport:

$$k = \frac{P(\text{CO}_2)_{TOT}}{P(\text{CO}_2)_{(atmosphérique)}}$$

Le facteur k peut être ajusté, dans un deuxième temps, par minimisation des différences entre les concentrations mesurées et théoriques (mélanges étalons).

Compte tenu des gammes de concentration en CO_2 et CH_4 envisagées sur le site de Rousse 1, à partir des mesures antérieures, nous avons mené expérimentalement les opérations de calibrage pour des concentrations en CO_2 allant de 150 ppm à 33% et de CH_4 allant de 800 ppm à 6,05% et pour des pressions totales allant de 950 mbar à 1050 mbar. Les lois de calibrage obtenues pour ces deux gaz sont présentées ci-dessous.

a) Etablissement des lois de calibrage du CO_2 .

Selon la gamme de concentration (supérieure ou inférieure à 1%), les protocoles et les traitements analytiques (soustraction ou non du CO_2 atmosphérique, soustraction ou non de la vapeur d'eau, choix des bandes d'absorption pour la quantification) diffèrent. La Figure 3.21 illustre les bandes spectrales utilisées pour la quantification du CO_2 en milieu non purgé, en fonction de la gamme de concentration. Les spectres présentés sont des spectres expérimentaux mesurés sur des mélanges CO_2/Ar étalon compris entre 500 ppm et 33%.

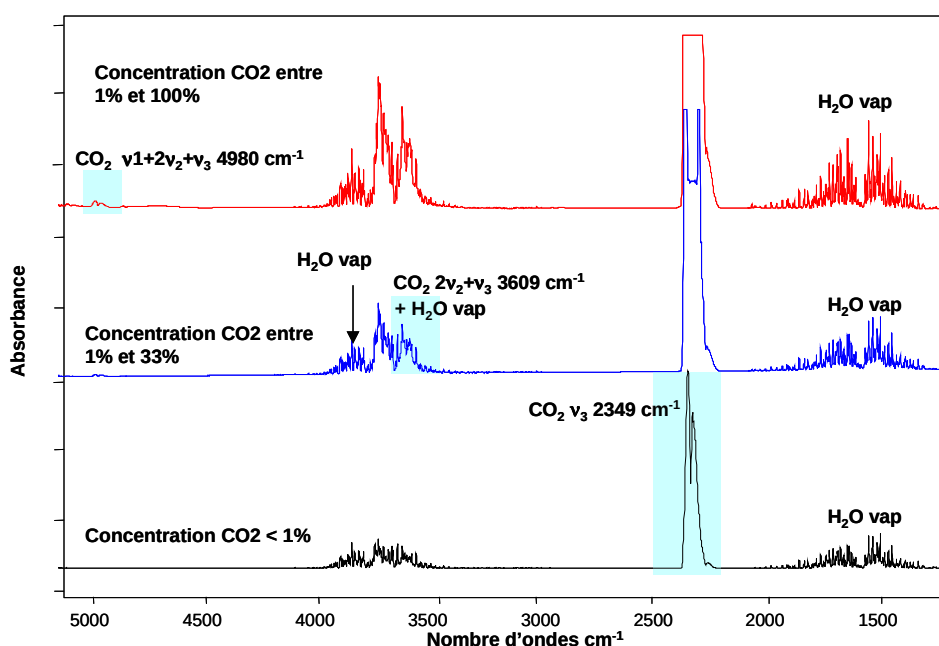


Figure 3.21 : Spectres expérimentaux mesurés sur des mélanges étalons CO_2/Ar , contenant 1 à 33% de CO_2 . Les bandes spectrales utilisées pour la quantification (cadres bleus) diffèrent en fonction de la gamme de concentration.

Selon la gamme de concentration, les protocoles de traitements analytiques sont les suivants :

- Pour les faibles concentrations ($< 1\%$), la quantification est réalisée à partir de la bande de vibration du CO_2 la plus intense, qui est la bande fondamentale (ν_3) située à 2349 cm^{-1} . Cette bande présente l'avantage de ne pas être perturbée par la signature infrarouge de la vapeur d'eau (Figure 3.21). En revanche, pour cette gamme de concentration, il est nécessaire de soustraire la contribution du CO_2 atmosphérique.
- Pour les fortes concentrations ($> 1\%$), la quantification est réalisée à partir de la bande de combinaison du CO_2 ($2\nu_2 + \nu_3$) située à 3609 cm^{-1} . Pour ces concentrations, la contribution du CO_2 atmosphérique dans le compartiment interne du spectromètre est supposée négligeable. En revanche, comme le montre la Figure 3.21, cette bande se superpose à la signature infrarouge de la vapeur d'eau. En conséquence, une opération de soustraction de vapeur d'eau doit être réalisée.
- La bande de combinaison du CO_2 située à 4980 cm^{-1} ($\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$) peut également être utilisée pour quantifier les concentrations supérieures à 1% . Bien que celle-ci soit moins sensible aux petites variations de concentration, elle permet de s'affranchir plus facilement de la contribution de l'eau atmosphérique sous forme liquide ou vapeur. Nous verrons en effet, dans la suite de ce manuscrit, que la présence d'eau condensée dans le circuit peut affecter de manière importante les spectres infrarouges et en particulier sur la gamme spectrale comprise entre 2800 et 4000 cm^{-1} . En conséquence, dans ce type de cas, la quantification peut être réalisée en utilisant la bande de combinaison du CO_2 située à 4980 cm^{-1} . Cette bande spectrale permet également de quantifier des concentrations pouvant aller jusqu'à 100% .

Calibrage pour les faibles concentrations: de 150 à 7000 ppm

Pour les concentrations en CO₂ comprises entre 150 et 7000 ppm, la phase de calibrage expérimentale a été réalisée en deux temps:

- Des mesures ont été opérées pour des échantillons étalons de différentes concentrations en milieu continuellement purgé, au moyen d'un spectromètre de type IFS 55 (Bruker) et de la cellule à gaz à trajet optique modulable. Ces mesures ont permis de construire les lois de calibrage décrivant la relation entre l'aire de la bande de CO₂ à 2349 cm⁻¹, la pression partielle de CO₂ et la pression totale, en s'affranchissant de la contribution atmosphérique.
- Des mesures en milieu non purgé ont été opérées sur les mêmes échantillons étalons, par le spectromètre de terrain double compartiment, à cellule à gaz à trajet optique modulable, de type Tensor 27 (Bruker). Pour ces mesures, en plus de la transformation du signal en concentration, le protocole de soustraction du CO₂ atmosphérique décrit précédemment a été appliqué. Les concentrations résultantes ont été comparées aux concentrations théoriques afin de définir l'erreur de mesure.

Les résultats de ces deux types d'expériences sont présentés ci-dessous.

Etape 1: Etablissement des lois de calibrage en milieu purgé.

Lors de la première étape, les lois de calibrages ont été établies en milieu purgé pour des concentrations allant de 150 à 7000 ppm et pour des pressions totales comprises entre 950 et 1050 mbar. L'expérience a été répétée quatre fois. L'écart type de reproductibilité des mesures d'aire ne dépasse pas 2,3 %. La Figure 3.22 montre les relations obtenues entre l'aire de la bande fondamentale du CO₂ située à 2349 cm⁻¹ (v₃) et la pression partielle de CO₂ injecté dans la cellule pour chacune des pressions totales.

On constate l'existence de relations polynomiales de degré 3, dont les coefficients évoluent avec la pression totale. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Cailteau (2008). Pour une pression totale donnée, la pression partielle de CO₂ (P CO₂) s'écrit:

$$P\text{ CO}_2 = a A_v^3 + b A_v^2 + c A_v \quad (3-2)$$

Avec: $P\text{ CO}_2$, la pression partielle de CO₂ injectée dans la cellule
 a, b, c , les coefficients des équations polynomiales
 A_v , l'aire de la bande spectrale du CO₂ centrée à 2349 cm⁻¹

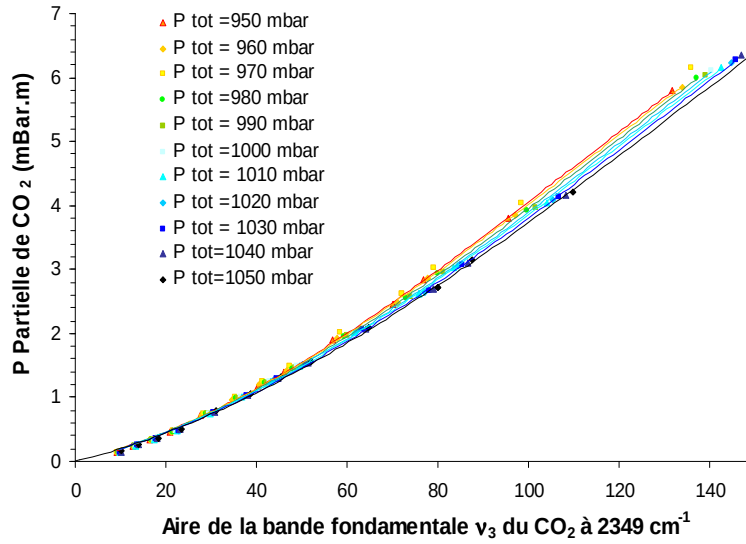


Figure 3.22 : Courbes de calibration du spectromètre FTIR, calculées à partir de la bande ν_3 du CO_2 pour les concentrations allant de 150 à 7000 ppm (pressions partielles allant de 1 à 7 mbar.m).

La Figure 3.23 montre l'évolution des coefficients a, b, c en fonction de la pression totale (Ptot).

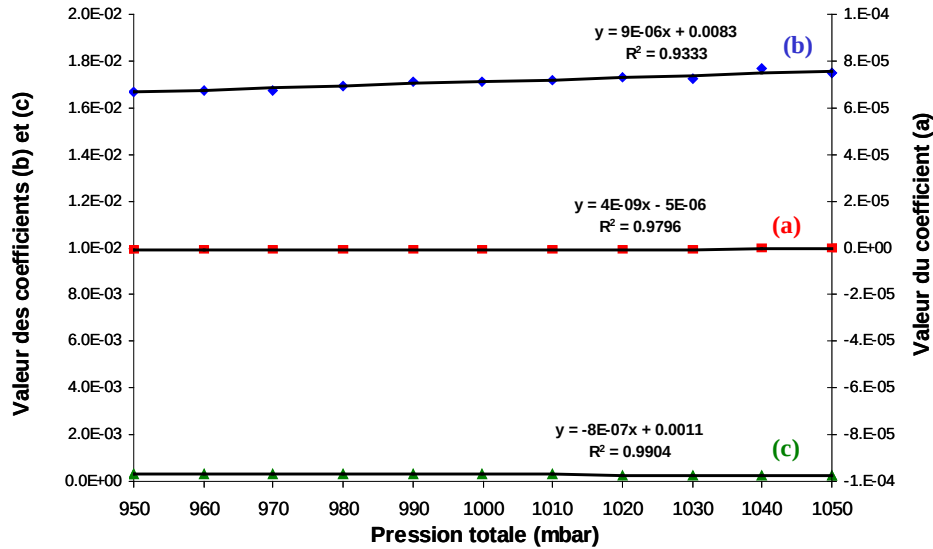


Figure 3.23 : Evolution des coefficients des courbes de calibration en fonction de la pression totale (gamme de concentration en CO_2 allant de 150 à 3000 ppm)

On constate l'existence d'une relation linéaire entre chacun des coefficients des courbes polynomiales et la pression totale. Cette relation s'écrit, pour chacun des coefficients a,b, et c:

$$a = \alpha P_{\text{tot}} + \beta \quad (3-3)$$

$$b = \chi P_{\text{tot}} + \delta \quad (3-4)$$

$$c = \varepsilon P_{\text{tot}} + \phi \quad (3-5)$$

Avec: $\alpha, \beta, \chi, \delta, \varepsilon, \phi$, les coefficients de calibration (constantes)
 P_{tot} , la pression totale du mélange gazeux

En combinant les équations (3-2), (3-3), (3-4) et (3-5), la pression partielle de CO₂ (P_{CO_2}) peut être calculée pour n'importe quel mélange gazeux à partir de l'aire de la bande considérée (A_v) et de la pression totale (P_{tot}):

$$P_{CO_2} = (\alpha P_{tot} + \beta) \times A_v^3 + (\chi P_{tot} + \delta) A_v^2 + (\varepsilon P_{tot} + \phi) A_v \quad (3-6)$$

Les coefficients des courbes sont reportés dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 Coefficient des équations polynomiales définies expérimentalement, reliant l'aire de la bande spectrale fondamentale du CO₂ à 2349 cm⁻¹ à la pression partielle de CO₂ en fonction de la pression totale du mélange gazeux.

Coefficient	Valeur attribuée
α	4.173E-09
β	-4.9659E-06
χ	-8.2721E-07
δ	0.00112503
ε	8.8075E-06
ϕ	0.00831235

La Figure 3.24 montre une représentation tridimensionnelle des lois de calibrages, interpolées sur une gamme de concentration allant de 150 à 7000 ppm et sur une gamme de pression totale allant de 950 à 1050 mbar.

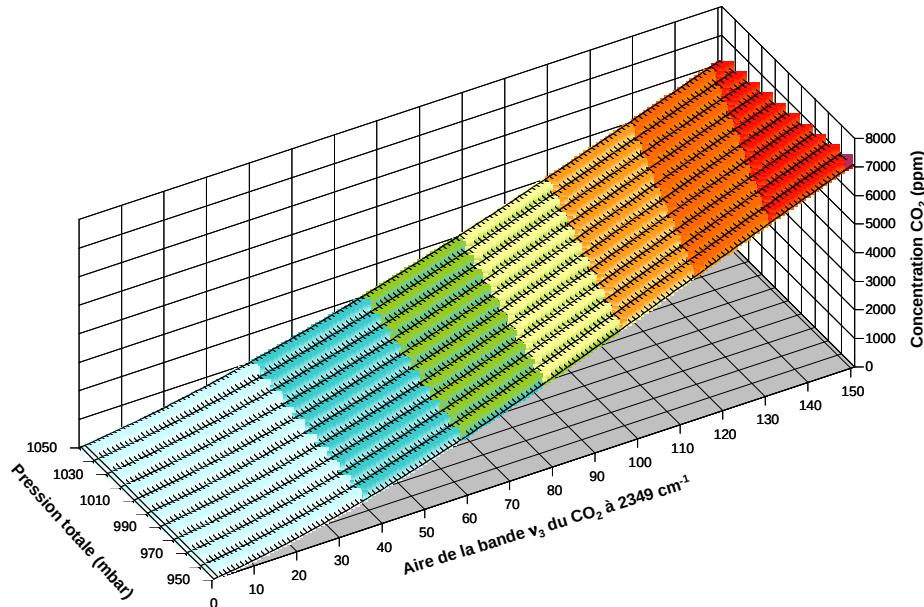


Figure 3.24 : Représentation tridimensionnelle des lois de calibrages du CO₂ dans l'espace (P_{totale} , Aire, Concentration), interpolées sur une gamme de concentration allant de 150 à 7000 ppm et sur une gamme de pression totale allant de 950 à 1050 mbar: Utilisation de la vibration fondamentale du CO₂ (ν_3) à 2349 cm⁻¹.

Cette représentation 3D des lois de calibrage permet de quantifier de façon continue, pour tout mélange gazeux ayant une teneur en CO₂ inférieure à 1%, la concentration en CO₂ à partir de l'aire de la bande de vibration IR du CO₂ à 2349 cm⁻¹, et de la pression totale du mélange gazeux.

Etape 2 : Vérification du protocole de soustraction de la contribution atmosphérique.

La seconde étape de ce calibrage a consisté à valider expérimentalement le protocole de calcul relatif à la soustraction du CO₂ atmosphérique. Pour ce faire, des mesures ont été réalisées, au moyen du spectromètre de terrain double compartiment de Type Tensor 27, non purgé, sur les mêmes mélanges gazeux étalons et pour les mêmes gammes de pressions totales évoquées précédemment,.

Comme nous l'avons vu précédemment (Figure 3.20 p 78), l'équation globale permettant de quantifier la pression partielle de CO₂ dans la cellule (P CO₂ cellule) à partir des mesures opérées sur les compartiments interne (P CO₂int) et externe (P CO₂ext) du spectromètre s'écrit:

$$PCO_2 \text{ cellule} = P_{CO_2 \text{ int}} - k \times P_{CO_2 \text{ ext}} \quad (3-7)$$

Avec:

PCO₂ cellule, la pression partielle de CO₂ du mélange gazeux dans la cellule,

PCO₂ int, la pression partielle de CO₂ mesurée à partir du compartiment interne du spectromètre,

P CO₂ ext, la pression partielle de CO₂ mesurée par le compartiment externe du spectromètre

K, le facteur de trajet optique

En combinant les équations (3-6) et (3-7), on obtient:

$$PCO_2 \text{ cellule} = (\alpha P_{tot} + \beta) A_v^3 + (\chi P_{tot} + \delta) A_v^2 + (\varepsilon P_{tot} + \phi) A_v - k \times [(\alpha P_{ext} + \beta) A_v^3 + (\chi P_{ext} + \delta) A_v^2 + (\varepsilon P_{ext} + \phi) A_v] \quad (3-8)$$

Avec: $\alpha, \beta, \chi, \delta, \varepsilon, \phi$, les coefficients de calibrage (constants),

P_{tot}, la pression moyenne entre l'atmosphère et la cellule

P_{ext}, la pression atmosphérique

A_v, l'aire de la bande du CO₂ centrée à 2349 cm⁻¹

Dans cette équation, la pression totale (notée *P_{tot}*) correspond à la moyenne entre la pression totale atmosphérique et la pression totale mesurée dans la cellule (Cailteau, 2008).

Le facteur *k* a été évalué dans un premier temps expérimentalement: des mesures conjointes ont été réalisées en continu (toutes les 15 minutes) sur une durée de 8h par les deux compartiments du spectromètre, en l'absence de gaz dans la cellule du compartiment interne

(cellule maintenue sous vide). Le rapport $PCO_2 \text{ int} / PCO_2 \text{ ext}$ est constant pour l'ensemble des mesures: il traduit la différence de trajet optique entre les deux compartiments. Sa valeur moyenne a été estimée à $0,76 \pm 0,1$. Ce facteur a été dans un second temps ajusté à 0,85, par minimisation de l'erreur entre les concentrations calculées et les concentrations théoriques. L'erreur relative calculée sur les mesures quantitatives de CO_2 , obtenues après l'opération de soustraction du CO_2 atmosphérique, est estimée par l'équation suivante :

$$\text{Erreur}\% = \frac{P_{CO_2 \text{ calculée}} - P_{CO_2 \text{ théorique}}}{P_{CO_2 \text{ théorique}}} \quad (3-9)$$

La Figure 3.25 illustre l'erreur relative calculée pour trois expériences de validation, en fonction des concentrations en CO_2 théorique des mélanges gazeux étalons.

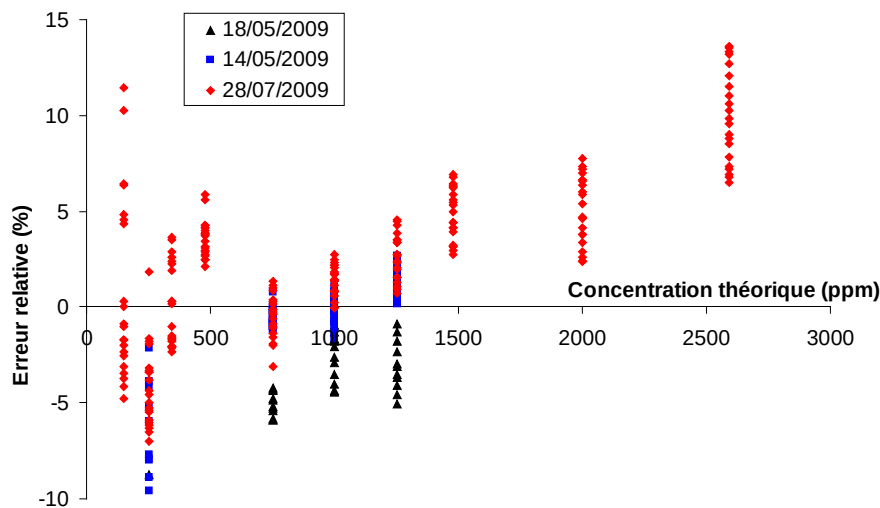


Figure 3.25 : Représentation de l'erreur relative sur la quantification des concentrations en CO_2 comprises entre 150 à 3000 ppm (utilisation de la bande fondamentale à 2349 cm^{-1})

On constate que l'erreur relative sur les trois expériences reste globalement inférieure ou proche de $\pm 10\%$ pour l'ensemble des concentrations. L'erreur relative semble dépendre de la pression totale du mélange gazeux. L'approximation qui tend à injecter dans l'équation (3-8) la moyenne des pressions totales entre l'atmosphère et la cellule pour définir le terme « P_{tot} » pourrait être en partie responsable de cette dépendance.

Calibrage pour les grandes concentrations : de 3000 ppm à 8%

Pour les concentrations supérieures à 3000 ppm, la contribution du CO_2 atmosphérique présent dans le compartiment interne du spectromètre est négligée. Cependant, en présence de vapeur d'eau atmosphérique, l'utilisation de la bande de combinaison du CO_2 ($2\nu_2 + \nu_3$) à 3609 cm^{-1} pour l'analyse quantitative implique une déconvolution des signaux infrarouges du CO_2 et de la vapeur d'eau, par des opérations de soustraction spectrale (voir Annexe A, article Figure 3). Tout comme pour les faibles concentrations, le calibrage a été réalisé en deux temps, en milieu purgé pour l'établissement des courbes de calibrage (mesures sur échantillons étalons par le spectromètre IFS 55), puis en milieu non purgé (mesures sur échantillons étalons par le spectromètre Tensor 27) pour la validation des opérations de soustraction de vapeur d'eau.

Etape 1 : Etablissement des lois de calibrage en milieu purgé.

L'expérience a été également répétée 4 fois pour une gamme de concentration allant de 3000 ppm à 8% et pour des pressions totales allant de 950 mbar à 1050 mbar. L'écart type de reproductibilité des mesures a été estimé à 3% en unités d'aire. La Figure 3.26 montre les lois de calibrage obtenues entre l'aire de la bande du CO_2 située à 3609 cm^{-1} ($2\nu_2 + \nu_3$) et la pression partielle de CO_2 injectée dans la cellule pour chacune des pressions totales.

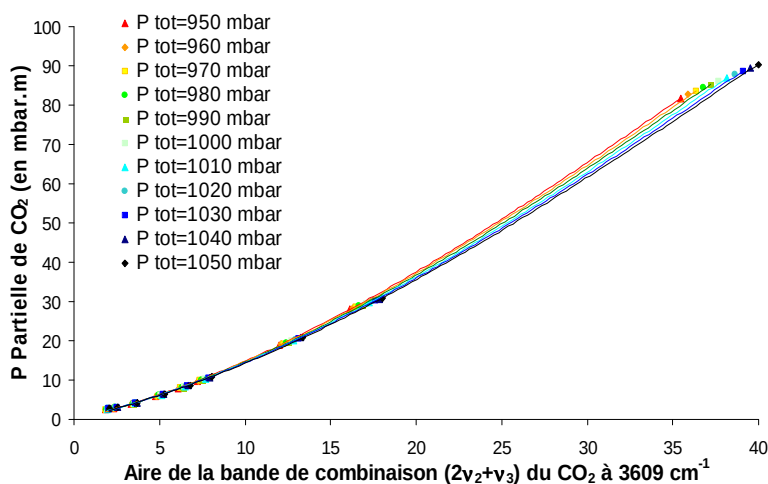


Figure 3.26 : Courbes de calibrage du spectromètre FTIR, calculées à partir de la bande de combinaison du CO_2 ($2\nu_2 + \nu_3$) pour les concentrations en CO_2 allant de 3000 à 8%.

On constate l'existence de relations polynomiales de degré 3 reliant l'aire de la bande de CO_2 et la pression partielle de CO_2 , dont les coefficients dépendent de la pression totale du mélange gazeux. La Figure 3.27 montre l'évolution des coefficients des polynômes en fonction de la pression totale du mélange gazeux.

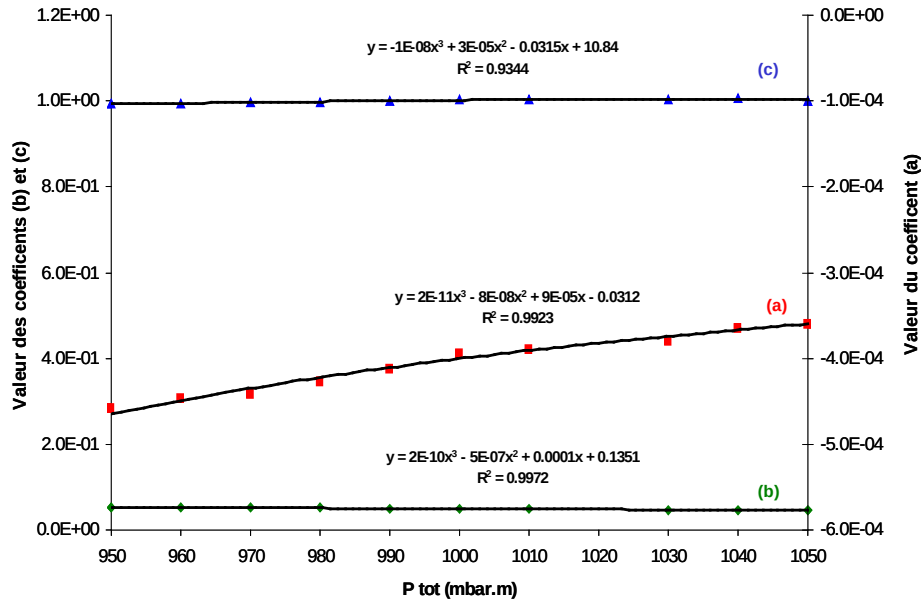


Figure 3.27 : Evolution des coefficients des courbes de calibration en fonction de la pression totale pour la gamme de concentration en CO_2 allant de 3000 ppm à 8%

On constate que ces coefficients évoluent en fonction de la pression totale selon des lois polynomiales de degré 3. L'équation reliant la pression partielle de CO_2 (PCO_2), l'aire de la bande (A_v) et la pression totale (P_{tot}) s'écrit donc:

$$P_{CO_2} = (\alpha P_{tot}^3 + \beta P_{tot}^2 + \chi P_{tot} + \delta) \times A_v^3 + (\varepsilon P_{tot}^3 + \phi P_{tot}^2 + \gamma P_{tot} + \eta) \times A_v^2 + (\iota P_{tot}^3 + \varphi P_{tot}^2 + \kappa P_{tot} + \lambda) \times A_v \quad (3-10)$$

Avec: $\alpha, \beta, \chi, \delta, \varepsilon, \phi$, les coefficients de calibration (constantes)
 P_{tot} , la pression totale du mélange gazeux
 A_v , l'aire de la bande du CO_2 centrée à 3609 cm^{-1}

Les coefficients correspondant à ces lois de calibration sont reportés dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Coefficient des équations polynomiales de calibration reliant l'aire de la bande de combinaison du CO_2 ($2\nu_2 + \nu_3$) centrée à 3609 cm^{-1} et la pression partielle de CO_2 en fonction de la pression totale.

Coefficient	Valeur attribuée
α	2.4902E-11
β	-7.9571E-08
χ	8.5429E-05
δ	-3.1160E-02
ε	2.3089E-10
ϕ	-4.5380E-07
γ	1.3693E-04
η	1.3511E-01
ι	-1.1690E-08
φ	3.3348E-05
κ	-3.1496E-02
λ	1.0840E+01

Ces lois de calibrage ont été interpolées pour une gamme de concentration allant de 0,3 à 8 % et pour une gamme de pression totale allant de 950 à 1050 mbar. La Figure 3.28 représente l'expression continue de ces lois de calibrage dans l'espace (P_{totale} , Aire, Concentration), déterminée à partir de la vibration de combinaison du CO_2 à 3609 cm^{-1} .

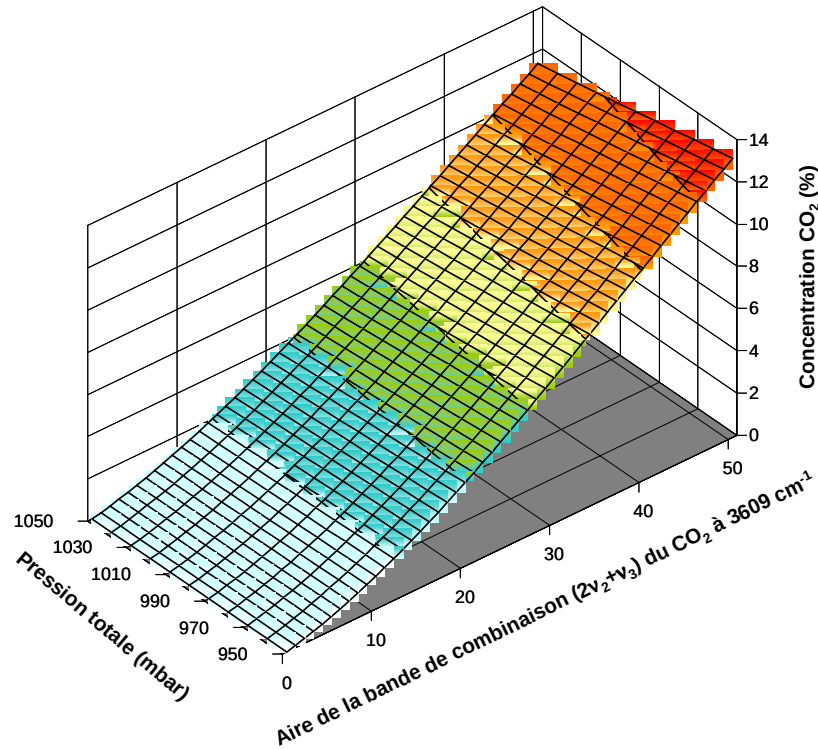


Figure 3.28 : Représentation tridimensionnelle des lois de calibrages du CO_2 dans l'espace (P_{totale} , Aire, Concentration), interpolées sur une gamme de concentration allant de 0,3 à 8% et sur une gamme de pression totale allant de 950 à 1050 mbar: Utilisation de la bande de combinaison du CO_2 ($2\nu_2 + \nu_3$) centrée à 3609 cm^{-1}

Etape 2 : Validation du protocole de soustraction de vapeur d'eau

Une seconde série d'expériences a été opérée dans le but d'évaluer l'erreur que pourrait générer la soustraction spectrale de vapeur d'eau sur le calcul des concentrations en CO_2 . L'erreur relative calculée pour chacune des mesures à partir de l'équation (3-9) est reportée sur la Figure 3.29.

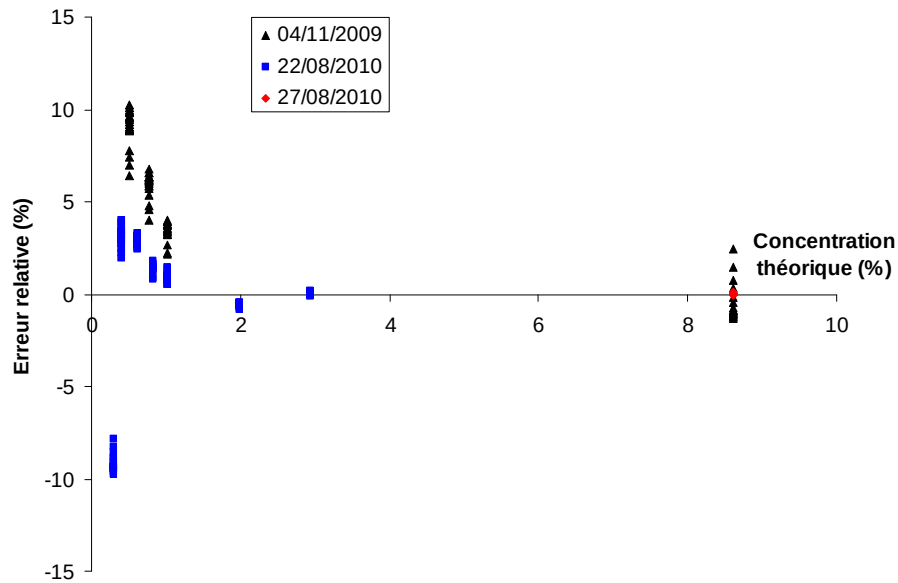


Figure 3.29 : Représentation de l'erreur relative sur la quantification des concentrations en CO_2 comprises entre 0,3% et 8% (utilisation de la bande de combinaison centrée à 3609 cm^{-1})

L'erreur relative ne dépasse pas $\pm 10\%$ pour l'ensemble de la gamme de concentration.

Calibrage alternatif pour les hautes concentrations: de 3000 ppm à 33%

Nous verrons dans la suite de ce manuscrit que les conditions de pression, température et d'humidité dans le laboratoire de terrain peuvent conduire à la condensation de vapeur d'eau dans le circuit. La signature infrarouge de l'eau liquide est intense dans la gamme de nombre d'ondes qui correspond aux vibrations ($2\nu_2 + \nu_3$) du CO_2 à 3609 cm^{-1} . En conséquence, dans ce cas particulier, il est nécessaire d'utiliser une autre bande spectrale pour l'analyse quantitative du CO_2 , moins sensible à la présence d'eau liquide. Le calibrage a été réalisé pour la bande de combinaison du CO_2 située à 4980 cm^{-1} pour une gamme de concentration allant de 3000 ppm à 33% et pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar.

La Figure 3.30 montre les relations obtenues entre l'aire de la bande de combinaison du CO_2 située à 4980 cm^{-1} ($\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$) et la pression partielle de CO_2 injecté dans la cellule à gaz pour chacune des pressions totales.

On observe des relations polynomiales de degré 2 reliant l'aire de la bande (A_v) et la pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$). L'influence de la pression totale est ici très faible et surtout visible pour les très hautes concentrations ($> 10\%$). En conséquence nous négligerons cette influence. L'équation globale moyenne reliant la pression partielle de CO_2 à la pression totale s'écrit:

$$p\text{CO}_2 = \alpha A_v^2 + \beta A_v \quad (3-11)$$

Avec : $\alpha = 1,86$ et $\beta = 28,26$

A_v , l'aire de la bande du CO_2 centrée à 4980 cm^{-1}

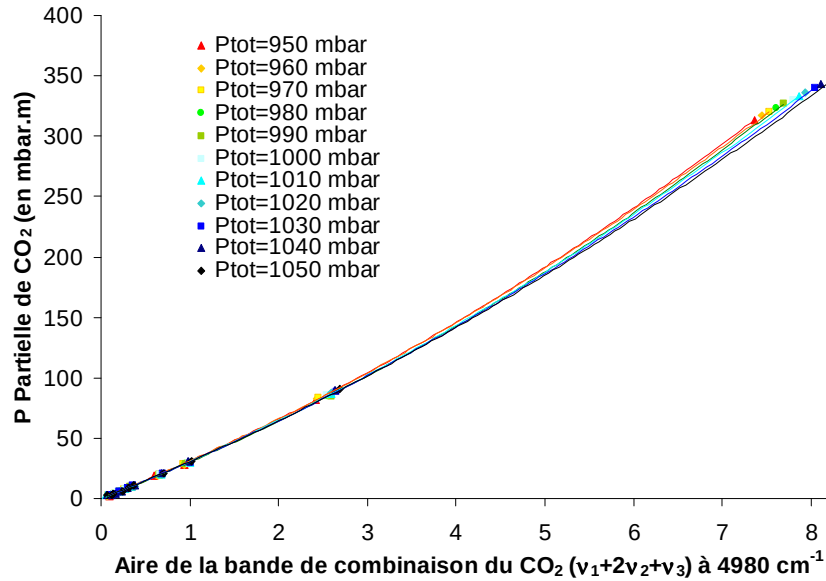


Figure 3.30 : Courbes de calibration expérimentales du spectromètre FTIR, calculées à partir de la bande de combinaison du CO_2 ($\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$) centrée à 4980 cm^{-1} pour une gamme de concentrations allant de 3000 à 33% et des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar.

L'erreur relative sur la quantification du CO_2 calculée pour ce calibrage à partir de l'équation (3-9) est reportée sur la Figure 3.31.

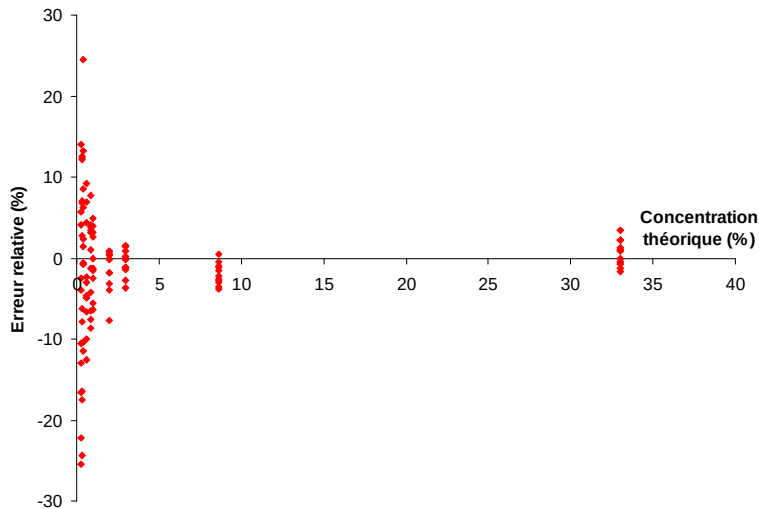


Figure 3.31 : Représentation de l'erreur relative sur la quantification des concentrations en CO_2 comprises entre 3000 ppm et 33% (utilisation de la bande de combinaison centrée à 4980 cm^{-1})

L'erreur relative obtenue est inférieure ou proche de 10% pour les concentrations supérieures ou égales à 4000 ppm. Cette erreur reste acceptable pour quantifier le CO_2 dans des mélanges gazeux à forte concentration ($> 1\%$) de CO_2 et dans des cas particuliers où il y a présence d'eau condensée.

La Figure 3.32 résume l'erreur relative calculée pour les diverses expériences réalisées sur des échantillons étalons à la fois dans les conditions de laboratoire (bleu) et dans les conditions de terrain (rouge) pour les différentes gammes de concentration étudiées.

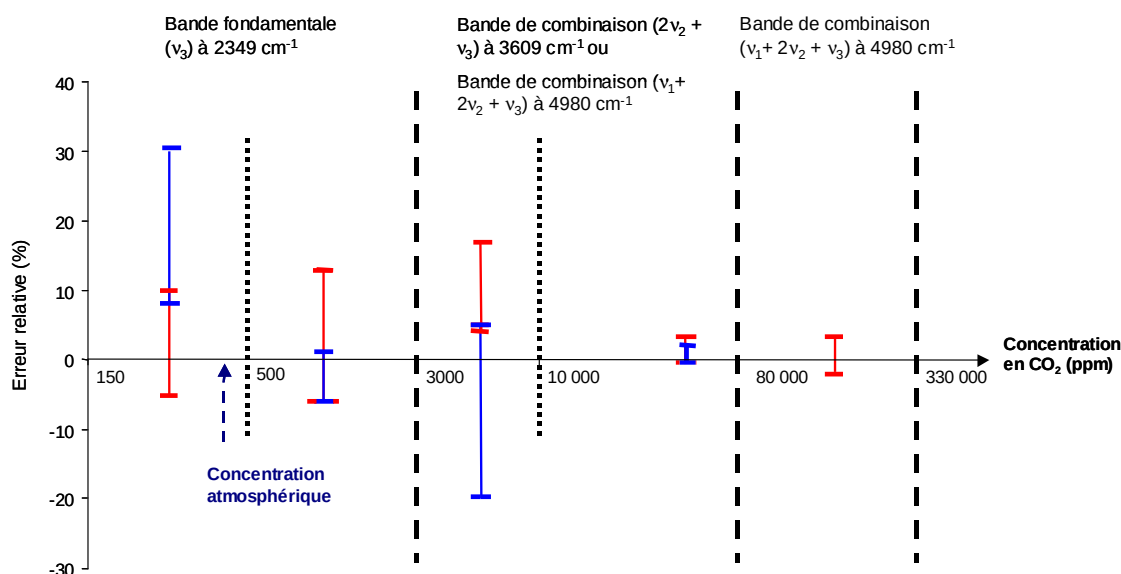


Figure 3.32 : Représentation de l'erreur relative sur la quantification du CO₂ pour l'ensemble des gammes de concentrations, estimée à la fois dans les conditions de laboratoire (bleu) et dans les conditions de terrain (rouge).

D'un point de vue global, on constate une erreur sur la quantification du CO₂ maximale de +/- 15% pour les teneurs en CO₂ comprises entre 500 ppm (proche de la teneur atmosphérique) et 10 000 ppm et une erreur maximale de +/- 3% pour les concentrations en CO₂ supérieures à 1%.

b) Etablissement des lois de calibrage du CH₄.

Le CH₄, est un gaz très peu présent dans l'atmosphère (avec une concentration de l'ordre de 1,7 ppm). En conséquence, pour ce gaz, le calibrage a été réalisé en milieu non purgé pour des concentrations comprises entre 800 ppm et 60500 ppm et pour des pressions totales de 950 à 1050 mbar. Etant donnée la large gamme de concentration étudiée, l'analyse quantitative doit être réalisée à partir de plusieurs bandes spectrales de différentes intensités.

La Figure 3.33 montre un spectre de CH₄ expérimental mesuré pour un mélange CH₄/Ar de 5000 ppm sous une pression totale de 1 atm.

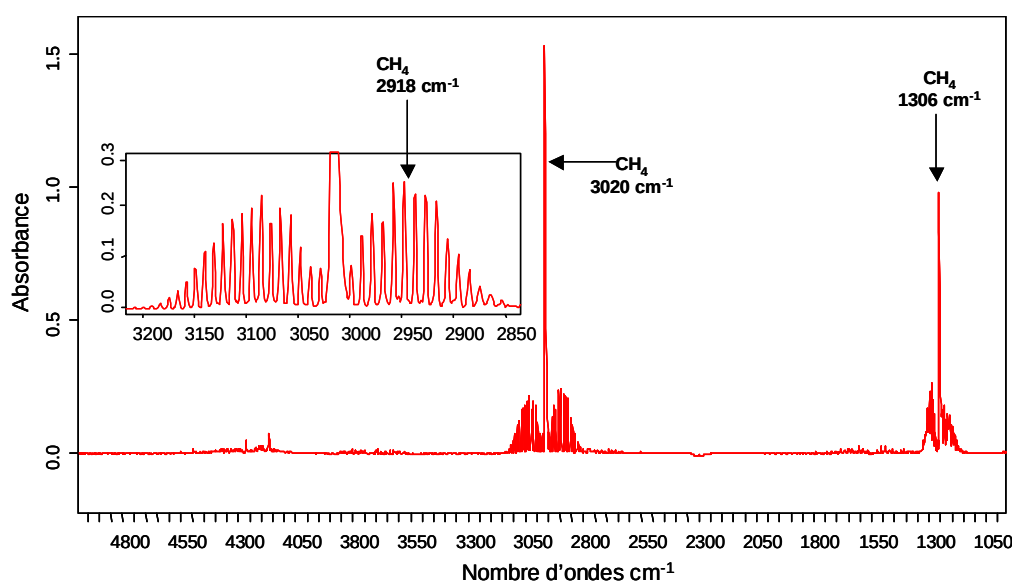


Figure 3.33 : Exemple de spectre d'absorbance expérimental mesuré sur un mélange étalon CH_4/Ar en présence de vapeur d'eau (Spectromètre FTIR non purgé).

Le spectre d'absorbance du CH_4 montre la présence de deux bandes de vibration fondamentales à 1306 cm^{-1} et à 3020 cm^{-1} dont les transitions correspondent respectivement aux vibrations ν_4 et ν_3 . De nombreuses bandes de vibration-rotation apparaissent de part et d'autre des bandes fondamentales.

Le choix des bandes pour la quantification est contraint i) par la présence de vapeur d'eau dont la signature infrarouge se superpose à certaines bandes de CH_4 , et ii) par la gamme de concentration considérée: l'intensité obtenue doit rester dans le champ de linéarité du détecteur. En conséquence, pour la quantification du CH_4 , le choix s'est porté sur les bandes de vibrations suivantes:

- La bande fondamentale située à 1306 cm^{-1} pour les concentrations comprises entre 800 et 25 000 ppm.
- La bande de combinaison située à 2918 cm^{-1} pour les concentrations comprises entre 5000 ppm et 70 000 ppm.

Les expériences de calibrage ont été réalisées pour ces deux gammes de concentrations et pour des pressions totales comprises entre 950 et 1050 mbar, en milieu non purgé, au moyen d'un spectromètre FTIR mono-compartment de type IFS 55.

Les Figure 3.34 et Figure 3.35 montrent les lois de calibrage obtenues pour chacune des deux gammes de concentrations étudiées.

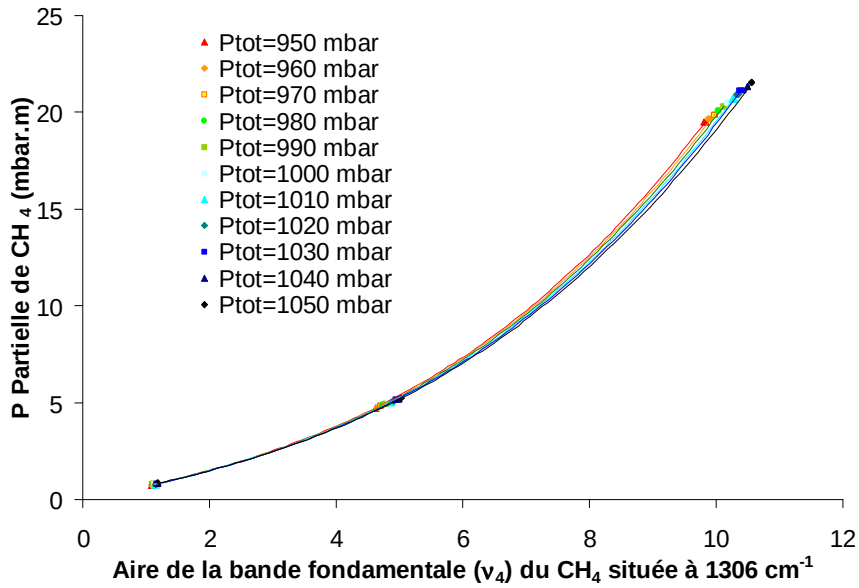


Figure 3.34 : Courbes de calibration expérimentales calculées à partir de la bande fondamentale ν_4 du CH_4 pour les concentrations allant de 800 à 25 000 ppm et pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar

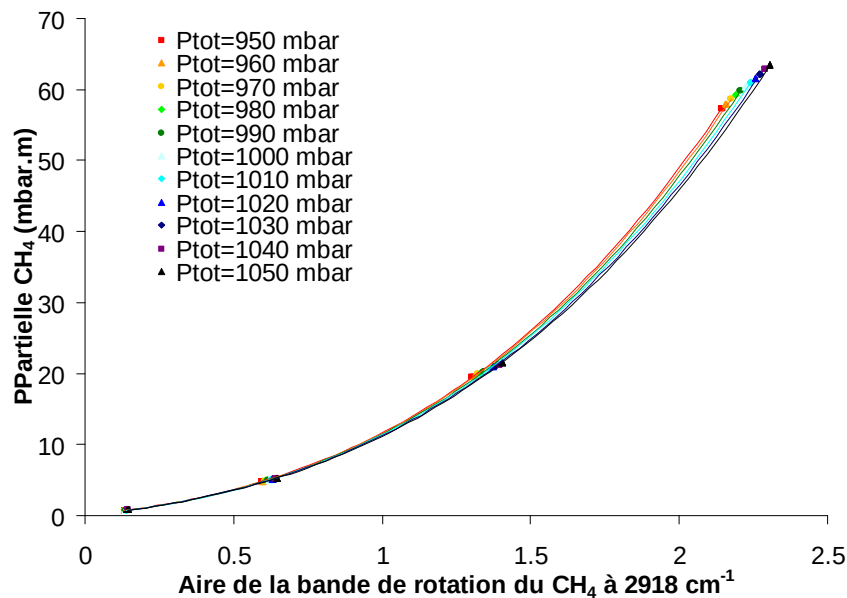


Figure 3.35 : Courbes de calibration expérimentales calculées à partir de la bande de rotation du CH_4 située à 2918 cm^{-1} , pour des concentrations allant de 5000 à 70 000 ppm et pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar

Comme pour la quantification du CO_2 , la relation liant l'aire (A_v) de l'une de ces bandes spectrales du CH_4 à la pression partielle de CH_4 dans le mélange gazeux analysé est de nature polynomiale, et les coefficients des polynômes évoluent avec la pression totale.

L'équation globale permettant de quantifier la pression partielle de CH₄ (P_{CH_4}) à partir de l'aire de l'une de ces deux bandes d'absorption s'écrit :

$$P_{CH_4} = (\alpha P_{tot}^3 + \beta P_{tot}^2 + \chi P_{tot} + \delta) A_v^3 + (\varepsilon P_{tot}^3 + \phi P_{tot}^2 + \gamma P_{tot} + \eta) A_v^2 + (\iota P_{tot}^3 + \varphi P_{tot}^2 + \kappa P_{tot} + \lambda) A_v \quad (3-12)$$

Avec : $\alpha, \beta, \chi, \delta, \varepsilon, \phi$, les coefficients de calibrage (constantes)
 P_{tot} , la pression totale du mélange gazeux
 A_v , l'aire de la bande du CH₄

Les coefficients des équations sont reportés dans le Tableau 3-4 pour les deux gammes de concentrations.

Tableau 3-4 : Coefficient des équations polynomiales de calibrage du CH₄ pour deux gammes de concentrations: de 800 à 25000 ppm et de 5000 à 70000 ppm.

Coefficient de calibrage	Concentration en CH ₄ : de 800 à 25000 ppm (bande spectrale à 1306 cm ⁻¹)	Concentration en CH ₄ : de 5000 à 70000 ppm (bande spectrale à 2918 cm ⁻¹)
α	0	0
β	-0.00000584	-3.38E-03
χ	0.01577422	5.92
δ	0	0
ε	-6.5795E-05	-2.26E-04
ϕ	0.09924375	4.92
γ	0	0
η	8.5508E-05	-1.67E-03
ι	0.55451591	5.81

La Figure 3.36 montre une représentation tridimensionnelle des courbes de calibrage du CH₄, obtenues à partir de la vibration fondamentale à 1306 cm⁻¹, et intégrées sur la gamme de concentration comprise entre 800 et 25 000 ppm et sur une gamme de pression totale entre 950 mbar et 1050 mbar. De la même façon, la Figure 3.37 montre une représentation tridimensionnelle des courbes de calibrage du CH₄ obtenues à partir de la vibration à 2918 cm⁻¹, et intégrées sur la gamme de concentration comprise entre 5000 et 70 000 ppm sur la même gamme de pression totale (950 –1050 mbar).

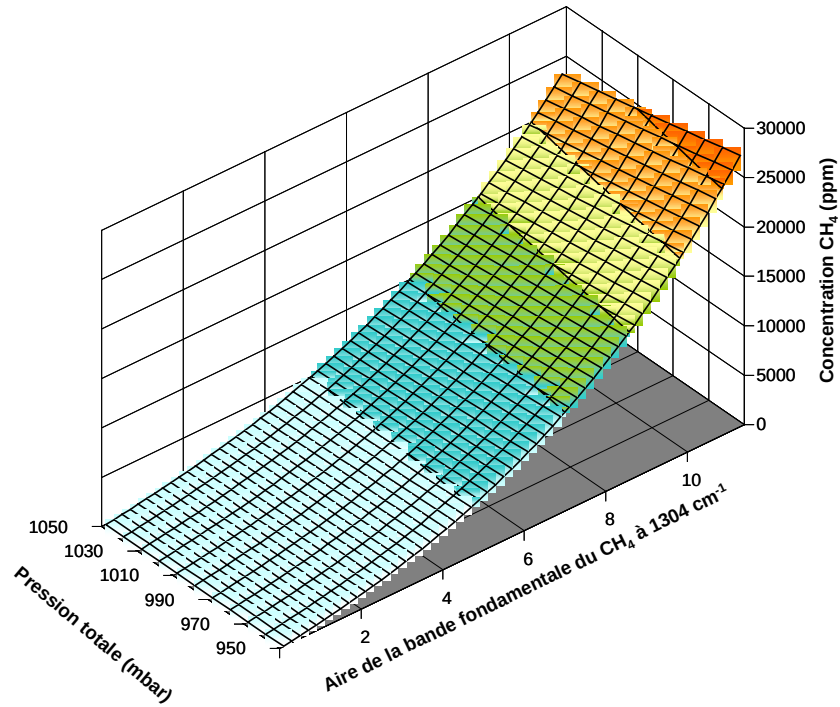


Figure 3.36 : Représentation 3D dans l'espace (P_{totale} , Aire, Concentration) des lois de calibrage du CH_4 définies à partir de la bande de vibration située à 1306 cm^{-1} . Ce calibrage permet la quantification du CH_4 pour des concentrations allant de 800 ppm à 25000 ppm à pressions totales comprises entre 950 et 1050 mbar.

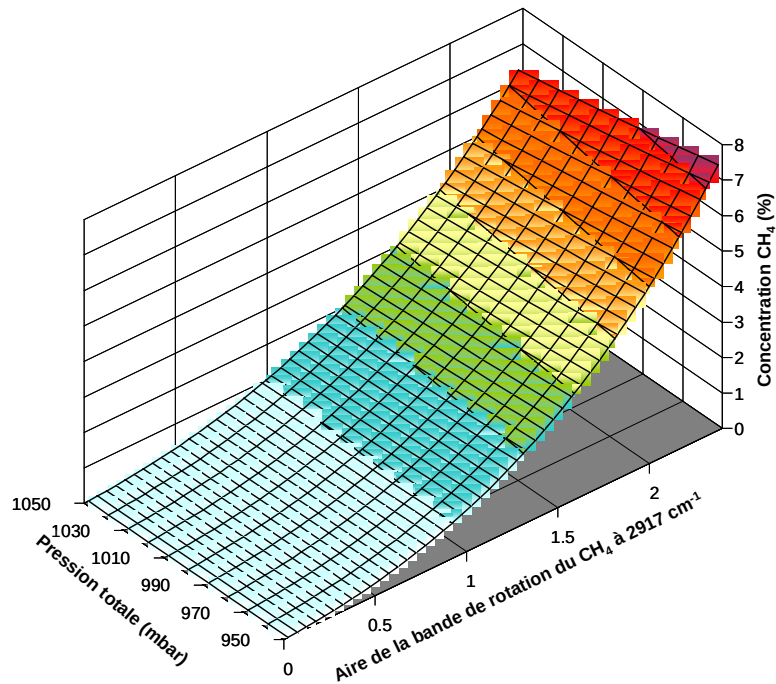


Figure 3.37 : Représentation dans l'espace 3D (P_{totale} , Aire, Concentration) des lois de calibrage du CH_4 définies à partir de la bande de vibration située à 2918 cm^{-1} . Ce calibrage permet la quantification du CH_4 pour des concentrations allant de 5000 ppm à 70 000 ppm à pressions totales comprises entre 950 et 1050 mbar.

Des expériences de validations ont été réalisées à partir des mélanges étalons cités précédemment. La Figure 3.38 représente l'erreur relative sur la quantification en CH_4 calculée pour les deux gammes de concentrations.

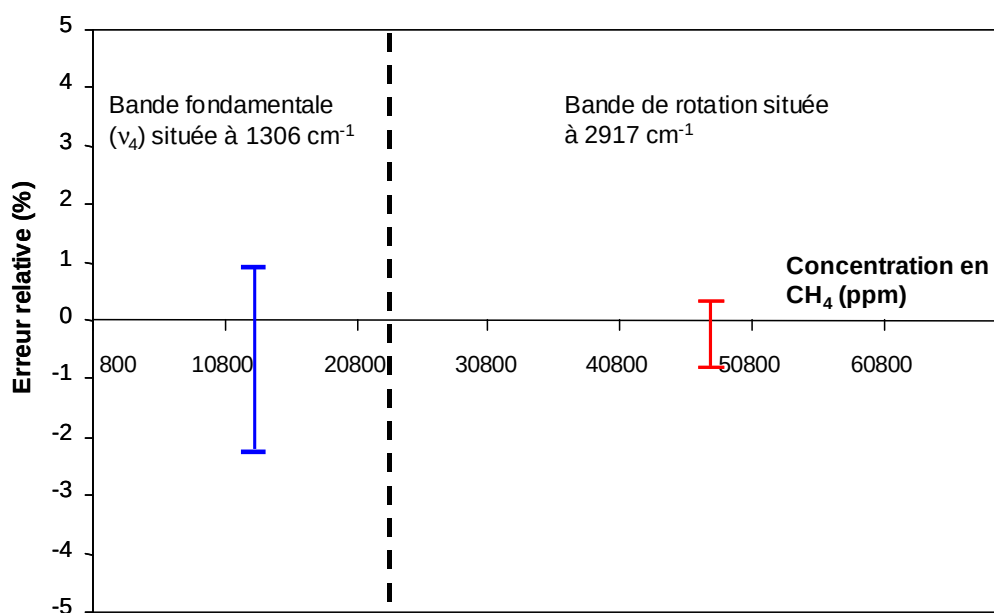


Figure 3.38 : Représentation de l'erreur relative sur la quantification du CH_4 pour une gamme de concentration allant de 800 ppm à 70 000 ppm.

On constate que les erreurs relatives sur la quantification du CH_4 sont globalement très faibles (<2%), par l'absence d'opérations complexes lors du traitement spectral.

Ces lois de calibrage, définies expérimentalement, constituent la base de nos modèles de quantification du CO_2 et du CH_4 par spectroscopie FTIR. Ces modèles ont été directement intégrés à notre plate-forme de monitoring géochimique in situ et continu des gaz du sol du site de Rousse 1. Ainsi, la quantification du CO_2 et du CH_4 est assurée exclusivement pour les gammes de concentrations et de pressions partielles explorées par le calibrage (de 150 ppm à 80200 ppm pour le CO_2 et de 800 ppm à 70 000 ppm pour le CH_4 pour des pressions totales allant de 950 mbar à 1050 mbar).

Le second module essentiel de notre plate-forme de mesure géochimique est basé sur l'analyse des gaz du sol (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O) par spectrométrie Raman. Comme pour l'analyse par spectrométrie infrarouge, la quantification des gaz par ce type de métrologie nécessite une transformation du signal brut en données quantitatives. La méthode de quantification utilisée pour ces mesures est présentée dans le paragraphe suivant.

3.2.2.4.2. Aspect Raman (Système RXN4 – Sonde Raman gaz fibrée – Kaiser Optical Systems)

L'analyse quantitative par spectrométrie Raman repose sur des éléments fondamentaux relatifs au processus de diffusion Raman. Certains rappels théoriques sont présentés dans la section « Rappels » de la partie B de ce manuscrit, p 94. Rappelons simplement qu'un spectre mesuré par spectroscopie Raman présentent 3 domaines :

- La raie de Rayleigh (diffusion élastique), très intense dont l'énergie correspond à celle du laser.
- Le domaine Stokes, où les raies Raman ont une énergie inférieure à celle de la raie de Rayleigh (une partie de l'énergie du photon incident est cédée à la molécule)
- Le domaine anti-Stokes, où les raies Raman ont une énergie supérieure à celle de la raie de Rayleigh (une partie de l'énergie de la molécule est cédée au photon).

Les spectres Raman se présentent conventionnellement en nombre d'ondes relatif en abscisse: cette grandeur correspond à l'écart entre le nombre d'ondes des raies de diffusion Stokes et anti-Stokes et la raie de Rayleigh. L'intensité des spectres Raman (en unité arbitraire) dépend, elle, de la fonction d'appareillage et du nombre de photons reçus par le détecteur pendant le temps de comptage. Une relation linéaire relie directement l'aire d'une raie de diffusion Raman, caractéristique d'un gaz, au nombre de molécules de ce même gaz qui interagissent avec le laser (Dubessy et al.,1989) :

$$A_i = \frac{N_i}{V} \times \sigma_i \times \Omega \times W_{laser} \times f_{app} \quad (3-13)$$

Avec :

A_i , l'aire du pic caractéristique du gaz i (U.A.)

N_i , le nombre de molécules du gaz i dans le volume V excité

σ_i , la section efficace du gaz i (barn)

Ω , l'angle solide (stéradian), dans notre cas 4π

W_{laser} , la puissance du laser

f_{app} , la fonction d'appareillage

Cette relation peut également s'écrire en fonction de la fraction molaire du gaz considéré:

$$A_i = X_i \times P_{tot} \times \frac{N_A}{RT} \times \sigma_i \times \Omega \times W_{laser} \times f_{app} \quad (3-14)$$

Avec :

X_i , la fraction molaire du gaz i dans le mélange gazeux,

P_{tot} , la pression totale du mélange

N_A , le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

R , la constante des gaz parfaits $R = 0,083145 \text{ bar.l.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T , la température (K)

L'étude quantitative des gaz par spectroscopie Raman est bien documentée dans la littérature pour l'étude des inclusions fluides (Schröter and Klöckner, 1979 ; Dubessy et.al, 1989). Ces dernières, étant des milieux clos et non évolutif à courte échelle de temps (à pression et température constante) constituent un cas idéal pour l'application des lois de diffusion Raman.

Dans notre cas, les conditions dans le forage sont loin d'être constantes. En revanche, les spectres infrarouges et Raman sont enregistrés en continu, et il est possible de connaître à chaque instant t les différentes espèces gazeuses constituant le mélange et l'intensité des bandes caractéristiques de chacune des espèces gazeuses.

A l'instant t , pour chaque mesure, la somme des fractions molaires des n gaz constituant le mélange est égal à 1 :

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (3-15)$$

La fraction molaire de chacun des gaz i du mélange à l'instant t est déterminée à partir de l'équation (3-14). Pour s'affranchir des fluctuations temporelles de pression totale, de température, et également des fluctuations du Laser, il est préférable de travailler sur des rapports d'intensité. La fraction molaire d'un gaz i à l'instant t peut s'écrire comme suit :

$$X_i = \frac{X_i}{\sum_{i=1}^n X_i} = \frac{\frac{A_i}{f_{app} \sigma_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{f_{app} \sigma_i}} \quad (3-16)$$

Dans cette équation, les termes relatifs à la puissance du laser, à la pression totale et à la température ont été simplifiés.

La section efficace σ_i propre à chacun des gaz i considérés, est calculée par la relation (3-17), (Schröter and Klöckner, 1979):

$$\Sigma_i = \sigma_i \times \frac{(\nu_0 - \nu_i)^{-4}}{(\nu_0 - 2331)^{-4}} \times [1 - \exp(-\frac{hc\nu_i}{KT})] \quad (3-17)$$

Avec :

Σ_i , la section efficace relative normalisée du gaz considéré, qui est indépendante de la longueur d'onde du laser incident.

σ_i , la section efficace relative, qui dépend de la longueur d'onde du laser incident

ν_0 , la longueur d'onde du laser incident (en cm^{-1})

ν_i , la position en nombre d'ondes relatif à la contribution considérée du gaz

h , la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$)

c , la vitesse de la lumière ($2.998 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$)

T , la température du gaz (K)

A partir des équations (3-16) et (3-17), il est possible de quantifier à chaque instant t les concentrations en gaz (N_2 , O_2 , H_2O , CO_2) du mélange injecté en continu dans la cellule Raman. Rappelons cependant que la spectrométrie Raman ne permet pas de détecter les gaz monoatomiques comme les gaz rares (Ar).

La Figure 3.39 présente un spectre Raman d'un mélange gazeux typique N_2 , O_2 , H_2O et CO_2 .

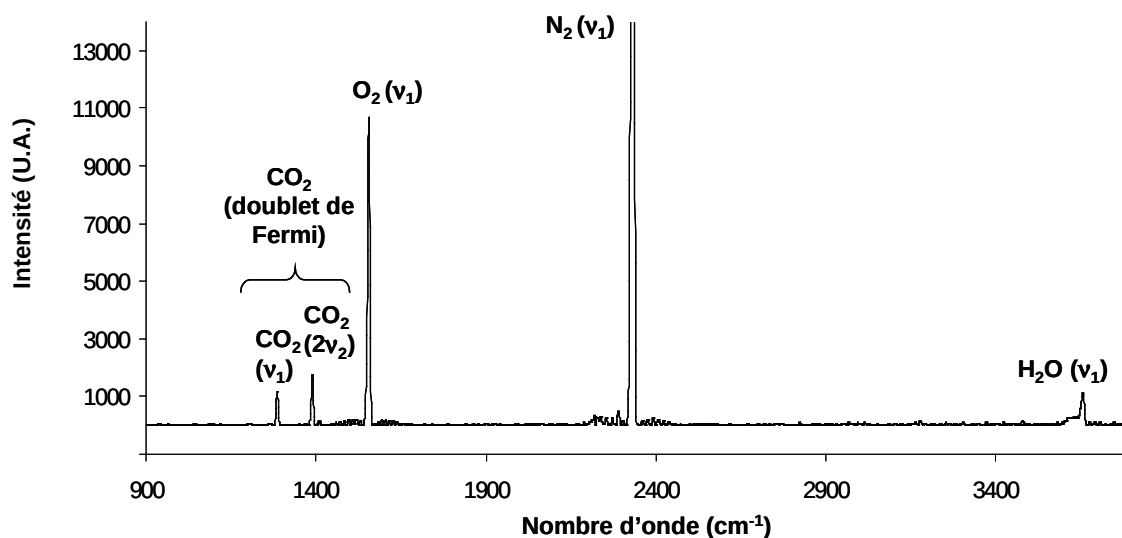


Figure 3.39 : Spectre Raman expérimental mesuré sur un mélange de gaz composé de N_2 , O_2 , H_2O , et CO_2 .

L'analyse quantitative des éléments majeurs des gaz du sol est réalisée à partir des bandes de diffusion Raman, situées à 2231 cm^{-1} pour N_2 (mode de vibration ν_1), à 1555 cm^{-1} pour O_2 (mode de vibration ν_1) et à 3645 cm^{-1} pour H_2O vapeur (mode de vibration ν_1).

Le signal Raman du CO_2 se traduit par la présence d'un couple de bandes situées à 1285 et 1388 cm^{-1} , résultat d'une résonance de Fermi. Ce phénomène peut avoir lieu, lorsque les énergies de transitions vibrationnelles de deux modes de vibration sont proches, ce qui est le cas des deux modes de vibration ν_1 et $2\nu_3$ du CO_2 . Les deux modes peuvent être excités indifféremment par la même quantité d'énergie, donnant lieu à un couple de bandes de Fermi. En conséquence, pour réaliser une analyse quantitative de concentration en CO_2 par spectroscopie Raman, il convient de considérer l'intensité des deux bandes et la somme des sections efficaces associées (Burke et al., 2001).

3.2.2.5. Vers la mise en place d'une plate-forme de monitoring géochimique in situ, continu et déporté des gaz du sol sur le site de Rousse 1 (pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse France)

L'ensemble des modules présentés ci-avant constitue l'essentiel de notre plate-forme de monitoring géochimique. Tous ces modules sont regroupés au sein d'un bâtiment spécifique (Figure 3.40).



Figure 3.40 : Vue globale du module analytique de la plate-forme de monitoring géochimique dédiée à la mesure des gaz du sol sur le site de Rousse 1, pilote CO₂ Total de Lacq-Rousse, Pyrénées Atlantiques.

Cette plate-forme permet un enregistrement conjoint et continu de 13 paramètres distincts, couplant des données issues du Minipuits et des données atmosphériques. Dans l'état actuel de fonctionnement de la plate-forme, le pas d'échantillonnage est de 15 min et les 13 paramètres mesurés sont les suivants :

- La pression du forage (-3,4 m)
- La température du forage (-3,4 m)
- Le spectre infrarouge du gaz du forage (pour le calcul des concentrations en CO₂, CH₄...), (-3,4 m)
- Le spectre Raman du gaz du forage (pour le calcul des concentrations en N₂, O₂, H₂O, CO₂...), (-3,4 m)
- La concentration en CO₂ du gaz du forage (-3,4 m) calculée à partir des spectres infrarouges.
- Le spectre infrarouge du gaz atmosphérique mesuré dans le laboratoire de terrain (pour le calcul des concentrations en CO₂, CH₄...), (+1 m)
- La concentration en CO₂ atmosphérique mesurée dans le laboratoire de terrain, par spectroscopie infrarouge (+1 m)
- La concentration en CO₂ dans le laboratoire de terrain mesurée par capteur spécifique (+1 m)
- L'humidité relative atmosphérique (+1 m)
- La température dans le laboratoire de terrain (+1 m)
- La pression atmosphérique (+1 m)
- La température extérieure (0 m)
- Le débit dans le circuit gaz (+1m)

Les mesures sont enregistrées par 4 ordinateurs de contrôle :

- Le PC1 assure l'enregistrement des données issues du capteur FTIR
- Le PC2 assure l'enregistrement des données de température et d'humidité relative dans le laboratoire de terrain
- Le PC3 assure l'enregistrement des données de pression et de température. Ce PC reçoit également les données issues du PC1.
- Le PC4 assure l'enregistrement continue des données Raman.

La finalité de cette plate-forme est double i) offrir à l'utilisateur une mesure et un contrôle à distance de tous les paramètres cités ci-dessus et ii) constituer une véritable base de données géochimiques accessible à n'importe quel moment par l'ensemble des partenaires du projet ANR Sentinelle. Pour ce faire, un travail important a été effectué afin de définir, concevoir et mettre en place les solutions techniques rendant possible le pilotage à distance de la plate-forme géochimique. Parmi les principales solutions informatiques retenues, on peut citer :

- La configuration spécifique du BIOS des ordinateurs pour assurer un redémarrage automatique en cas de coupure de courant.
- L'installation d'un réseau local et la définition d'adresses IP fixes pour chaque ordinateur de contrôle.
- La mise en place d'un système de communication entre les différents ordinateurs, notamment avec le logiciel Synckback, pour centraliser les données sur un même ordinateur (PC2). A partir des paramètres mesurés (pressions, données issues des spectres infrarouges...), et des équations de calibrages définies ci-avant (voir Chapitre 3.2.2.4. p 76), les concentrations en CO₂ dans l'atmosphère et dans le forage sont calculées par le logiciel spécifique « Géomonitor » et exprimées en fonction du temps.
- La connexion du réseau local à Internet par un Modem (Opérateur: Orange pro)
- La mise en place de logiciels de contrôle à distance (fonctionnant avec Internet) : Team Viewer et Tight VNC. Ces logiciels sont paramétrés (routage des ports) de manière à assurer un accès protégé. Ces logiciels permettent de prendre le contrôle de l'ordinateur distant et également de transférer les données de l'ordinateur distant à un autre ordinateur (localisé à Nancy).

- La création d'un portail Web sécurisé (conçu par la Société SolExperts): le WebDavis. Cette plateforme informatique permet de visualiser en continu tous les paramètres mesurés. Elle est accessible à l'adresse suivante:

<https://webdavis.solexperts.com/webdavis/a1659lacq/>

Son accès est sécurisé au travers d'un login et mot de passe spécifique. La Figure 3.41 montre l'interface de ce site Web.

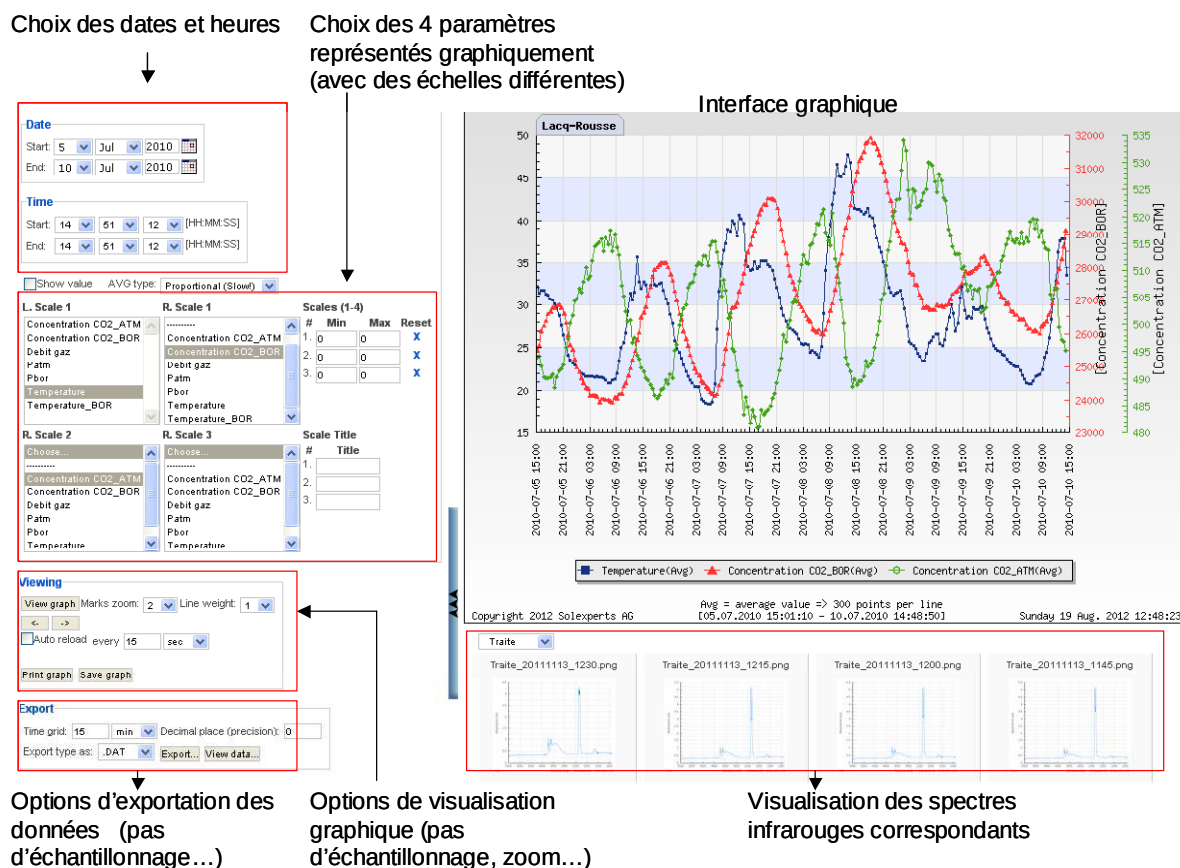


Figure 3.41 : Présentation du portail WebDavis, conçu pour la visualisation en continu des données mesurées au sein de la plate-forme géochimique déportée du site de Rousse 1 (pilote CO₂-Total, Lacq-Rousse, France).

Il comporte de multiples outils pour la visualisation des données (choix de l'intervalle de temps, des dates, des paramètres) mais également des options mathématiques et graphiques permettant de comparer les divers paramètres entre eux (superposition de 4 échelles en ordonné pour visualiser sur le même graphique jusqu'à 4 paramètres), et pour lisser les courbes paramétriques. Des options d'exportation des données sont également disponibles. Enfin, cette interface permet de visualiser directement les spectres infrarouges mesurés à la date choisie.

L'architecture mise en place au niveau de cette plate-forme est présentée Figure 3.42. On y retrouve :

- Les 3 systèmes de contrôle in situ : PC1, PC2, PC3 qui permettent de mesurer respectivement les spectres infrarouges des gaz, les pressions dans le forage et dans l'atmosphère par capteurs de pression spécifiques, l'humidité atmosphérique, la température du laboratoire et la teneur en CO₂ atmosphérique mesurés par capteur spécifique. A ceci s'ajoute ponctuellement, l'unité spécifique des mesures Raman.
- Le système Internet, avec en particulier le choix d'un modem routeur.
- Les PCs de contrôle Sol Experts et UL situés en Suisse et à Nancy.
- Le portail Web Davis.

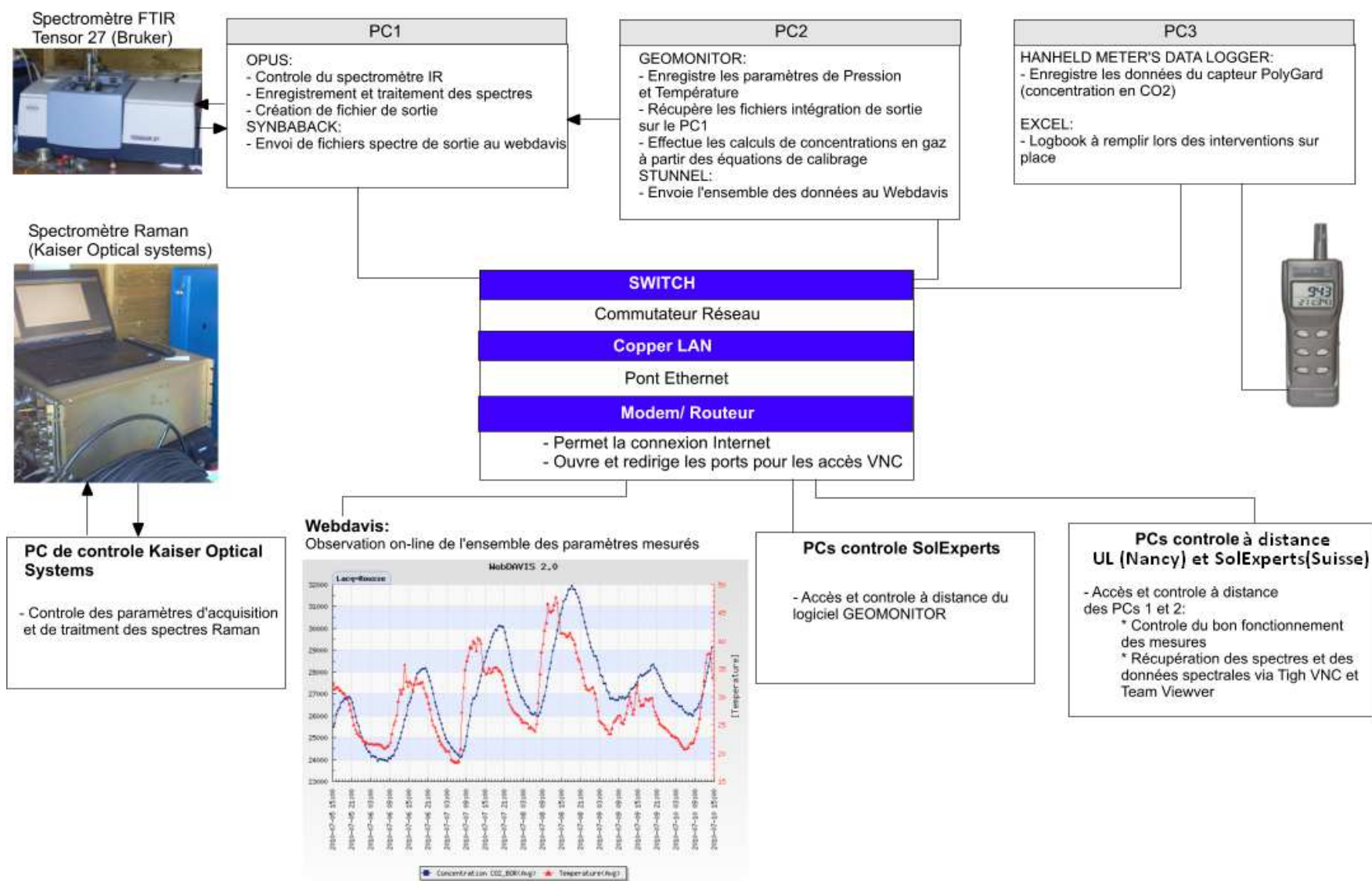


Figure 3.42 : Synoptique globale de la plate-forme de monitoring géochimique in situ et continu mise en place sur le site de Rousse 1.

3.3. METROLOGIE POUR LA MESURE MATRICIELLE DES GAZ DU SOL ET A L'INTERFACE SOL/ATMOSPHERE (de -1 m à +1 m)

La partie monitoring de la Géosphère a été complétée par des mesures de concentration en gaz ponctuelles, dans la partie superficielle du sol (-1 m) par spectroscopie FTIR, et à l'interface sol/atmosphère par capteur infrarouge spécifique mono-gaz. Ces mesures visent à étendre le périmètre d'observation au-delà du puits d'injection, sur une zone de 42 km² centrée autour de celui-ci. Toutes ces données vont servir à la définition des référentiels géochimiques caractérisant l'état initial du site. Elles complètent tout naturellement les mesures en puits dédiés opérées à proximité du puits d'injection.

3.3.1. MATRICE DE MESURE

L'existence d'un grand nombre d'analyseurs de terrain portables pour la mesure des gaz en surface donne aujourd'hui la possibilité de multiplier les mesures sur des surfaces relativement étendues. Dans le cadre de notre étude, nous avons défini une matrice de surveillance au-delà des limites géographiques du site de stockage afin de répondre à 2 finalités principales :

- Etablir un réseau de mesure étendu pour alimenter la base de données constituant le référentiel de base. Le choix des points de mesure doit intégrer la notion de disparité spatiale, en particulier topographique, géologique, pédologique et végétale.
- Prendre en compte les différentes zones susceptibles d'être impactées par l'injection de CO₂ dans le périmètre défini par la matrice. Ces zones peuvent être i) des forages actuels ou anciens conçus pour l'extraction de gaz naturel ; ii) des zones de forte perméabilité naturellement présente, comme les failles, les fractures préexistantes, ou même les discontinuités géologiques favorisant la circulation de fluides ; iii) des zones naturellement très poreuses. Certaines formations géologiques sont peu compactes (éboulis...) et permettent un transfert rapide des fluides. Toutes ces zones sont susceptibles de constituer des chemins préférentiels pour la remontée de fluides profonds. Le transfert de ces fluides peut également accentuer la perméabilité de ces zones (ouverture des fractures, réactivation des failles, dissolution des minéraux...).

La matrice retenue pour optimiser la surveillance du site d'injection de Rousse est constituée d'un réseau de 36 points de mesure répartis sur 42 km² centré sur le site de Rousse, soit en

moyenne 1 point par km². Ces mesures se répartissent sur 6 formations géologiques différentes, représentant les différentes lithologies de la région:

- les poudingues de Jurançon (7 points)
- les argiles à galets (9 points)
- les alluvions subactuelles (10 points)
- les calcaires gréseux et marnes grises (5 points)
- les argiles rougeâtres (3 points)
- les éboulis (2 points)

Chacun des points de mesure est géoréférencé et précisément localisé sur le terrain par une borne rouge dans le sol, pour pouvoir être réitéré par l'ensemble des partenaires lors des différentes campagnes de mesures. La Figure 3.43 illustre la répartition des points de mesures dans leur contexte géographique et géologique.

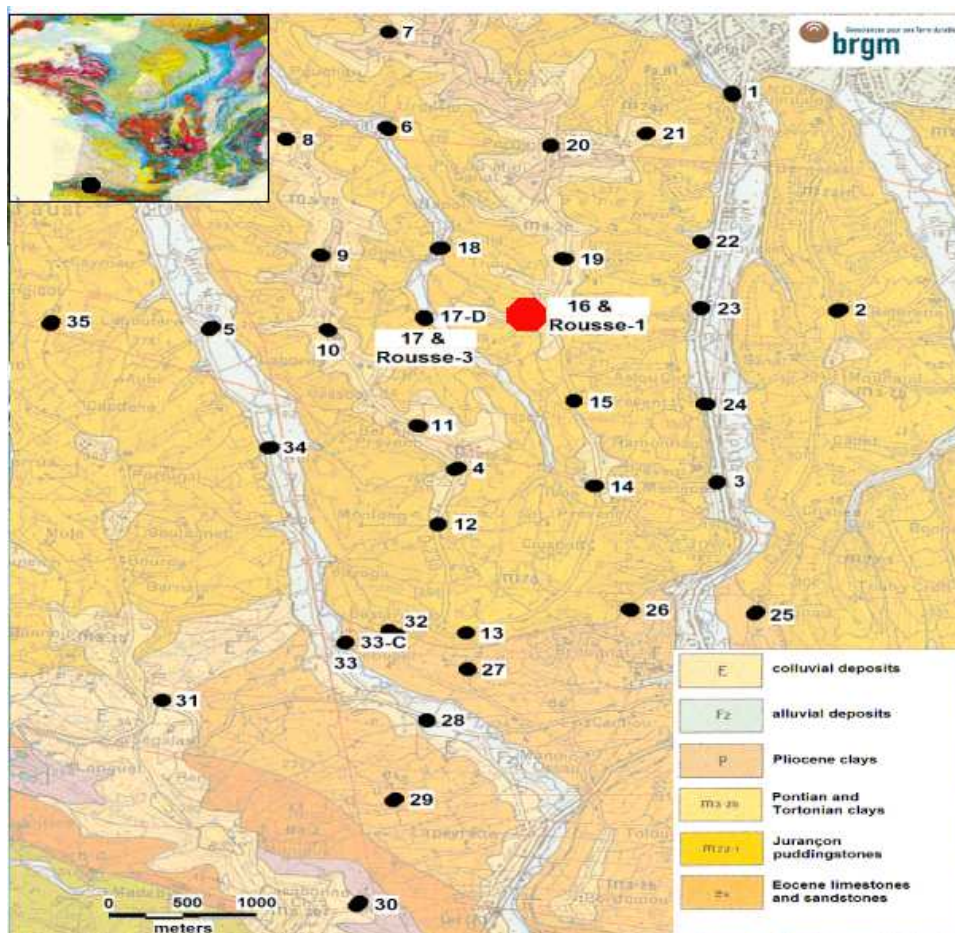


Figure 3.43 : Localisation des points constituant la matrice de mesure dédiée au monitoring des gaz sol et à l'interface sol/atmosphère sur une zone étendue de 42 km² en périphérie du site de Rousse.

Si ce réseau de mesure ne peut constituer une véritable approche statistique, compte tenu du nombre de points limité, il se justifie par la nécessité de pouvoir effectuer l'ensemble des mesures en moins de 3 jours, afin de préserver une certaine homogénéité météorologique (pression, température atmosphérique, humidité des sols et de l'atmosphère...) tout au long de la campagne de mesure, réalisée conjointement par l'ensemble des partenaires. Ces mesures intègrent :

- des mesures de teneur en gaz (CO_2 , CH_4 , O_2 , Rn , ^4He) dans les sols (-1 m), et des mesures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$), régulièrement obtenues par campagnes trimestrielles depuis le mois de septembre 2008 (INERIS, BRGM). A cela, ont été rajoutées des mesures par spectroscopie FTIR (CO_2 , CH_4) depuis le mois de novembre 2009 (UL).
- des mesures de flux (CO_2 et CH_4) à l'interface sol/atmosphère (INERIS), régulièrement obtenues par campagnes trimestrielles depuis le mois de septembre 2008.
- des mesures de teneur en gaz (CO_2), dans l'atmosphère (+1m) par capteur mono-gaz spécifique, obtenues par campagnes trimestrielles depuis le mois de novembre 2009 (UL).

Dans ce manuscrit, seules les mesures des gaz du sol (-1 m) par spectroscopie FTIR et les mesures de gaz atmosphériques (CO_2) par capteur spécifique mono-gaz opérées par l'UL sont présentées.

3.3.2. MESURES PAR CAMPAGNES DES GAZ DU SOL (-1 m) PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (Système mono-compartment Alpha, Cellule à gaz à trajet optique fixe, Bruker Optics)

Les mesures des gaz du sol à -1 m ont été réalisées avec un mini-spectromètre FTIR de terrain de type Alpha-Bruker. La spécificité de ce spectromètre repose sur sa compacité, sa petite taille et son autonomie d'environ 4h. Dans une première partie, ce paragraphe présente le protocole expérimental établi pour la mesure in situ. De plus, tout comme pour les capteurs FTIR présentés précédemment, ce capteur nécessite un calibrage expérimental en laboratoire pour l'analyse quantitative des gaz (CO_2 et CH_4). Les aspects analytiques et les lois de calibrage définies pour le CO_2 et CH_4 seront présentés dans la seconde partie de ce paragraphe.

3.3.2.1. Protocole de mesure in situ

Nous avons équipé le spectromètre Alpha Bruker d'une mini cellule à gaz de 5 cm de trajet optique avec deux fenêtres en Sélénium de Zinc (ZnSe).

Le dispositif est présenté Figure 3.44.

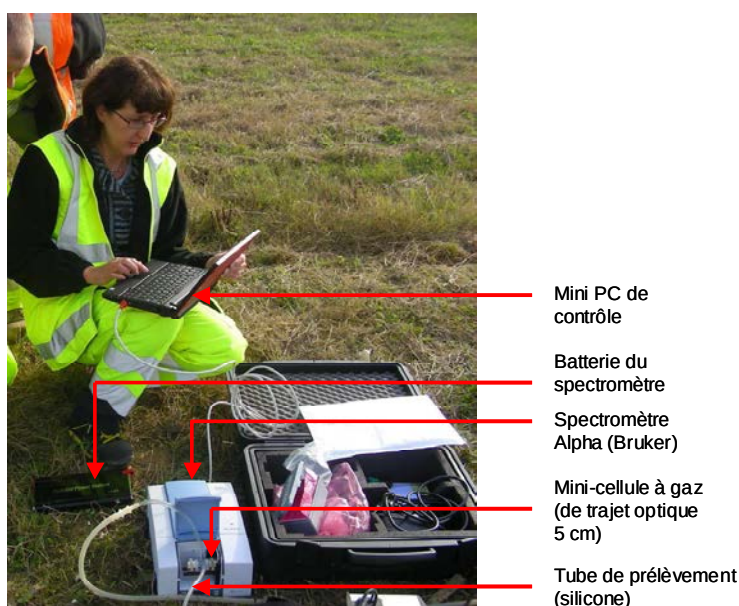


Figure 3.44 : Protocole instrumental pour l'analyse ponctuelle des gaz du sol par le mini spectromètre FTIR de terrain, (type : Alpha, Bruker)

On constate la dimension réduite du spectromètre de terrain ainsi que la forme et la position de la cellule à gaz au sein du compartiment de mesure. La mesure in situ des gaz du sol avec ce spectromètre est réalisée selon le mode opératoire suivant :

- Réaliser à l'aide d'un perforateur un mini forage de 1 cm de diamètre et d'environ 1 m de profondeur selon la nature du sol
- Insérer une canne de prélèvement
- Connecter la canne de prélèvement à la cellule à gaz présente dans le spectromètre de terrain. La circulation du gaz, depuis le sol jusqu'à la cellule est assurée par un dispositif de pompage électrique ou manuel.
- Lancer la mesure infrarouge.

L'analyse quantitative du CO_2 et du CH_4 à partir des spectres infrarouges mesurés nécessite un calibrage préalable en laboratoire.

3.3.2.2. Définition des lois de calibrage pour le CO_2 et le CH_4 .

Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation d'une résolution supérieure ou égale à 1 cm^{-1} , pour des raisons de temps de mesure, peut conduire à une déviation de la loi de Beer Lambert. Pour la quantification des gaz par ce type de dispositif, un calibrage expérimental en laboratoire s'impose. Ce calibrage a été opéré pour une gamme de concentration en CO_2 allant de 1,02 à 33% et de CH_4 allant de 785 ppm à 6,04%.

a) Calibrage du dispositif pour le CO₂

Les études en laboratoire que nous avons menées ont montré que, compte tenu des caractéristiques propres du spectromètre Alpha Bruker, il n'était pas possible, sans purge du système, de quantifier des concentrations de CO₂ inférieures à 1%. Pour ces raisons, nous avons réalisé les courbes de calibrage exclusivement pour une gamme de concentration allant de 1,02% à 33%, en utilisant la vibration de combinaison du CO₂ ($2\nu_2 + \nu_3$) centrée à 3609 cm^{-1} . Les mesures ont été effectuées pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar. A chaque changement d'échantillon étalon, il a été nécessaire de remesurer un spectre de référence, afin de tenir compte des légères fluctuations de la concentration en CO₂ du milieu. La Figure 3.45 rassemble les courbes de calibrage obtenues pour le CO₂ pour toute la gamme de pressions totales.

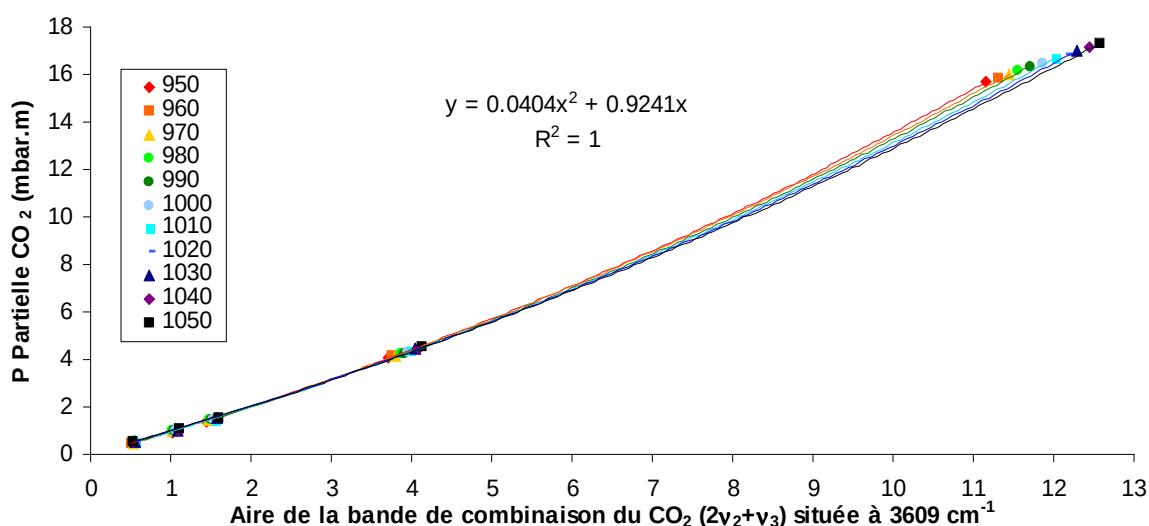


Figure 3.45 : Courbes de calibrage du mini-spectromètre FTIR Alpha pour la quantification des concentrations en CO₂ comprises entre 1% et 33% et pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar (Utilisation de la bande de combinaison du CO₂ centrée à 3609 cm^{-1}).

Les lois de calibrage obtenues sont de nature polynomiale de degré 2. On constate aisément que, contrairement à ce qui a été observé avec des trajets optiques plus importants, la pression totale joue un rôle peu conséquent sur les coefficients des droites de calibrages.

Nous retiendrons en conséquence une équation moyenne de la forme :

$$p_{\text{CO}_2} = \alpha A_{\nu}^2 + \beta A_{\nu} \quad (3-18)$$

Avec :

p_{CO_2} , la pression partielle de CO₂ du gaz échantillonné

α , et β , les coefficients de calibrage: $\alpha = 0,0404$ et $\beta = 0,9241$

A_{ν} , l'aire de la bande du CO₂ centrée à 3609 cm^{-1}

Dans cette configuration expérimentale, l'erreur est estimée à +/- 20% pour les concentrations comprises entre 1 et 2% de CO₂ et +/-10% pour les concentrations comprises entre 2 et 33%. Notons que pour l'acquisition de la référence sur le terrain, la cellule ne peut être mise sous vide. Cela n'a pas réellement d'importance car entre 1% et 33%, la contribution du CO₂ atmosphérique est négligeable.

b) Calibrage du dispositif pour le CH₄

Les lois de calibrage ont été calculées à partir de la bande d'élongation ν_3 du CH₄ centrée à 3018 cm⁻¹. Compte tenu de l'absence de CH₄ dans l'atmosphère, et compte tenu du faible trajet optique de la cellule (5 cm), la gamme de concentration couverte va de 785 ppm à 60400 ppm. Les lois de calibrage ont été établies pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar. Les résultats des droites de calibrage sont présentés Figure 3.40.

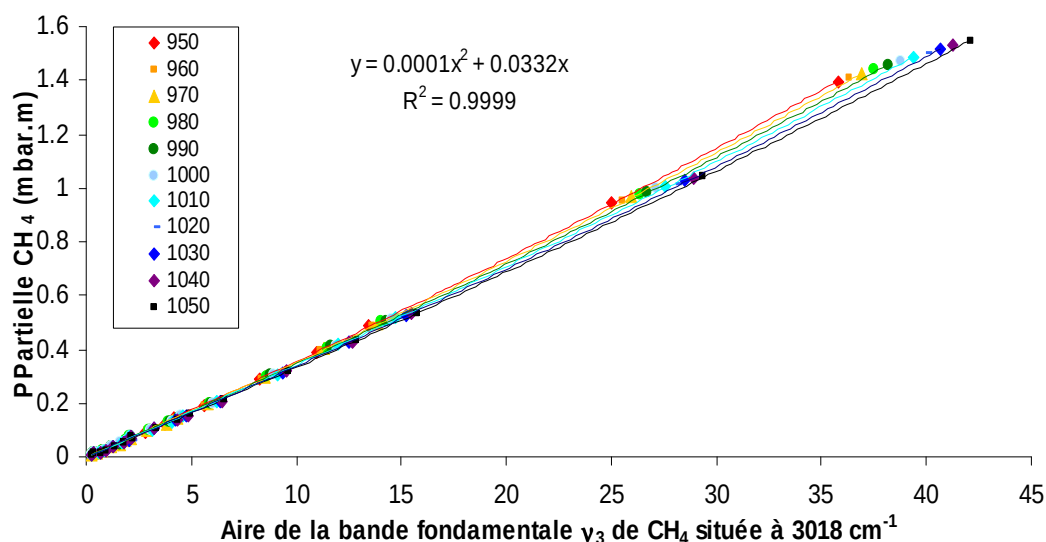


Figure 3.46 : Courbes de calibration du mini- spectromètre FTIR Alpha pour la quantification des concentrations en CH₄ comprises entre 785 ppm et 6,04% et pour des pressions totales allant de 950 à 1050 mbar (Utilisation de la bande du CH₄ centrée à 3018 cm⁻¹).

Comme pour le CO₂, on constate un faible impact de la pression totale sur la variabilité des droites de calibrage. Ces droites, proches de la linéarité, conservent toutefois une formulation mathématique de type polynôme de degré 2 dont l'équation moyenne est :

$$p_{CH_4} = \alpha A_{\nu}^2 + \beta A_{\nu} \quad (3-19)$$

Avec :

P_{CH_4} , la pression partielle de CH₄ du gaz échantillonné

α , et β , les coefficients de calibrage: $\alpha = 0.0001$ et $\beta = 0.0332$

A_{ν} , l'aire de la bande du CH₄ centrée à 3018 cm⁻¹

L'erreur relative sur les mesures est évaluée à +/- 6% pour les concentrations allant de 750 ppm à 2000 ppm, et +/-2% pour les concentrations supérieures.

3.3.3. MESURES PAR CAMPAGNE DE LA CONCENTRATION EN CO₂ A L'INTERFACE SOL/ATMOSPHERE (+1 m) PAR CAPTEUR SPECIFIQUE

Dans un souci de rapidité de mesure, nous avons opté pour une détermination de la concentration en CO₂ à l'interface sol/ atmosphère (+1m) au moyen d'un capteur spécifique mono-gaz de type Polygard SenseAir. Les caractéristiques de ce capteur ont été décrites au Chapitre 3.2.2.3.3. p 75. On rappelle simplement que ce capteur donne également une mesure sur la température et le pourcentage d'humidité dans l'air.

Ce capteur ne nécessite pas de phase de calibrage en laboratoire pour la mesure de concentration en CO₂. Sa gamme de mesure pour le CO₂ va de 0 à 5000 ppm avec une erreur absolue de +/-30 ppm.

Nous venons de décrire l'ensemble des métrologies appliquées au monitoring de la Géosphère superficielle. Dans le chapitre suivant, la métrologie associée au monitoring atmosphérique sera traitée.

3.4. CONCLUSIONS INTERMEDIAIRES

Nous retiendrons de cette approche métrologique pour la mesure des gaz du sous-sol, du sol et à l'interface sol/atmosphère les principaux points suivants :

- Pour la mesure des gaz du sous-sol et du sol, au voisinage du puits d'injection de Rousse 1, la métrologie développée est associée à deux puits dédiés : le forage Sentinelle (- 87 m) et le Minipuits (-3,4 m).
 - Au niveau du puits Sentinelle, une métrologie couplée « spectromètre Raman (de type RXN1 Kaiser) – fibre optique (100 m de long)- Sonde Raman liquide et gaz » a été expérimentée pour le monitoring des phases liquide (CO_2 dissous, salinité de l'eau) et gazeuse (N_2 , O_2 , CO_2) entre 0 et -87 m.
 - Au niveau du Minipuits, une plate-forme de monitoring géochimique continu, in situ et déporté a été mise en place. L'ensemble du dispositif a été optimisé pour la mesure en condition d'inondation. Cette plate-forme de monitoring géochimique permet l'enregistrement automatisé en continu de 13 paramètres in situ, à la fois dans le sol (-3,4 m) et à l'interface sol/atmosphère (+1 m). Deux gaz ont été étudiés en priorité : le CO_2 et le CH_4 .
 - Le module analytique est essentiellement basé sur un couplage spectrométrie infrarouge/ spectrométrie Raman. Les protocoles de quantification du CO_2 , CH_4 , N_2 , O_2 et H_2O ont été définis, à partir de lois théoriques pour la spectrométrie Raman, et à partir de mesures expérimentales pour la spectrométrie infrarouge. Dans les conditions de mesures sur site (milieu non purgé), l'erreur sur la quantification par spectrométrie infrarouge FTIR pour le CO_2 a été estimée à +/- 15% pour les concentrations allant de 500 à 10000 ppm et à +/- 3% pour les concentrations comprises entre 1% et 8,02%. Pour le CH_4 , l'erreur de mesure est inférieure à 3% pour l'ensemble de la gamme comprise entre 800 ppm et 60 000 ppm.
- Pour étendre le monitoring de la géosphère superficielle à une surface étendue de 42 km² centrée sur le site de Rousse, une stratégie de monitoring de type « matricielle » a été mise en place pour la mesure des gaz du sol, et à l'interface sol/atmosphère. Pour la mesure des gaz du sol (-1 m), la technique se base sur la mise en œuvre d'un mini spectromètre FTIR mobile à cellule à gaz à trajet optique fixe. Les lois de calibrage pour ce spectromètre ont été obtenues expérimentalement pour la quantification du CO_2 et du CH_4 . L'erreur sur la quantification du CO_2 a été évaluée à +/- 20% pour les concentrations en CO_2 comprises entre 1 et 2% et à +/- 10% pour les concentrations comprises entre 2% et 33%. L'erreur sur la quantification du CH_4 est évaluée à +/- 6% pour les concentrations comprises entre 800 et 2000 ppm et +/- 2% pour celles comprises entre 2000 ppm et 60 400 ppm.

CHAPITRE 4: METROLOGIE DES GAZ ATMOSPHERIQUES PAR TELEDETECTION INFRAROUGE TERRESTRE 2D/3D EN MODE PASSIF (de 1 à 2000 m)

La métrologie des gaz atmosphériques fait l'objet, depuis une quarantaine d'années, d'un effort technologique particulier reposant principalement sur trois types de télédétection :

- la télédétection satellitaire,
- la télédétection aéroportée
- la télédétection terrestre

A moindre coût, la télédétection terrestre a largement prouvé ses atouts pour la mesure des gaz dans la troposphère.

Dès les années 70, les premières expériences de mesure à distance à terre sur panaches gazeux par télédétection infrarouge ont été publiées (Law et Clancy, 1967; Chan et al., 1973). Depuis, deux types de télédétection infrarouge terrestre ont été développés: le mode actif et le mode passif. Le mode actif consiste à utiliser une source infrarouge artificielle, que l'on place derrière le panache de gaz analysé, et à mesurer les phénomènes d'absorption et d'émission générés par le panache. Le mode passif, utilise en tant que source, l'émission infrarouge naturelle des corps solides et gazeux présents sur le trajet optique de la mesure. Ce mode présente l'intérêt d'une mise en œuvre des mesures plus aisée qu'en mode actif, puisqu'il ne nécessite pas de source infrarouge artificielle. En conséquence le mode passif permet d'étendre les mesures sur des volumes importants en un temps raisonnable. En revanche, ce mode génère un rapport signal sur bruit moins bon qu'en mode actif (Herget, 1980; Haus et al., 1994; Gruber et al., 1998), et le traitement spectral qui lui est associé pour l'analyse quantitative est complexe.

Depuis les années 2000, la télédétection infrarouge en mode passif a connu un essor fulgurant. Elle est essentiellement utilisée pour des applications industrielles (Dubois, 1997; Beil et al., 1998; Harig, 2001; Gruber et al., 2004; Cosofret et al., 2004; Harig et al., 2004; Harig 2004; Harig et al., 2007), ou sur des sites naturellement émissifs, tels que les panaches volcaniques (Love et al., 1998; Oppenheimer et al., 1998; Goff et al., 2001; Burton, 2000; Allard et al., 2004), ou encore pour déterminer la qualité de l'air (Dubois, 1997).

Ce sont ces travaux, et en particulier les travaux de Love et al., 1998, et de Allard et al., 2004, portant sur l'analyse des fumées volcaniques, qui sont à l'origine de notre choix concernant le monitoring atmosphérique. Compte tenu des résultats présentés dans ces publications, nous nous sommes orientés vers un système de télédétection d'émission FTIR en mode passif.

Les atouts essentiels que présente cette technologie, sont les suivants :

- Les mesures sont réalisées à distance (entre 1 et 10 000 m de la cible), et les risques pris par l'utilisateur sont minimisés sur les sites à risques.
- Les mesures à distance permettent d'étendre l'analyse sur de larges zones (une dizaine de kilomètres carrés) tout en gardant une résolution spatiale raisonnable. Ainsi l'impact d'un site émissif sur son environnement peut être suivi à grande échelle (plusieurs km²) tout comme à petite échelle (quelques m²).
- L'absence de source infrarouge lors de la réalisation d'une mesure est un argument fort pour utiliser ce type d'appareillage sur des sites industriels à risques, tels que les sites SEVESO. Cette caractéristique présente également l'avantage d'une mise en œuvre relativement aisée des mesures.
- Le moindre coût allié à une grande flexibilité par rapport aux outils satellitaires ou aéroportés est également un avantage important. Ceci autorise réellement son utilisation en routine, comme pour la surveillance d'un site de stockage géologique.

En septembre 2008, le LEM s'est équipé de son tout premier dispositif de télédétection infrarouge, l'OPAG33/EM27 (Open Path Gas Analyser), conçu par la société Bruker. Aujourd'hui il existe seulement 3 laboratoires en France équipés de ce type d'appareillage.

Cette technologie répond parfaitement aux problématiques soulevées pour la surveillance atmosphérique à l'aplomb d'un site de stockage de CO₂ et offre les possibilités suivantes:

- la spatialisation chimique des gaz (CO₂, SO₂, CH₄, H₂O, H₂S) sur des volumes gazeux de tailles diverses (du m³ au km³) : le site de stockage et ses environs peuvent être ainsi cartographiés à petites (quelques dizaines de m²) et grandes (quelques km²) échelles. Le puits d'injection peut faire également l'objet d'une cartographie chimique détaillée.
- la quantification des gaz (CO₂, SO₂, CH₄). La précision dans cette quantification peut aller du ppb au ppm suivant la nature du gaz analysé et des conditions de mesures.

Dans le cadre de cette thèse, les développements entrepris avec pour finalité de mettre en place un monitoring atmosphérique de surveillance par télédétection sur le site Rousse 1, s'orientent autour de 4 axes:

- L'optimisation des protocoles expérimentaux pour la mesure des gaz par télédétection infrarouge en mode passif.
- La mise au point de protocoles d'identification et de quantification des gaz (CO_2 , SO_2 , CH_4 , H_2O , H_2S) au sein d'un panache.
- La spatialisation chimique 3D des gaz (CO_2 , SO_2 , CH_4 , H_2O , H_2S).
- La surveillance proprement dite du site à partir de simulations expérimentales.

Dans une première partie, ce chapitre rappellera les éléments fondamentaux relatifs au transfert radiatif, sur lesquels se base la télédétection infrarouge FTIR en mode passif. Dans une seconde partie, notre dispositif de télédétection OPAG 33/EM27 est présenté. Dans la troisième partie, les protocoles développés pour l'analyse qualitative et quantitative des gaz (CO_2 , CH_4 , SO_2 et H_2S) sur le site de Rousse 1 sont exposés. Enfin, nous verrons les protocoles expérimentaux et analytiques pour la spatialisation chimique.

4.1. RAPPELS FONDAMENTAUX SUR LA SPECTROSCOPIE D'EMISSION INFRAROUGE

Afin de faciliter l'approche de ce type de technologie, il est nécessaire d'effectuer au préalable un bref rappel de l'état actuel des connaissances théoriques touchant à l'émission infrarouge et au transfert radiatif.

4.1.1. ELEMENTS FONDAMENTAUX SUR L'EMISSION INFRAROUGE ET LE TRANSFERT RADIATIF

Au cours de leur pénétration dans l'atmosphère, les photons solaires entrent en collision avec les molécules atmosphériques et peuvent être soit diffusés (diffusion Rayleigh), soit absorbés par celles-ci. De plus, en réponse à l'absorption de ce flux incident, l'atmosphère réémet une partie de cette énergie dans le domaine de l'infrarouge (émission). Dans ces conditions l'équation bilan du transfert radiatif permet de décrire la relation entre le rayonnement incident et le rayonnement sortant d'un milieu gazeux, en tenant compte de l'ensemble des phénomènes d'émissions, de diffusion et d'absorption. Les éléments fondamentaux présentés ci-dessous sont issus des sources suivantes : Liou, 2002; Feirerra, 2005; Clerc, 2009; Payan, 2009.

Soit $d\Phi(x)$ un flux incident traversant un volume d'atmosphère V . La variation $d\phi$ du flux à la sortie du milieu s'écrit :

$$d\phi = -d\phi_A + d\phi_E + d\phi_{\text{Diff}1} - d\phi_{\text{Diff}2} \quad (4-1)$$

Avec:

$d\Phi$, la variation du flux énergétique à la sortie du milieu

$d\phi_A$, la perte par absorption: l'absorption par le milieu dépend du coefficient d'absorption de chacune des molécules qui composent le milieu

$d\phi_E$, le gain par émission, qui à l'équilibre compense la perte par absorption.

$d\phi_{\text{Diff}1}$, le gain par diffusion: il représente l'ensemble des luminances de direction initiale Δ' , qui sont réorientées après diffusion dans la direction Δ .

$d\phi_{\text{Diff}2}$, la perte par diffusion: il s'agit du rayonnement incident diffusé dans une autre direction que la direction Δ .

L'expression de la puissance diffusée (P) de la lumière par les molécules de l'atmosphère est donnée par la formule simplifiée suivante :

$$P = \frac{C_{\text{ste}}}{\lambda^4} \cos^2 \theta \quad (4-2)$$

Avec θ : l'angle entre l'onde incidente et l'observateur

Et λ : la longueur d'onde

On constate que la puissance rayonnée diminue fortement avec l'augmentation de la longueur d'onde. En conséquence, dans notre cas, où on se focalise exclusivement sur le rayonnement infrarouge, la diffusion par les molécules de l'atmosphère pourra être négligée.

Il en découle la simplification suivante de l'équation de transfert radiatif :

$$d\phi = -d\phi_A + d\phi_E \quad (4-3)$$

Cette équation peut s'écrire également en terme de Luminance spectrale énergétique $L(\nu)$. Soit $d\phi(\nu)$, le flux d'énergie radiative monochromatique traversant un élément de surface dS centré au point P (de normale n) dans un angle solide $d\Omega$ (de direction Δ) (Figure 4.1), on peut écrire :

$$d\phi(\nu)(p, \Delta, t) = L(\nu)(p, \Delta, t) \Delta n dS d\Omega d\nu \quad (4-4)$$

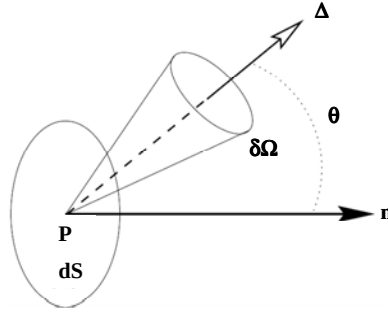


Figure 4.1: Définition de la luminance : la luminance énergétique (ou radiance) est le flux émis par un élément p par unité de surface (dS) et d'angle solide $d\Omega$ projeté selon la normale n .

La luminance énergétique $L(\nu)$, correspond au nombre moyen de photons se propageant selon la direction Δ , à la position P et au temps t . Elle s'exprime en $\text{W}/\text{cm}^2/\text{sr cm}^{-1}$.

La Figure 4.2 représente la propagation de la luminance $L(\nu, 0)$ à travers un milieu S , depuis son entrée en $s=0$ jusqu'à sa sortie en s . Chacune des couches du milieu, entre un point d'abscisse s' et la sortie du milieu en s est caractérisée par une transmission spécifique $t(s', s)$.

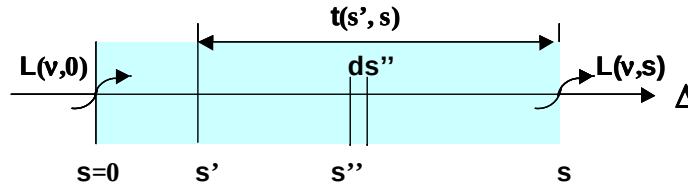


Figure 4.2: Principe de propagation de la luminance d'une source $L(\nu, 0)$ au travers d'un milieu non homogène S , selon une direction Δ . $t(s, s')$ représente la transmittance de la couche située entre s et s' .

La variation de la luminance sur une surface ds , s'écrira alors :

$$\frac{dL}{ds} = -\frac{dL_A}{ds} + \frac{dL_E}{ds} \quad (4-5)$$

Dans cette équation, on définit :

- dL_A , la luminance absorbée : elle s'exprime en fonction du coefficient d'absorption du milieu et de la luminance incidente $L(\nu, s)$:

$$dL_A = a_\nu(s) \times L(\nu, s) ds \quad (4-6)$$

Avec: $a_\nu(s)$, le coefficient d'absorption du milieu.

- dL_E , la luminance émise par le milieu : elle se calcule en considérant l'émission d'un corps noir à la température du milieu $L_0(\nu, T_s)$ pondérée par le coefficient d'absorption du milieu $a_\nu(s)$:

$$dL_E = a_\nu(s) \times L^0(\nu, T_s) ds \quad (4-7)$$

Il en résulte l'équation bilan suivante :

$$dL(\nu, s)/ds = -a_\nu(s)[L(\nu, s) - L^0(\nu, Ts)] \quad (4-8)$$

L'intégration de cette équation sur une variable d'espace s comprise entre $s=0$ et s s'écrit :

$$L(\nu, s) = L(\nu, 0)t(0, s) + \int_{s=0}^{s=s} L^0(\nu, s')t(s, s')\alpha_\nu(s')ds' \quad (4-9)$$

Avec : $L(\nu, s)$, la radiance à la sortie de la colonne de gaz, exprimée en $W/(cm^2 sr cm^{-1})$
 $L(\nu, 0)$, la radiance à l'entrée de la colonne de gaz, exprimée en $W/(cm^2 sr cm^{-1})$
 $t(0, s)$, est la transmission de la colonne de gaz entre 0 et s
 $t(s, s')$, est la transmission de la colonne de gaz entre s et s'
 $\alpha_\nu(s')$, est le coefficient d'absorption exprimé en $1/cm^{-1}$
 $L^0(\nu, s')$, est la fonction source au point s' , exprimée en $W/(cm^2 sr cm^{-1})$

La transmission optique peut s'écrire en fonction de l'épaisseur optique τ_ν :

$$t_\nu(s, s') = \exp\left[-\int_{s'}^s a_\nu(s'')ds''\right] = \exp(-\tau_\nu(s, s')) \quad (4-10)$$

L'épaisseur optique est définie comme étant l'intégrale sur un élément ds'' de l'absorption:

$$\tau_\nu(s, s') = \int_{s'}^s a_\nu(s'')ds'' \quad (4-11)$$

L'équation (4-9) devient alors :

$$L(\nu, s) = L(\nu, 0)\exp(-\tau_\nu(s, 0)) + \int_0^s L^0(\nu, s')\exp(-\tau_\nu(s, s'))\alpha_\nu(s')ds' \quad (4-12)$$

Cette équation comporte 2 termes :

- Le premier terme de l'équation (4-12) correspond à la propagation dans le milieu, du rayonnement incident (au point $s=0$). Le facteur d'atténuation (ou coefficient de transmission) lié à l'absorption du rayonnement par le milieu correspond au terme :

$$t_\nu(s, 0) = \exp(-\tau_\nu(s, 0)) \quad (4-13)$$

- Le second terme de l'équation (4-12) représente la contribution à l'intensité au point s de toutes les tranches élémentaires situées entre 0 et s . L'émission d'une tranche d'épaisseur ds' est atténuée d'un facteur de transmittance $t_\nu(s, s')$:

$$t_\nu(s, s') = \exp(-\tau_\nu(s, s')) \quad (4-14)$$

De plus, de l'expression générale de la transmission,

$$t_\nu(s, s') = \exp\left[-\int_{s'}^s a_\nu(s'')ds''\right] \quad (4-15)$$

On tire:

$$\frac{\partial t_v(s,s')}{\partial s} = -\alpha_v(s)t_v(s,s') \quad (4-16)$$

$$\frac{\partial t_v(s,s')}{\partial s} = -\alpha_v(s)t_v(s,s') \quad (4-17)$$

En combinant les équations (4-9) et (4-17) La forme intégrée de l'équation de transfert radiatif s'écrit finalement:

$$L(\nu,s) = L(\nu,0)t_v(s,0) + \int_0^s L^\circ(\nu,s') \frac{\partial t_v(s,s')}{\partial s'} ds' \quad (4-18)$$

Application à une couche homogène et isotherme

Dans le cas où la luminance traverse un unique milieu homogène (même température, même pression) et isotherme, l'équation (4-18) devient :

$$L(\nu,s) = L(\nu,0)t_v(s,0) + \int_0^s L^\circ(\nu,s') \frac{\partial t_v(s,s')}{\partial s'} ds' \quad (4-19)$$

La température étant homogène dans tout le milieu, il vient:

$$L^\circ(\nu,s') = L^\circ(\nu,T) \quad (4-20)$$

Avec T , la température de la couche considérée

$$\frac{\partial t_v(s,s')}{\partial s'} ds' = dt \quad (4-21)$$

Avec dt , la transmittance d'une couche située entre s et s'

L'équation de transfert radiatif s'écrit donc :

$$L(\nu,s) = L(\nu,0)t_v + L^\circ(\nu,T) \int_{t_v}^1 dt \quad (4-22)$$

L'intégration de cette expression devient :

$$L(\nu,s) = L(\nu,0)t_v + L^\circ(\nu,T)(1-t_v) \quad (4-23)$$

Le premier terme de cette équation (4-23) correspond à la luminance $L(\nu,s)$ de l'arrière plan transmise à travers le milieu s , et le second terme traduit l'émission propre des gaz constituant le milieu s .

Application à l'atmosphère

Sur de longues distances (plusieurs kilomètres), l'atmosphère ne peut être considérée comme une couche homogène. Pour appliquer l'équation de transfert radiatif à l'atmosphère il est donc nécessaire de découper celle-ci en un nombre n de couches homogènes et isothermes.

La Figure 4.3 schématise la situation :

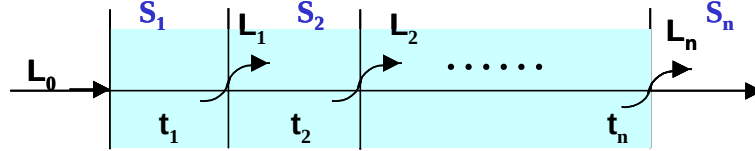


Figure 4.3 : Application de l'équation de transfert radiatif dans le cas d'un système à n couches homogènes isothermes. Un rayonnement incident L_0 arrive au niveau d'une couche S_1 . Ce rayonnement traverse et interagit avec la couche S_1 . A la sortie de cette couche S_1 , on obtient une luminance L_1 qui dépend de la transmittance de la couche S_1 et de son émission. L'opération est répétée jusqu'à la couche S_n , et on obtient en sortie la luminance L_n .

Une luminance incidente L_0 incidente, traverse les n couches.

A la sortie de la couche S_1 , la luminance L_1 s'écrit :

$$L_1 = L_0 t_1 + (1 - t_1) L_1^0 \quad (4-24)$$

Avec :

L_1 : La luminance à la sortie de la couche S_1

L_0 : La luminance incidente

t_1 : La transmittance de la couche S_1

L_1^0 : La luminance d'un corps noir à la température de la couche 1

A la sortie de la couche S_2 , la luminance L_2 s'écrit :

$$L_2 = L_1 t_2 + (1 - t_2) L_2^0 \quad (4-25)$$

En combinant les deux équations, on obtient :

$$L_2 = [L_0 t_1 + (1 - t_1) L_1^0] t_2 + (1 - t_2) L_2^0 \quad (4-26)$$

$$L_2 = L_0 t_1 t_2 + (1 - t_1) L_1^0 t_2 + (1 - t_2) L_2^0 \quad (4-27)$$

Pour développer le calcul jusqu'à la luminance L_n , il convient d'introduire la notation suivante :

$$\xi_p = \prod_{k=p+1}^n t_k \quad \text{avec } p=1 \text{ à } n-1 \quad (4-28)$$

La luminance L_n à la sortie du milieu n s'écrit alors :

$$L_n = L_0 \xi_0 + \sum_{p=1}^n L_p^0 (\xi_p - \xi_{p+1}) \quad (4-29)$$

Cette équation fait alors ressortir deux termes : le premier terme correspond à la luminance incidente transmise par le milieu. Le second terme fait apparaître la contribution de l'ensemble des émissions et absorptions induites par les n couches.

4.1.2. PRINCIPE DE LA MESURE PAR TELEDETECTION D'EMISSION INFRAROUGE PASSIVE

Comme l'indique l'équation de transfert radiatif (4-29), tout milieu gazeux absorbe les photons incidents et émet naturellement un rayonnement infrarouge, dont la longueur d'onde et l'intensité dépendent de la nature des gaz et de leurs concentrations. La télédétection infrarouge passive consiste à mesurer le rayonnement sortant des divers milieux traversés (atmosphère, panache gazeux...). Le signal infrarouge perçu au niveau de l'instrument de mesure contient ainsi la signature spécifique des gaz présents dans les différentes couches traversées. L'intensité du spectre infrarouge mesuré au nombre d'ondes donné ν , dépend de la concentration de chacune des espèces gazeuses.

Les spectromètres à transformée de Fourier de type Open-Path permettent de réaliser des mesures en mode passif entre 1 mètre et plusieurs kilomètres. L'arrière plan, qui constitue la source infrarouge « naturelle », peut être un mur, une forêt ou le ciel. La cible mesurée peut être un panache gazeux, un gaz diffus dans l'atmosphère ou encore l'atmosphère elle-même. Une illustration est donnée Figure 4.4 dans le cas de la mesure de la composition d'un panache gazeux.

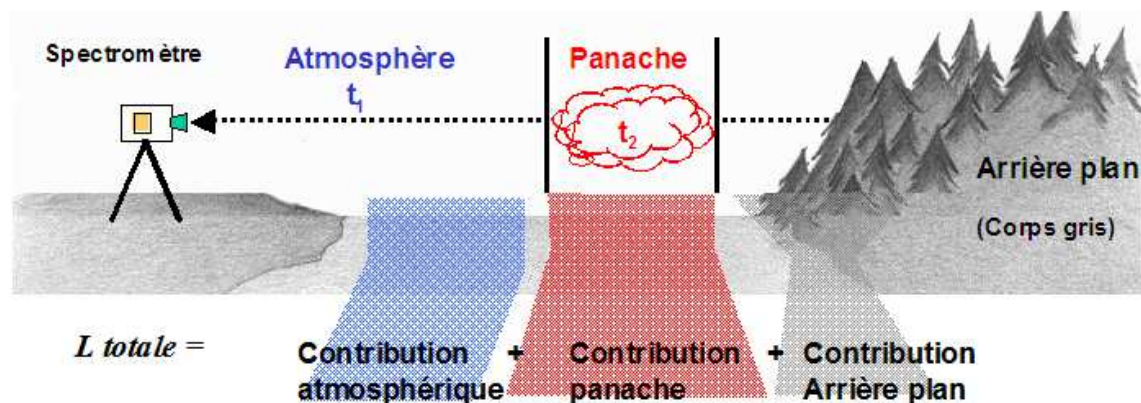


Figure 4.4 : Principe de la mesure par télédétection infrarouge passive de la composition d'un panache gazeux diffusant dans l'atmosphère. t_i représente la transmittance de chacune des couches i du système (atmosphère – panache- arrière-plan).

La luminance L perçue au spectromètre correspond à la somme des signaux transmis et émis par l'arrière-plan et par l'ensemble des couches présentes entre ce dernier et le spectromètre.

En conséquence, la luminance L perçue au spectromètre dépendra :

- des caractéristiques de l'arrière-plan (température, densité)
- de la composition chimique et des propriétés physico-chimiques du panache gazeux (nature des gaz et concentration, température, pression, épaisseur du panache, homogénéité). Tous ces paramètres permettent de définir la transmittance t_2 du panache.
- de la composition chimique et des propriétés physico-chimiques de l'atmosphère de part et d'autre du panache gazeux (humidité relative, teneur en CO_2 , température, pression). On définira alors la transmittance t_1 de l'atmosphère.

Nous avons ici présenté les bases de la construction des modèles phénoménologiques à n couches qui seront développés ci-après en vue de l'analyse quantitative. Ainsi la déconvolution du signal total mesuré par le spectroscope permet d'accéder à la quantification des gaz présents i) dans le panache et ii) dans l'atmosphère. Avant d'aborder l'aspect analytique des mesures, le paragraphe suivant propose une description détaillée du dispositif de mesure.

4.2. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE : LE DISPOSITIF DE TYPE OPEN PATH GAS ANALYSER (OPAG 33/ EM27, BRUKER)

Notre système de télédétection infrarouge OPAG 33/EM27 (constructeur : Bruker) est présenté Figure 4.5.

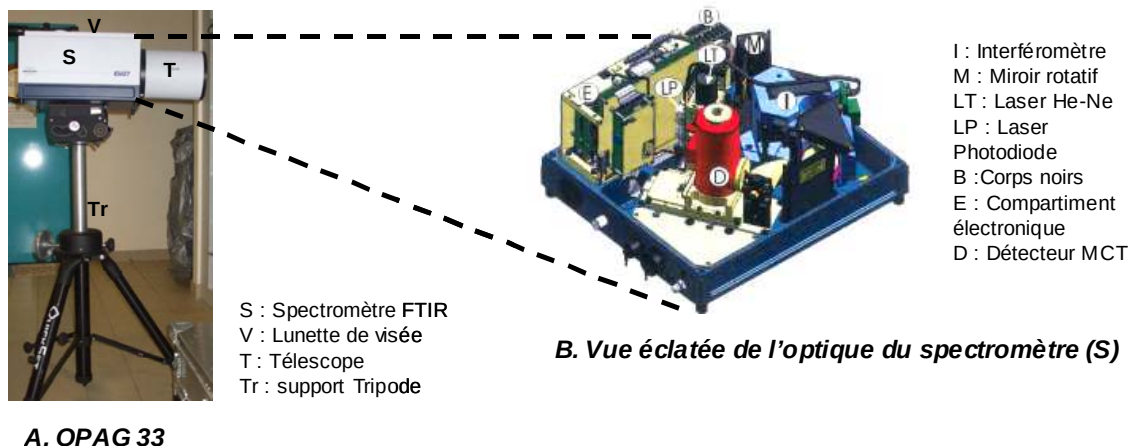


Figure 4.5 : Présentation notre dispositif de télédétection infrarouge en mode passif, de type OPAG 33/EM27 (Bruker). A) Vue d'ensemble du dispositif. B) Schéma détaillé du spectromètre FTIR.

Le dispositif est constitué d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (S) fixé dans un boîtier compact. Le spectromètre est équipé d'un télescope (T) permettant de focaliser le rayonnement incident. L'ensemble est positionné sur un support tripode rotatif (Tr). Chacun de ces trois éléments est décrit ci-dessous.

- Le spectromètre infrarouge (S) est constitué d'un interféromètre (I), ainsi que de deux lasers associés à l'interféromètre: Un laser He-Ne (LT) permet de déterminer la position du miroir mobile de l'interféromètre tandis que l'autre, de type Laser detector photodiode (LP) contrôle la fréquence du laser de l'interféromètre. Un détecteur (D) MCT (Mercury Cadmium Telluride) permet d'acquérir les spectres entre 650 et 3500 cm^{-1} . Un miroir (M) permet d'orienter la mesure vers l'extérieur ou bien, vers le corps noir de référence situé à l'intérieur du boîtier (B). Ce dernier est un témoin de calibrage pour considérer la température interne de l'appareil. Un compartiment électronique (E) permet de contrôler les différents composants du spectromètre via un ordinateur de contrôle. Le spectromètre est protégé de l'extérieur par une fenêtre en Séléniure de Zinc (ZnSe). Le dispositif permet d'acquérir des spectres entre 650 et 3500 cm^{-1} avec une résolution pouvant aller de 0,5 à 16 cm^{-1} . La vitesse de balayage est de 1 scan toutes les deux secondes pour une résolution de 1 cm^{-1} et de 7 scans/sec pour une résolution de 8 cm^{-1} .
- Le télescope (T) de type Newtonien permet de réduire l'angle d'ouverture du spectromètre, qui passe ainsi de 30 mrad à 10 mrad.
- Le spectromètre est doté d'une lunette de visée (V) permettant d'aligner l'instrument avec le champ de vision de la cible considérée. L'orientation de la lunette de visée doit être réglée en fonction de la distance à laquelle sont réalisées les mesures.
- L'ensemble du dispositif est monté sur un tripode (Tr), rotatif, à pieds réglables. Ce support permet de positionner le spectromètre à une hauteur idéale pour une application donnée tout en s'assurant de son horizontalité, celle-ci étant indiquée par un indicateur de « niveau » intégré. Ce système permet également une rotation manuelle verticale du spectromètre comprise entre -30 et 30° et une rotation azimutale modulable sur un champ de 360° .

Les mesures sont contrôlées par le logiciel de traitement spectral OPUS, évoqué précédemment. Un Script spécifique a été créé sous ce logiciel avec les options suivantes :

- La réalisation d'un calibrage radiométrique (pour considérer l'influence de la température interne de l'appareil).
- Un mode « Mesure unique »
- Un mode « Mesure continue » pour automatiser l'acquisition d'une série de mesures successives avec les mêmes paramètres.

Pour ces trois options, l'intégralité des mesures et des paramètres associés (température de corps noir pour le calibrage, date/heure des mesures, résolution) est enregistrée automatiquement dans des fichiers spécifiques. De plus, le programme permet également la transformation du signal brut en radiance et en température de brillance pour une visualisation in situ de ces deux paramètres.

L'utilisation de l'OPAG 33 est contrainte en grande partie par les conditions météorologiques :

- La température ambiante doit être comprise entre 5 et 40°C. Pour les températures supérieures à 30°C, l'utilisation prolongée de l'appareillage provoque des dysfonctionnements.
- Les mesures ne peuvent être réalisées par temps de pluie, en raison de l'absence de protection au niveau du télescope.
- Les mesures ne peuvent être réalisées qu'en journée (la visée se fait manuellement au moyen de la lunette).

La durée d'autonomie de l'appareillage constitue une contrainte supplémentaire : L'OPAG 33 dispose de deux batteries permettant une autonomie de 6h environ.

Après avoir présenté l'appareillage de type OPAG 33, la suite de ce chapitre traitera de l'analyse des spectres d'émission sur le plan qualitatif et quantitatif.

4.3. ANALYSE DES SPECTRES D'EMISSION

L'analyse des spectres d'émission, permettant la reconnaissance de la signature infrarouge spécifique des gaz étudiés et leur quantification, est un processus complexe qui repose en partie sur la transformation du signal brut en radiance, puis en température de brillance, et enfin en transmittance. Ces différentes étapes sont présentées dans les paragraphes suivants. La démarche est illustrée dans le cas du H₂O, CO₂, CH₄, SO₂, et H₂S.

4.3.1. CHOIX DE LA GAMME DE FREQUENCE

Le système OPAG 33 permet les mesures sur une gamme spectrale particulièrement étendue, allant de 600 à 3500 cm⁻¹. Comme le montre la Figure 4.6, cette gamme de nombre d'ondes correspond à l'émission infrarouge d'un bon nombre de corps solides à température ambiante, qui seront utilisés en tant que source pour l'analyse par télédétection infrarouge passive.

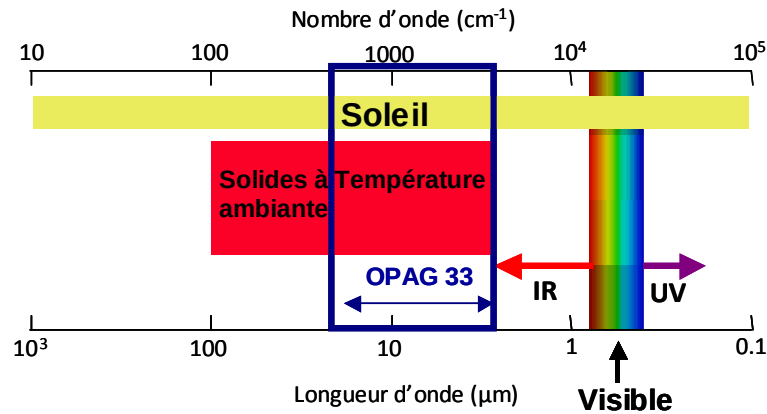


Figure 4.6 : Nature des rayonnements émis par le soleil et par les corps solides à température ambiante.

Deux contraintes essentielles impliquent le choix par l'utilisateur d'une gamme spectrale plus restreinte pour l'analyse :

- L'absorption du rayonnement par l'atmosphère doit être minimale dans la gamme de fréquence étudiée. La Figure 4.7 montre le spectre de transmittance d'une couche d'atmosphère standard de 1 km d'épaisseur, avec une résolution de 1 cm^{-1} calculée par un modélisateur spécifique, nommé Linepak (Larry et al., 1994).

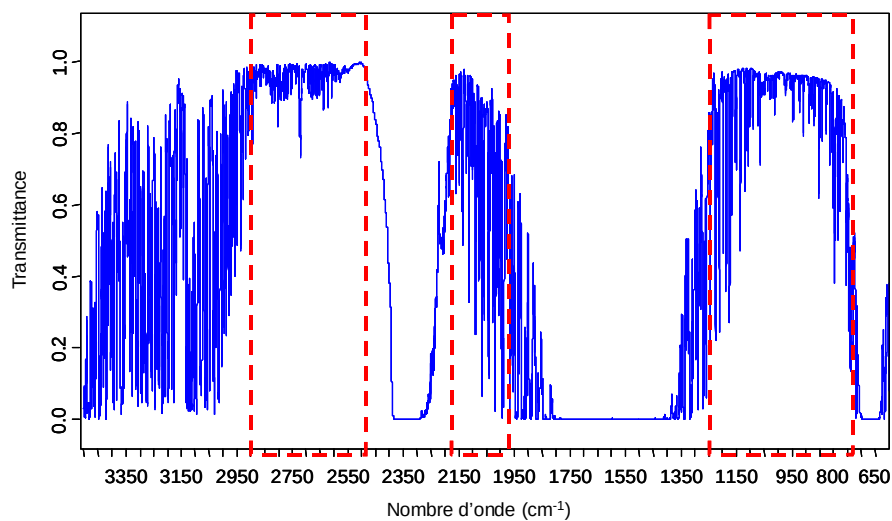


Figure 4.7 : Transmittance de l'atmosphère entre 600 et 3500 cm^{-1} (spectres calculé par le modèle Linepak).

Sur la gamme spectrale située entre 650 et 3500 cm^{-1} , on constate l'existence de trois « fenêtres atmosphériques », qui correspondent à des gammes de nombre d'onde où la transmittance de l'atmosphère est proche de 1 :

- une fenêtre située entre 700 et 1400 cm^{-1}
- une seconde fenêtre située entre 1900 et 2100 cm^{-1}
- une troisième fenêtre située entre 2500 et 2900 cm^{-1}

Ces trois fenêtres spectrales doivent constituer des gammes de nombres d'ondes privilégiées pour l'analyse en spectroscopie d'émission infrarouge passive.

- De plus, l'utilisation de l'émission infrarouge d'un corps naturel à température ambiante en tant que source implique une contrainte supplémentaire. Selon la loi de Planck, la courbe de radiance spectrale d'un corps noir, à une température T est décrite par l'équation (4-30) :

$$L_{bb}(\nu, T) = \frac{2hc^2 \nu^3}{e^{\frac{hc\nu}{kT}} - 1} \quad (4-30)$$

Avec :

h , la constante de Planck, ($6,6625 \cdot 10^{-34}$ J.s)

k , la constante de Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

c , la vitesse de la lumière ($300 \cdot 10^8$ m/s)

T , la température en Kelvin

ν , le nombre d'onde

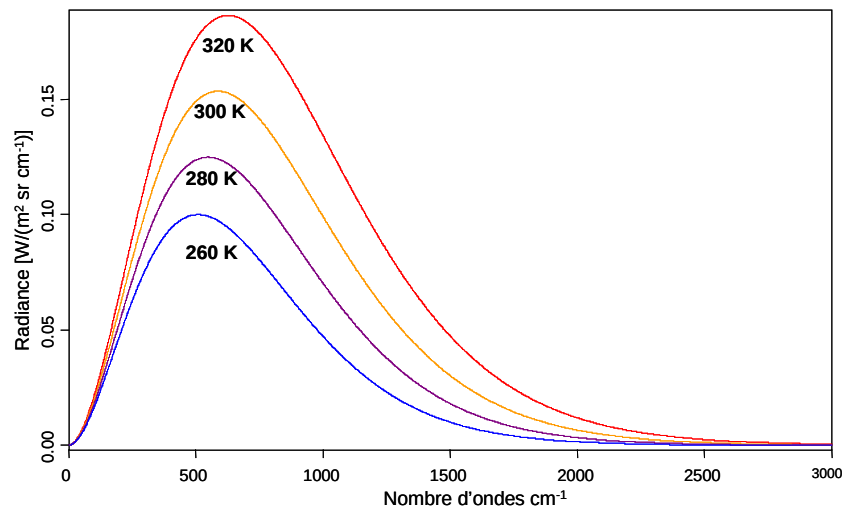


Figure 4.8 : Radiance théorique d'un corps noir à différentes températures.

La radiance d'un corps noir à température ambiante est intense essentiellement dans la gamme de nombre d'ondes située entre 200 et 1400 cm⁻¹ (Figure 4.8).

Compte tenu de ces deux contraintes, les protocoles d'analyse qualitative et quantitative seront dans la mesure du possible, préférablement centrés sur la gamme spectrale allant de 650 à 1400 cm⁻¹. Nous verrons en revanche que certains des gaz étudiés (CH₄) ont une signature infrarouge en limite de cette gamme spectrale et nécessitent un traitement particulier.

4.3.2. ASPECT QUALITATIF : IDENTIFICATION DES SIGNATURES INFRAROUGES.

La première étape d'analyse spectrale consiste à transformer le signal brut ($S(\nu)$) en Radiance ($L(\nu)$) en s'affranchissant de la fonction d'appareillage. Le spectre de Radiance obtenu ($L(\nu)$) est ensuite converti en température de brillance ($T(\nu)$) afin de visualiser plus facilement les bandes d'émissions des gaz présents. Enfin, l'analyse consiste à détecter et extraire la signature infrarouge des différents gaz présents dans l'atmosphère et dans le panache gazeux ciblé. Ce paragraphe présente étape par étape l'aboutissement à l'analyse qualitative des gaz à partir des spectres d'émission bruts.

4.3.2.1. Transformation du signal brut en Radiance

Partant des données brutes, la première étape consiste à extraire du spectre d'émission $S(\nu)$, le signal propre à l'appareillage, afin d'obtenir un spectre de Radiance $L(\nu)$. La fonction d'appareillage dépend essentiellement du détecteur et de sa température interne. Une fonction linéaire relie le spectre brut à la radiance et les coefficients de cette fonction, qui dépendent du nombre d'ondes ν , traduisent l'influence de la température du dispositif de mesure:

$$S(\nu, T) = m(\nu) L(\nu, T) - b(\nu) \quad (4-31)$$

Avec :

$S(\nu, T)$ est le signal brut perçu au spectromètre.

$L(\nu, T)$ est la Luminance perçue au spectromètre.

$m(\nu)$ est le facteur « gain » de réponse spectrale: ce facteur tient compte de la température du détecteur.

$b(\nu)$ est l'offset de l'appareillage: Ce facteur dépend de la température de l'instrument.

Pour déterminer les facteurs $m(\nu)$ et $b(\nu)$, un calibrage radiométrique est réalisé avant le début des mesures, à partir du corps noir intégré au spectromètre :

Deux mesures $S_1(\nu, T_1)$ et $S_2(\nu, T_2)$ sont réalisées sur le corps noir porté à deux températures différentes : $T_1=5^\circ\text{C}$, et $T_2=80^\circ\text{C}$.

Par ailleurs, la radiance d'un corps noir aux températures T_1 et T_2 peut être calculée à partir de la fonction de Planck :

$$L_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \times \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{kT\lambda}\right) - 1} \quad (4-32)$$

Avec :

h , la constante de Planck, ($6,6625 \cdot 10^{-34}$ J.s)

k , la constante de Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

c , la vitesse de la lumière ($300 \cdot 10^8$ m/s)

T , la température en Kelvin

λ , la longueur d'onde

La comparaison entre les deux spectres mesurés $S_1(\nu, T_1)$ et $S_2(\nu, T_2)$ et les spectres théoriques de luminance $L_1(\nu, T_1)$ et $L_2(\nu, T_2)$ permet de déterminer les coefficients $m(\nu)$ et $b(\nu)$:

$$m(\nu) = \frac{S_1(\nu, T_1) - S_2(\nu, T_2)}{L_1(\nu, T_1) - L_2(\nu, T_2)} \quad (4-33)$$

$$b(\nu) = S_1(\nu, T_1) \times L_2(\nu, T_2) - S_2(\nu, T_2) \times L_1(\nu, T_1) \quad (4-34)$$

A ce stade, tout spectre brut $S(\nu, T)$ mesuré peut être transformé en spectre de Radiance $L(\nu, T)$ à partir de la relation (4-31) et des coefficients $m(\nu)$ et $b(\nu)$ calculés par les relations (4-33) et (4-34).

4.3.2.2. De la Radiance à la Température de Brillance

La seconde étape consiste à calculer, à partir de la fonction inverse de la fonction de Planck, le spectre de température de brillance $T(\nu)$:

$$T(\nu) = \frac{hc\nu}{\ln\left[\frac{L(\nu) + 2hc^2\nu^3}{L(\nu)}\right]k} \quad (4-35)$$

Le spectre de température de brillance présente l'intérêt d'exacerber le signal, et également les bandes d'émission, ce qui facilite l'identification des gaz.

4.3.2.3. Identification des bandes d'émission des gaz ciblés : H₂O, CO₂, CH₄, SO₂ et H₂S.

Les spectres de température de brillance obtenus sont comparés à des spectres étalons issus de la librairie PNNL (Pacific Northwest National Laboratory). Un coefficient de corrélation est calculé pour chacun des gaz à partir de la formule suivante:

$$r_i = \frac{\int \Delta T(\nu) a_\nu d\nu}{\sqrt{(\int \Delta T^2(\nu) d\nu)(\int a_\nu^2 d\nu)}} \quad (4-36)$$

Avec :

$\Delta T(\nu)$, l'intensité du spectre de température de brillance intégrée sur une gamme de nombre d'ondes $d\nu$,

α_ν , le coefficient d'absorption molaire intégré sur la même gamme de nombre d'ondes $d\nu$.

Le coefficient r est compris entre 0 et 1: plus la valeur est proche de 1, plus la probabilité de présence de la molécule i est grande.

Dans ce manuscrit nous présentons exclusivement les signatures infrarouges caractéristiques des gaz fréquemment rencontrés au cours de cette thèse, comme le H_2O , CO_2 , CH_4 , SO_2 et H_2S . Pour l'ensemble des gaz, les spectres présentés sont issus de la librairie PNNL.

a) La vapeur d'eau (H_2O)

La Figure 4.9 montre un spectre d'absorbance de vapeur d'eau à une résolution de 1 cm^{-1} dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm^{-1} .

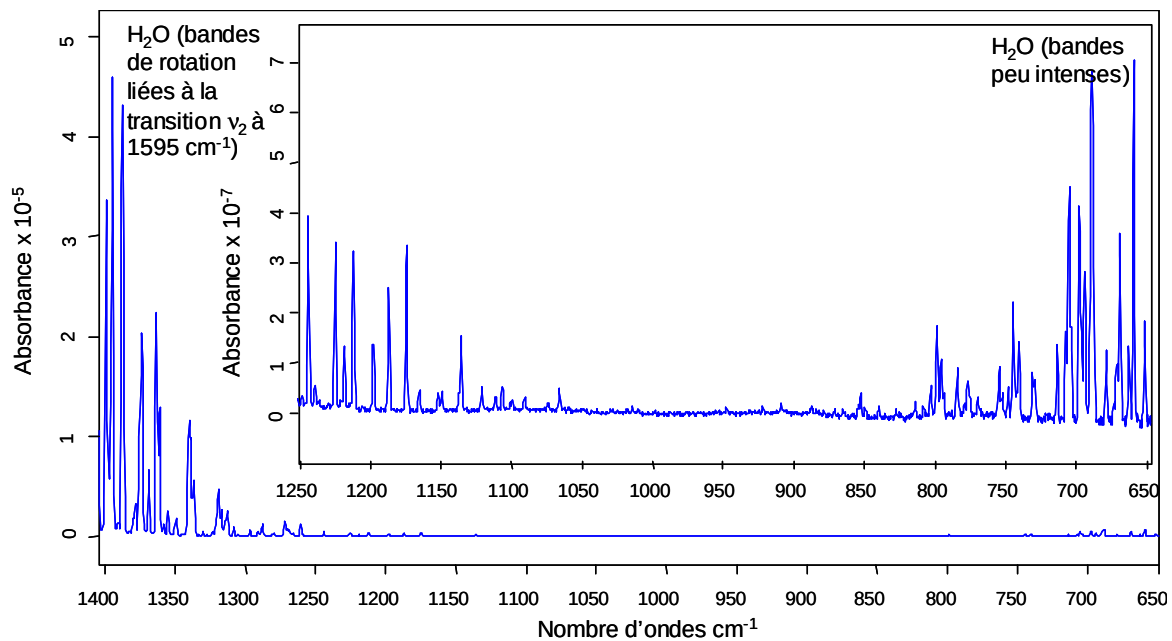


Figure 4.9 : Spectre théorique de la vapeur d'eau dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm^{-1} .

Dans cette fenêtre spectrale, on observe :

- les bandes de rotation qui accompagnent la bande fondamentale ν_2 à 1595 cm^{-1}
- des bandes de vibration/rotation très peu intenses situées entre 650 et 850 cm^{-1} .

Comme le montre la Figure 4.9, les bandes de vibration/rotation de la vapeur d'eau sont fines et nombreuses. Elles se superposent à des signatures infrarouges d'autres gaz, et impliquent des traitements particuliers.

b) Le dioxyde de carbone (CO₂)

La Figure 4.10 montre le spectre d'absorbance du CO₂ à une résolution de 1 cm⁻¹ dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm⁻¹.

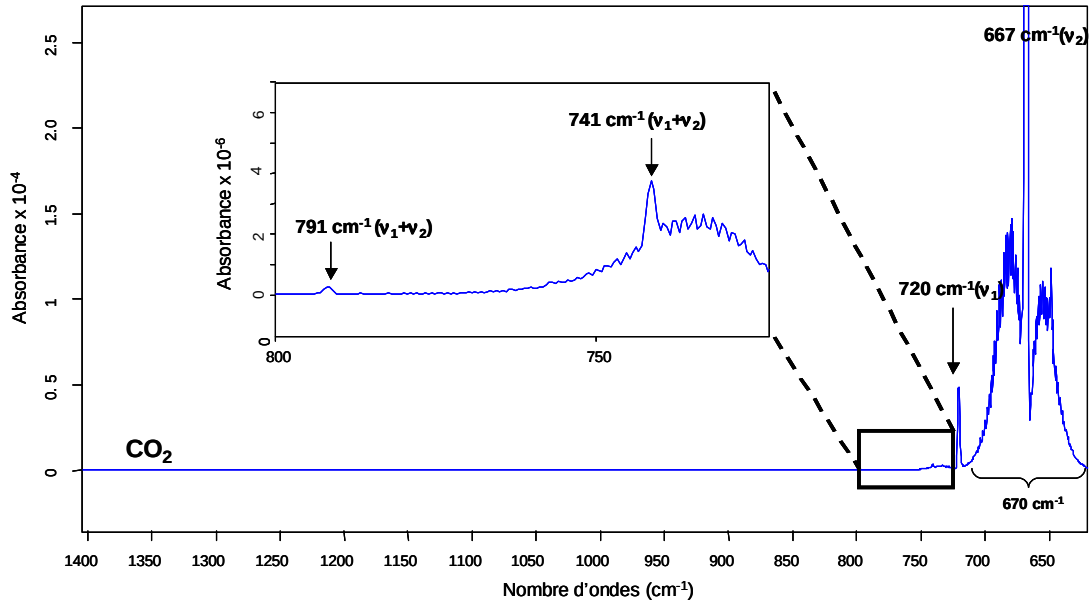


Figure 4.10 : Spectre théorique du CO₂ dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm⁻¹

Dans cette fenêtre spectrale, le CO₂ possède :

- 1 bande fondamentale centrée à 670 cm⁻¹ (v₂) au côté de diverses bandes de rotations.
- 1 bande fondamentale centrée à 720 cm⁻¹ (v₁)
- 1 bande de combinaison (v₁+ v₂) centrée à 741 cm⁻¹
- 1 bande de combinaison (v₁+ v₂) centrée à 791 cm⁻¹

L'intensité de la bande d'absorption du CO₂ située à 670 cm⁻¹ dépasse le seuil de saturation pour des densités de colonnes (concentration multipliée par le trajet optique) supérieures à environ 1200 ppm.m et est en conséquence peu appropriée pour les mesures atmosphériques longue distance.

La bande fondamentale située à 720 cm⁻¹ possède une intensité convenable pour la détection du CO₂ en concentration moyenne et à moyenne distance ($c \times d < 20\,000$ ppm.m). Cette bande présente également l'avantage de ne pas interagir avec les bandes d'absorption de vapeur d'eau. Enfin pour les mesures longues distance ou pour les concentrations en CO₂ importantes ($c \times d > 20\,000$ ppm.m), l'utilisation des bandes de CO₂ situées à 741 cm⁻¹ et à 791 cm⁻¹ est pertinente.

c) Le Méthane (CH₄)

La Figure 4.11 montre le spectre d'absorbance du CH₄ à une résolution de 1 cm⁻¹ dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm⁻¹.

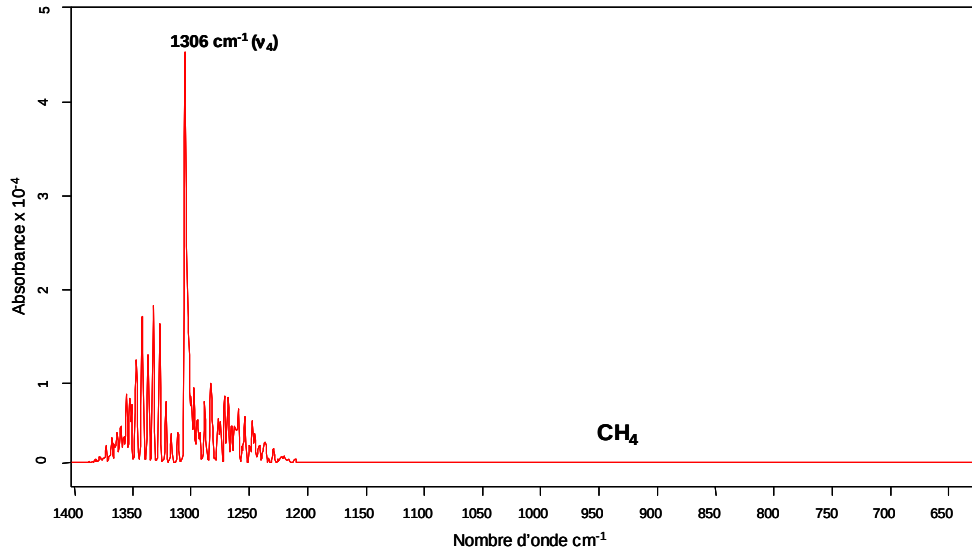


Figure 4.11 : Spectre théorique du CH₄ dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm⁻¹

Concernant le CH₄, une seule bande fondamentale existe dans cette fenêtre spectrale: elle se situe à 1306 cm⁻¹ et correspond à une transition de type ν₄. Cette bande est accompagnée de part et d'autre par des bandes de rotation. Le CH₄ étant en quantité peu importante dans l'atmosphère (de l'ordre de 1,7 ppm), la bande fondamentale à 1306 cm⁻¹ est la plus pertinente pour la détection du CH₄ en conditions standard. De plus, cette bande spectrale interagit peu avec la vapeur d'eau.

d) Le dioxyde de Soufre (SO₂)

La Figure 4.12 montre le spectre d'absorbance du SO₂ à une résolution de 1 cm⁻¹ dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm⁻¹.

Dans cette fenêtre spectrale le SO₂ possède deux bandes de vibration fondamentales de mode ν₁ et ν₃ respectivement situées à 1360 cm⁻¹ et 1150 cm⁻¹. La plus intense, à 1360 cm⁻¹ se situe en limite de fenêtre atmosphérique, elle ne sera en conséquence pas toujours visible sur les spectres en raison de la faible transmittance de l'atmosphère (dûe à la vapeur d'eau) dans cette gamme. La reconnaissance spectrale du SO₂ sera donc préférentiellement basée sur la reconnaissance de la bande située à 1150 cm⁻¹.

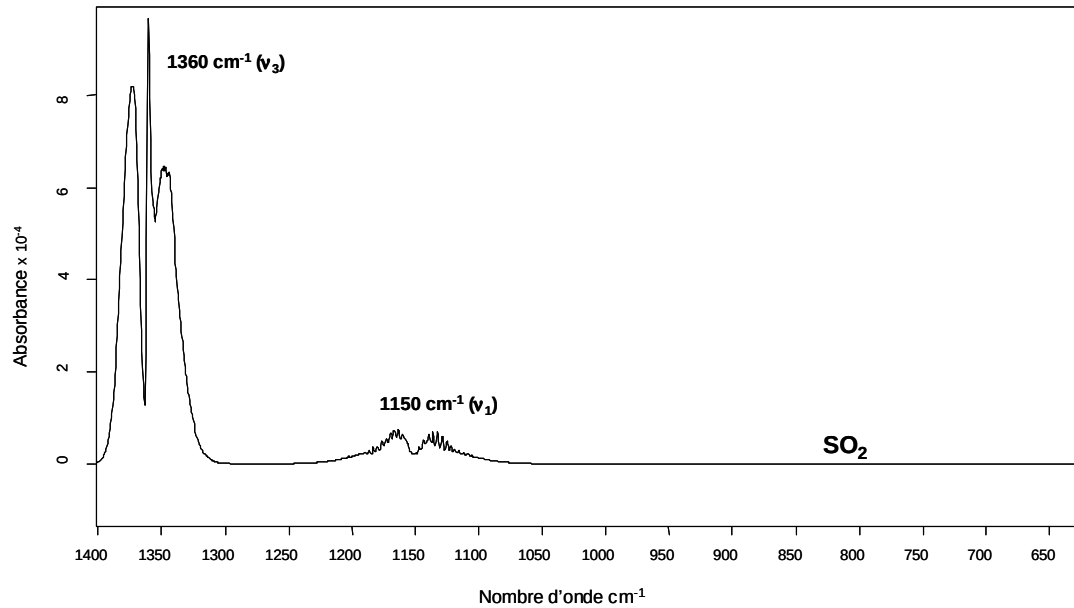


Figure 4.12 Spectre théorique du SO_2 dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm^{-1}

e) Le Sulfure d'hydrogène (H_2S)

La Figure 4.13 montre le spectre d'absorbance du H_2S à une résolution de 1 cm^{-1} dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm^{-1}

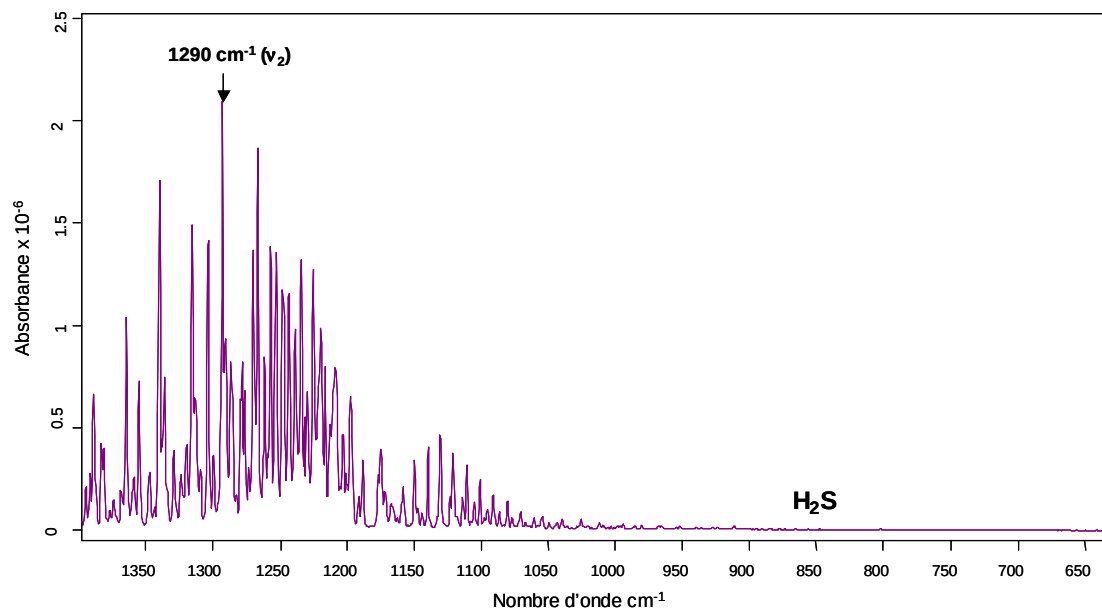


Figure 4.13 : Spectre d'absorbance du H_2S dans la fenêtre spectrale située entre 650 et 1400 cm^{-1}

Dans cette fenêtre spectrale, le H_2S possède une bande de vibration fondamentale de mode ν_2 située à 1290 cm^{-1} . Une multitude de fines bandes de rotation se situent de part et d'autre de la fondamentale. La faible intensité des bandes, et leur interaction avec la vapeur d'eau rendent la détection du H_2S difficile dans cette zone spectrale. Néanmoins, nous verrons que dans certains cas elle peut-être envisageable.

4.3.3. ASPECT QUANTITATIF : DU SIGNAL D'EMISSION A LA CONCENTRATION EN GAZ

Après avoir identifié la présence d'un composé gazeux par sa signature spécifique sur le spectre d'émission analysé, nous pouvons maintenant nous orienter vers son analyse quantitative.

La quantification d'un gaz dans un panache ou dans l'atmosphère passe par le développement de modèles phénoménologiques discrétisant l'espace analysé en diverses couches supposées homogènes. Chaque couche a une signature infrarouge spécifique qui dépend de la nature et concentration des gaz et matériaux qui la composent, et qui dépend également de la nature des autres couches adjacentes conformément à l'équation de transfert radiatif. La déconvolution du signal infrarouge, mesuré par le spectromètre en divers signaux caractéristiques de chacune des couches, permet de calculer la concentration des n gaz constituant une couche i du modèle.

Dans ce paragraphe, seront présentés les modèles phénoménologiques qui traduisent au mieux la majorité des situations rencontrées au cours de cette thèse, ainsi que les lois de quantification associées.

4.3.3.1. Modèles phénoménologiques

Sur un site de stockage de CO_2 , la surveillance des gaz en surface consiste, d'une part à contrôler l'évolution de la composition chimique moyenne des gaz dans l'atmosphère (teneur en CO_2) en s'assurant qu'elles ne dépassent pas un certain seuil, et d'autre part à être capable de détecter, localiser et quantifier une fuite diffuse sur le site. Pour répondre à ces deux objectifs, deux types de modèles phénoménologiques ont été développés :

- Le modèle à 2 couches : les mesures sont réalisées typiquement sur un volume gazeux V étendu, homogène et isotherme, situé entre le spectromètre et un arrière-plan, qui peut être une forêt ou un mur.
- Les modèles à 3 et 4 couches : les mesures sont réalisées typiquement sur un panache gazeux qui diffuse dans l'atmosphère. Dans ce type de mesure, il sera nécessaire de prendre en considération l'atmosphère située de part et d'autre du panache gazeux, jusqu'à un arrière-plan, qui est la plupart du temps le ciel.

Ces deux situations impliquent des approches différentes de quantification, qui seront décrites en détail dans ce paragraphe.

4.3.3.1.1. Les modèles phénoménologiques à 2 couches.

Les modèles à deux couches traduisent typiquement les mesures de composition moyenne d'un gaz (atmosphère) uniformément réparti dans le volume analysé (émission grande échelle sur un site industriel) et isotherme. Pour ce type de mesures, l'arrière-plan peut être un mur, une forêt ou encore le ciel. La Figure 4.14 illustre les phénomènes de transfert radiatif mis en jeu dans le modèle deux couches.

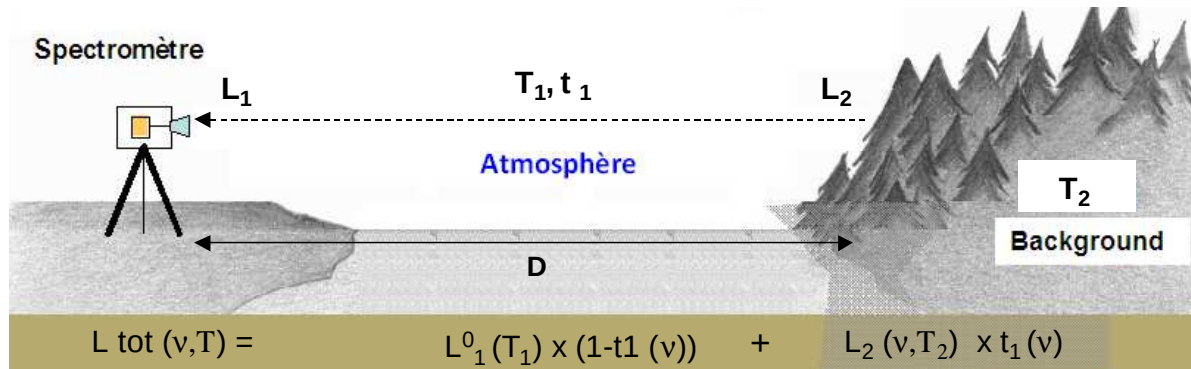


Figure 4.14 : Schématisation du modèle 2 couches : Couche 1: mélange gazeux homogène. Couche 2 : Arrière-plan (forêt).

Dans le cas où l'arrière plan est le ciel, la limite de visée (D) (1-50 km) est influencée par des facteurs météorologiques (positionnement, densité et répartition de la couverture nuageuse, humidité de l'air...).

En se basant sur l'équation de transfert radiatif, il est possible de définir une relation entre la luminance perçue au spectromètre et la transmittance du volume gazeux analysé:

$$L(\nu, T) = L_1^0(\nu, T_1) \times (1 - t_1(\nu)) + L_2(\nu, T_2) \times t_1(\nu) \quad (4-37)$$

Avec :

$L(\nu, T)$, la luminance perçue au spectromètre

$L_2(\nu, T_2)$, la luminance de l'arrière plan (couche 2)

$L_1^0(\nu, T_1)$, la luminance du corps noir à la température de la couche 1

t_1 , la transmittance de la couche 1

La transmittance t_1 , dépend de la nature des gaz présents, de leur coefficient d'absorption molaire $\alpha(\nu)$, de leur concentration et du trajet optique de mesure (produit $c \times d$). On écrit donc:

$$t_1 = f(\alpha(\nu), c_i, d) \quad (4-38)$$

$\alpha(\nu, i)$ est le coefficient d'absorption molaire du gaz i

c_i est la concentration du gaz i

d est le trajet optique

Le calcul de la transmittance t_1 et des concentrations de chacun des gaz i dans l'atmosphère à partir des équations (4-37) et (4-38), nécessite au préalable la détermination de i) la luminance de l'arrière-plan $L_2(\nu, T_2)$; ii) la luminance d'un corps noir à la température de la couche 1 $L_1^0(\nu, T_1)$ et iii) le trajet optique de mesure D .

a) Détermination de la luminance de l'arrière plan $L_2(\nu, T_2)$ et de la luminance d'un corps noir à la température du gaz analysé (T_1)

Dans certain cas, il est possible de réaliser directement une mesure de l'arrière-plan, avant ou après l'émission du mélange gazeux investigué (cas où les émissions ciblées sont ponctuelles,...). Dans le cas où la mesure de la luminance de l'arrière-plan n'est pas envisageable, celle-ci peut être déterminée à partir des équations de transfert radiatif. Nous verrons qu'il est également possible de déterminer la température du gaz de la couche 1 à partir de cette même équation.

D'après l'équation de transfert radiatif (4-37), la luminance perçue au spectromètre peut être bornée par deux fonctions:

La luminance maximale sera obtenue dans le cas où la transmittance du gaz est égale à 1:

$$L(\nu, T) = L_2(\nu, T_2) \quad (4-39)$$

La luminance minimale sera obtenue dans le cas où la transmittance du gaz est égale à 0 :

$$L(\nu, T) = L_1^0(\nu, T_1) \quad (4-40)$$

Ces deux « conditions limites » sont atteintes dans le cas de mesure de gaz atmosphérique (CO_2 , H_2O), (trajet optique > 10 m), pour certaines gammes de nombre d'ondes spécifique.

Si l'étude est focalisée sur une fenêtre spectrale, où la transmittance de l'atmosphère est proche de 1 (typiquement pour les gaz atmosphérique entre 800 cm^{-1} à 1250 cm^{-1}), l'équation (4-39) indique que la luminance perçue dans cette gamme de nombre d'ondes tendra vers la luminance de l'arrière-plan. De la même façon, la température de brillance dans cette gamme de nombre d'ondes tendra vers la température de brillance d'un corps noir à la température de l'arrière plan.

Généralement, les arrières-plans denses, de type forêt ou mur, ont une luminance spectrale proche de celle d'un corps noir dans cette gamme de fréquence (Harig et al., 2004). Ainsi leur spectre de température de brillance est constant avec une valeur correspondant à la température de l'arrière-plan (T_2). A partir de cette donnée et de la fonction de Planck (équation 4-32), il est possible de calculer la luminance de l'arrière plan pour cette gamme de fréquence.

De plus, si on se place dans le cas particulier où la transmittance du gaz est quasi-nulle (entre 1350 et 1400 cm^{-1} ou entre 700 et 650 cm^{-1} dans le cas où le gaz est l'atmosphère), l'équation (4-40) indique que la luminance perçue dans cette gamme de nombre d'onde sera directement égale à la luminance d'un corps noir à la température du gaz.

Pour illustrer cette théorie, des spectres ont été simulés à l'aide d'un logiciel spécifique nommé « Spectral calculator ». Ce modélisateur utilise les banques de données HITRAN et GEISA, et un modèle « raie par raie » de type Linepak (Gordley et.al, 1994) pour simuler les spectres d'émission à différentes résolutions. Les aspects théoriques sur lesquels se base ce simulateur sont résumés sur le site « www.spectralcalc.com ». Les valeurs de densité de colonnes (concentration x trajet optique), les températures et pressions des différentes couches sont des paramètres contrôlés par l'utilisateur. Dans le cadre de cette étude, des spectres de radiance ont été simulés pour un gaz de composition atmosphérique situé entre le spectromètre et un arrière-plan dense, assimilable à un corps noir (mur). Les paramètres incorporés dans le modèle sont les suivants:

Couche 1 : Atmosphère

Epaisseur de la couche atmosphérique : 1000 m

Gaz présents : CO_2 (400 ppm), H_2O (7500 ppm)

Température du gaz : 280K (7°C)

Pression du gaz : 1 atm

Couche 2 : Arrière-plan (Corps noir)

Température de l'arrière-plan: 320 K (47°C)

La Figure 4.15 A montre les spectres de radiance (rouge) obtenu au niveau du spectromètre.

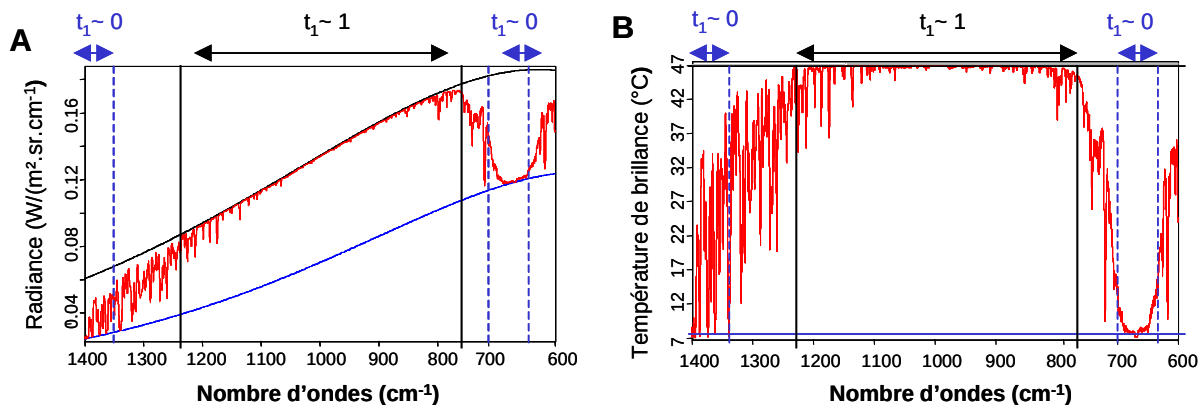


Figure 4.15 : A) Spectres de Radiance modélisés pour 1km d'atmosphère (rouge) à 47°C et pour un corps noir à 47° C (noir). B) Les mêmes spectres sont représentés en terme de température de brillance. Cette figure montre les gammes spectrales où la transmittance de l'atmosphère est proche de 0 ou proche de 1.

En noir, nous avons représenté le spectre de radiance d'un corps noir à la température de l'arrière-plan (47°C), et en bleu, le spectre de radiance d'un corps noir à la température des

gaz atmosphériques (7°C). La Figure 4.15 A montre bien que, dans la gamme de nombre d'ondes où la transmittance des gaz atmosphériques est égale à 1 (entre 800 et 1250 cm⁻¹), la luminance obtenue au niveau du spectromètre tend vers la luminance d'un corps noir à la température de l'arrière plan (spectre noir). On observe également que dans une gamme de nombre d'ondes où la transmittance de l'atmosphère est proche de 0, la luminance perçue au spectromètre tend vers la luminance d'un corps noir à la température des gaz atmosphériques (7°C). La Figure 4.15 B montre les mêmes spectres, en température de brillance. Pour rappel, la température de brillance d'un corps noir est constante sur toute la gamme de fréquence. On observe que la température de brillance perçue au spectromètre, dans la gamme de nombre d'onde où la transmittance de l'atmosphère est proche de 1, tend vers une constante égale à la température de l'arrière-plan. De même, elle tend vers une constante égale à la température des gaz atmosphériques dans la gamme de nombre d'onde correspondant à une transmittance de l'atmosphère proche de 0 (660-670 cm⁻¹).

b) Détermination de la transmittance (t_1) du volume gazeux

Après avoir déterminé les luminances et températures de brillance de l'arrière-plan et du gaz, la transmittance du gaz analysé $t_1(\nu)$ se calcule à partir de l'équation suivante :

$$t_1(\nu) = \frac{T(\nu) - T_1^0(\nu)}{T_2^0(\nu) - T_1^0(\nu)} = f(C_j, \epsilon_j, D) \quad (4-41)$$

Avec :

t_1 , la transmittance du gaz au nombre d'ondes ν

$T_i(\nu)$, la température de brillance de la couche i (en °C)

$T_i^0(\nu)$ la température de brillance d'un corps noir à la température de la couche i (en °C).

C_j la concentration du gaz j dans la couche i

ϵ_j , le coefficient d'absorption molaire du gaz j

D , le trajet optique de visée.

4.3.3.1.2. Les modèles phénoménologique à 3 et 4 couches

La présence d'une source supplémentaire (panache gazeux ou fuite diffuse de gaz profond) entre l'arrière-plan et le spectromètre nécessite l'élaboration d'un modèle phénoménologique plus complexe pour la quantification. En effet, l'équation de transfert doit prendre en compte i) la couche d'atmosphère entre le spectromètre et le panache gazeux (couche 1), ii) le panache gazeux (couche 2), iii) la couche d'atmosphère située entre le panache gazeux et l'arrière-plan (couche 3) et ii) l'arrière-plan lui-même (couche 4).

La Figure 4.16 schématise les phénomènes de transfert radiatif mis en jeu dans le cas d'un modèle 4 couches.

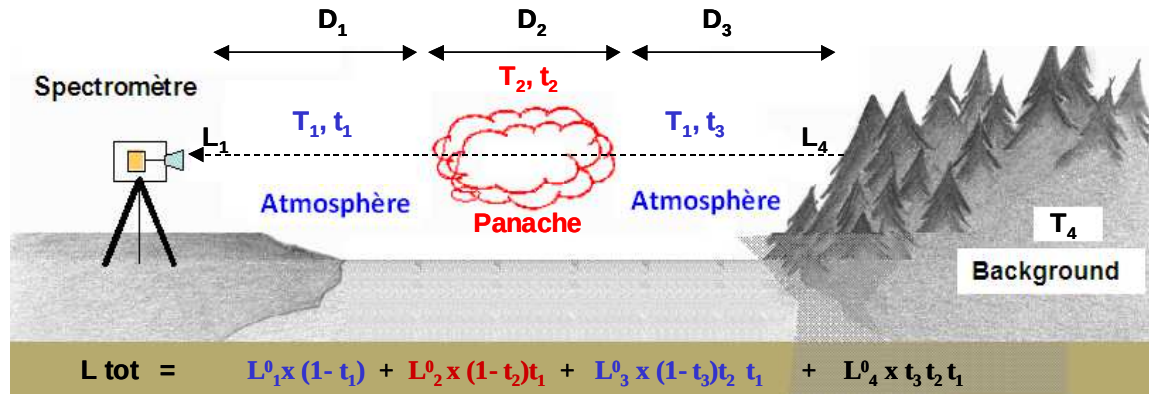


Figure 4.16 : Schématisation du modèle phénoménologique 4 couches. Les couches 1 et 3 correspondent à la contribution des gaz atmosphériques de part et d'autre du panache (couche 2). La couche 4 représente l'arrière-plan (background). T_i représente la température de la couche i et t_i la transmittance de la couche i .

Dans cette situation l'équation de transfert radiatif s'écrit :

$$L(\nu, T) = L_1^0(\nu, T_1) - t_1(\nu) L_1^0(\nu, T_1) + (L_2^0(\nu, T_2) - t_2(\nu) L_2^0(\nu, T_2)) t_1(\nu) + (L_3^0(\nu, T_3) - t_3(\nu) L_3^0(\nu, T_3)) t_1(\nu) t_2(\nu) + L_4(\nu, T_4) t_1(\nu) t_2(\nu) t_3(\nu) \quad (4-42)$$

Avec :

$L(\nu, T)$, la luminance perçue au spectromètre

$L_4(\nu, T_4)$, la luminance de l'arrière plan à la température T_4

$L_i^0(\nu, T_i)$, la luminance du corps noir à la température de la couche i

T_i , la température de la couche i

Pour calculer la transmittance t_2 du panache gazeux (couche 2), les paramètres suivants doivent être déterminés:

- la température de l'atmosphère de part et d'autre du panache, T_1
- la température du panache gazeux T_2
- la luminance de l'arrière plan L_4
- les transmittances de l'atmosphère de part et d'autre du panache t_1 et t_3
- les trajets optiques dans l'atmosphère D_1 et D_3 et dans le panache gazeux D_2 .

a) Détermination de la température des gaz atmosphériques (T_1) (de part et d'autre du panache)

Pour déterminer la température des gaz de l'atmosphère T_1 , on se place dans le cas particulier où la transmittance de l'atmosphère est proche de 0:

$$L(\nu, T) = L_1^0(\nu, T_1) \quad (4-43)$$

Le seuil de saturation (correspondant à une transmittance de l'atmosphère égale à 0), observé au niveau des bandes de H₂O situées entre 1350 et 1400 cm⁻¹ et de la bande de CO₂ située à 670 cm⁻¹ sur le spectre de température de brillance, permet de déterminer la température du gaz atmosphérique.

b) Détermination de la température du panache (T₂)

Si on se place dans une gamme spectrale où la transmittance de l'atmosphère est proche de 1 et où la transmittance du panache gazeux est proche de 0, l'équation de transfert radiatif devient :

$$L(\nu, T) = L_2^0(\nu, T_2) \quad (4-44)$$

A partir de cette équation, il serait alors possible de déterminer la température du panache gazeux directement à partir des spectres de luminance mesurés.

Toutefois cela implique l'existence, dans le panache, d'un gaz en quantité suffisante pour aboutir à une transmittance de panache nulle dans certaine gamme de nombre d'ondes, où la transmittance de l'atmosphère est proche de 1. Concrètement, cette situation « idéale », n'est pas courante. Elle pourrait être envisagée, par exemple sur un site de stockage de CO₂, dans le cas où le CO₂ est injecté en présence d'un traceur (SF₆) en quantité suffisante.

Plus généralement, il paraît raisonnable d'émettre l'hypothèse qu'une fuite de gaz relativement diffuse sur un site de stockage sera rapidement en équilibre thermique avec l'atmosphère. Dans ce cas, la température du panache T₂ sera considérée comme semblable à la température des gaz atmosphériques T₁.

c) Détermination de la luminance de l'arrière-plan (L₄).

La détermination de la luminance de l'arrière-plan nécessite deux approches différentes selon si l'arrière-plan peut être considéré comme un corps dense (forêt, mur...) ou non (ciel clair).

Dans le cas où l'arrière plan est un corps dense, assimilable à un corps noir dans la gamme de fréquence comprise entre 750 et 1250 cm⁻¹, l'équation de transfert radiatif devient pour cette gamme de fréquence:

$$L(\nu, T) = L_4^0(\nu, T_4) \quad (4-45)$$

La luminance du spectre mesuré dans cette gamme spectrale tend vers la luminance d'un corps noir à la température de l'arrière-plan. En conséquence, la luminance de l'arrière-plan pourra être assimilée à un spectre théorique de corps noir à la température de l'arrière-plan.

Dans le cas où l'arrière-plan est un ciel clair, la luminance de l'arrière-plan peut être soit simulée avec des modèles spécifiques d'atmosphère (Modtran, Fasecode, Linepack), ou directement mesurée en dehors du panache.

d) Détermination de la transmittance de l'atmosphère.

Les transmittances atmosphériques t_1 et t_3 diffèrent à cause de la différence de trajet optique des couches 1 et 3. Sachant que la transmittance de l'atmosphère n'est pas directement proportionnelle au trajet optique, la détermination de ce paramètre par la mesure devient complexe. En revanche, si les trajets optiques D_1 , D_2 et D_3 sont connus, il est possible de calculer des spectres d'atmosphère théoriques au moyen de modèles d'atmosphère (Modtran, Linepack,...).

e) Détermination des trajets optiques

Le trajet optique entre le spectromètre et le panache gazeux D_1 peut être mesuré par détecteur métrique laser lorsque le panache est précisément localisé. L'épaisseur du panache gazeux D_2 peut être déterminée à partir d'une représentation 3D des mesures de contrastes thermiques ou de concentrations en ppm.m (voir Chapitre 6). Enfin, la distance D_3 , peut être calculée à partir des distances D_1 , D_2 et D . La distance de visée D est, elle, directement déterminée à partir des spectres : En considérant que le panache ne contient ni vapeur d'eau, ni ozone, l'intensité des bandes d'émissions de ces deux gaz atmosphériques sur les spectres de radiance est fonction de la teneur en H_2O et O_3 dans l'atmosphère et du trajet optique de visée D . En mesurant par ailleurs l'humidité de l'air et l'ozone atmosphérique par des capteurs spécifiques (Eddy covariances, capteurs infrarouges), il devient possible d'en déduire la distance de visée moyenne D .

4.3.3.1.3. Simplifications usuelles du modèle 4 couches

Dans la bibliographie, le modèle 4 couches est peu considéré. En effet, la plupart du temps l'hypothèse de l'équilibre thermique entre le panache gazeux et l'atmosphère est retenue, et en simplifiant l'équation (4-42) par cette hypothèse, il est possible de regrouper les couches 1 et 3 en une seule couche de transmittance t_a . On obtient alors l'équation suivante :

$$t_{2a} = \frac{L(\nu, T) - L_1^0(\nu, T_1)}{L_4(\nu, T) - L_1^0(\nu, T_1)} \quad (4-46)$$

Avec :

$L(\nu, T)$, la luminance perçue au spectromètre

$L_4(\nu, T_4)$, la luminance de l'arrière plan à la température T_4

$L_1^0(\nu, T_1)$, la luminance du corps noir à la température du gaz

t_2 , la transmittance du gaz et t_a , la transmittance de l'atmosphère

Cette équation est équivalente à celle obtenue pour un modèle 3 couches, où les couches 1 et 3 sont rassemblées en une seule couche. Dans cette situation, seule la détermination du trajet optique total parcouru dans l'atmosphère ($D-D_2$) importe. Ce trajet optique est directement déterminé à partir des spectres mesurés (vapeur d'eau) et du traitement des données associé.

4.3.3.1.4. Cas particulier : Mesures différentielles panache/ arrière-plan

Dans le cas où il est possible de réaliser une mesure d'arrière-plan, non loin du panache gazeux, les équations de transfert radiatif se simplifient considérablement :

Soit un modèle 3 couches constituées par l'atmosphère (couche 1), un panache gazeux (couche 2) et le ciel en tant qu'arrière-plan (couche 3).

Considérons les luminances issues de deux mesures, dont l'une réalisée à travers le panache gazeux (L_p), et l'autre, sur le ciel ($L_{p'}$) en gardant le même angle de visée.

L'équation de transfert radiatif mène aux équations suivantes :

$$L_p = (1-t_1) L_1^0 + (1-t_2) L_2^0 t_1 + L_3 t_2 t_1 \quad (4-47)$$

$$L_{p'} = (1-t_1) L_1^0 + L_3 t_1 \quad (4-48)$$

Posons l'hypothèse, suivant laquelle le panache gazeux est proche de l'équilibre thermique avec l'atmosphère :

$$L_2^0 = L_1^0$$

L'équation (4-47) se simplifie :

$$L_p = (1-t_1) L_1^0 + (1-t_2) L_1^0 t_1 + L_3 t_2 t_1$$

$$L_p = L_1^0 [(1-t_1) + t_1(1-t_2)] + L_3 t_2 t_1$$

$$L_p = L_1^0 (1-t_1 t_2) + L_3 t_2 t_1$$

$$L_p = L_1^0 + t_1 t_2 (L_3 - L_1^0) \quad (4-49)$$

De plus, on a:

$$L_3 = (L_{p'} - L_1^0 + t_1 L_1^0) / t_1 \quad (4-50)$$

En combinant les équations (4-49) et (4-50), on obtient :

$$L_p - L_1^0 = t_1 t_2 [(L_{p'} - L_1^0)/t_1] \quad (4-51)$$

D'où :

$$t_2 = (L_p - L_1^0) / (L_{p'} - L_1^0) \quad (4-52)$$

Dans ce cas, seule la température des gaz atmosphériques (température ambiante) est nécessaire pour la détermination de la transmittance du panache gazeux.

4.3.3.2. De la transmittance aux concentrations

A partir du spectre de transmittance $t(\nu)$ déterminé pour une couche i d'un modèle, le spectre d'absorbance $A(\nu)$ est calculé selon l'équation suivante:

$$A(\nu) = -\ln(t(\nu)) \quad (4-53)$$

L'aire du pic associé à un gaz j sur le spectre d'absorbance est fonction du trajet optique parcouru dans le panache gazeux et de la concentration du gaz j . Théoriquement la loi de Beer Lambert montre une relation linéaire entre la colonne de densité (concentration $\times$ trajet optique de mesure) et l'aire de la bande investiguée. Cependant, tout comme en spectroscopie infrarouge active, la résolution spectrale des spectres mesurés est supérieure à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (de 1 à 4 cm^{-1}) pour des raisons de temps de mesure. En conséquence l'aire de l'enveloppe spectrale mesurée à ces résolutions diffère de la somme des aires des lignes d'émission-absorption infrarouges. La loi de Beer Lambert, n'est donc pas directement applicable. De plus, l'aire du pic associé au gaz j peut également être influencée par la température du gaz.

Les lois de calibrage pour quatre des gaz étudiés (H_2O , CO_2 , CH_4 , SO_2) ont été établies au moyen de simulations théoriques de spectres étalons avec une résolution de 1 cm^{-1} , par le logiciel « spectral calculator », pour un trajet optique constant de 1 mètre, des températures comprises entre 0°C et 60°C et les gammes de concentrations les plus fréquemment étudiées.

Pour chacun des gaz, les lois de calibrage sont de nature linéaire ou polynomiale, avec des coefficients qui dépendent de la température. L'équation qui relie la concentration du gaz j dans un mélange, sa température et l'aire des bandes d'émission mesurée est du type :

$$[C_j] = (\alpha^2 T_{\text{gaz}} + \beta T_{\text{gaz}} + \gamma) A^2 + (\varepsilon^2 T_{\text{gaz}} + \phi T_{\text{gaz}} + \eta) A \quad (4-54)$$

Avec :

C_j , la concentration en ppm

T , la température du gaz, en $^\circ\text{C}$

Le Tableau 4-1 résume les coefficients des droites ou des polynômes.

Tableau 4-1 : Coefficients des droites ou polynômes des lois de calibrage pour les différents gaz étudiés. Les lois de calibrage sont du type : $[C_{\text{gaz}}] = (\alpha^2 T_{\text{gaz}} + \beta T_{\text{gaz}} + \gamma) A^2 + (\varepsilon^2 T_{\text{gaz}} + \phi T_{\text{gaz}} + \eta) A$ avec T la température du gaz et C , la concentration du gaz.

Nature gaz	Bornes d'intégration (cm ⁻¹)	Gamme de concentration	α	β	γ	ε	ϕ	η
H ₂ O	de 821,9 à 831,2	1% à 80%	0	0	0	3.00E ⁺³	6.17E ⁺⁵	4.76E ⁺⁷
CO ₂	de 717,2 à 723,4	0.1% à 5%	0	-7.73E ⁺¹	1.16E ⁺⁴	0	-6.21E ⁺¹	1.09E ⁺⁴
CO ₂	de 789,6 à 794,6	1% à 80%	0	0	0	8.06E ⁺²	- 1.17E ⁺⁵	7.22E ⁺⁶
CH ₄	de 1273,3 à 1279	0.0001% à 10%	0	-7.50E ⁺¹	1.47E ⁺⁴	0	-5.40E ⁺¹	6.16E ⁺³
SO ₂	de 1071,8 à 1237	0.0001% à 1%	0	0	0	0	-1.27E ⁺⁰	3.32E ⁺²

Par rapport au système expérimental utilisé, ces lois théoriques nécessitent une validation à fois en laboratoire et sur le terrain. Ces équations ont été validées en laboratoire à partir d'une cellule à gaz spécifique, puis sur le terrain à partir de mesures dans des conditions météorologiques et topographiques contrôlées. Ces validations expérimentales sont présentées ci-dessous.

4.4. VERIFICATION EXPERIMENTALE DES MODELES PHENOMENOLOGIQUES ET DES LOIS DE QUANTIFICATION

Ce paragraphe a pour finalité de présenter la vérification expérimentale, en laboratoire, et sur le terrain des lois de calibrage théoriques définis ci-avant. Une première partie rappellera brièvement les quelques opérations impératives à effectuer avant la réalisation d'une série de mesures. Une seconde partie présentera notre dispositif de validation expérimentale de laboratoire, qui a été spécialement conçu dans le cadre de cette thèse. Il se constitue d'une cellule à gaz spécifique couplée à un four et à des capteurs spécifiques (pression, température), permettant de contrôler les différents paramètres mis en jeu dans le transfert radiatif. Enfin, les différentes expériences de validation réalisées en particulier sur le CO₂ et le CH₄ seront présentées. Nous verrons également, dans une troisième partie, comment ces lois de calibrage ont été vérifiées en conditions réelles, en milieu partiellement contrôlé (mesure des températures, des trajets optiques de visées, connaissance des compositions et concentrations des mélanges gazeux...).

4.4.1. CONDITIONS PREPARATOIRES

Deux points clés ont été définis afin d'optimiser le protocole de mesure en condition de laboratoire et en conditions réelles:

- **Le réglage de la lunette de visée pour les mesures à courtes, moyennes et longues distances (1-50-100 m)**

Préalablement à la mesure, il est nécessaire d'effectuer un alignement entre la visée optique par la lunette, et la visée infrarouge par le télescope. Comme tout instrument de visée, cet alignement est à faire à chaque changement important de distance de mesure. Ces protocoles d'alignement ont été définis en laboratoire. Un gaz étalon aisément détectable (NH_3) a été introduit dans des pièges à gaz souples, constitués de polyéthylène (en partie transparent à l'infrarouge). La cible, remplie de gaz, a été fixée à une distance x connue du spectromètre. Des cartographies 2D de probabilité de présence du gaz (coefficient de corrélation) ont été réalisées. La Figure 4.17 montre une visualisation des écarts possibles entre le champ de visée du spectromètre et le système de mesure pour une distance de 25 m de la cible.

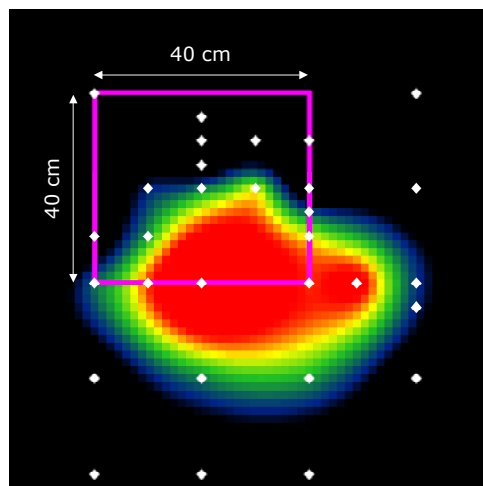


Figure 4.17 : Visualisation des écarts possibles d'alignement Visible-IR (visée 25 m) sur notre système de télédétection infrarouge terrestre. Le carré mauve matérialise l'échantillon cible. Les points blancs correspondent aux points de mesure. L'enveloppe allant du bleu vers le rouge représente les coefficients de corrélation pour le gaz analysé (NH_3) interpolés sur la surface de mesure. Plus l'enveloppe tend vers le rouge, plus la probabilité de présence du NH_3 est importante.

On constate un écart non négligeable qu'il est nécessaire de rectifier. Pour ce faire, le positionnement de la lunette de visée doit être ajusté de manière à superposer la position géographique de la cible et les limites géographiques de détection du gaz considéré. Ce travail a été réalisé pour des distances allant de 1 à 50 m. Pour les distances supérieures à 50 m, des expériences, réalisées sur des panaches gazeux chauds issus d'usines, ont montré que ce décalage est négligeable.

- **Le calibrage radiométrique**

Comme nous l'avons vu précédemment (voir Chapitre 4.3.2.1. p 127), le signal brut mesuré comporte une composante propre à la fonction d'appareillage, qui varie en fonction de la température de l'instrument. Afin de s'affranchir de cette composante, il est nécessaire d'effectuer un calibrage radiométrique avant chaque série de mesure. Dans le cas où les conditions climatiques sont instables, il est préférable de renouveler ces opérations de calibrage si possible, toutes les heures.

4.4.2. VERIFICATION EN LABORATOIRE DES LOIS DE QUANTIFICATION

Pour valider expérimentalement les lois théoriques définies dans le Chapitre 4.3.3.1. p 133, nous avons conçu une cellule à gaz spécifiquement adaptée à l'OPAG 33. Cette cellule permet de simuler en laboratoire un panache gazeux de composition connue (gaz étalon) sous des conditions de pression et température contrôlées. Dans ce paragraphe, les spécificités de la cellule à gaz et le protocole expérimental de mesure en conditions contrôlées sont présentées dans une première partie. Dans une seconde partie, les différentes expériences mises en oeuvre pour la vérification expérimentale des lois de quantifications sont exposées.

4.4.2.1. Construction d'une cellule à gaz

Pour la validation des lois de calibrage en conditions contrôlées, notre choix s'est porté sur la construction d'une cellule à gaz spécifiquement adaptée pour répondre aux critères définis ci-dessous.

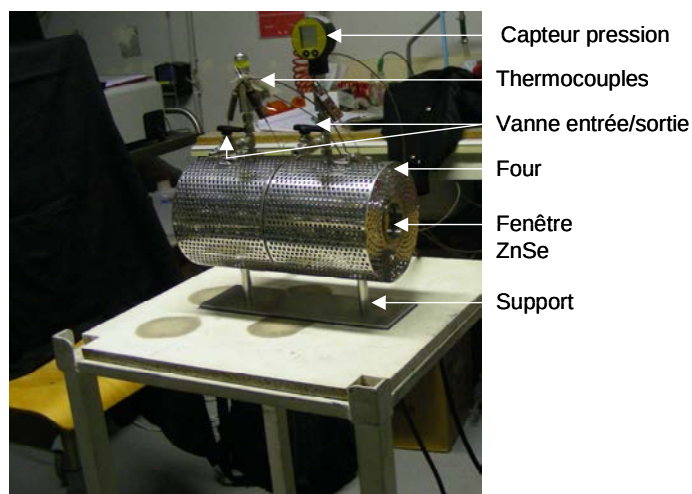


Figure 4.18: Cellule à gaz, conçue au sein de nos laboratoires (LEM-G2R, Université de Lorraine) pour la mesure des gaz en conditions contrôlées par télédétection infrarouge passive.

- Son diamètre : il doit être suffisamment important pour contenir l'intégralité du cône de mesure dans le cas où la cellule est située à 1 mètre du spectromètre; sachant que sans le télescope, l'angle d'incidence est de 30 mrad, le cône de mesure a un diamètre de 3 cm pour une distance de 1 mètre. En conséquence, et pour conserver un coût raisonnable du dispositif, notre choix s'est tourné vers un diamètre de 3 cm.
- Son volume : il doit être suffisamment important pour simuler un panache gazeux se distinguant de l'atmosphère lorsque le ciel constitue l'arrière plan. Nous avons choisi une forme cylindrique de longueur égale à 30 centimètres.
- Sa transmittance sous vide : Pour assurer la propagation du rayonnement dans les nombres d'ondes compris entre 700 et 3000 cm^{-1} , deux fenêtres en ZnSe ont été disposées de part et d'autre de la cellule. Ces fenêtres permettent d'assurer la détection d'un grand nombre de gaz (CO_2 , CH_4 , SO_2 , H_2S , NH_3 , Nox,...)
- L'épaisseur des fenêtres : elles doivent résister à des pressions de gaz comprises entre 0,8 et 1,2 bar et à des températures comprises entre 0 et 60 °C.
- Sa capacité de chauffe et le contrôle de la température: un four permet d'augmenter la température du gaz à l'intérieur de la cellule jusqu'à 60°C. La température est contrôlée à la fois aux extrémités de la cellule et en son centre au moyen de trois thermocouples afin de considérer tout gradient possible de température.
- Le contrôle de la pression totale à l'intérieur de la cellule est assuré par un capteur analogique.
- Une entrée et une sortie permettent de réaliser le vide dans la cellule et son remplissage par des mélanges de gaz étalons.
- Sa mobilité : La cellule est fixée sur un support à roulettes, comportant également un emplacement dédié au boîtier de commande du four.

La Figure 4.19 montre l'ensemble du dispositif « cellule à gaz, four, capteur » mis en place pour la mesure en conditions contrôlées. L'ensemble du dispositif a été réalisé en collaboration avec Gilles Bessaque et Aurélien Randi de l'UMR G2R.

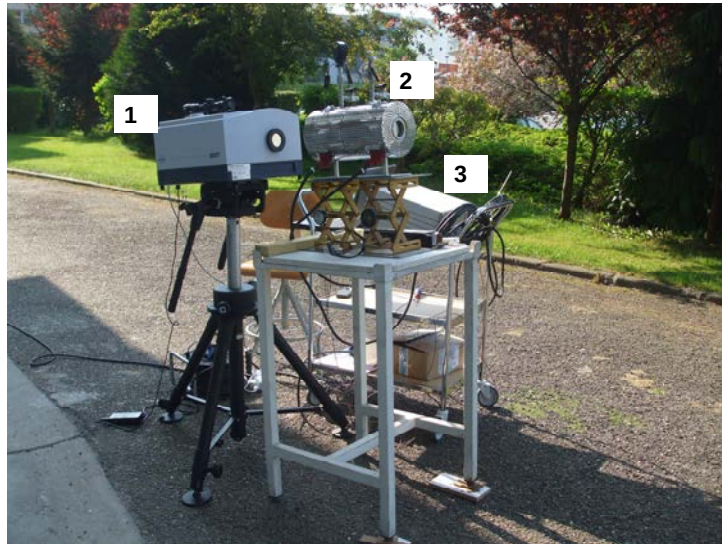


Figure 4.19 : Vue de l'ensemble du dispositif de laboratoire « OPAG-Cellule-Four » pour la mesure des gaz en conditions contrôlées : 1. Spectromètre OPAG 33; 2. Cellule; 3. Boîtier de commande du four

4.4.2.2. Mesures sur cellule à gaz spécifique.

Les modèles théoriques ont été vérifiés au travers d'expériences sur la cellule à gaz où un grand nombre de paramètres sont contrôlés : Pression, température, nature et concentration du gaz cible, trajet optique...

La cellule à gaz a été construite spécifiquement pour être utilisée dans les conditions de terrain, avec un module permettant une chauffe interne du gaz, et l'ensemble du système étant mobile. Les expériences ont été réalisées en milieu extérieur, avec un arrière-plan naturel (le ciel). La validation des lois de calibrage a été effectuée pour 2 gaz: un gaz dont la concentration atmosphérique est négligeable, le CH_4 , et un gaz abondamment présent dans l'atmosphère, le CO_2 . Les résultats d'expériences pour ces deux gaz sont présentés. Les éléments théoriques rappelés brièvement dans ce paragraphe sont plus amplement explicités au Chapitre 4.3.3.1.1. p 134.

4.4.2.2.1. Vérification à partir de mesures sur le CH_4

L'objectif est de vérifier l'applicabilité du modèle phénoménologique 2 couches pour la mesure quantitative du CH_4 .

Dans ce cas, on considère que le système est formé des deux couches suivantes:

- Le gaz dans la cellule (couche 1): Mélange étalon CH_4/Ar de concentration connue, chauffé à une température T_1
- L'arrière-plan: le ciel (couche 2).

Dans cette situation, la transmittance t_1 du gaz dans la cellule s'écrit :

$$t_1 = \frac{L(T) - L_1^0}{L_2(T) - L_1^0} \quad (4-55)$$

Avec :

$L(\nu, T)$, la luminance perçue au spectromètre

$L_2(\nu, T_2)$, la luminance de l'arrière plan (ciel)

$L_1^0(\nu, T_1)$, la luminance du corps noir à la température de la couche 1 (gaz dans la cellule)

t_1 , la transmittance du gaz dans la cellule

On peut également écrire, en terme de température de brillance:

$$(1-t_1) = \frac{T - T_2}{T_1^0 - T_2} \quad (4-56)$$

Avec :

T , la température de brillance perçue au spectromètre

T_2 , la température de brillance de l'arrière plan (ciel)

$T_1^0(\nu, T_1)$, la température de la couche 1 (gaz dans la cellule)

t_1 , la transmittance du gaz dans la cellule

Pour rappel, la transmittance du gaz t_1 est fonction de la concentration en CH_4 , introduit dans la cellule ($[\text{CH}_4]$) et du trajet optique (d):

$$t_1 = f([\text{CH}_4], d) \quad (4-57)$$

Pour vérifier ces éléments théoriques, deux types d'expériences ont été réalisées :

- Expérience 1: Le but de cette expérience est d'évaluer l'influence de la différence de température entre le gaz dans la cellule (T_1^0) et la température de brillance de l'arrière-plan (T_2) sur l'aire de la bande du CH_4 .
- Expérience 2: Le but de cette seconde expérience est de vérifier la loi de quantification du CH_4 appliquée au modèle 2 couches.

a) Expérience n°1 : Influence de la différence de température gaz/ arrière plan

Pour cette première expérience, le protocole expérimental consiste à introduire un mélange CH_4/Ar à 20 500 ppm de CH_4 dans la cellule et faire varier la température du gaz à l'intérieur de la cellule. Les spectres sont enregistrés à chaque changement de température par pas de 5°C pour une gamme allant de 20°C à 55°C . Une mesure est également effectuée avec la cellule sous vide, pour obtenir un spectre d'arrière-plan en l'absence de « panache ». De plus, pour considérer l'impact de la cellule sur les mesures, une mesure a été réalisée sans cellule.

Les spectres bruts sont traités et transformés en spectres de radiance ($L(\nu)$), et de température de brillance ($T(\nu)$), conformément au protocole de quantification défini au Chapitre 4.3.3.1. p 133. La Figure 4.20 montre deux spectres de température de brillance: l'un est acquis en

l'absence de cellule (bleu) et l'autre en présence de cellule (rouge) mise préalablement sous vide.

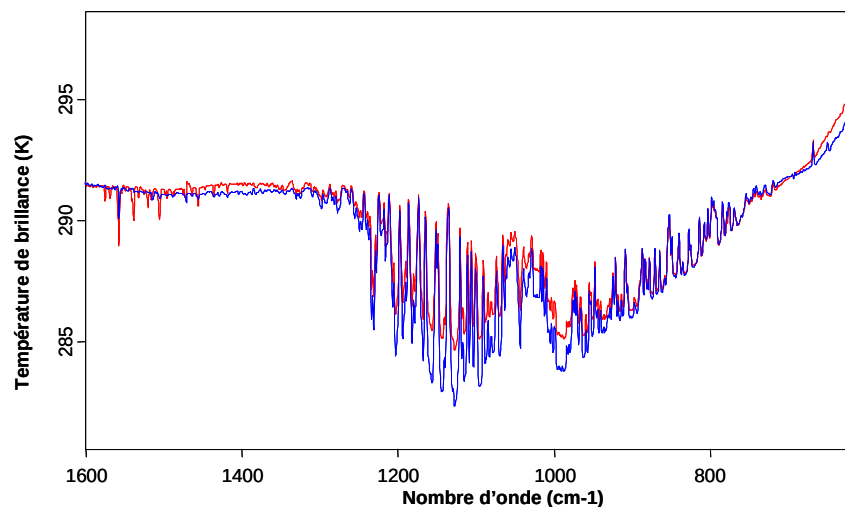


Figure 4.20 : Comparaison de spectres de température de brillance mesurés directement sur le ciel (spectre bleu) et à travers la cellule sous vide avec le ciel en arrière plan (spectre rouge).

Ces deux spectres permettent de quantifier la perte du signal due aux deux fenêtres en ZnSe de la cellule à gaz. L'intégration de diverses bandes d'absorption d'eau ont permis d'évaluer ce facteur d'impact (Figure 4.21).

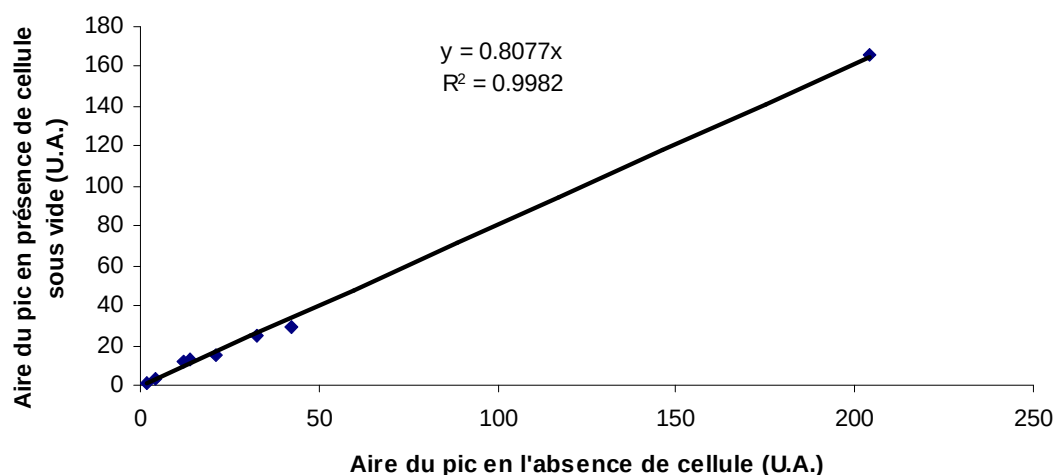


Figure 4.21 : Calcul de l'atténuation du signal incident par la cellule. Le calcul d'aire est réalisé sur diverses bandes de vapeur d'eau

On constate que ce coefficient est constant quelle que soit la bande investiguée. La perte de signal global peut être estimée à environ 20 %. La Figure 4.22 montre un exemple de spectre obtenu pour le mélange étalon CH_4/Ar , à 20500 ppm pour une température interne de 23°C.

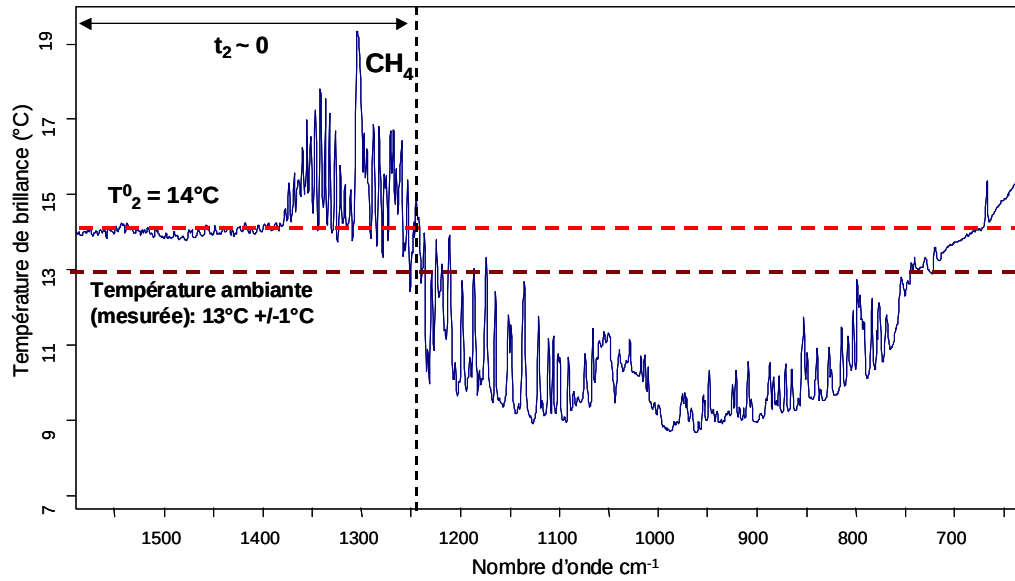


Figure 4.22 : Spectre de température de brillance mesuré sur un mélange étalon CH₄/Ar à 20500 ppm porté à une température de 23°C. La température ambiante était de 14°C.

Sur la Figure 4.22 on constate que pour la gamme spectrale située entre 1250 et 1400 cm⁻¹, la transmittance de l'atmosphère est proche de 0. Dans cette gamme de fréquence, la température de brillance de l'arrière-plan (atmosphère) T_2 est proche de celle d'un corps noir à la température ambiante (T_2^0). Dans cette situation, l'équation (4-55) prédit une relation linéaire entre $(T - T_2^0)$ et la différence de température entre la cellule et l'air ambiant ($T_1^0 - T_2^0$). Dans la gamme de fréquence qui correspond aux bandes d'émission-absorption du CH₄, la différence $(T - T_2^0)$ correspond à l'intensité des bandes du CH₄. Pour cette expérience, nous avons utilisé la bande du CH₄ centrée à 1275 cm⁻¹. La Figure 4.23 présente la relation entre l'aire de la bande du CH₄ centrée à 1275 cm⁻¹ (qui correspond à $(T - T_2^0)$) et la différence de température entre la cellule et l'atmosphère ($T_1^0 - T_2^0$).

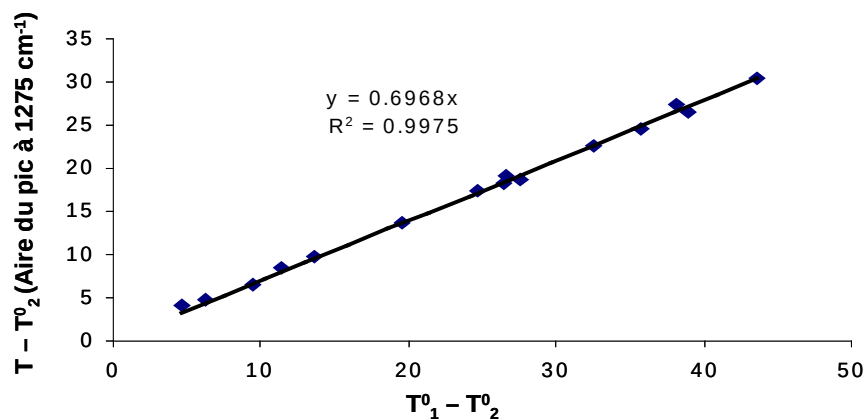


Figure 4.23 : Relation entre l'aire de la bande de CH₄ à 1275 cm⁻¹ sur le spectre de température de brillance et la différence de température entre le gaz dans la cellule et les gaz atmosphériques.

L'obtention d'une relation linéaire valide l'approche théorique explicitée précédemment.

b) Expérience n°2 : Vérification des lois de quantification pour le CH₄.

Dans cette expérience nous avons fait varier la concentration en CH₄ dans la cellule en utilisant différents mélanges étalons CH₄/Ar compris entre 800 et 60400 ppm. Ces mélanges sont successivement introduits dans la cellule à une pression voisine de 1,02 bar pour une température moyenne de 20°C. Lors de cette expérience la température extérieure était comprise entre 14 et 17°C.

Dans chacun des cas, le produit $\frac{L-I_1^0}{L_2-I_1^0}$ a été calculé afin d'obtenir les spectres de transmittance, puis d'absorbance.

La Figure 4.24 présente l'évolution de l'aire du pic du CH₄ à 1275 cm⁻¹ sur le spectre d'absorbance en fonction de la concentration.

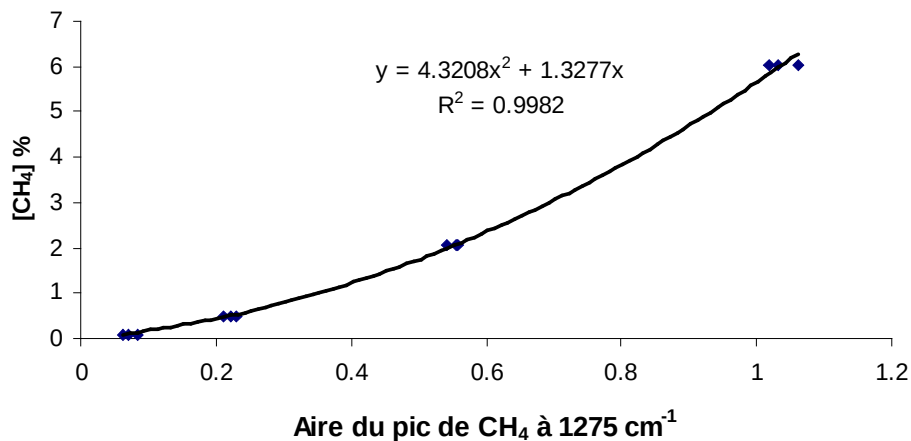


Figure 4.24 : Relation entre l'aire de la bande de CH₄ à 1275 cm⁻¹ et la concentration en CH₄ dans la cellule. 4 mélanges étalons CH₄/Ar ont été utilisés : 785 ppm, 4980 ppm, 20500 ppm, et 60400 ppm

La relation polynomiale obtenue est conforme à la prédiction théorique. Toutefois, on constate un écart entre les coefficients mesurés et les coefficients théoriques. Cette différence est illustrée Figure 4.25.

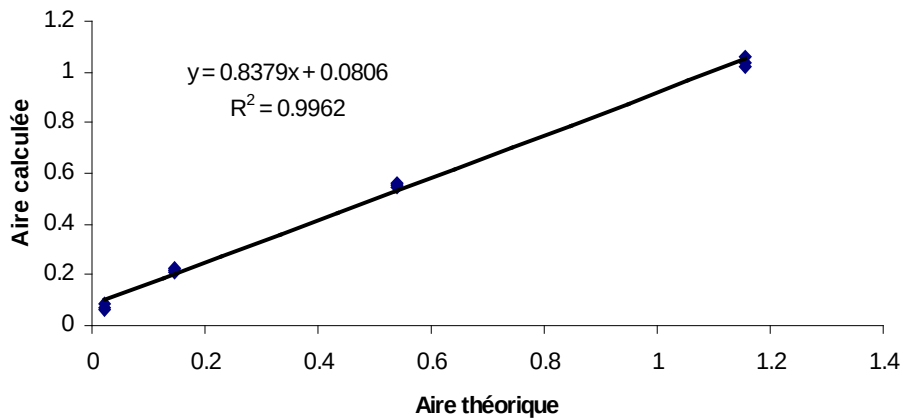


Figure 4.25 : Comparaison entre l'aire calculée et l'aire théorique de la bande de CH_4 à 1275 cm^{-1} , pour des concentrations en CH_4 de 785 ppm, 4980 ppm, 20500 ppm, et 60400 ppm et pour une température moyenne de 20°C .

Cette différence peut principalement s'expliquer par un défaut de calibrage interne de l'optique à partir du corps noir résident. Comme il s'agit d'un calibrage linéaire il pourrait expliquer ce type de déviation linéaire.

4.4.2.2.2. Vérification à partir de mesures sur le CO_2

L'objectif est de valider expérimentalement le modèle phénoménologique 2 couches dans le cas d'un gaz présent dans l'atmosphère, le CO_2 . De nouveau, nous considérons un système constitué des 2 éléments suivants:

- Un mélange étalon CO_2/Ar dans la cellule (couche 1)
- L'arrière-plan, qui correspond au ciel (couche 2).

Dans cette situation, la transmittance t_1 du gaz dans la cellule s'écrit :

$$1 - t_1 = \frac{T - T_2}{T_1^0 - T_2} \quad (4-58)$$

Avec :

T , la température de brillance perçue au spectromètre

T_2 , la température de brillance de l'arrière plan (ciel)

$T_1^0(\nu, T_1)$, la température de la couche 1 (gaz dans la cellule)

t_1 , la transmittance du gaz dans la cellule

Afin de vérifier ces éléments théoriques pour un gaz présent dans l'atmosphère, le CO_2 , les mêmes expériences que pour le CH_4 ont été successivement réalisées.

a) Expérience n°1 : Influence de la différence de température gaz/ arrière plan

Pour l'expérience n°1, le protocole expérimental consiste à faire varier la température du gaz dans la cellule entre 20 et 60°C pour un mélange gazeux CO₂/Ar de concentration fixe égale à 8,02 %. Durant toute la durée de l'expérience la température extérieure est comprise entre 19°C et 20°C. La Figure 4.26 montre un exemple de spectre obtenu pour le mélange étalon CO₂/Ar à 8,02% chauffé à une température de 30°C sous une pression de 1,02 bar.

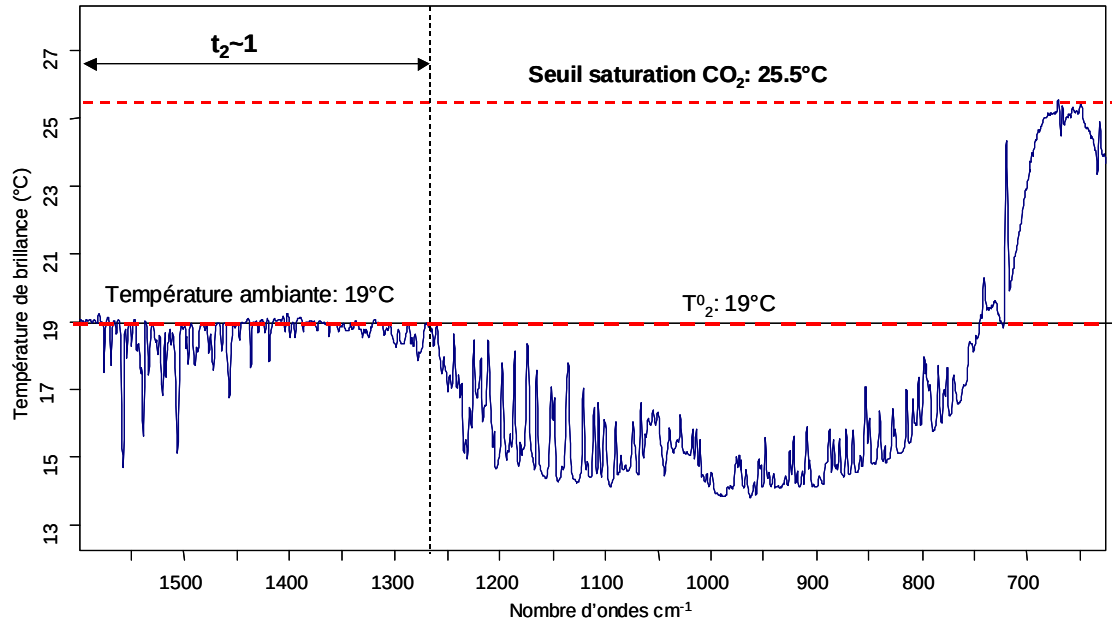


Figure 4.26 : Spectre de température de brillance mesuré sur un mélange étalon CO₂/Ar à 8,02% chauffé à une température de 30°C sous une pression de 1,02 bar.

Comme pour les spectres mesurés sur les mélanges CH₄/Ar, on constate que dans la gamme de nombre d'ondes située entre 1275 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ la température de brillance mesurée tend vers une constante, qui correspond à la température des gaz atmosphériques ambiants (19°C). De plus, les mesures montrent que quelle que soit la température de consigne, la bande de vibration fondamentale du CO₂ à 670 cm⁻¹ atteint toujours un seuil de saturation, où la transmittance est égale à 0. Ces conditions nous permettent donc, conformément à la théorie, de déterminer la température du gaz à l'intérieur de la cellule à partir du spectre. Au nombre d'ondes centré à 670 cm⁻¹, on a $t_1=0$ et l'équation de transfert radiatif (4-58) se simplifie de la manière suivante :

$$L = L_1^0 \text{ et } T = T_1^0$$

La Figure 4.27 présente la relation entre la température imposée par le dispositif chauffant (T_{cell}), et la température de brillance obtenue au niveau de la bande du CO₂ à 670 cm⁻¹.

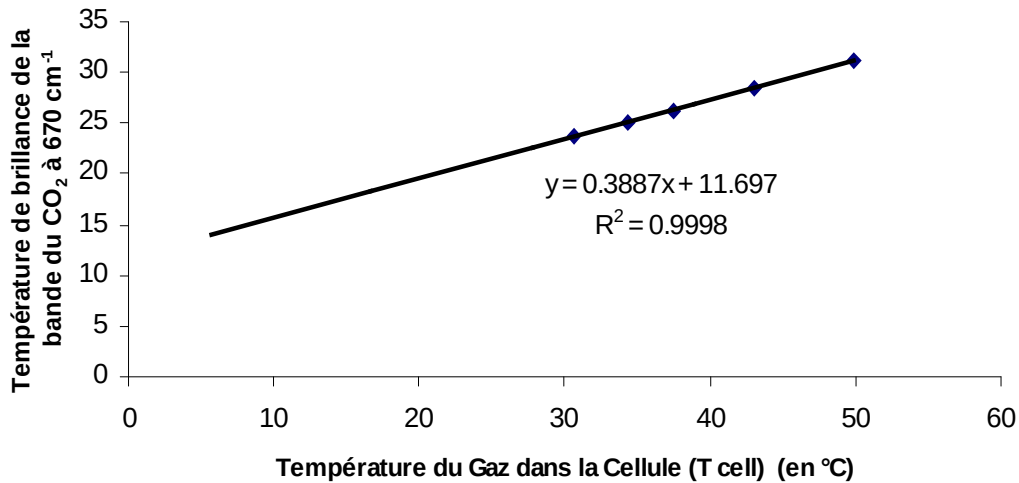


Figure 4.27 : Relation entre la température mesurée dans la cellule (thermocouples) et la température de brillance de la bande du CO₂ située à 670 cm⁻¹

On observe l'existence d'une relation linéaire entre la température du gaz dans la cellule et la température de brillance au niveau de la bande du CO₂ à 670 cm⁻¹. Toutefois, la pente de cette droite n'est pas égale à 1, mais semble correspondre approximativement à la température extérieure. Pour comprendre cet écart il faut intégrer dans la mesure, la valeur de la température extérieure. La Figure 4.28 présente l'évolution de la température calculée à partir des spectres IR Tspectre) en fonction de la moyenne entre la température de consigne (Tcell) et la température extérieure (Text).

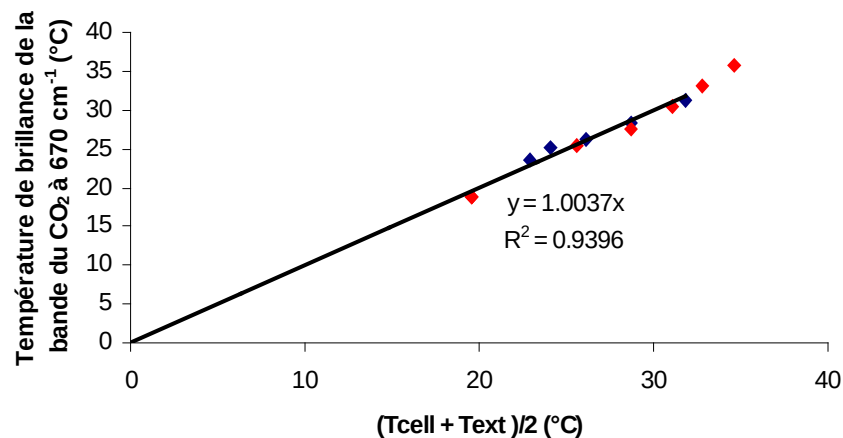


Figure 4.28 : Relation entre la moyenne des températures mesurées dans la cellule et dans l'atmosphère et la température de brillance du CO₂ à 670 cm⁻¹. Les résultats de deux expériences identiques réalisées 2 jours différents (rouge et bleu) ont été reportés sur cette figure.

On observe une très bonne corrélation entre ces deux paramètres avec une pente voisine de 1. Cette expérience a été répétée plusieurs fois pour des températures extérieures différentes et les mêmes résultats ont été observés. Ceci montre que, dans ce type d'expérience la température de brillance du gaz (T_{CO2 670}), dans un domaine spectral où la transmittance est

nulle, correspond à la moyenne entre de la température mesurée dans la cellule (T_{cell}) et la température extérieure (T_{ext}) :

$$T_{CO_2\ 670} = \frac{1}{2} (T_{cell} + T_{ext}) \quad (4-59)$$

Ceci se comprend aisément car l'émission IR mesurée par le spectromètre prend nécessairement en compte la température de l'atmosphère avant et après la cellule.

De plus, les équations de transfert radiatif impliquent une relation linéaire entre $(T - T_2)$ et $(T_1^0 - T_2)$ avec un coefficient de linéarité correspondant à $(1 - t_1)$. Pour cette expérience, la saturation de la bande du CO_2 située à 720 cm^{-1} implique l'utilisation exceptionnelle de la bande d'absorption située à 740 cm^{-1} . La Figure 4.29 montre la relation entre $(T - T_2)$, qui correspond à la différence d'intensité entre le spectre de température de brillance mesuré à travers la cellule et le spectre de température de brillance mesuré sur l'arrière-plan et $(T_1^0 - T_2)$, T_1^0 étant déterminé par le niveau de saturation de la bande du CO_2 située à 670 cm^{-1} .

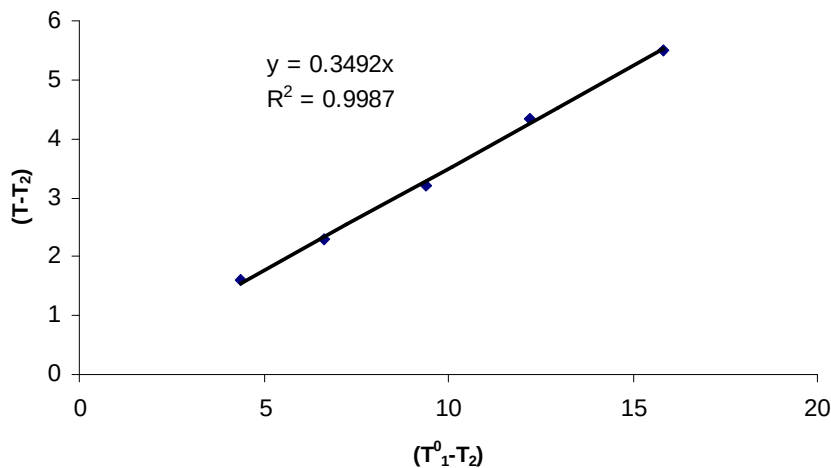


Figure 4.29 : Relation entre la différence de température de brillance entre un corps noir à la température du gaz dans la cellule, et la température de brillance de l'arrière-plan ($T_1^0 - T_2$) et entre la différence de température de brillance entre le gaz dans la cellule et l'arrière-plan ($T - T_2$). Ces résultats ont été obtenus expérimentalement à partir de mesures sur cellule à gaz en milieu contrôlé.

La relation linéaire obtenue valide la théorie de transfert radiatif explicitée ci-dessus.

b) Expérience n°2 : Vérification des lois de quantification pour le CO_2 .

Comme pour le CH_4 , nous avons travaillé à température ambiante constante (comprise entre 18 et 22°C) pour une pression atmosphérique de 1,02 mbar sur 4 mélanges étalons à 0,83%, 1,02%, 3% et 8,02% de CO_2 . Pour cette expérience, les concentrations utilisées et la

température relativement basse permettent d'utiliser la bande d'émission du CO_2 située à 720 cm^{-1} . La théorie prédit une relation entre la transmittance et le produit $\frac{L-L_0}{(L_2-L_0)}$.

La Figure 4.30 présente la relation entre la concentration en CO_2 théorique et l'aire de la bande d'absorbance du CO_2 située à 720 cm^{-1} .

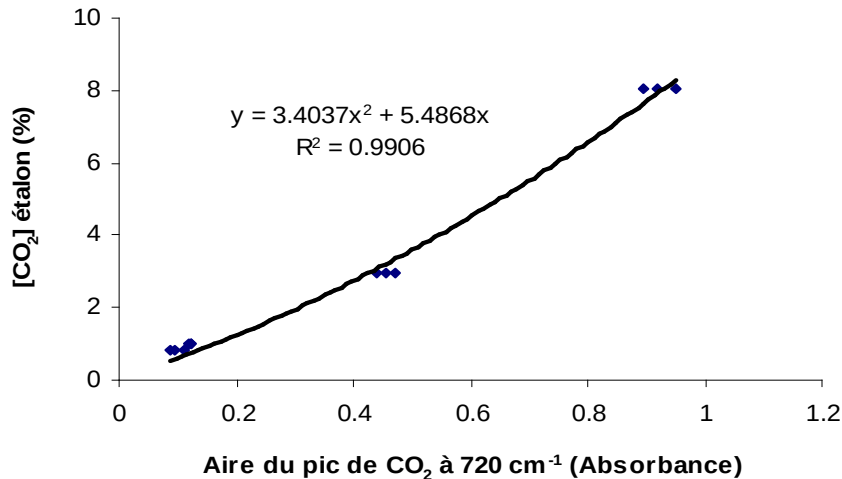


Figure 4.30 : Relation entre l'aire de la bande de CO_2 à 720 cm^{-1} calculée à partir de spectres expérimentaux mesurés sur mélanges étalons, et la concentration en CO_2 théorique.

On constate l'existence d'une relation polynomiale de degré 2 comme le prédit la théorie. Toutefois les coefficients de cette corrélation sont différents des coefficients théoriques. Quoi qu'il en soit, la Figure 4.31 montre une très bonne corrélation entre la concentration en CO_2 calculée et la concentration en CO_2 théorique avec une pente de 1,18.

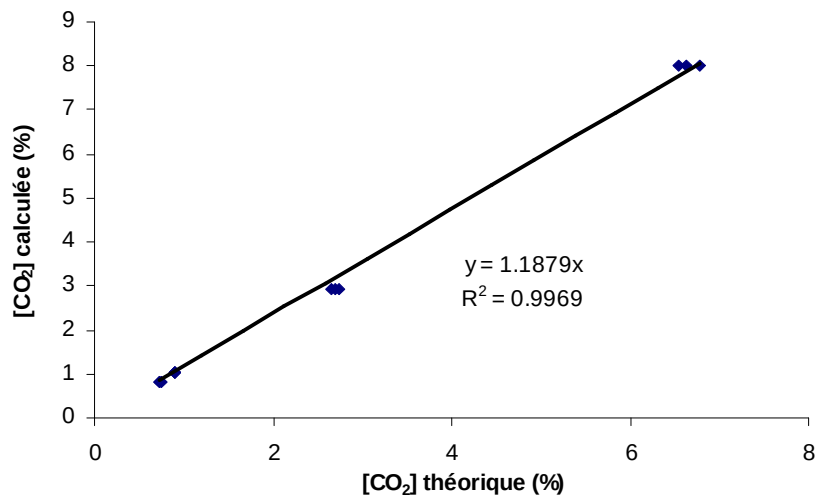


Figure 4.31 : Comparaison entre les concentrations calculées par nos protocoles de quantification et les concentrations théoriques.

Comme précédemment cet écart peut être imputable à un défaut de calibrage interne de notre système. Ce défaut peut être en partie atténué en opérant de façon régulière un calibrage du système dès que l'on enregistre des variations de température extérieure.

4.4.3. VERIFICATION DES MODELES THEORIQUES EN CONDITIONS REELLES DE MESURES

Après les validations expérimentales effectuées en laboratoire, il a été nécessaire d'effectuer une seconde vérification en conditions réelles de mesure. Ce paragraphe est consacré à la présentation de ces expériences.

4.4.3.1. Vérification expérimentale du modèle 2 couches en milieu naturel semi-contrôlé

Afin de réaliser ce type de validation, il était primordial de définir le cadre naturel de ces essais, avec un contrôle sur les conditions de température ambiante et un contrôle sur le choix des différents types d'arrière-plans (mur, ciel, végétation). Pour ce faire les expériences ont été réalisées dans la carrière de Viterne (Meurthe et Moselle), qui présente l'intérêt de posséder de grandes parois dégagées et exposées au soleil. C'est une situation idéale pour valider le modèle à 2 couches car nous pouvons définir et mesurer les différents trajets optiques, contrôler les températures de l'atmosphère et de l'arrière-plan. Enfin, nous pouvons faire varier la nature et donc la température de brillance de l'arrière-plan.

Le spectromètre est positionné à une distance x des différentes parois de la carrière. Les mesures sont réalisées sur un champ de 360° , par pas de 20° , et la distance entre le spectromètre et l'arrière-plan est précisément mesurée pour chacune des mesures. Les trajets optiques mesurés n'excédant pas 30 m, il convient d'utiliser la bande du CO_2 à 720 cm^{-1} pour quantifier le CO_2 . Par ailleurs la concentration en CO_2 atmosphérique est mesurée par capteur spécifique. L'arrière-plan étant constitué de parois denses et solides sera considéré comme un corps noir dans la gamme de nombres d'ondes allant de 700 à 1250 cm^{-1} .

La Figure 4.32 rassemble une partie des résultats obtenus pour des longueurs totales de trajet optique variant de 10 à 30 m.



Figure 4.32 : Mesure des gaz atmosphériques par télédétection infrarouge terrestre dans la carrière de Viterne pour divers trajets optiques compris entre 10 et 30 mètres. Les concentrations en CO_2 pour chacun des points de mesures sont données en ppm.

Les valeurs de concentrations en CO₂ exprimées en ppm apparaissent sur la Figure 4.32, pour les différents points de mesures représentés. Un certain nombre de mesures est cohérent avec la concentration en CO₂ atmosphérique mesurée par le capteur : 400 +/-30 ppm.

La septième mesure indiquant (1055 ppm) s'explique par une hétérogénéité de l'arrière-plan combinant différents éléments à des profondeurs de champ différentes, ce qui nécessairement modifie la valeur exacte du trajet optique. Les faibles valeurs de concentration (255, 114, 230, 153 ppm) s'expliquent par un trop faible gradient de température entre l'atmosphère et l'arrière-plan (<3°C).

Ces résultats vérifient expérimentalement l'utilisation des modèles à 2 couches définis précédemment pour la mesure d'un gaz uniformément réparti dans l'ensemble du volume analysé. Il montre également l'impact des faibles gradients thermiques gaz/arrière-plan sur la précision de la mesure. Lorsque ces gradients sont <3°C l'imprécision de la mesure est grande.

4.4.3.2. Validation expérimentale du modèle 3 couches à partir de la mesure d'un panache ammoniacé issu d'une cheminée d'usine.

Afin de vérifier expérimentalement le modèle 3 couches, nous avons décidé d'effectuer ce type de validation expérimentale sur des émissions gazeuses de cheminées d'un site industriel. Après autorisation, les mesures ont porté sur les fumées du site de production de carbonate et bicarbonate de sodium et sulfate de sodium, de la Société Novacarb, à Laneuveville devant Nancy (Lorraine, France). Avec la collaboration de la société Novacarb, nous avons pu cibler les fumées potentiellement porteuses d'ammoniac. De plus, ces émissions sont suivies et calibrées par la société Novacarb. La Figure 4.33 illustre l'ensemble de la démarche d'analyse allant de la reconnaissance de la signature spectrale du gaz à sa quantification. Elle présente le spectre d'émission-absorption de la fumée ainsi que les spectres étalons IR de l'eau, du NH₃, du CO₂ et du O₃.

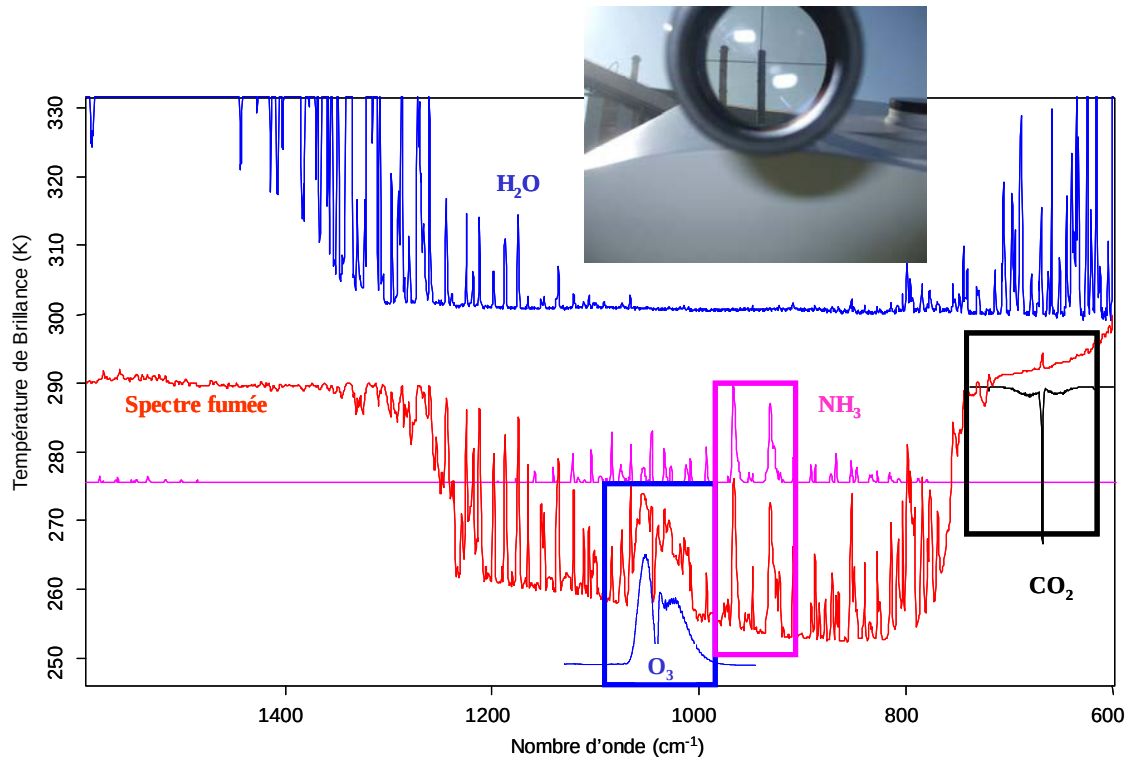


Figure 4.33 : Identification des composés présents dans le panache gazeux d'une usine. Le spectre mesuré est représenté en rouge. Les signatures infrarouges des composés atmosphériques (O_3 en bleu et CO_2 en noir) et du NH_3 (mauve) sont issues de la librairie PNNL.

On constate aisément la présence de ces 4 composés dans le signal d'émission.

Les spectres de transmittance et d'absorbance correspondant au panache sont calculés à partir de l'équation issue du modèle phénoménologique 3 couches explicité précédemment. A partir du spectre d'absorbance, on peut ainsi déterminer la concentration de NH_3 gazeux présent dans le panache. Pour ce faire, on considère que :

- le NH_3 est majoritairement présent dans le panache,
- le trajet optique D correspond à l'épaisseur du panache gazeux, avoisinant 2 mètres.

Le coefficient d'absorption molaire de l'ammoniac (bande à 966 cm^{-1}) est calculé à partir de la base de donnée PNNL. A partir de ces considérations, la concentration en NH_3 dans le panache a été évaluée à 150 ppm. Cette valeur a été validée par la société Novacarb.

L'ensemble de ces résultats valide à la fois :

- Les différents protocoles expérimentaux utilisés.
- La pertinence des modèles phénoménologiques en fonction du cas d'étude et la démarche quantitative associée.

C'est sur la base de ces développements que vont être effectuées les opérations de monitoring géochimique du CO_2 à l'aplomb du site de stockage de Rousse 1. A ce stade, où nous avons défini les protocoles de mesures d'une part et évalué les outils de quantification d'autre part, nous sommes prêts à aller vers une cartographie chimique 3D du volume gazeux analysé. Les protocoles expérimentaux et les outils de modélisation utilisés sont présentés dans le paragraphe suivant.

4.5. PROTOCOLES DE SPATIALISATION CHIMIQUE 2D ET 3D ET REPRESENTATION VOLUMIQUE 3D DES PANACHES GAZEUX PAR LE GEOMODELEUR GOCAD™.

La spatialisation chimique 2D et 3D des gaz passe par la conjugaison des données spectrales issues de deux séries de points de mesures judicieusement réparties dans l'espace. Dans un premier temps, le protocole expérimental suivi sera présenté, puis les méthodes mathématiques de spatialisation chimique disponibles sous le géomodeleur GOCAD™.

a) Protocole de mesure pour la spatialisation chimique 2D et 3D.

La spatialisation chimique 2D nécessite un protocole de mesure rigoureux, qui consiste à répéter à pas régulier les mesures sur les x nœuds d'une grille de points répartis sur un champ de vision S (Figure 4.34).

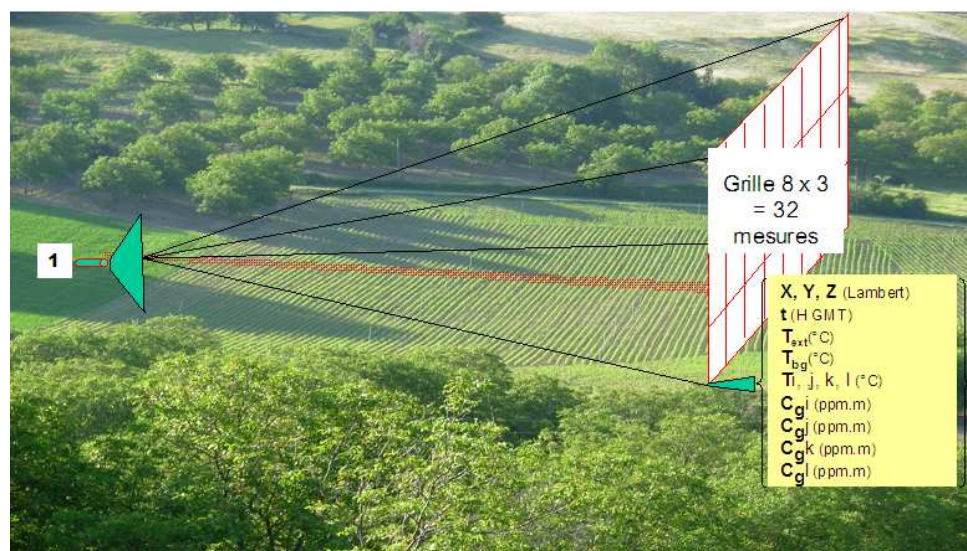


Figure 4.34 : Stratégie de mesure utilisée pour la spatialisation chimique 2D par télédétection infrarouge terrestre en mode passif.

Pour un plan X de l'espace, chaque point de mesure est géoréférencé (coordonnées X,Y,Z) à partir de repères (arbres...). La température extérieure est mesurée, les températures du gaz analysé et de l'arrière-plan sont calculées à partir des données spectrales, ainsi que les concentrations en gaz. Un jeu de 6 paramètres est associé à chaque point de mesure

(coordonnées GPS (X,Y,Z); heure/date de la mesure; température extérieure; température de l'arrière-plan; température du gaz considéré; concentration en gaz j).

La spatialisation chimique 3D est basée sur le même principe, le travail étant effectué pour deux surfaces perpendiculaires A et B (Figure 4.35), judicieusement choisies, pour contenir des points de repères facilement identifiables pour faciliter le géoréférencement. La combinaison des deux plans de mesures constitue la base d'une interpolation 3D, qui pourra aboutir à une représentation volumique 3D de la concentration des gaz dans le volume analysé.

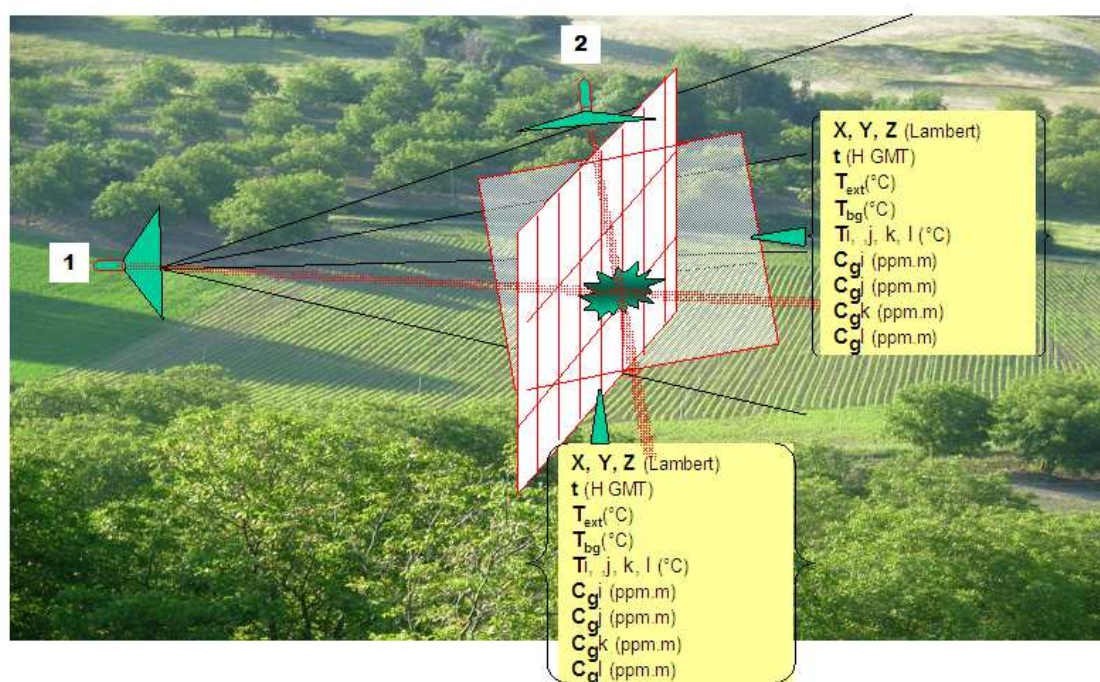


Figure 4.35 : Stratégie de mesure utilisée pour la spatialisation chimique 3D par télédétection infrarouge terrestre en mode passif.

b) Interpolation 3D et représentation volumique de la répartition des concentrations des constituants gazeux dans le volume analysé.

L'interpolation 3D est réalisée par un Géomodeleur spécifique, nommé GOCADTM. Le géomodeleur Gocad (Geological Objects Computer Aided Design) est un outil mathématique d'interpolation et de représentation spatiale 3D créé en 1989 par le département informatique de l'école Nationale Supérieure de Géologie de Nancy (Caumon, 2003). Organisé autour d'un consortium composé de compagnies pétrolières et de services parapétroliers ainsi que de nombreuses universités dans le monde, ce programme propose une nouvelle approche

informatique pour modéliser dans l'espace 3D les objets géologiques du sous-sol à diverses échelles spatiales.

Ses spécificités reposent entre autres sur :

- La possibilité de géoréférencer des images, et des objets géologiques.
- L'interpolation originale de type DSI (Discrete Smooth Interpolation) spécifiquement adaptée pour les objets géologiques (maillage triangulaire plat et curviligne).
- Une délimitation géographique des données pour l'interpolation relativement souple et définie par l'utilisateur.
- La possibilité de construire des surfaces et volumes géologiques complexes par Interpolation DSI.
- Des outils mathématiques et géostatistiques pour la caractérisation des objets géologiques.

Gocad est l'outil idéal pour interpoler et représenter les mesures acquises sur un volume V par l'OPAG 33:

- Les deux photographies représentant les deux plans de mesures perpendiculaires sont géoréférencées, et des coordonnées géographiques sont attribuées en X,Y et Z pour chacun des points de mesures.
- Les concentrations en gaz sont représentées pour chacun des points de mesures, par une échelle de couleur allant du noir, pour les concentrations les moins importantes, au rouge, pour les concentrations les plus importantes.
- Les données de concentrations sont interpolées en 3D par la méthode DSI. Le logiciel Gocad permet de visualiser le résultat de l'interpolation pour tout plan X-Y et X-Z donné.
- Les outils mathématiques de GOCAD permettent de représenter les surfaces d'iso-concentrations et également de calculer les volumes caractérisés par des concentrations importantes.

4.6. CONCLUSIONS INTERMEDIAIRES

Nous retiendrons de cette approche métrologique pour la détection des panaches gazeux par télédétection infrarouge passive, les points suivants:

- La détection des gaz (CO_2 , CH_4 , H_2S , SO_2) dans l'atmosphère par télédétection infrarouge passive (OPAG 33/EM27) est principalement focalisée sur la gamme spectrale comprise entre 700 et 1450 cm^{-1} . Dans cette gamme de nombre d'ondes, la transmittance de l'atmosphère est maximale (proche de 1).
- La quantification de ces gaz s'effectue au travers du développement de modèles phénoménologiques, décrivant les transferts radiatifs considérés dans la mesure. Ces modèles permettent le calcul de la transmittance du panache gazeux, à partir de laquelle les concentrations de chacun des constituants gazeux présents dans le panache peuvent être évaluées.
- Le protocole de quantification a été validé expérimentalement, en laboratoire, sur des mélanges étalons introduits dans une cellule à gaz spécifique à température et pression contrôlées.
- Une seconde validation de ce protocole a été effectuée en conditions réelles de mesure, à la fois dans une carrière où les trajets optiques pouvaient être contrôlés et sur les panaches gazeux issus de cheminée d'usines.
- Des protocoles de spatialisation chimique 2D et 3D ont été mis en place par le biais d'un couplage de deux séries de mesures dans deux directions perpendiculaires, suivi d'une interpolation 3D spécifique par le géomodeleur GOCAD.

PARTIE C : MONITORING SUR SITE ET MODELISATION

Après la phase de développement métrologique en laboratoire et sur sites analogues présentée ci-avant, l'ensemble des outils métrologiques a été déployé sur le site d'injection de CO₂ du pilote CO₂ Total, à Lacq-Rousse, à plus ou moins long terme selon les métrologies.

Dans cette partie, l'ensemble des mesures géochimiques réalisées dans les compartiments Géosphère et Atmosphère sur le site de Rousse 1 lors de ces 4 années de recherche est présenté. Ces mesures constituent la base du monitoring de la géosphère et de l'atmosphère mis en œuvre sur le site de Rousse 1 afin de suivre l'évolution du site sous l'effet de l'injection de CO₂ dans le réservoir de Mano.

Comme pour la partie Métrologie, le monitoring sur site sera présenté en deux chapitres, dont l'un dédié au monitoring de la géosphère (Chapitre 5) et l'autre dédié au monitoring de l'atmosphère (Chapitre 6).

CHAPITRE 5: MONITORING DES GAZ DE LA GEOSPHERE

Le monitoring géochimique de la géosphère superficielle développé sur le site d'injection de CO₂ de Rousse 1 concerne les horizons géologiques situés entre -87 m de profondeur et 0 m. Rappelons que deux puits dédiés à ce type de monitoring ont été mis en place sur le PAD de Rousse 1, le puits « Sentinelle », de 87 m de profondeur et le « Minipuits », de 3,4 m de profondeur. Rappelons également que les mesures en puits dédiés ont été complétées par un monitoring de surface (-1 m et +1 m), opéré sur une zone étendue de 42 km² centrée autour du site de Rousse 1.

Dans ce paragraphe, une première partie est essentiellement dédiée aux mesures des gaz du sous-sol (-87 m) obtenues par spectroscopie Raman dans le puits Sentinelle. Une seconde partie est consacrée aux mesures continues in situ des gaz du sol (-1 m ; +1 m), obtenues par la mise en œuvre de notre plate-forme de mesure géochimique in situ et continu associée au forage Minipuits. Puis, nous analyserons dans une troisième partie, comment les mesures in situ par campagne des gaz du sol (-1 m) et en surface (+1 m) opérées sur une surface étendue de 42 km² peuvent compléter ces mesures. Enfin nous verrons comment l'ensemble de ces mesures dans la géosphère peut aboutir à la conceptualisation d'un modèle global de transfert de gaz entre la géosphère superficielle et la surface.

5.1. MESURES IN-SITU PAR CAMPAGNE DES GAZ DU SOUS-SOL EN Puits DEDIE (Puits « Sentinelle », -87 m), (CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O vapeur)

La surveillance des gaz du sous-sol sur le site de Rousse 1 est réalisée au travers du puits Sentinelle, profond de 87 m, explorant les formations géologiques du Miocène (Aquifère des Poudingues de Jurançon). Rappelons que ce puits est immergé à partir de -45 m en moyenne (voir Chapitre 3.1.1. p 55) et que le niveau piézométrique varie au cours de l'année entre -44 m et -46,5 m. Le niveau piézométrique reste ainsi toujours situé au-dessus de la zone crépinée du puits Sentinelle. Cela signifie que les gaz mesurés dans le puits Sentinelle ont nécessairement transité par la phase aqueuse du puits avant d'atteindre la phase gazeuse du puits. Cette configuration a suscité l'élaboration d'une métrologie adaptée et suffisamment diversifiée pour rendre compte de l'évolution des compositions de chacune des phases (liquide et gazeuse) à diverses profondeurs dans le forage Sentinelle (voir Chapitre 3.1. p 55). L'UL, en partenariat avec la Société Kaiser Optical System, a testé une métrologie originale, basée sur la spectroscopie Raman pour suivre la concentration en N₂, O₂, H₂O_{vapeur}, CO₂, CH₄

dans les phases gazeuse et liquide du forage Sentinelle. Pour ce faire, des profils verticaux par spectroscopie Raman ont été opérés dans le puits Sentinelle, par campagnes trimestrielles.

Le protocole expérimental consiste à réaliser des mesures par pas de 5 m depuis la surface jusqu'au fond du puits (-87 m). C'est ainsi que 18 mesures ont été réalisées, 9 en phase gazeuse (de 0 à -47 m) et 9 en phase liquide (de -47 m à -87 m). En fonction de la profondeur et des phases rencontrées (gazeuse ou liquide), deux types de sondes Raman ont été utilisées :

- Une sonde Raman spécifique « gaz » fibrée (voir Chapitre 3.1.2. p 57) pour la mesure des gaz dans la phase gazeuse du forage, entre 0 m et -47 m de profondeur.
- Une sonde spécifique « liquide » (voir Chapitre 3.1.2. p 57) pour la mesure des gaz dissous dans la phase liquide du forage, entre -47 m et -87 m de profondeur.

Ces deux sondes sont connectées par une fibre optique (silice) de 100 m de long à un spectromètre Raman de type RXN1 (Kaiser-Optical-System), positionné en surface.

Les paramètres d'acquisition pour ces expériences sont les suivants :

- Puissance du laser du spectromètre : 100 mW
- Temps de mesure : 2 à 4 min (2 min dans la phase gaz, et 4 min dans la phase liquide)
- Résolution des spectres : 5 cm^{-1}

Les profils Raman obtenus en fonction de la profondeur mettent en avant les points suivants :

- Dans la phase gazeuse du forage (mesures par sonde Raman gaz), entre 0 m et -40 m, les spectres Raman mesurés sont très similaires quelle que soit la profondeur de mesure. La Figure 5.1 montre un exemple typique de spectre Raman obtenu dans la phase gazeuse du puits Sentinelle (vert). Le spectre rouge représente, en comparaison, une mesure réalisée sur un mélange gazeux étalon contenant CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapeur}}$.

Les spectres mesurés dans le puits Sentinelle montrent la signature caractéristique de l' O_2 , du N_2 et de H_2O vapeur. En revanche le CO_2 n'apparaît pas sur les spectres Raman.

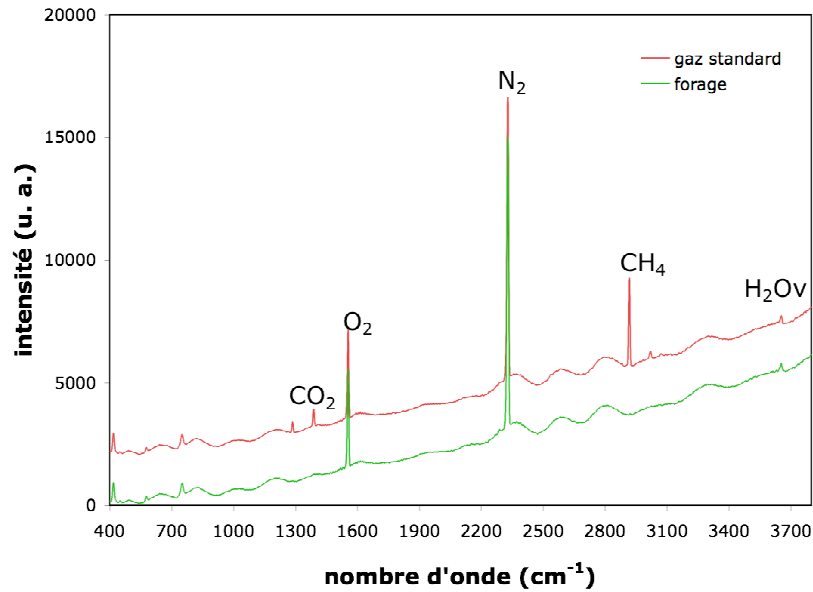


Figure 5.1 : Exemple de spectre Raman acquis dans la phase gazeuse du puits Sentinelle (vert), (sonde Raman gaz fibrée). En rouge un spectre mesuré sur un mélange étalon (CH_4 , O_2 , H_2O vapeur, CO_2) est représenté.

Par ailleurs, nous avons testé la capacité de la sonde Raman liquide à mesurer la teneur en CO_2 dans la phase vapeur du forage, en acquérant des spectres par sonde Raman liquide à -40 m (Figure 5.2, vert). Ces mesures n'ont toutefois pas permis de détecter les différents gaz présents dans la phase gazeuse du forage. On voit donc tout l'intérêt du système optimisé spécifique à la sonde Raman gaz (voir Chapitre 3.1.2. p 57).

- Dans la phase liquide du forage, entre -47 m et -87 m, les spectres Raman enregistrés sont également assez semblables quelle que soit la profondeur d'acquisition. La Figure 5.2 montre quelques uns des spectres obtenus (bleu).

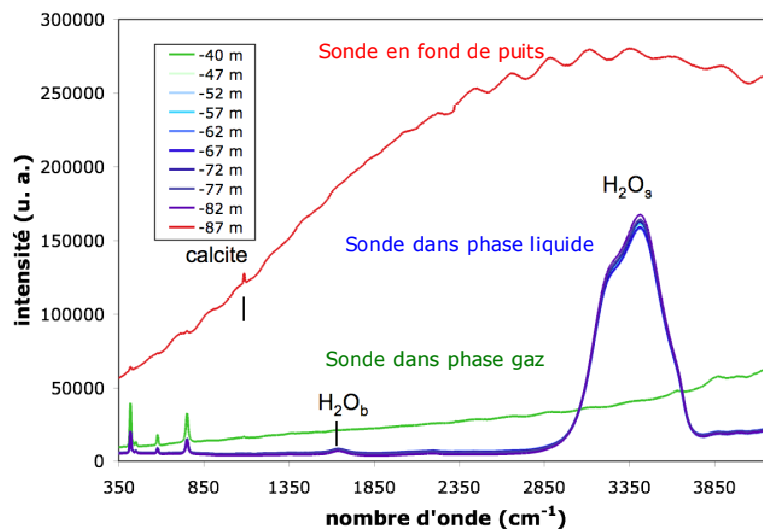


Figure 5.2 : Spectres Raman acquis sur un profil vertical par pas de 5 m dans le puits Sentinelle entre -40 m et -87 m (sonde Raman liquide) .

On observe la signature Raman de l'eau liquide centrée à 3450 cm^{-1} (mode de vibration ν_{1a_1}) et à 1645 cm^{-1} (mode de vibration ν_{2a_1}). Une légère évolution du profil de la bande caractéristique de H_2O centrée à 3450 cm^{-1} apparaît en fonction de la profondeur. Cette évolution peut être caractérisée en suivant le rapport d'intensité $3418\text{ cm}^{-1} / 3260\text{ cm}^{-1}$. Des expériences en laboratoire ont montré que l'évolution de ce rapport traduit une évolution de la salinité de l'eau. Plus ce rapport est proche de 1, plus la salinité est faible. La Figure 5.3 montre l'évolution du rapport d'intensité en fonction de la profondeur dans le puits Sentinelle.

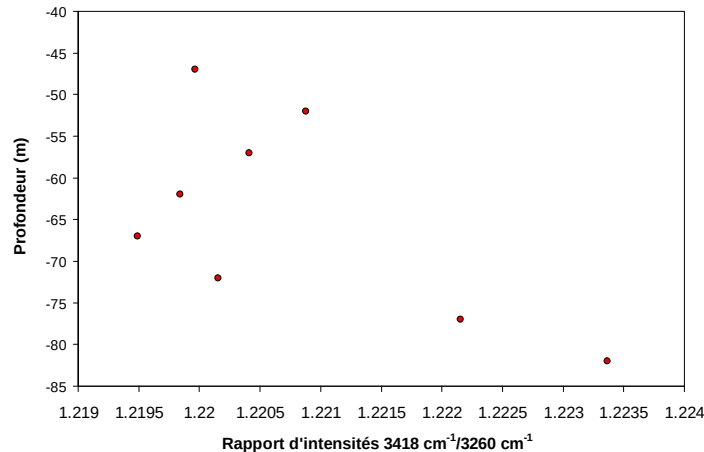


Figure 5.3: Evolution du rapport d'intensité de la bande Raman de H_2O (Intensité à 3418 cm^{-1} sur Intensité à 3260 cm^{-1}), dans la phase liquide du puits Sentinelle, (sonde Raman liquide).

D'un point de vue global les profils observés dans le puits Sentinelle statuent pour une salinité de l'eau quasi nulle (rapport d'intensité $3418\text{ cm}^{-1} / 3260\text{ cm}^{-1}$ environ égal à 1,22). Toutefois, on observe une légère évolution de ce rapport en fonction de la profondeur. Bien que cette évolution soit de très faible ordre de grandeur (variation du rapport d'intensité de l'ordre du millième), la Figure 5.4 fait ressortir trois zones distinctes au niveau de la phase liquide:

- une première zone entre -45 m et -50 m de profondeur où la salinité de l'eau augmenterait avec la profondeur
- une seconde zone entre -50 m et -70 m où la salinité de l'eau diminuerait avec la profondeur
- une troisième zone entre -70 m et -87 m où la salinité augmenterait de nouveau avec la profondeur. Lorsque l'on se rapproche du fond du puits à -87 m de profondeur, on observe la signature Raman de la calcite sur les spectres mesurés. La présence de résidu de forage en fond de puits (essentiellement de la calcite) pourrait être la cause de ces observations.

Bien entendu, on peut discuter de la réalité de ces évolutions étant donné leur faible ordre de grandeur. Cet aspect sera discuté ci-après.

Des mesures complémentaires ont été effectuées au niveau du puits Sentinelle par les autres partenaires du projet ANR Sentinelle. Il s'agit en particulier de mesures de concentration en CO_2 dans les phases gazeuse et liquide du forage et de mesures physico-chimiques au niveau de la phase liquide. Les mesures de concentration en CO_2 à différentes profondeurs dans la phase gazeuse ont été réalisées par capteurs spécifiques (INERIS et UL). La Figure 5.4 montre l'évolution du profil de concentration en CO_2 , en fonction des différentes campagnes de mesures réalisées de septembre 2009 à septembre 2010.

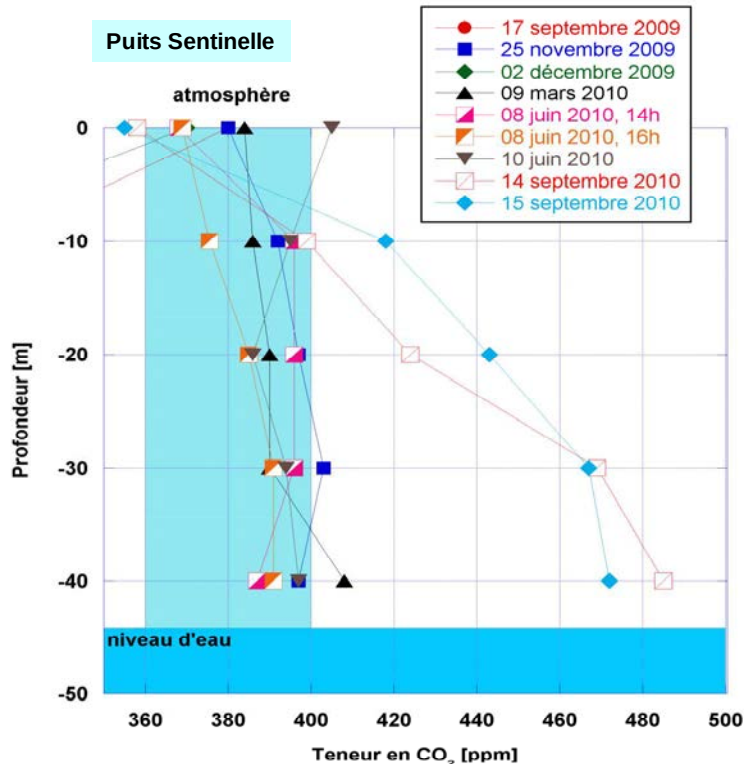


Figure 5.4 : Evolution de la teneur en CO_2 mesurée dans le forage Sentinelle en fonction de la profondeur pour les différentes campagnes de mesures entre septembre 2009 et septembre 2010 (INERIS/ UL)

La concentration en CO_2 dans le puits « Sentinelle » varie globalement entre 360 et 480 ppm, ce qui correspond aux teneurs atmosphériques. On constate selon les périodes, une augmentation plus ou moins importante de la concentration en CO_2 avec la profondeur. L'augmentation de concentration en CO_2 en fonction de la profondeur jusqu'à l'interface air/eau que l'on observe sur les deux dernières mesures peut être le reflet d'un enrichissement ponctuel de la phase liquide en CO_2 , principalement issu des formations géologiques environnantes. En effet, on rappelle que les zones crépinées du puits Sentinelle sont ennoyées (voir Figure 3.2 p 56) et que cet aspect implique que les gaz issus des formations géologiques environnantes transitent obligatoirement par la phase liquide du puits Sentinelle pour se retrouver dans la phase gazeuse.

D'une manière générale, la concentration en CO_2 reste très inférieure à la limite de détection de la sonde Raman, qui peut être estimée pour ce type d'expérience entre 1000 et 4000 ppm. En conséquence, il n'est pas surprenant que la signature Raman du CO_2 n'apparaisse pas sur les spectres mesurés dans la phase gazeuse du puits.

- Par ailleurs, des mesures physico-chimiques au niveau de la phase liquide ont été réalisées par sonde Idronaut et par analyses chimiques spécifiques (BRGM) dans la colonne d'eau du puits. Les profils de température, conductivité, pH, CO_2 dissous, Eh et Oxygène dissous, en fonction de la profondeur sont présentés Figure 5.5.

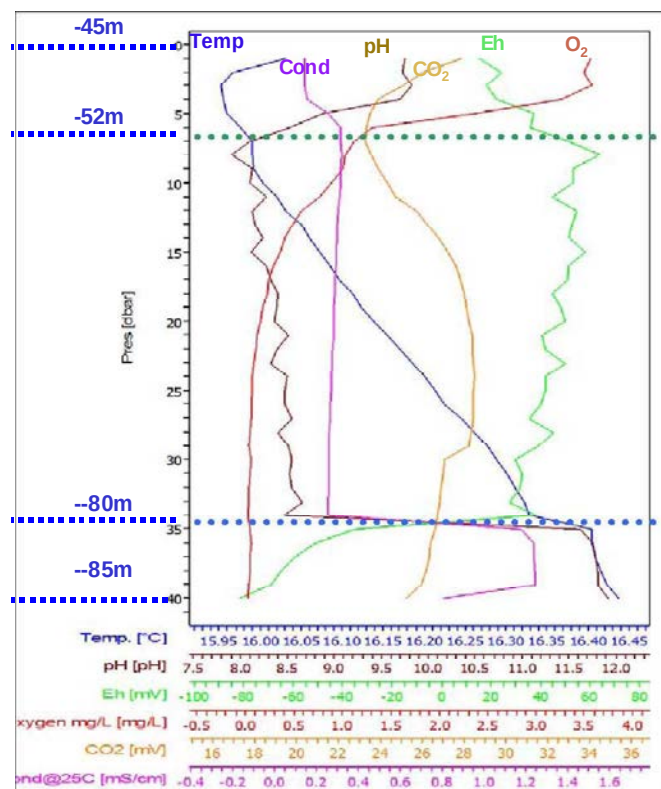


Figure 5.5: Mesures de température, pH, Eh, O_2 dissous, CO_2 dissous, et de conductivité dans le forage Sentinelle par Sonde Idronaut (BRGM).

- Ces mesures confirment l'existence des trois zones distinctes initialement pressenties à partir des mesures Raman. On distingue :
 - Une première zone entre -45 m et -52 m, particulièrement perturbée, avec un pH et une conductivité qui fluctuent.
 - Une seconde zone entre -52 m et -80 m, particulièrement stable, avec une conductivité de 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH compris entre 7,5 et 8,5.

- Une troisième zone entre –80 et –87 m, altérée par les résidus du forage (ciment et bentonite) avec un pH très basique (12) se rapprochant ponctuellement du pH de la zone 2 (par exemple en septembre 2010 le pH dans cette zone était de 8). Cette zone est très nettement limitée par un saut des divers paramètres mesurés.

La présence de ces 3 zones implique nécessairement l'existence d'une dynamique spécifique et différente au niveau de chaque zone. La colonne d'eau apparaît donc comme un système zoné multi-dynamique. Ces zones coïncident vraisemblablement avec l'évolution de la salinité de l'eau en fonction de la profondeur, révélée par les spectres Raman. La zone superficielle semble ne pas avoir atteint son équilibre. La zone médiane révèle un état d'équilibre avec une dynamique d'échange relativement rapide, tandis que la troisième zone révèle un état perturbé en liaison avec la création du forage. Elle révèle cependant une dynamique d'équilibre plus rapide que la zone superficielle.

Les valeurs élevées de pH rencontrées entre –80 et –87 m (pH voisin de 12) peuvent s'expliquer par la présence de résidus cimentaires en fond de puits essentiellement issus des opérations de tubage du puits Sentinelle. Cette zone à dynamique d'échange lente, pH élevé et très forte conductivité, peut expliquer l'existence de conditions de sursaturation ionique pouvant provoquer des précipitations de calcite, qui ont été observées par spectroscopie Raman.

Ces résultats montrent donc l'intérêt de la spectroscopie Raman comme outil de caractérisation des aquifères, en complément des autres techniques. Ces premières expériences sont très prometteuses pour établir à terme, une surveillance continue des aquifères sur les sites de stockage de CO₂. Les efforts pour l'amélioration du système doivent essentiellement porter sur la limite de détection du système, en partie contrainte par la longueur de la fibre optique. Pour un laser de 732 nm, on évalue une perte de puissance de 85%, passant de 70 mW en sortie de spectromètre à seulement 10 mW en bout de sonde. La plus grande perte (en excitation et en collection) du signal vient de la jonction FC-FC (femelle-femelle) entre la fibre optique de la sonde Raman et la rallonge de 100 m. Compte tenu de ces considérations, plusieurs pistes sont alors à envisager :

- une meilleure adéquation longueur d'onde du laser/fibre
- une puissance du laser supérieure : Cette option nécessite cependant des aspects logistiques conséquents.
- une connectique fibre améliorée : Pour éviter les pertes entre la fibre optique et la sonde Raman, l'idéal serait d'utiliser une tête Raman déjà équipée de 100 m de fibre optique.
- une augmentation du temps d'acquisition des mesures.

5.2. MESURES IN-SITU EN CONTINU DES GAZ DU SOL EN PUIT DEDIE (Minipuits, -3,4 m) (CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O vapeur)

Le suivi continu de la composition des gaz du sol sur le site de Rousse 1 a été initié par l'UL au travers de la mise en place du forage instrumenté « Minipuits » de -3,4 m de profondeur. La complétion, équipée d'une chambre de collection de 57 mm de longueur permet un prélèvement continu des gaz du sol entre -2,79 et -3,36 m de profondeur et leur acheminement en surface jusqu'au module d'analyse par spectrométries infrarouge et Raman (voir Chapitre 3.2.2. p 62). Dans ce paragraphe, l'ensemble des mesures issues de notre plateforme de mesures géochimiques in situ et continues est présenté.

Les mesures in situ et continues dans le forage « Minipuits » ont été réalisées en deux temps :

- Une première série de mesures a été réalisée lors de la période de pré-injection, du 18/09/2009 au 25/11/2009. Pendant cette période, six paramètres étaient enregistrés en continu (Figure 3.41 et Figure 3.42) :
 - la pression totale dans la cellule
 - le spectre infrarouge mesuré par le compartiment interne (mesure des gaz du sol) du spectromètre infrarouge
 - le spectre infrarouge mesuré par le compartiment externe (mesure des gaz de l'atmosphère) du spectromètre infrarouge
 - la température ambiante
 - l'humidité relative
 - la concentration en CO₂ dans le laboratoire de terrain, mesurée par un capteur spécifique.

Tous ces paramètres étaient enregistrés conjointement et en continu par la centrale d'acquisition avec un pas d'échantillonnage d'une heure.

Le 25/11/2009, les mesures ont été interrompues suite à une période de fortes pluies ayant provoqué l'arrivée d'eau dans le circuit gaz de la complétion. Cet incident a provoqué la détérioration de l'ensemble de la complétion mais aussi des capteurs situés en surface. Il a conduit à orienter nos efforts vers la conception d'une nouvelle métrologie pour la mesure des gaz du sol, capable d'opérer dans des conditions d'inondation prolongée. La nouvelle complétion est décrite au Chapitre 3.2.2.1. p 63 de ce manuscrit.

- La nouvelle complétion a été mise en place le 28/04/2010, environ 4 mois après le début officiel de l'injection de CO₂ dans le puits de Rousse (08/01/2010). Rappelons que cette nouvelle complétion a été complémentée par l'ajout de nouveaux capteurs:
 - Un capteur de pression sur le circuit gaz, remplaçant le capteur initial situé en sortie de cellule, qui a été endommagé lors de l'entrée d'eau dans le circuit.
 - Un capteur de pression atmosphérique situé dans le laboratoire de terrain
 - Un capteur de température situé au fond du forage.
 - Un capteur de température situé à l'extérieur du laboratoire de terrain.
 - Un capteur Raman mis en place pendant les périodes du 01/01/2011 au 27/01/2011 et du 08/06/2011 au 20/08/2011. L'ajout de ce capteur avait pour finalité d'expérimenter l'apport d'un couplage Raman/FTIR pour la compréhension de l'origine des fluctuations des gaz du sol.

A ce jour, les mesures IR sont toujours en cours.

Dans ce manuscrit, nous exploiterons tout d'abord de manière succincte les résultats obtenus lors de la période de pré-injection. Dans un second temps, les données enregistrées pendant la seconde période, beaucoup plus complètes, feront l'objet d'une analyse détaillée. Nous nous limiterons pour la période contemporaine à l'injection, à la période de mesures allant du 28/04/2010 au 13/11/2011, soit un total de 42500 mesures enregistrées toutes les 15 minutes pendant une durée d'un an et demi.

5.2.1. LA PERIODE DE PRE-INJECTION (DU 18/09/2009 AU 25/11/2009)

La période de pré-injection constitue une étape clé dans la surveillance des gaz du sol. Elle est dédiée à la mesure des variations naturelles ou anthropiques de surface des teneurs en gaz (CO₂, N₂, O₂, H₂O_{vapeur}) du sol pour constituer les référentiels de base. Ce sera à partir de ces référentiels qu'il sera possible de définir et de quantifier les différents niveaux d'anomalies (seuils de vigilance, seuils d'alerte,...), pour permettre d'optimiser l'ensemble de la stratégie de surveillance d'un site de stockage de CO₂ à la fois lors des périodes d'injection et de post-injection.

Sur le site de Rousse 1, la centrale d'acquisition de l'UL n'a malheureusement pas pu être mise en place avant le mois de septembre 2009 pour des raisons de « sécurité », inhérentes à la mise en place d'un pilote de Captage Transport et Injection de CO₂ de cette taille. De plus, les mesures ont dû être interrompues prématurément à cause de l'incident « pluviométrique » fin novembre 2009. Les mesures enregistrées permettent cependant d'avoir une bonne idée de la concentration en CO₂ présent dans le sol à -3,4 m de profondeur avant l'injection. Pour ces

raisons, les résultats acquis lors de cette période seront présentés très succinctement dans ce paragraphe.

5.2.1.1. Evolution des conditions de Pression-Température dans le forage Minipuits et dans l'atmosphère

Le suivi des variations de pression/température dans l'atmosphère et dans le forage est important, car, comme nous le verrons par la suite, ces paramètres peuvent directement influencer la teneur en gaz dans l'atmosphère et dans le sol.

La Figure 5.6 montre l'évolution des conditions de pression dans le forage et dans l'atmosphère pendant la période de mesures de pré-injection (18/09/2009 au 25/11/2009). Les mesures de pressions atmosphériques sont issues de la station météorologique de Pau, tandis que les mesures de pressions dans le Minipuits sont directement données par notre capteur de pression.

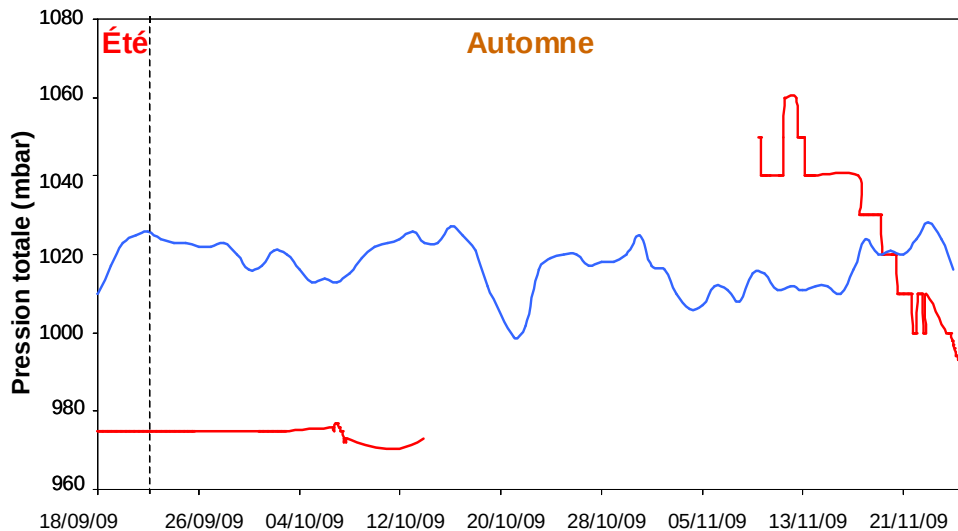


Figure 5.6 : Evolution des pressions atmosphérique (bleu) et interne au Minipuits (rouge) pendant la période de pré-injection. La pression atmosphérique est issue des mesures journalières acquises par la station météorologique de Pau. La pression dans le Minipuits est mesurée toutes les heures par notre centrale d'acquisition.

La pression atmosphérique, essentiellement mesurée sur une période automnale (Figure 5.6) demeure plutôt stable durant toute la période de mesure, avec quelques fluctuations comprises entre 990 et 1020 mbar.

L'enregistrement continu de la pression totale dans le forage a été interrompu à plusieurs reprises pendant cette période, à cause de nombreuses coupures de courant. On constate une valeur quasi constante de la pression du circuit environ égale à 975 mbar jusqu'au 12/10/2009. Entre le 13/11/2009 et le 25/11/2009, de nombreuses fluctuations de pression

apparaissent dans le circuit, avec des valeurs supérieures à la pression atmosphérique, comprises entre 1020 et 1050 mbar.

La Figure 5.7 montre l'évolution de la température atmosphérique pendant cette période. Les données sont journalières et issues de la station météorologique de Pau.

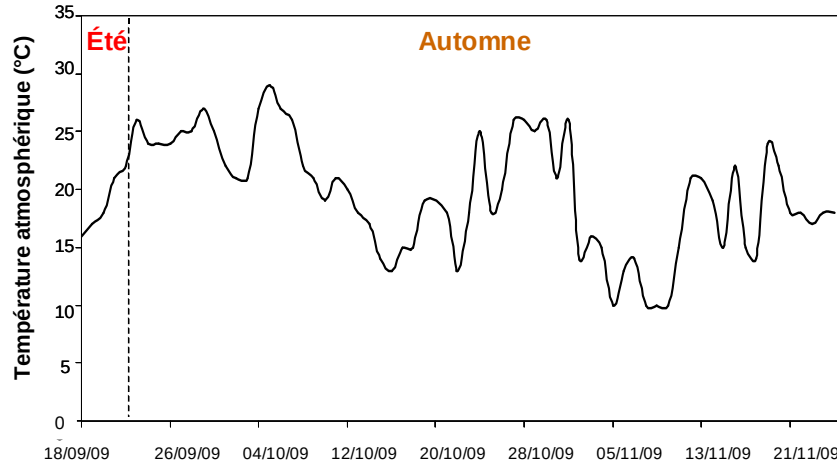


Figure 5.7 : Evolution de la température atmosphérique pendant la période de pré-injection. La température atmosphérique est issue de mesures journalières acquises par la station météorologique de Pau.

La courbe des températures varie globalement entre 10 et 29°C. Des fluctuations hautes fréquences apparaissent sur la courbe.

Ces variations de pression/température peuvent constituer des éléments clés pour la compréhension des fluctuations des teneurs en gaz observées dans le sol et dans l'atmosphère.

5.2.1.2. Résultats d'analyses par spectrométrie infrarouge.

Rappelons que chacune des mesures FTIR inclut l'acquisition de deux spectres infrarouges par chacun des deux compartiments du spectromètre. Le premier correspond à l'échantillon de gaz du sol prélevé à l'instant t dans la cellule, tandis que le second correspond à l'atmosphère à l'instant t dans le laboratoire de terrain.

Chaque mesure est lancée automatiquement toutes les heures par la centrale d'acquisition avec les paramètres suivants :

- Gamme d'acquisition des spectres : $900 - 5500 \text{ cm}^{-1}$
- Nombre de scans : 10
- Résolution spectrale : 2
- Fonction d'apodisation : Blackman-Harris 3-Term
- Correction de phase : Mertz
- Facteur zerofilling : 2

Le traitement des spectres est automatisé par un algorithme programmé sous le logiciel OPUS (voir Chapitre 3.2.2.3.1. p 69). Les étapes suivies par le programme sont les suivantes :

- Choix d'un spectre de référence et calcul de l'absorbance à partir de chacun des spectres « Simple Faisceau » enregistré.
- Choix des bandes spectrales sur lesquelles est réalisé le calcul quantitatif en fonction de leur intensité.
- Correction relative à la présence de vapeur d'eau sur les spectres d'absorbance si nécessaire.
- Calcul de la concentration en CO_2 et CH_4 dans la cellule, à partir des lois de quantification explicitées au Chapitre 3.2.2.4.1. p 76.

Les résultats obtenus ont permis dans un premier temps une analyse qualitative des gaz du sol, puis un suivi quantitatif des concentrations en gaz (CO_2 , CH_4) en fonction du temps.

a) Aspect qualitatif

La Figure 5.8 montre un exemple typique de spectres mesurés pendant la période de pré-injection dans le forage (A) et dans l'atmosphère (B).

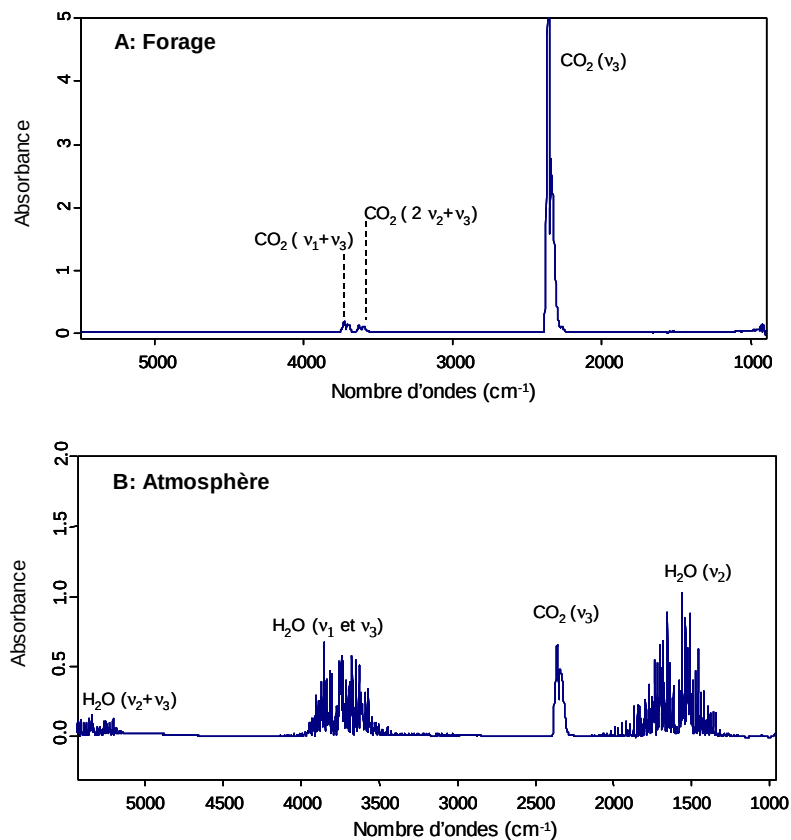


Figure 5.8 : Exemple de spectres infrarouges acquis le 03/11/2009 A) dans le forage « Minipuits », (B) dans l'atmosphère.

Notons que seul le spectre (A) correspondant au gaz du forage a été corrigé de la présence de vapeur d'eau, afin de visualiser les bandes du CO_2 à 3609 cm^{-1} et à 3716 cm^{-1} .

On constate que le gaz issu du forage contient exclusivement les composés naturellement présents dans l'atmosphère (CO_2 , H_2O). Aucune trace de CH_4 ou H_2S n'est détectée ni dans le forage, ni dans l'atmosphère. En revanche, la comparaison des deux spectres indique que la quantité de CO_2 présente dans le Minipuits est largement supérieure à la concentration atmosphérique.

b) Aspect quantitatif

Le traitement quantitatif des données pour le CO_2 est réalisé selon les étapes suivantes :

- Choix de la bande spectrale sur laquelle est effectué le traitement quantitatif en fonction de son intensité.
- Traitement additionnel du spectre (soustraction de la signature IR de la vapeur d'eau, soustraction de la contribution du CO_2 atmosphérique).
- Calcul de la concentration en CO_2 à partir des lois de calibrage décrites dans le Chapitre 3.2.2.4.1. p 76.

Les données quantitatives de concentration de CO_2 dans le sol et dans l'atmosphère, issues de notre plate-forme de monitoring géochimique des gaz du sol sont présentées Figure 5.9.

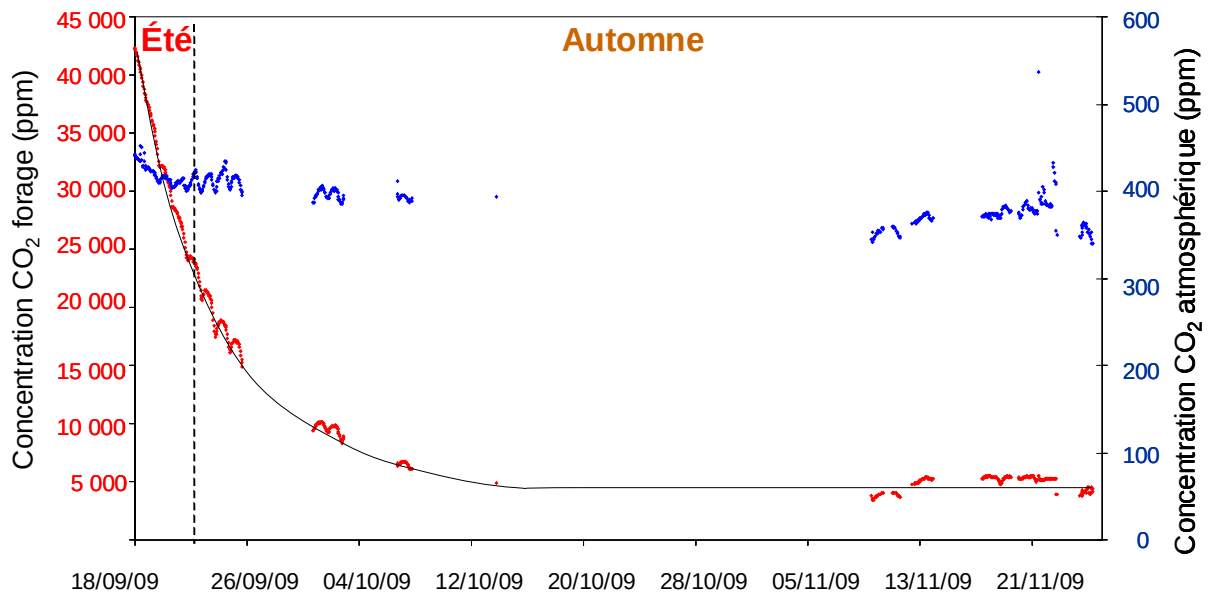


Figure 5.9 : Evolution de la concentration en CO_2 dans le forage Minipuits (rouge) et dans l'atmosphère (bleu). Les concentrations sont calculées à partir des spectres IR mesurés en continu par pas d'une heure.

Les résultats sont focalisés sur la stricte période que l'on peut considérer sans injection allant du 18/09/2009 au 21/11/2009. Nous verrons par la suite que cette période de mesure pourra être étendue temporellement aux toutes premières phases de l'injection, pendant lesquelles les quantités de CO₂ injecté sont extrêmement faibles.

La concentration en CO₂ dans le forage en fin de période estivale a été initialement mesurée à 43 000 ppm. Bien que les mesures continues aient été interrompues à plusieurs reprises, elles donnent une vision globale de l'évolution de la courbe de transfert du CO₂ dans le sol.

On observe, dès le début de la période automnale, une décroissance rapide en moins de 15 jours, qui va se poursuivre durant toute cette saison. Elle a abouti à un palier qui correspond à une concentration moyenne voisine de 5000 ppm en CO₂. Un grossissement de cette courbe (non présenté ici) permet de mettre en évidence une tendance cyclique journalière pendant toute la durée des mesures. La concentration en CO₂ dans l'atmosphère, quant à elle, demeure stable et environ égale à 400 ppm pendant toute la durée des mesures.

A ce stade, on n'observe aucune relation évidente entre l'évolution de la concentration en CO₂ dans le forage et dans l'atmosphère (Figure 5.9) et l'évolution des conditions de pression et température (Figure 5.6 et Figure 5.7).

Rappelons qu'aucune opération visant à extraire le gaz atmosphérique du forage n'avait été effectuée après l'installation de la complétion, ce qui se traduit sur la courbe de transfert par une concentration initiale en CO₂ relativement importante. Les discontinuités présentes dans l'enregistrement des mesures sont dues à des coupures électriques non relayées par un système d'onduleur. La forte décroissance de la concentration en CO₂ dans le forage traduit probablement une phase de rééquilibrage des différentes espèces gazeuses au sein du forage avec leur environnement. L'acquisition d'un palier à 5000 ppm traduit l'atteinte de ce nouvel équilibre. L'absence de relation nette entre la concentration en CO₂ mesurée et les paramètres de pression et température dans le forage et dans l'atmosphère indique une influence prépondérante des réactions de rééquilibrage, non liées à ces paramètres. A ce stade d'avancement, ces éléments avancés ne peuvent être pris qu'à titre de premières hypothèses. Nous verrons par la suite, sur des séries plus longues d'enregistrement continu, si elles sont infirmées ou confirmées.

Quoi qu'il en soit, nous retiendrons de ces premières mesures, la présence d'une concentration en CO₂ plus élevée dans le sol de Rousse 1 que dans l'atmosphère, avoisinant en moyenne en hiver 5000 ppm ainsi que l'absence de CH₄. Ces premières mesures nous ont également conduits à optimiser le système sur 4 niveaux :

- L'ajout d'un onduleur pour relayer les coupures de courant.
- La mise en place du dispositif de contrôle à distance (voir Chapitre 3.2.2.5. p 99).
- Le remplissage initial du forage et de l'ensemble du circuit par de l'azote afin de chasser l'air initialement présent et faciliter l'interprétation des mesures.
- L'ajustement du pas de mesure : Cette première période de mesure a montré un espacement trop important entre les mesures (1h), pour interpréter certaines fluctuations à court terme. Cet espace sera donc largement réduit.

Ces modifications ont permis d'obtenir un jeu de données beaucoup plus complet et important lors de la période d'injection. Il est important de signaler que nous sommes en train de constituer pour la première fois au niveau national, une véritable banque de données géochimiques des gaz sur un site d'injection couvrant à la fois la période de pré-injection et d'injection. Les paragraphes suivants sont dédiés à l'exploitation de ces données pendant la période d'injection.

5.2.2. LA PERIODE D'INJECTION (28/04/2010 AU 13/11/2011)

Rappelons que l'injection de CO₂ dans le réservoir de Rousse 1 a officiellement débutée le 08/01/2010. Entre janvier et avril 2010, la quantité cumulée de CO₂ injecté est restée relativement faible (<1000 tonnes cumulées).

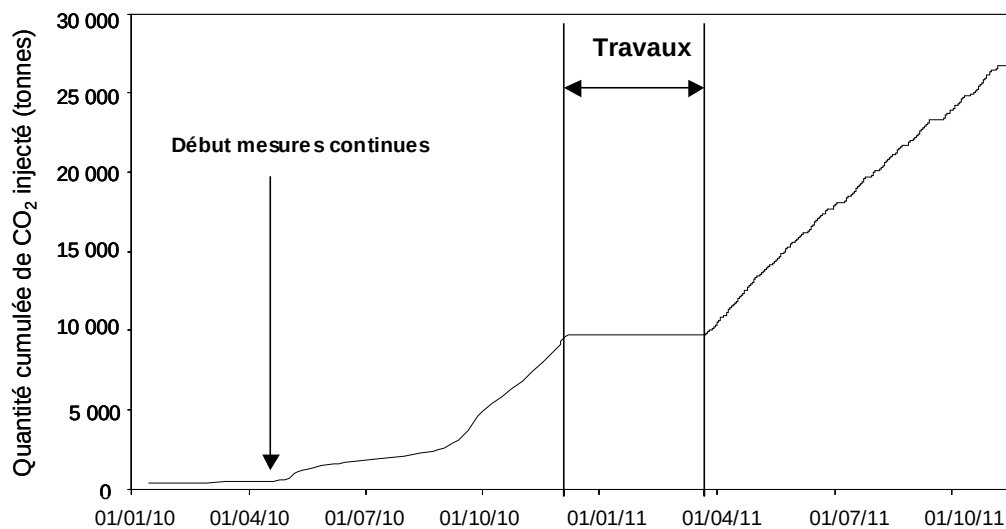


Figure 5.10 : Quantité cumulée de CO₂ injecté dans le réservoir de Rousse 1 depuis le 08/01/2010 et jusqu'au 13/11/2011.

L'injection a été réellement intensifiée à partir de fin avril 2011 pour atteindre environ 30 000 tonnes cumulées en novembre 2011 (Figure 5.10).

La Figure 5.10 met en évidence un palier au niveau des quantités de CO₂ injecté cumulées entre le 06/12/2010 et le 22/03/2011. Cette période correspond à une intervention spéciale sur le puits d'injection, visant à réparer les sondes microsismiques de surveillance mises en place à 4500 m et en surface dans le puits d'injection. Ce « Work-over » a conduit à des travaux en grande profondeur (jusqu'à -4500 m), ayant nécessité une extraction complète du tubage du puits d'injection de Rousse 1. Nous apprécierons au travers de nos mesures l'importance de l'impact généré par ces travaux dans l'interprétation des analyses continues de gaz du sol.

Au niveau du Minipuits, le remplacement de la membrane initialement présente par une membrane spécifique semi-perméable (perméable aux gaz, étanche à l'eau) a conduit à un arrêt de fonctionnement de notre plate-forme géochimique du 21/11/2009 au 28/04/2010, date de redémarrage des mesures en continu des gaz du sol. Ces mesures ont été quasiment ininterrompues pendant une période de 19 mois entre le 28/04/2010 et le 13/11/2011. La forte capacité du nouveau système mis en place sur le site de Rousse 1 à assurer une continuité sans précédent des mesures, est le résultat d'une optimisation de nos protocoles d'automatisation renforcés et de contrôle à distance présentés au Chapitre 3.2.2.5. p 99.

Dans ce paragraphe, nous étudierons l'évolution de l'intégralité des paramètres mesurés, à diverses échelles de temps (annuelle, mensuelle et journalière). L'enregistrement continu des mesures par pas de 15 minutes sur une période de 19 mois permet une analyse complète des processus mis en jeu, aussi bien à l'échelle annuelle qu'à l'échelle journalière. Une première discussion sera amorcée quant à la relation entre les différents paramètres mesurés. Cette discussion sera amplement approfondie par l'analyse statistique des données, présentée dans la dernière partie de ce chapitre.

5.2.2.1. Evolution des conditions de Pression-Température dans le forage Minipuits et dans l'atmosphère

La Figure 5.11 montre l'évolution des températures au sein du forage (en rouge), dans le laboratoire de terrain (en vert) et dans l'atmosphère (en bleu) entre le 28/04/2010 et le 13/11/2011.

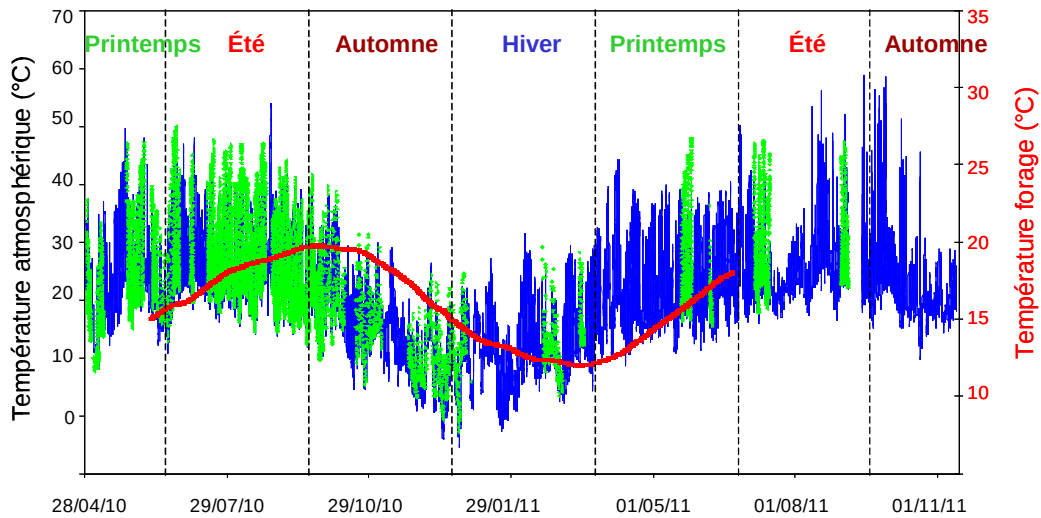


Figure 5.11 : Evolution de la température atmosphérique (bleu), de la température mesurée à l'intérieur du laboratoire de terrain (vert) et de la température du forage (rouge) pendant la période d'injection (du 28/04/10 au 13/11/11). Ces trois températures sont mesurées toutes les 15 min par la centrale d'acquisition de l'UL.

Un contraste de température dépendant des saisons est observé, à la fois dans le sol et dans l'atmosphère. La température atmosphérique évolue en été entre 15 et 45°C et en hiver entre 0 et 28°C. La température du sol suit également cette évolution en moindre amplitude avec un léger retard d'un peu plus de deux mois entre les minima (en moyenne 12°C) et les maxima (en moyenne 20°C). A l'échelle journalière, des fluctuations cycliques de température apparaissent dans l'atmosphère, dont l'amplitude varie entre 3 et 40°C. La température du sol montre également la présence de cycles journaliers, mais d'amplitude inférieure à 0,1 °C.

Conjointement aux mesures de température, l'évolution de la pression atmosphérique et de la pression du forage est présentée sur la Figure 5.12.

Jusqu'à mi-novembre 2010, on observe un comportement identique de la pression atmosphérique et de la pression du forage, avec des valeurs absolues également identiques comprises entre 960 et 995 mbar. Des fluctuations diurnes apparaissent à la fois dans le forage et dans l'atmosphère avec une amplitude similaire, de l'ordre de 10 à 40 mbar.

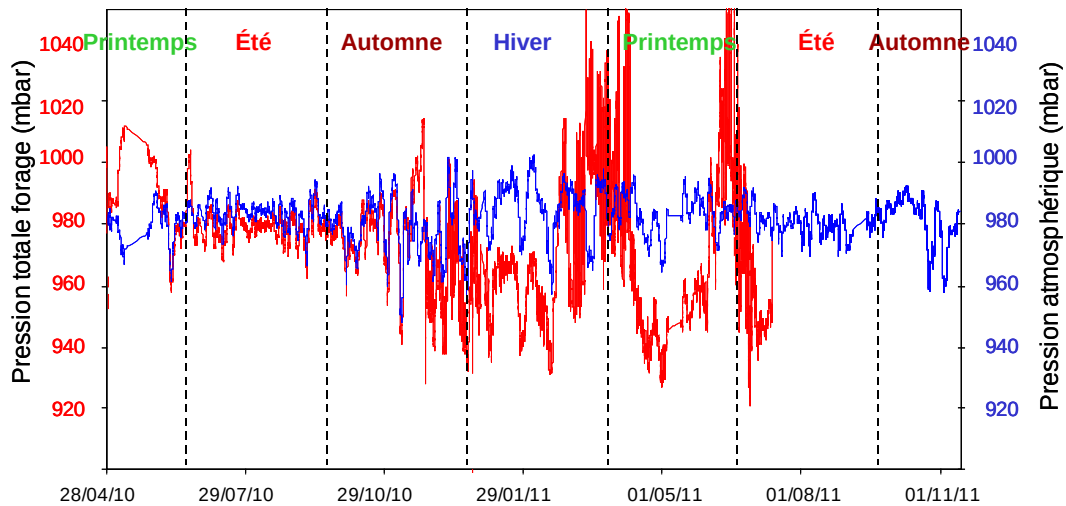


Figure 5.12 : Evolution des pressions atmosphérique (bleu) et interne au forage (rouge) pendant la période d'injection (du 28/04/10 au 13/11/11). Les pressions dans le forage sont mesurées toutes les 15 minutes par la centrale d'acquisition de l'UL.

Toutefois, après mi-Novembre 2010, on observe une divergence entre l'évolution des deux pressions. La pression atmosphérique montre des fluctuations plus nombreuses et plus importantes que lors de la première période. Ces fluctuations se retrouvent sur la courbe de pression du forage. Toutefois, la courbe de pression dans le forage montre, en supplément, des variations basses fréquences importantes et non visibles dans l'atmosphère. On observe en particulier deux pics de pression importants entre février et avril 2011 et en juin 2011, qui apparaissent exclusivement dans le forage. Ces deux pics, ne pouvant s'expliquer par des événements atmosphériques, pourraient être liés à un dysfonctionnement du capteur avant l'arrêt de la centrale d'acquisition de l'UL. Cependant, la présence de variations cycliques diurnes pendant ces deux périodes semblent indiquer que ces anomalies de pression dans le forage Minipuits sont bien réelles. La mesure des autres paramètres est nécessaire pour élucider la présence de ces pics.

5.2.2.2. Résultats d'analyses par spectrométrie infrarouge.

La mise en place de cette plate-forme de monitoring géochimique constitue un outil très précieux nous permettant de suivre de façon temporelle pendant plus de 19 mois l'évolution des teneurs en gaz dans le sol au niveau du forage à 15 m de distance du puits d'injection de CO₂.

a) Aspect qualitatif

La Figure 5.13 présente deux spectres mesurés sur les gaz issus du forage pendant la période d'injection. Les deux spectres ont été enregistrés le 12 octobre 2011 (période automnale), respectivement à 00:15 et 13:00. L'attribution des principales bandes est rappelée sur la Figure 5.13.

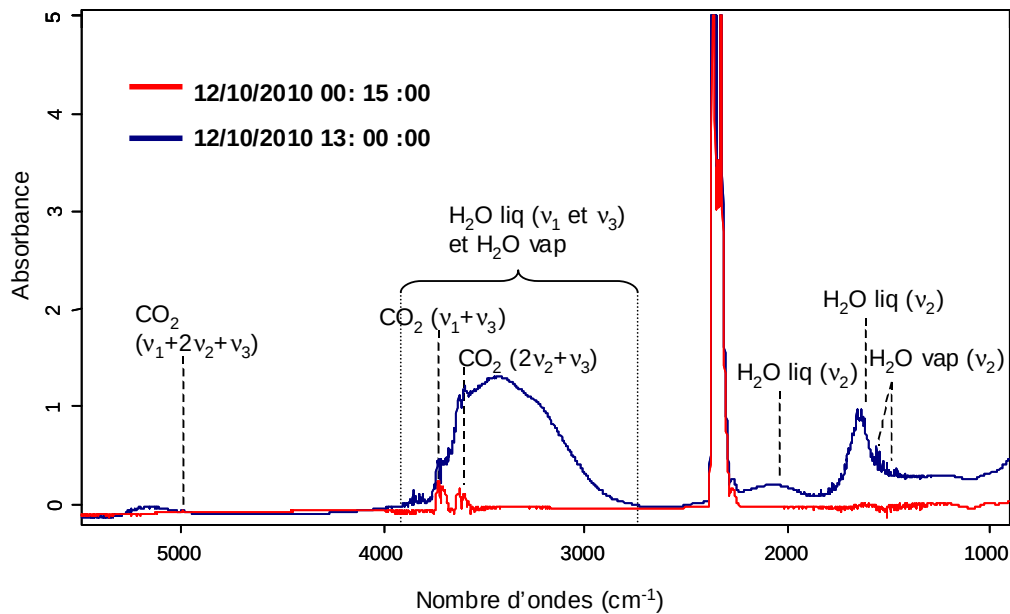


Figure 5.13 : Spectres infrarouges mesurés dans le forage Minipuits le 12/10/2010 à 00 :15 et à 13 :00.

Sur chacun des deux spectres, on observe la signature infrarouge du CO₂ (à 2349 cm⁻¹, à 3609 cm⁻¹ et à 4980 cm⁻¹), ainsi que celle de la vapeur d'eau (autour de 1600 cm⁻¹). Cette dernière n'est en fait qu'un résidu issu de la correction de vapeur d'eau appliquée par le programme de traitement.

De plus, on constate une forte perturbation de la ligne de base sur le spectre acquis à 13:00 (bleu) qui n'apparaît pas sur le spectre acquis à 00:15 (rouge). Il s'agit de la signature IR caractéristique des bandes de vibration v_1 et v_3 de l'eau liquide située respectivement à 3280 cm⁻¹ et à 3490 cm⁻¹. On observe également la bande de vibration v_2 de H₂O liquide située à 1644 cm⁻¹. L'eau liquide apparaît quotidiennement sur les spectres à partir du 31/08/2010, par périodes de quelques heures. L'intensité de la bande d'eau liquide à 3490 cm⁻¹ a été évaluée pour chacun des spectres affectés et reportée en fonction de l'heure d'acquisition de la mesure. La Figure 5.14 montre la quantité relative d'eau (en U.A.) en fonction de l'heure de la journée pour l'ensemble des spectres IR affectés.

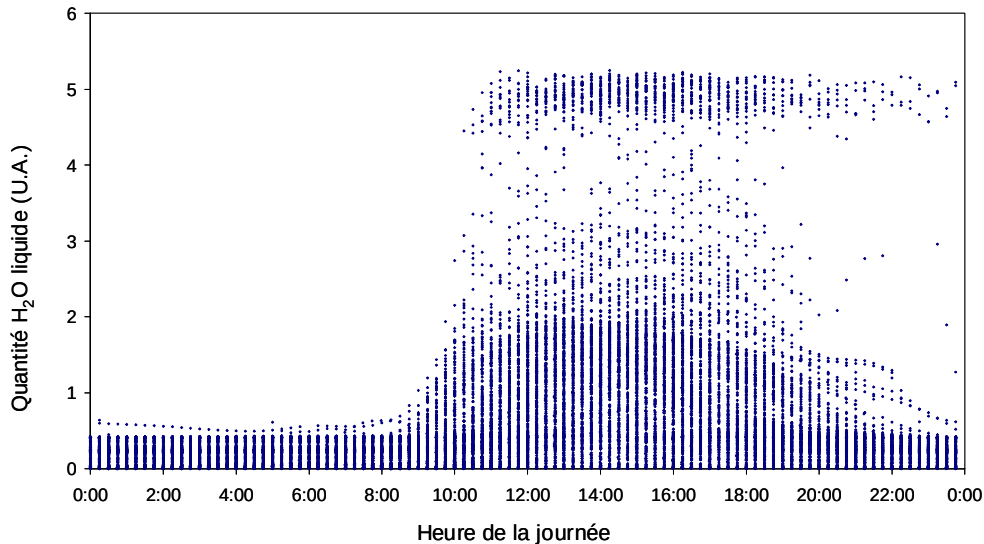


Figure 5.14 : Représentation de la quantité relative d'eau liquide calculée à partir des spectres infrarouges (à partir de la bande IR située à 3490 cm^{-1}) en fonction de l'heure de la journée. Le calcul a été réalisé pour l'ensemble des spectres affectés.

Cette figure montre que l'eau liquide apparaît régulièrement dans le circuit le jour, entre 10:00 et 22:00. On observe une population de points avec une quantité d'eau liquide plus importante ($> 4,5\text{ U.A.}$) qui semble se détacher du groupe majoritaire ($< 3,5\text{ U.A.}$). Cette population de points correspond à la période du 24/01/2011 au 18/04/2011, où la quantité d'eau liquide présente dans le circuit est particulièrement importante. En fait, l'observation des spectres montre que pour cet ensemble de points, les bandes de H_2O liquide situées à 3280 cm^{-1} et à 3490 cm^{-1} saturent. Dans ce cas, l'évolution de la quantité d'eau liquide pour cette population de points peut s'observer à partir de la bande de H_2O liquide à 2085 cm^{-1} . La Figure 5.15 montre un exemple pour la journée du 03/03/2011.

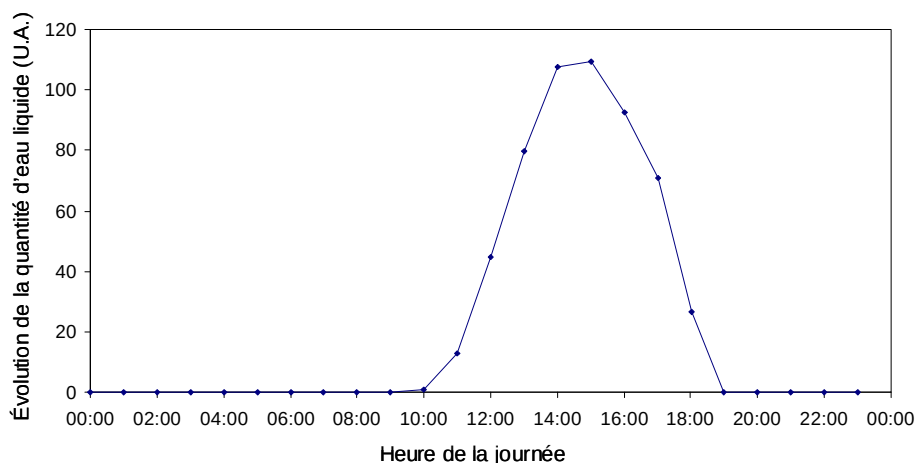


Figure 5.15: Evolution de la quantité d'eau liquide pour les teneurs importantes (utilisation de la bande de H_2O liquide à 2085 cm^{-1})

On observe une augmentation progressive de la quantité d'eau liquide jusqu'à un maximum, qui est atteint vers 14:00, suivi d'une diminution progressive. Ce profil peut être généralisé pour la totalité des spectres.

Cette apparition progressive d'eau liquide dans le circuit en journée est probablement le résultat d'une condensation de la vapeur d'eau dans le sol ou dans le circuit.

A ce stade, il est important de signaler qu'aucune signature IR d'un autre gaz (H_2S , CH_4 ,...) n'est observable pendant la période d'injection.

b) Aspect quantitatif

La quantification du CO_2 dans le sol et dans l'atmosphère est réalisée selon les étapes décrites au Chapitre 3.2.2.4.1. p 76. Cependant, une procédure supplémentaire est nécessaire dans le cas particulier où le spectre infrarouge est perturbé par la présence d'eau liquide. Ainsi, pour chacun des spectres mesurés, les étapes suivantes sont effectuées :

- L'intensité de la bande de combinaison d' H_2O liquide ($\alpha\nu_1 + \beta\nu_3$) située à 3490 cm^{-1} est calculée pour chacun des spectres.
- Dans le cas (1) où l'intensité est inférieure à 0,1 U.A., la bande de combinaison du CO_2 à 3609 cm^{-1} peut être utilisée pour la quantification.
- Dans le cas (2) où l'intensité de la bande d' H_2O liquide située à 3490 cm^{-1} est supérieure à 0,1 et inférieure à 1,3, une soustraction d'eau liquide est réalisée sur la gamme spectrale située entre 4500 et 5500 cm^{-1} et le CO_2 est quantifié à partir de la bande de combinaison ($\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$) située à 4983 cm^{-1} .

La Figure 5.16 rassemble les données quantitatives de concentrations en CO_2 mesurées en continu dans l'atmosphère et dans le sol (Minipuits, -3,4 m) sur plus de 19 mois de mesures, soit environ 7 cycles saisonniers. Cette figure est une véritable prouesse scientifique et technologique car c'est la première fois, sur un site de Captage Transport et Stockage de CO_2 , qu'il est possible d'avoir accès à ce type de données. Nous verrons par la suite (au Chapitre 5.4. p 217) comment ces données sont utilisées pour la mise en place d'un modèle prédictif de transfert de CO_2 entre le sol et l'atmosphère sur le site de Rouse 1.

Les mesures représentées en bleu et en rouge correspondent à un traitement quantitatif infrarouge des données issues du forage, en utilisant respectivement les vibrations de combinaison de CO_2 à 3609 cm^{-1} , et les vibrations de combinaison à 4983 cm^{-1} . Les mesures représentées en vert correspondent aux données de concentration en CO_2 atmosphérique, dont la quantification est réalisée en utilisant la vibration fondamentale du CO_2 à 2349 cm^{-1} .

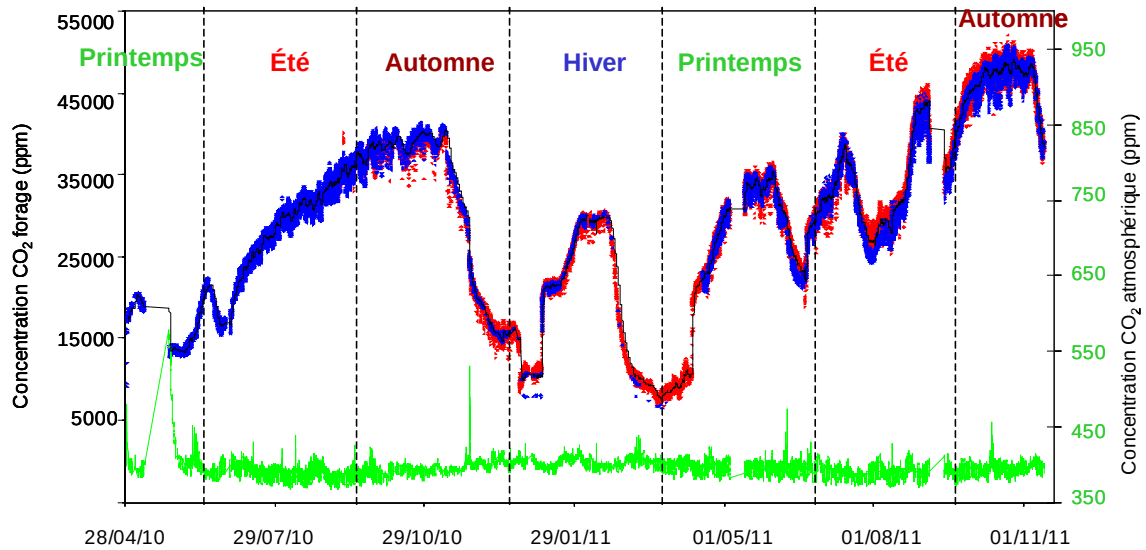


Figure 5.16 : Evolution de la concentration en CO_2 dans le Minipuits calculée à partir des bandes d'absorption du CO_2 à 3609 cm^{-1} (bleu) et à 4983 cm^{-1} (rouge) et dans l'atmosphère (vert) calculée à partir de la bande fondamentale à 2349 cm^{-1} (période du 28/04/2010 au 13/11/2011).

La concentration en CO_2 dans le forage, initialement proche de zéro, fluctue entre 5000 et 53 000 ppm. La courbe de transfert se stabilise à un premier palier au bout de 5 jours avoisinant 19000 ppm; la concentration en CO_2 croît par la suite jusqu'au 11/11/2010 pour atteindre une valeur d'environ 40 000 ppm. Après cette longue période de croissance, une série de fluctuations basse fréquence dont l'amplitude varie entre 20 000 et 25 000 ppm est observée. En novembre 2011, la teneur en CO_2 dans le forage atteint environ 50 000 ppm. Des cycles journaliers apparaissent également sur la courbe de transfert avec une amplitude d'environ 2000 ppm.

La concentration en CO_2 atmosphérique reste stable durant les 19 mois de mesure, égalant approximativement 400 ppm, avec des fluctuations journalières dont l'amplitude n'excèdent pas 70 ppm. On constate toutefois, un pic à 570 ppm en début de période de mesure (le 25/05/2010), qui correspond à l'une de nos interventions dans le laboratoire de mesure. Le spectromètre FTIR est en effet très sensible à la respiration humaine dans un milieu confiné tel que le laboratoire de terrain.

Rappelons qu'après l'installation de la nouvelle complétion le 28/04/2010, l'air présent dans le forage ainsi que la chambre de collection a été chassé par un flush à l'azote avant le début des mesures continues. Cette opération se traduit sur la courbe de transfert par une concentration initiale proche de zéro (40 ppm). La quasi-absence de discontinuité des mesures

pendant cette période est due en particulier à la possibilité de contrôler à distance la centrale d'acquisition.

D'un point de vue global, on constate que la concentration en CO_2 mesurée dans le forage est pratiquement 100 fois supérieure à celle mesurée dans l'atmosphère. Ce caractère émissif du sol peut à première vue être attribué à la présence de sols globalement très fertiles dans cette région, où le climat est tempéré et humide. Ces facteurs sont susceptibles de favoriser une activité biologique importante conduisant à une production de CO_2 conséquente dans les sols. D'un point de vue temporel, l'allure de la courbe du CO_2 du forage est complexe avec une alternance de périodes à fortes concentrations, pouvant atteindre 50 000 ppm et de faibles concentrations (<5000 ppm). On constate qu'il est très difficile d'observer une cyclicité ou une répétabilité des valeurs de concentration d'une saison à l'autre sur l'ensemble de ces 19 mois de mesure. Ceci est un élément extrêmement important qui tend à montrer que la répétabilité des mesures de concentration de gaz dans un sol ne s'insère pas nécessairement dans un cycle saisonnier. Il faut donc envisager, y compris lorsque l'on établit une ligne de base, d'effectuer l'enregistrement des mesures en continu sur plus d'un cycle saisonnier. Ceci étend la durée d'un cycle de mesure au delà de ce qui était recommandé (1 an) (Fabriol et al., 2010). L'interprétation des différentes variations observées à l'échelle globale et à l'échelle journalière nécessite la prise en compte de l'ensemble des paramètres mesurés au sein du forage et à l'extérieur.

Dans ce projet, il a été également envisagé de quantifier la vapeur d'eau (H_2O vapeur) dans le circuit à partir des spectres infrarouges. Pour cela, l'aire des bandes d'absorption de H_2O vapeur situées entre 2791 et 3910 cm^{-1} a été calculée pour chacun des spectres infrarouges. En comparant l'évolution des aires calculées, aux valeurs de concentration en vapeur d' H_2O obtenues par spectroscopie Raman (voir Chapitre 5.2.2.3. p 192), une loi a été établie pour quantifier la vapeur d'eau à partir des spectres infrarouges. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 5.17 (en rouge) parallèlement à la quantité d'eau liquide (en bleu) présente dans le circuit.

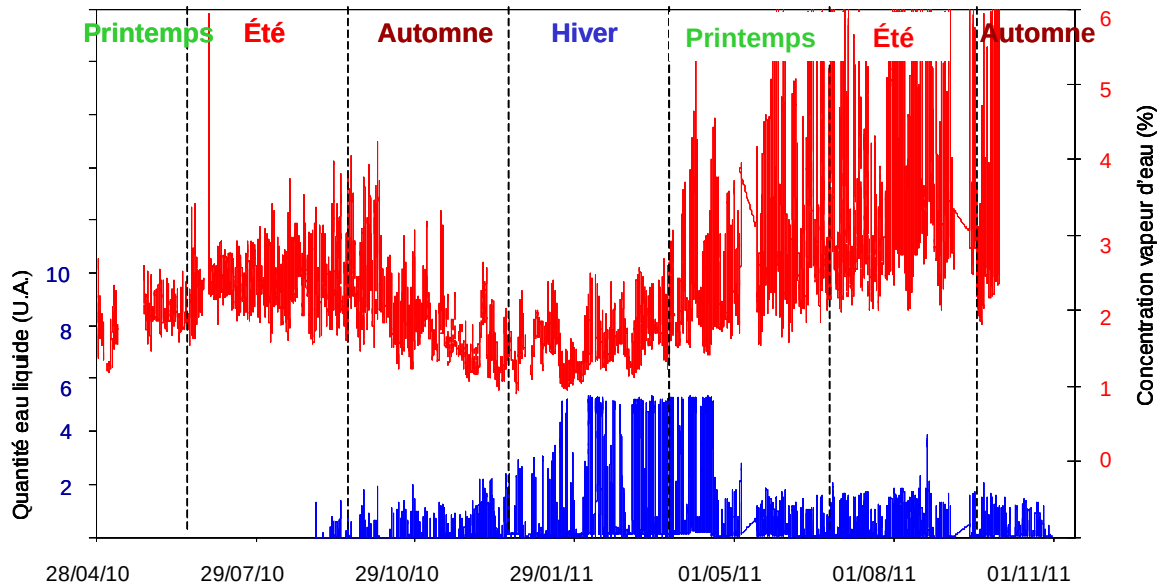


Figure 5.17 : Evolution de la concentration en vapeur d'eau (rouge) et de l'intensité d'eau liquide (bleu) dans la cellule infrarouge. Ces deux paramètres sont calculés à partir des spectres infrarouges.

La concentration en vapeur d'H₂O dans le sol varie entre 0,7% et 6%. L'allure globale de la courbe obtenue est très similaire à la courbe de température atmosphérique (Figure 5.11). De plus, des variations hautes fréquences (journalières) apparaissent et semblent également bien corrélées avec les variations hautes fréquences de la courbe des températures.

L'eau liquide commence à apparaître dans le circuit fin août 2010, de manière très ponctuelle (pendant des périodes de 1 à 2 h) et avec une intensité faible. A mi-octobre 2010, on observe une apparition d'eau liquide dans le circuit plus intense et continue, avec une quantité d'eau importante sur des périodes supérieures à 12h. Entre janvier 2011 et fin avril 2011, la quantité d'eau dans le circuit a doublé; cependant, elle évolue toujours au cours de la journée avec des quantités minimales en fin de journée et la nuit, et une quantité maximale entre 13h et 15h (Figure 5.14). Enfin, à partir de fin avril 2011, la quantité d'eau dans le circuit a de nouveau diminué pour atteindre des valeurs légèrement supérieures à celles observées lors de la première période de mesure.

D'un point de vue global, l'évolution de la quantité d'eau liquide présente dans le circuit a un comportement anti-corrélé à celui de la vapeur d'eau. A l'échelle journalière, les fluctuations de la vapeur d'eau et de l'eau liquide sont en phase, avec des maxima et des minima atteints conjointement.

A partir des données de concentration en vapeur d'eau, et des données de pression et température, l'humidité relative (RH(%)) dans le circuit a été calculée selon l'équation :

$$RH(\%) = \frac{P_{vap}}{P_{vap_saturante}(T)} \times 100 \quad (5-1)$$

Où :

$$\ln \frac{P_{vap_saturante}(T)}{P_0} = \frac{M \cdot L_v}{R} \times \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (5-2)$$

Avec :

T_0 , la température d'ébullition de l'eau à une pression donnée P_0 , en K

$P_{vap_saturante}$, la pression de vapeur saturante, dans la même unité que P_0

M , la Masse molaire de l'eau, (0,018 kg/mol)

L_v , chaleur latente de vaporisation de l'eau, ($2,26 \times 10^6$ J/Kg)

R , constante des gaz parfaits (8,31447 J/K/mol)

T , température de la vapeur (en K)

L'humidité relative dans le circuit en fonction du temps est reportée sur la Figure 5.18 (rouge). Les données d'humidité relative mesurées dans l'atmosphère par le capteur spécifique sont également reportées sur la figure (bleu).

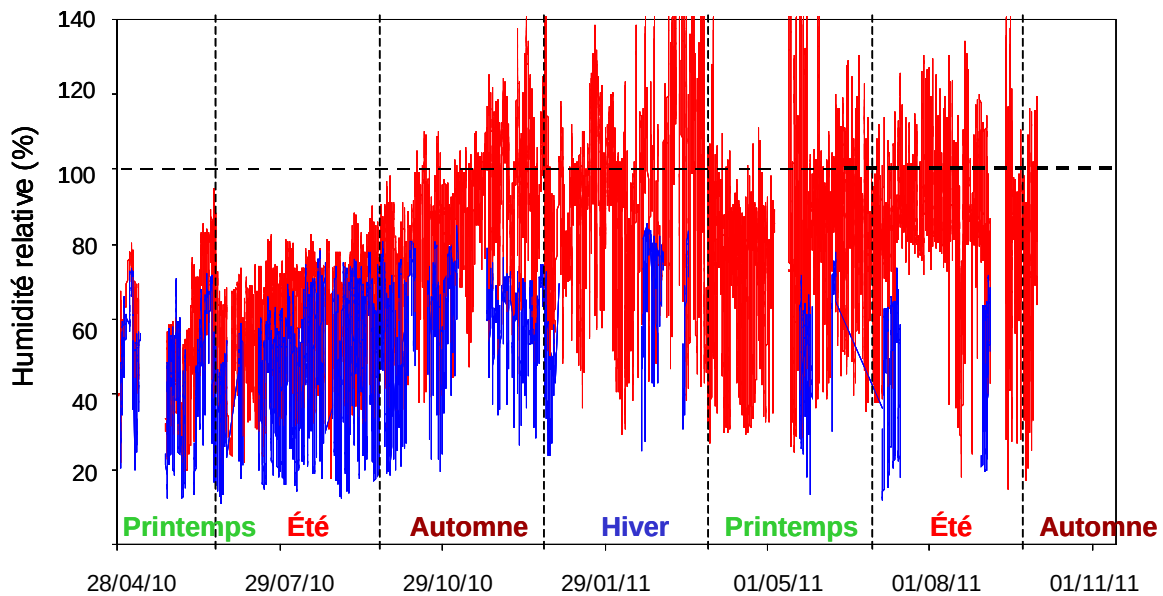


Figure 5.18 : Evolution de l'humidité relative dans le circuit (rouge) et dans l'atmosphère (bleu). L'humidité relative dans le circuit est calculée à partir des spectres infrarouges, des pressions et des températures correspondantes. L'humidité relative dans l'atmosphère est directement mesurée par capteur spécifique

La courbe d'humidité dans le circuit montre une tendance globale croissante entre le 28/04/2010 et le 15/11/2010. A cette date, elle semble se stabiliser à une valeur moyenne

avoisinant 100%. Des variations hautes fréquences (journalières) sont également très visibles sur la courbe, dépassant parfois 100%.

L'humidité relative mesurée dans l'atmosphère varie entre 18 et 80 %. Malgré les nombreuses discontinuités observées sur la courbe, dues aux coupures de courant, on observe que la valeur moyenne de l'humidité dans l'atmosphère augmente parallèlement à celle mesurée dans le circuit entre le 28/04/2010 et le 15/11/2010. La courbe est trop discontinue pour garantir l'allure globale de la période suivante. Les fluctuations journalières observées sur les deux courbes sont en phase tout au long de l'année.

L'augmentation de l'humidité relative dans le circuit et dans l'atmosphère observée pendant la première période de mesure jusqu'en novembre 2010 (Figure 5.18) correspond approximativement à l'intensification de l'eau liquide dans le circuit mi-octobre 2010 (Figure 5.17). L'apparition de l'eau liquide dans le circuit pourrait en conséquence être liée à une augmentation de l'humidité relative dans le sol. A l'échelle journalière, les cycles suivis par l'humidité relative dans le sol sont en phase avec l'évolution de l'eau liquide dans la cellule. Lorsque l'humidité relative atteint son maximum dans le circuit, l'eau liquide apparaît. L'humidité relative chute ensuite. Ces observations mettent donc en évidence une condensation de la vapeur d'eau journalière dans le sol ou dans le circuit.

Ces résultats mettent en avant la nécessité de pouvoir disposer d'un système complet de mesures in situ et continu des gaz du sol afin d'établir de façon quantitative l'évolution des teneurs des différents gaz présents dans le sol et ceci sur plus d'un cycle saisonnier. Cette vision continue large échelle temporelle est une étape fondamentale dans la compréhension des processus de transfert de gaz intra-compartiment. L'apport de la spectroscopie Raman permet de compléter tout naturellement ce champ de vision avec d'autres gaz non actifs en IR en particulier l'azote (N_2) et l'oxygène (O_2), tout en apportant des renseignements complémentaires sur les mesures en CO_2 et vapeur d'eau (H_2O). C'est ce type de mesure qui a été opéré en parallèle et qui est présenté dans le paragraphe suivant.

5.2.2.3. Résultats d'analyses par spectrométrie Raman.

Les résultats présentés ci-après ont fait l'objet d'une publication acceptée dans le journal « International Journal of Greenhouse Gas Control (IJGGC) » présentée en Annexe A. Les résultats et les conclusions des mesures sont présentés ci-après.

Pour compléter les mesures IR en continu issues de la plate-forme de monitoring géochimique des gaz, un spectromètre Raman de type RXN4- Kaiser, (Chapitre 3.2.2.3.2. p

74) a été connecté en continu au circuit gaz de la complétion pendant les périodes du 23/11/2010 au 27/01/2011 et du 08/06/2011 au 20/08/2011.

Les concentrations en N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 sont calculées à partir de l'intégration des bandes Raman spécifiques de ces gaz, et des sections efficaces associées. Les bornes d'intégration ainsi que les sections efficaces utilisées sont répertoriées dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1: Nombres d'ondes, modes de vibration et sections efficaces des bandes Raman utilisées pour la quantification du N_2 , O_2 , H_2O et CO_2 (Schröter and Klöckner, 1979).

Gaz	Mode de vibration	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Section efficace
N_2	ν_1	2231	1
O_2	ν_1	1555	1,24
H_2O	ν_1	3657	2,35
CO_2	$2\nu_2$	1285	1,02
	ν_1	1388	1,54

La fonction d'appareillage au nombre d'onde ν donné a été déterminée en comparant des données Raman mesurées sur l'air, avec les données usuelles de composition de l'air (80% N_2 , 20% O_2), et avec les valeurs d'humidité relative mesurées par capteur spécifique pour la vapeur d'eau. La fonction d'appareillage a été évaluée à 1 pour ces trois gaz. En revanche, pour le CO_2 , une comparaison des données Raman et FTIR est nécessaire.

La Figure 5.19 montre la relation entre les concentrations en CO_2 calculées à partir des spectres FTIR et des spectres Raman.

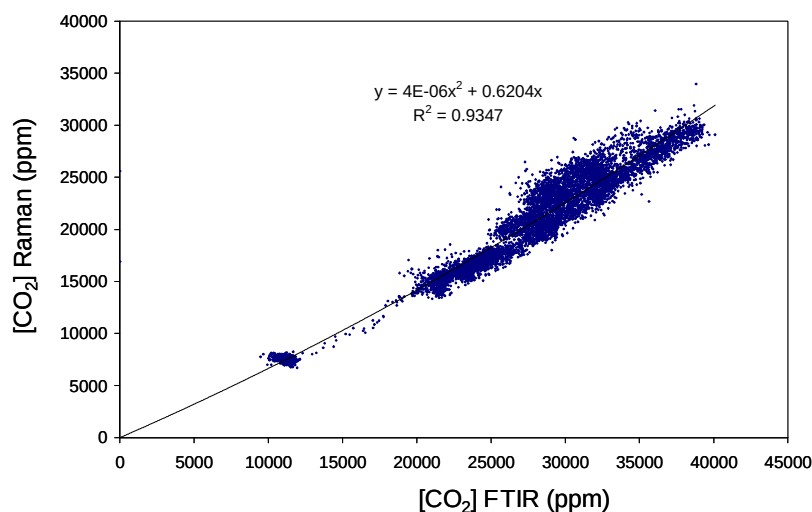


Figure 5.19 : Comparaison des concentrations en CO_2 mesurées par spectrométrie Raman et infrarouge.

Cette figure fait apparaître une relation polynomiale de degré 2, avec un coefficient de corrélation excellent égal à 0,93. Les coefficients de ce polynôme, qui caractérisent la fonction d'appareillage spécifique au CO₂, ont été utilisés pour réajuster les concentrations en CO₂ calculées à partir des spectres Raman.

De plus, dans le cadre de cette étude, nous avons également comparé les valeurs d'intensité des bandes de vapeur d'eau sur les spectres FTIR et la concentration en H₂O_{vapeur} calculée à partir des données Raman (Figure 5.20).

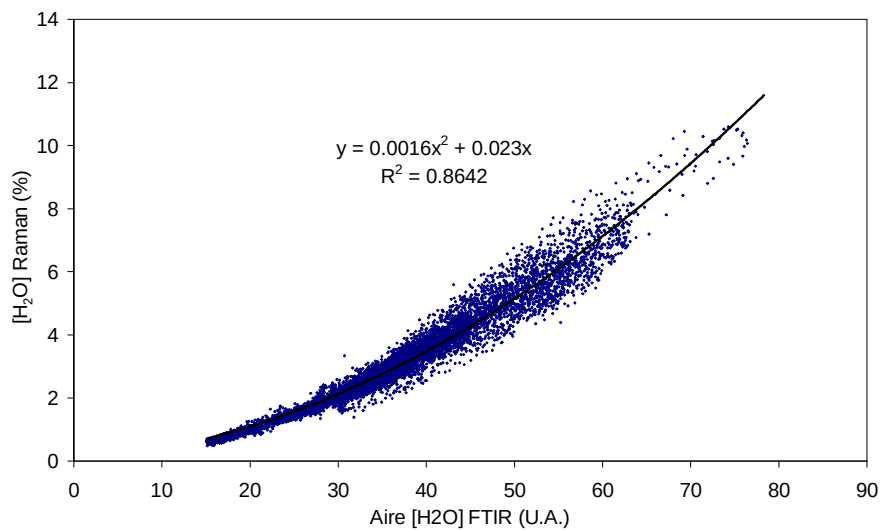


Figure 5.20: Comparaison des concentrations en vapeur d'H₂O mesurées par spectrométrie Raman et de l'aire des bandes infrarouges de la vapeur d'eau située entre 2791 et 3910 cm⁻¹.

On observe l'existence d'une loi polynomiale, à partir de laquelle il est alors possible de transformer l'intensité des bandes de vapeur d'eau observées sur les spectres IR en données quantitatives.

La Figure 5.21 et la Figure 5.22 montrent les concentrations en N₂, O₂, H₂O et CO₂ calculées à partir des spectres Raman ainsi que l'ensemble des paramètres mesurés conjointement (pression, température, données IR) pour les deux périodes de mesure : en hiver, du 04/01/2011 au 27/01/2011 et en été, du 08/06/2011 au 20/08/2011.

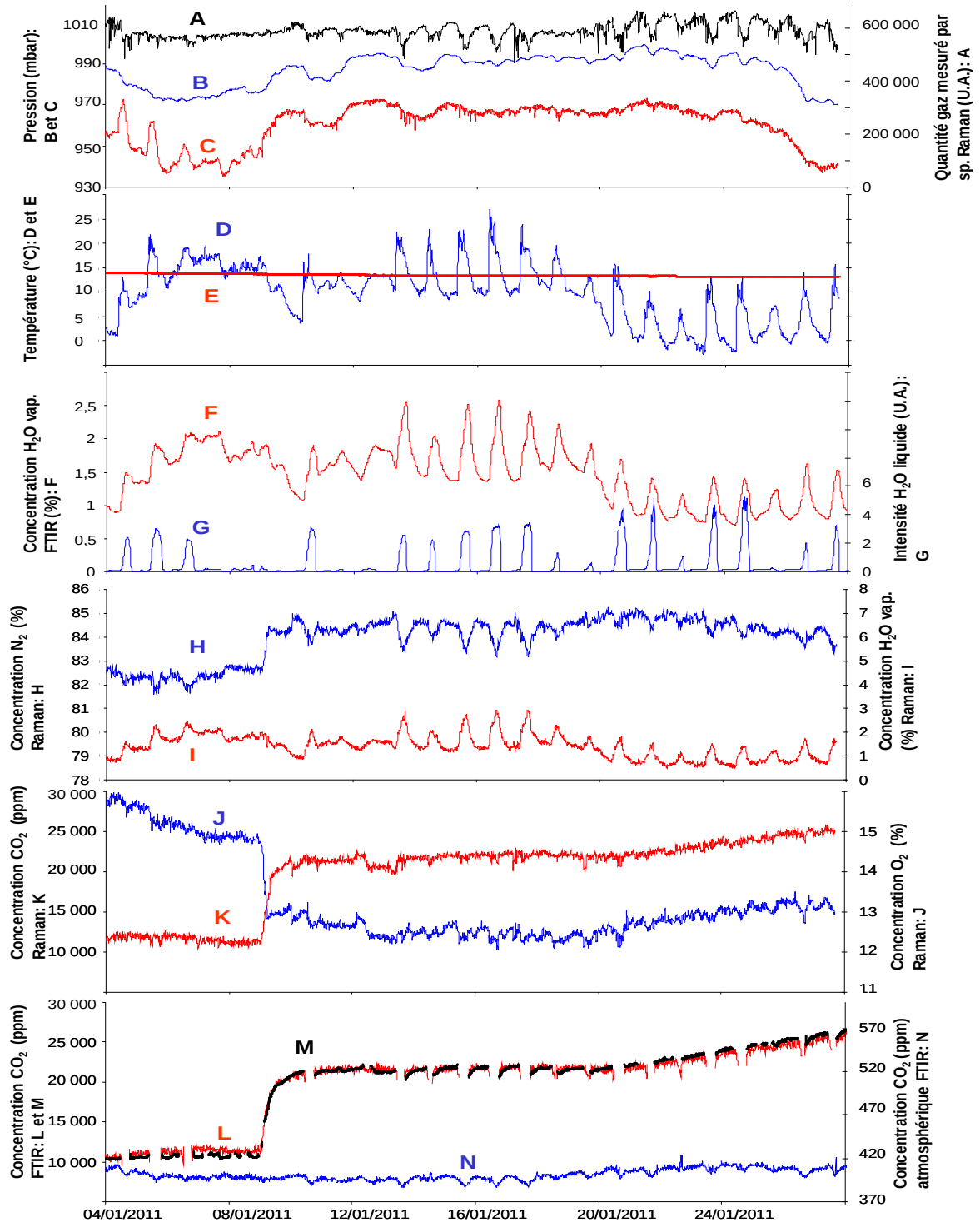


Figure 5.21 : Evolution des paramètres physiques et chimiques mesurés dans le forage Minipuits entre le 04/01/2011 et le 28/01/2011. A) Quantité totale de gaz mesurée dans le circuit à partir de la spectroscopie Raman. B) Pression atmosphérique. C) Pression totale dans le forage. D) Température atmosphérique. E) Température du forage. F) Concentration en vapeur d'eau calculée à partir des spectres IR. G) Quantité d'eau liquide présente dans la cellule de spectromètre IR. H) Concentration en N_2 mesurée par spectroscopie Raman. I) Concentration en vapeur d'eau mesurée par spectroscopie Raman. J) Concentration en O_2 mesurée par spectroscopie Raman. K) Concentration en CO_2 mesurée par spectroscopie Raman. L) Concentration en CO_2 mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande de combinaison située à 3609 cm^{-1} . M) Concentration en CO_2 mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande de combinaison située à 4983 cm^{-1} . N) Concentration en CO_2 atmosphérique mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande fondamentale située à 2349 cm^{-1} .

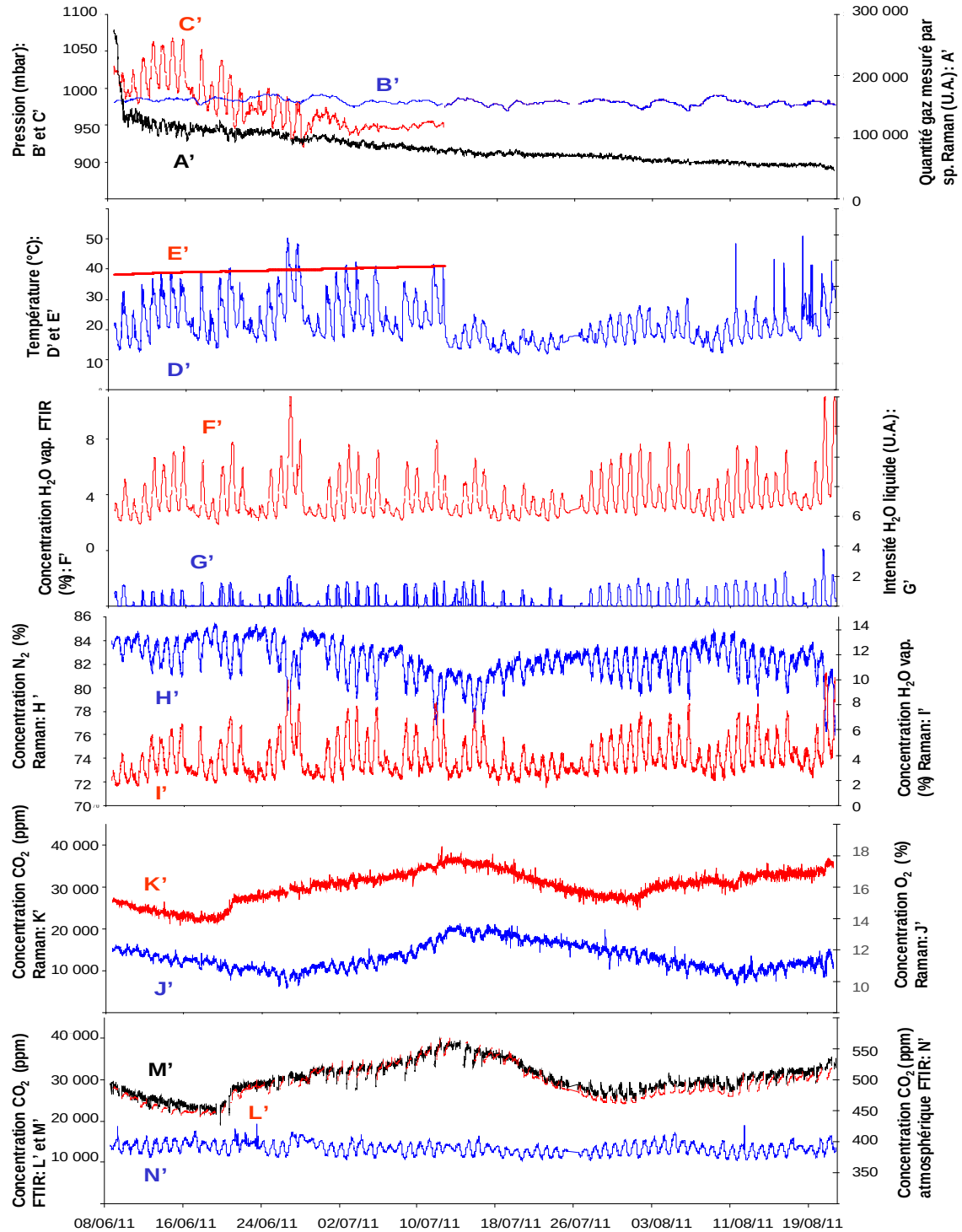


Figure 5.22 : Evolution des paramètres physiques et chimiques mesurés dans le forage Minipuits entre le 08/06/2011 et le 20/08/2011. A') Quantité totale de gaz mesurée dans le circuit à partir de la spectroscopie Raman. B') Pression atmosphérique. C') Pression totale dans le forage. D') Température atmosphérique. E') Température du forage. F') Concentration en vapeur d'eau calculée à partir des spectres IR. G') Quantité d'eau liquide présente dans la cellule de spectromètre IR. H') Concentration en N_2 mesurée par spectroscopie Raman. I') Concentration en vapeur d'eau mesurée par spectroscopie Raman. J') Concentration en O_2 mesurée par spectroscopie Raman. K') Concentration en CO_2 mesurée par spectroscopie Raman. L') Concentration en CO_2 mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande de combinaison située à 3609 cm^{-1} . M') Concentration en CO_2 mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande de combinaison située à 4983 cm^{-1} . N') Concentration en CO_2 atmosphérique mesurée par spectroscopie IR à partir de la bande fondamentale située à 2349 cm^{-1} .

Pour la première période de mesure, en hiver, on relève les observations suivantes (Figure 5.21):

- Les pressions dans le forage (C) et dans l'atmosphère (B) montrent des profils similaires mais décalés en valeurs absolues. La pression atmosphérique est globalement supérieure (variations comprises entre 970 et 1000 mbar) à la pression du forage (variations comprises entre 940 et 970 mbar).
- La température atmosphérique (D) montre des variations basses fréquences d'une part, avec une évolution moyenne (calculée par moyenne mobile de 1 jour) comprise entre 1 et 25°C, et des variations journalières d'autre part, avec une amplitude maximale de 15°C. La température dans le forage (E) augmente progressivement au cours du temps, passant de 13,1°C début Janvier 2011 à 14,2°C fin Janvier 2011.
- La teneur en vapeur d'eau dans le circuit (F) mesurée par spectroscopie IR, montre un profil identique à celui mesuré par spectroscopie Raman (I), avec des variations basses fréquences comprises entre 0,6 et 2,9%, et des variations journalières d'amplitude maximale de 1,2%. L'allure globale de ces courbes est très similaire au profil de température atmosphérique (D). Des fluctuations diurnes apparaissent clairement sur les courbes de teneur en vapeur d'eau, également corrélées aux fluctuations diurnes de température atmosphérique.
- L'eau liquide (G) est continuellement présente dans le circuit, et évolue de manière cyclique à l'échelle de la journée, avec des maxima atteints conjointement aux valeurs maximales de teneur en vapeur d'eau (F).
- La concentration en N₂ (H) dans le forage varie entre 81 et 85 %. L'allure globale de la courbe montre une nette croissance le 09/01/2010, suivie d'une concentration relativement stable égalant 85%. Des cycles journaliers apparaissent clairement sur la courbe. Ces cycles sont anti-corrélés avec ceux observés sur les courbes de température atmosphérique (D) et de teneur en vapeur d'eau (F et I).
- La concentration en CO₂ mesurée par spectroscopie Raman (K) varie entre 10 000 et 25 000 ppm. Cette courbe montre une nette variation le 09/01/2011 entraînant une multiplication par deux de la concentration en CO₂ dans le forage, suivie d'une croissance beaucoup plus faible et continue. L'allure globale de la courbe est très semblable à celle obtenue à partir des

données infrarouges (L et M). De plus, on observe des variations journalières avec une amplitude d'environ 2000 ppm surtout visibles par spectroscopie IR (L) .

- La concentration en O_2 (J) varie entre 16% et 12%. On observe en particulier une chute brutale le 09/01/2011, la faisant passer de 15% à environ 13%. Des variations journalières sont également visibles sur la courbe avec une amplitude maximale d'environ 0,6% et semblent corrélées avec les variations hautes fréquences observées pour le CO_2 .
- La concentration en CO_2 atmosphérique (N) est très stable et comprise entre 400 et 420 ppm. Elle montre des fluctuations journalières diurnes avec une amplitude maximale d'environ 15 ppm .
- Enfin, afin d'avoir une vision globale de l'évolution de la quantité totale de gaz analysée par spectroscopie Raman, la somme des aires des bandes Raman des différents gaz a été représentée sur la courbe (A). Cette courbe montre une quantité de matière quasi constante, ponctuée par des variations diurnes. Cette courbe montre des variations assez similaires à la courbe de pression atmosphérique (B).

Pour la seconde période de mesure, en été (Figure 5.22), on relève les observations suivantes :

- Les pressions dans le forage (C') et dans l'atmosphère (B') ont un comportement qui diverge pendant cette période: La pression atmosphérique reste très stable avec de faibles fluctuations comprises entre 970 et 990 mbar. La pression dans le forage, enregistrée seulement jusqu'au 12/07/2011 pour cause de dysfonctionnement de la centrale d'acquisition, montre un comportement beaucoup plus instable avec des valeurs comprises entre 920 et 1066 mbar. Des variations journalières importantes de pression apparaissent dans le forage avec une amplitude moyenne de 70 mbar. Ces fluctuations ne sont pas liées à des évolutions de la pression atmosphérique.
- La température atmosphérique (D') montre de légères variations basses fréquences, avec une évolution moyenne (calculée par moyenne mobile de 1 jour) comprise entre 15 et 36°C. On observe également des variations journalières, avec une amplitude maximale d'environ 20°C. La température dans le forage (E') augmente progressivement au cours du temps, passant de 17,5°C début juin 2011 à 18,9°C mi-juillet 2011.

- La teneur en vapeur d'eau dans le circuit (F') mesurée par spectroscopie IR, montre un profil identique à celui mesuré par spectroscopie Raman (I'), avec des variations basse fréquence (calculées par moyenne mobile de 1 jour) comprises entre 2,6 et 7%, et des variations journalières d'amplitude maximale d'environ 5%. Tout comme pour la première période de mesure, l'allure globale de ces courbes est très similaire au profil de température atmosphérique (D'). Des fluctuations diurnes apparaissent clairement sur les courbes de teneur en vapeur d'eau, également corrélées aux fluctuations diurnes de température atmosphérique.
- L'eau liquide (G') est continuellement présente dans le circuit, et évolue, comme pour la première période de mesure, de manière cyclique à l'échelle de la journée, avec des maxima atteints conjointement aux valeurs maximales de teneur en vapeur d'eau. On constate que l'intensité d'eau liquide pendant cette période est globalement inférieure (en moyenne 2 U.A.) à celle observée pour la première période (en moyenne 3,5 U.A.)
- La concentration en N_2 (H') dans le forage varie entre 79 et 85 %. L'allure globale de la courbe montre une décroissance marquée entre le 02/07/2011 et le 17/07/2011, suivie d'une augmentation progressive jusqu'à la fin de la période de mesure. Des cycles journaliers apparaissent clairement sur la courbe, avec une amplitude maximale de 5%.
- La concentration en CO_2 mesurée par spectroscopie Raman (K') varie entre 20 000 et 40 000 ppm. Après une brève décroissance jusqu'au 19/06/2011, une augmentation brutale apparaît jusqu'au 21/06/2011. L'allure globale de la courbe croît ensuite plus progressivement jusqu'à atteindre son maximum le 13/07/2011. Puis elle décroît de nouveau jusqu'au 01/08/2011, où une brusque remontée apparaît jusqu'au 03/08/2011. Enfin, la courbe croît plus régulièrement jusqu'à la fin de la période de mesure. L'allure générale de la courbe est très similaire à celle obtenue à partir des données infrarouges (L' et M'). De plus on observe la présence de variations journalières de concentration en CO_2 d'amplitude maximale d'environ 4000 ppm surtout visibles par spectroscopie IR (L').
- La concentration en O_2 (J') varie entre 10% et 13%. Après une brève décroissance jusqu'au 27/06/2011, l'allure globale de la courbe croît jusqu'à atteindre son maximum le 13/07/2011. Puis elle décroît de nouveau jusqu'au 11/08/2011, et enfin croît légèrement jusqu'à la fin de la période de mesure. Des variations journalières sont visibles sur la courbe et semblent corrélées avec les variations hautes fréquences visible sur la courbe du CO_2 (L').

- La somme des aires des différentes bandes Raman enregistrées est reportée sur la courbe A'. A l'exception d'une forte décroissance apparue le 08/06/2011, cette courbe montre une quantité de gaz analysée légèrement décroissante.

5.2.3. DISCUSSION

La station géochimique déportée des gaz de Rousse 1 a permis d'obtenir un jeu important de données sur une période supérieure à l'année et avec un pas d'échantillonnage de 15 minutes. Ces mesures peuvent ainsi être étudiées à diverses échelles de temps (annuelle, mensuelle et journalière) afin d'asseoir les mécanismes de transfert des gaz du sol mis en jeu sur le site de Rousse 1. De plus, le couplage spectrométrie infrarouge/spectrométrie Raman sur des périodes de deux mois en hiver et en été, complète le jeu de données par le suivi des gaz homonucléaires (N_2 , O_2) et de H_2O donnant de précieuses indications sur l'activité biologique du sol et sur ses conditions d'oxygénation et d'humidité. Cette métrologie couplée donne également de la robustesse aux mesures de CO_2 mesurées en infrarouge.

Dans ce paragraphe nous discuterons en premier lieu l'aspect métrologie, à savoir l'apport et les limites du couplage Raman/ FTIR pour la mesure des gaz du sol.

En seconde partie nous discuterons de l'interprétation des courbes obtenues à l'échelle annuelle, mensuelle puis journalière.

5.2.3.1. Aspect métrologie : Intérêt du couplage spectroscopie IR/ Raman pour l'analyse des gaz du sol

La comparaison entre les concentrations en CO_2 calculées à partir des spectres Raman et infrarouges donne une bonne idée de l'incertitude sur les mesures.

D'un point de vue global, les courbes K, L, M et K', L', M', de la Figure 5.21 et de la Figure 5.22 montrent une bonne similarité dans l'évolution des concentrations en CO_2 calculées à partir des deux métrologies à l'échelle globale. La Figure 5.23 compare les concentrations obtenues par les deux métrologies à l'échelle diurne.

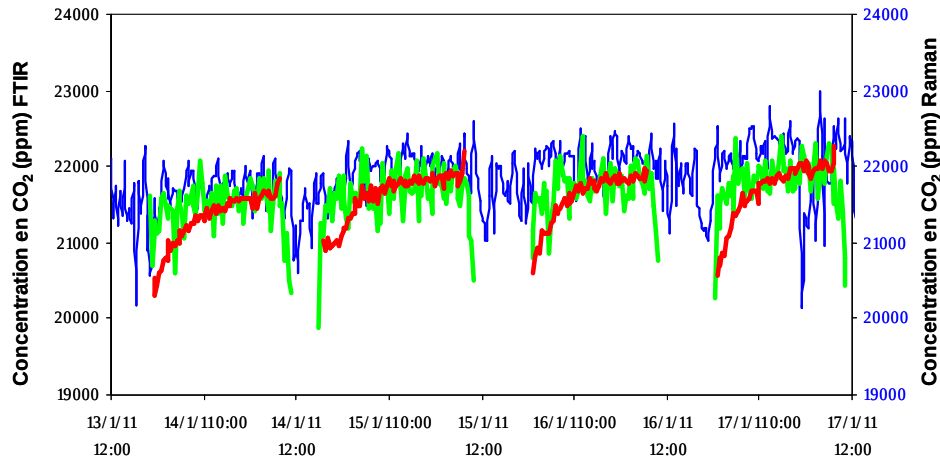


Figure 5.23 : Comparaison entre les mesures Raman (bleu) et FTIR (rouge pour l'analyse quantitative à partir de la bande à 3609 cm^{-1} et vert pour l'analyse quantitative à partir de la bande à 4980 cm^{-1}) de la concentration en CO_2 dans le Minipuits pour la période allant du 13/01/2011 au 17/01/2011

On constate que les trois méthodes de quantification du CO_2 par spectroscopie FTIR (à partir des bandes spectrales situées à 3609 cm^{-1} et 4980 cm^{-1}) et Raman (à partir du couplage de Fermi à 1285 cm^{-1} et 1388 cm^{-1}) aboutissent à des concentrations en CO_2 similaires, à l'échelle globale comme à l'échelle diurne. Un des premiers intérêts du couplage de ces deux spectroscopies est donc de donner de la robustesse aux mesures de concentrations en CO_2 .

De plus, en fonction des conditions de mesures, ces trois méthodes sont complémentaires :

- La spectroscopie Raman permet de mesurer l'ensemble des gaz présents dans l'atmosphère, et en particulier le N_2 , le O_2 , la vapeur d'eau, et le CO_2 , alors que les gaz homonucléaires (N_2 et O_2) ne sont pas actifs en IR. Le suivi continu de l'ensemble de ces gaz permet de suivre l'évolution des conditions du milieu en terme d'anoxie, et d'humidité et également de suivre l'intensité des processus impliqués dans la consommation et la libération de N_2 et de O_2 (respiration, dénitrification...).
- Toutefois, bien que le rapport signal/bruit en spectroscopie Raman soit assez important pour les gaz majeurs (N_2 et O_2), il diminue fortement pour les gaz présents en plus faible quantité (H_2O , et CO_2). Sur ce point, il est clair que l'analyse IR donne un rapport signal/bruit bien meilleur pour ces deux derniers gaz. Le Tableau 5-2 compare le rapport signal sur bruit pour chacun des gaz mesurés par les deux métrologies.

Tableau 5-2: Rapport signal sur bruit calculé pour le N_2 , O_2 , H_2O sous forme liquide et vapeur et pour le CO_2 . Ces valeurs ont été calculées à partir d'une cinquantaine de spectres choisis aléatoirement.

	N2	O2	H₂O vapeur	H₂O liquide	CO₂ 1285 cm⁻¹	CO₂ 3609 cm⁻¹	CO₂ 1388 cm⁻¹	CO₂ 4580 cm⁻¹
Raman	250 - 400	25 - 45	10-25	Non calculé	5-15	Non actif	3-10	Non actif
FTIR	Non actif	Non actif	500-710	30-3000	Non actif	135-300	Non actif	7-20

Les limites des mesures Raman en terme de sensibilité sont dues en particulier à la faible intensité du signal récolté, et également à la métrologie utilisée, par exemple le raccord sonde-fibre optique qui pourrait être amélioré, ou encore à la petite taille de la cellule Raman. Le bon rapport signal/ bruit obtenu par analyse FTIR est dû en particulier à l'utilisation d'une cellule à trajet optique modulable jusqu'à 1 m, qui permet d'optimiser la sensibilité de la mesure pour les composés mineurs tels que le CO_2 . En conséquence il est clair que la spectroscopie FTIR est plus adéquate que la spectroscopie Raman pour le suivi des gaz du sol mineurs, tel que le CO_2 ou la vapeur d'eau.

- Toutefois, dans le cadre de cette étude, nous avons observé la présence périodique d'eau liquide sur les spectres FTIR, interférant de manière non négligeable avec les bandes spectrales du CO_2 utilisées pour la quantification (à 3609 cm^{-1} et à 4980 cm^{-1}). L'utilisation de la bande spectrale IR à 4980 cm^{-1} , moins perturbée par la présence de vapeur d'eau a permis de contourner en partie les perturbations spectrales liées aux interférences entre les signaux IR du CO_2 et de l'eau liquide. En revanche, les données restent discontinues et la méthode de quantification utilisée est beaucoup moins sensible aux faibles variations de teneur en CO_2 que lorsque l'on utilise la bande du CO_2 à 3609 cm^{-1} (Figure 5.23). En réalité cette eau liquide n'est pas visible à l'œil nu dans la cellule IR, elle semble correspondre à un brouillard formé par la condensation de vapeur d'eau dans le circuit. Si on ramène l'ensemble des gouttelettes présentes à un film condensé, on peut estimer l'épaisseur de ce film à partir des spectres infrarouges et du coefficient d'absorption molaire de l'eau liquide. Elle a été évaluée à environ 5 μm pour un trajet optique d'1 mètre. Contrairement à la spectroscopie FTIR, la spectroscopie Raman n'a pas détecté ce brouillard. Sachant que trajet optique de la cellule Raman est inférieur à 4 cm, ce brouillard, s'il existe également dans cette cellule, pourrait correspondre à un film 0,2 μm . Etant donné que le diamètre du laser Raman est d'environ 100 μm , il est très probable que la sensibilité du spectromètre Raman n'est pas suffisante pour

détecter ce film d'eau potentiellement présent. En conséquence, la spectroscopie Raman donne la possibilité de quantifier le CO₂ quelles que soient les conditions d'humidité du milieu, et, avec une sensibilité équivalente à celle obtenue si on utilise la bande spectrale IR à 4980 cm⁻¹. Ainsi, la courbe de teneur en CO₂ mesurée par spectroscopie Raman est continue, contrairement à celle obtenue par spectroscopie FTIR.

- Enfin, comme nous l'avons vu précédemment, le couplage FTIR/ Raman permet de quantifier la vapeur d'eau dans le sol avec un rapport signal sur bruit important (de l'ordre de 100). Ce paramètre est essentiel pour la compréhension de l'évolution de la teneur en CO₂ dans le sol, car l'humidité relative joue un rôle sur l'activité biologique d'une part et également sur la distribution des gaz dans l'espace poreux du sol.

La complémentarité de ces deux technologies est donc évidente, et permet d'optimiser l'interprétation des teneurs en gaz du sol mesurées.

5.2.3.2. Interprétation des données acquises sur le site de Rousse 1.

Les données acquises pendant la période de pré-injection (Figure 5.6 à Figure 5.9) sont insuffisantes pour établir des relations entre la concentration en CO₂ enregistrée dans le forage et dans l'atmosphère, et les autres paramètres. En revanche, on observe une bonne corrélation entre les variations diurnes du CO₂ mesuré dans le forage et dans l'atmosphère. Cette corrélation indique des échanges importants entre le sol et l'atmosphère.

Les données acquises durant la période d'injection sont en revanche beaucoup plus complètes et enregistrées en continu sur une période supérieure à l'année. L'étude de ces données à plusieurs échelles de temps (annuelle, mensuelle et journalière) permet de mettre en évidence un certain nombre de mécanismes de transfert des gaz entre les différents compartiments.

a) A l'échelle annuelle (Figure 5.11 à Figure 5.18)

A l'échelle annuelle, la comparaison entre les différents paramètres mesurés par notre plateforme de monitoring géochimique déportée révèle les points suivants :

- Des échanges de gaz sol/atmosphère importants

Les comportements similaires des pressions dans le forage et dans l'atmosphère jusqu'à mi-Novembre 2010 indiquent la présence d'importants échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère. A partir de mi-Novembre 2010, la courbe de pression du forage devient plus

complexe, avec une composante qui correspond toujours aux variations atmosphériques et une seconde composante qui correspond à des variations basses fréquences supplémentaires. L'existence de cette composante atmosphérique indique que la contribution atmosphérique, et donc les échanges sol/atmosphère, sont toujours bien présents, mais qu'ils se superposent à une autre contribution exclusivement liée au forage. Cette nouvelle contribution apparaît au moment où on observe une présence continue d'eau liquide (brouillard) dans le circuit. Cette contribution est donc probablement liée à des périodes de condensation et évaporation de gaz plus ou moins importantes dans le sol ou dans la chambre de collection.

- Une isolation thermique entre le sol et l'atmosphère

La différence entre les températures absolues du forage et dans l'atmosphère montre un isolement thermique important du sol à -3,4 m de profondeur par rapport à l'atmosphère. Cet isolement thermique génère un gradient de température entre le sol et l'atmosphère qui évolue en fonction des saisons. Il est négatif en hiver et positif en été. Ce gradient thermique est susceptible d'impacter la circulation des gaz entre le sol et l'atmosphère.

- L'impact de la température atmosphérique sur la composition en gaz du circuit.

La corrélation entre la température atmosphérique et la concentration en vapeur d'eau dans le forage indique l'existence d'un lien entre la composition du gaz du circuit et les conditions de température de surface. Rappelons tout d'abord que la géométrie du circuit implique un temps de résidence du gaz pénétrant dans le circuit relativement important à moins de 20 cm de profondeur, avant de parvenir au module de surface (voir Chapitre 3.2.2.1. p 63). Ainsi, il n'est pas surprenant que la majorité des réactions thermodynamiques impactant la phase gazeuse du circuit soient indéniablement liée aux conditions de température extérieure. Cette corrélation peut également refléter directement une influence de la température atmosphérique sur le système global Nappe-Sol-Atmosphère.

- L'impact de la nappe phréatique à -6 m sur la teneur en vapeur d'eau dans le circuit.

L'eau condensée apparaît dans le circuit de manière continue à partir de Mi-novembre 2010, lorsque l'humidité relative dans le circuit atteint son plateau maximal environ à 100%. A partir de cette période, les fluctuations de l'humidité relative s'opèrent autour d'un équilibre proche de 100%, ce qui indique que le système demeure à un état thermodynamique particulier, qui correspond au point d'équilibre liquide/vapeur. Compte tenu des fluctuations

corrélées de la teneur en vapeur d'eau et de la quantité d'eau liquide dans le circuit, cet état d'équilibre peut perdurer dans le temps exclusivement dans le cas d'un apport de vapeur d'eau continu dans la chambre de collection. Ces constatations sont probablement le reflet de la présence de la nappe phréatique perchée, située au voisinage de la limite du forage (à environ -6 m). La présence des perturbations de pression dans le forage, observées également à partir de mi-Novembre 2010 pourrait être le résultat des fluctuations du niveau piézométrique de la nappe perchée.

- L'impact de la température du forage sur la teneur en CO₂ dans le circuit.

L'évolution de la teneur en CO₂ dans le forage montre une variation basse fréquence très proche de celle observée sur la courbe de température du forage. Il est donc très probable que cette tendance cyclique basse fréquence (de l'ordre de 6 mois) de la concentration en CO₂ soit en partie liée aux variations de température saisonnières.

- Une complexité dans la courbe de transfert du CO₂.

La courbe de teneur en CO₂ dans le forage fait apparaître des fluctuations d'amplitude et de durée très variables (de 1 à 3 mois) inexplicables par les paramètres enregistrés par notre centrale d'acquisition. Ces fluctuations feront l'objet d'une étude approfondie, prenant en compte d'autres paramètres enregistrés par les partenaires dans la dernière partie de ce chapitre.

b) A l'échelle mensuelle (Figure 5.21 et Figure 5.22)

A l'échelle mensuelle, les phénomènes mis en évidence à l'échelle annuelle se confirment. Les mesures par spectroscopie Raman en hiver et en été permettent de compléter le jeu de données et d'affiner la compréhension des processus mis en jeu dans le transfert des gaz du sol.

- L'influence saisonnière sur la composition en gaz du forage

L'influence saisonnière se marque tout d'abord par des différences de température dans le sol et dans l'atmosphère qui fluctuent dans le temps. L'hiver, le gradient thermique entre le sol et l'atmosphère est négatif ou nul alors que l'été, il est positif. Ce gradient thermique a nécessairement un impact sur la composition du gaz dans le sol.

Concernant la teneur en N_2 , la concentration varie peu entre l'hiver et l'été. L'influence saisonnière sur les fluctuations de ce gaz est donc faible.

Concernant la teneur en H_2O vapeur, on observe des concentrations plus importantes en été (de l'ordre de 10%) qu'en hiver (de l'ordre de 3%). Cette différence est probablement liée à la différence de gradient thermique entre le sol et l'atmosphère entre l'hiver et l'été. En période hivernale, les échanges entre le sol et l'atmosphère sont limités à cause du gradient thermique, moteur du transfert, négatif ou nul. En conséquence, la production de vapeur d'eau à partir de la nappe et son transfert en surface (à -3,4 m) sont réduits. A l'inverse, en période estivale, le gradient thermique est positif, et favorise le transfert de vapeur d'eau vers la surface. La pression de vapeur saturante dans le sol et dans l'atmosphère est également plus élevée. La production de vapeur d'eau à partir de la nappe phréatique est favorisée et son transfert en surface (à -3,4 m) également.

Ces mécanismes thermodynamiques contrôlent donc en partie la teneur en vapeur d'eau dans le forage. En conséquence, cet impact peut se répercuter sur l'évolution des teneurs des autres gaz du sol.

Concernant le CO_2 , on observe une concentration plus importante en été qu'en hiver. Cette différence peut être liée au phénomène de gradient thermique explicité ci-dessus. Elle pourrait être également liée à une diminution de l'activité biologique en période hivernale et à son augmentation en période estivale. Cette hypothèse est discutée dans l'Annexe A (article). De nombreux arguments (Rapport O_2/N_2 , isotopies CO_2) indiquent pourtant une activité biologique faible dans le sol de Rousse 1.

Enfin, concernant le O_2 , on constate une teneur globale plus élevée en hiver qu'en été. Le rapport O_2/N_2 permet d'évaluer les conditions d'anoxie du milieu (voir Annexe A). Il semblerait que le sol soit marqué par des conditions d'anoxie plus importantes en été qu'en hiver.

- Une période exceptionnelle

On constate un saut important de concentration en N_2 , O_2 , et CO_2 , le 09/01/2010. Cette anomalie se traduit par un doublement de la concentration en CO_2 dans le forage, une diminution importante de la concentration en O_2 , ainsi qu'une légère augmentation de la teneur en N_2 . Elle est également associée à une augmentation de la pression dans le forage, non visible sur la courbe de pression atmosphérique.

Cette période correspond à une période d'activité anthropique exceptionnelle en surface, marquée par le déploiement d'installations temporaires en surface pour le remplacement dans le puits d'injection de sondes sismiques à -4500 m de profondeur. La mise en place de ce « Work-over » a probablement affecté la concentration en gaz du sol du milieu. En effet, la croissance de l'anoxie du milieu, l'augmentation de la teneur en CO₂, ainsi que l'augmentation de la pression dans le forage révèle un confinement du milieu, qui pourrait être dû à la mise en place des installations de surface, atténuant considérablement les échanges entre le sol et l'atmosphère.

c) A l'échelle diurne (Figure 5.21 et Figure 5.22):

D'une façon globale, on observe sur la Figure 5.21 et la Figure 5.22, des cycles journaliers pour l'ensemble des paramètres mesurés, à l'exception de la température du forage. La température du forage est quasi constante, mais des cycles journaliers de très faibles amplitudes sont tout de même visibles à fort zoom. Globalement, ces cycles journaliers sont plus importants pendant la période estivale que pendant la période hivernale. La comparaison des différents paramètres à l'échelle journalière fait ressortir les points suivants :

- Un comportement similaire des températures atmosphériques et de la teneur en vapeur d'eau dans le circuit.

Comme à l'échelle mensuelle, la température atmosphérique semble contrôler en grande partie la teneur en vapeur d'eau dans le forage. Il est évident que la température atmosphérique contrôle en grande partie la condensation périodique d'eau dans le circuit. Cette condensation d'eau aura nécessairement une influence sur la teneur en vapeur d'eau dans la cellule IR.

- Des fluctuations diurnes du CO₂ atmosphérique et du CO₂ dans le forage, corrélées.

Les fluctuations diurnes du CO₂ atmosphérique peuvent s'expliquer par des mécanismes biologiques et micro-biologiques bien connus : la respiration et la photosynthèse. En revanche, les fluctuations diurnes de la teneur en CO₂ dans le forage ont une amplitude beaucoup trop importante pour être expliquées par ces mécanismes. Nous verrons une autre explication possible, en tenant compte du suivi des autres gaz. Toutefois, la corrélation entre les fluctuations diurnes du CO₂ atmosphérique et du CO₂ dans le forage traduit des échanges sol/atmosphère importants.

- Des fluctuations diurnes du CO₂ et de l'O₂, corrélées.

La corrélation entre les fluctuations diurnes du CO₂ du forage et de l'O₂ indique que les processus biologiques et micro biologiques ne sont pas les principaux responsables de ces fluctuations diurnes.

- Des fluctuations diurnes conjointes entre les différents gaz, la pression et la température extérieure.

On observe des fluctuations diurnes sur le N₂, qui est un gaz neutre, non affecté par les processus biologiques relatifs à la respiration. Ces fluctuations sont en phase avec celles observées pour le CO₂ et le O₂. Ces fluctuations sont anti-corrélées aux fluctuations de vapeur d'eau. Les fluctuations de vapeur d'eau sont corrélées aux fluctuations de température atmosphérique, et également aux fluctuations de pression du forage à partir de Mi-Novembre 2010. Ces observations montrent que la condensation d'eau dans la cellule IR, contrôlée d'une part par le flux de vapeur d'eau entre la nappe et la surface, et d'autre part par la température extérieure, a une influence non négligeable sur la teneur des autres gaz dans la cellule IR.

Cette première étape d'analyse, purement descriptive, a permis de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes permettant d'expliquer en partie les fluctuations observées sur la courbe de transfert du CO₂ (mécanisme thermique, mécanismes thermodynamiques) et d'en écarter d'autres (activité biologique). Cependant certaines fluctuations à l'échelle annuelle et journalière restent à ce stade inexpliquées. On peut alors se demander si l'ensemble de ces variations observées sont spécifiques au site de stockage de Rousse 1, en activité, où si elles ne sont que le résultat de processus naturels pouvant s'opérer dans la région. Pour répondre à ce questionnement, les mesures ponctuelles de surface, étendues sur une surface de 42 km², centrée sur le site de Rousse 1, sont d'intérêt. La suite de ce chapitre est dédiée aux résultats de ces analyses.

5.3. MESURES PONCTUELLES MATRICIELLES (42 km²) PAR CAMPAGNES DES GAZ DU SOL (- 1 m) ET A L'INTERFACE SOL/ATMOSPHERE (+ 1 m), (CO₂, HUMIDITE, ET TEMPERATURE)

Afin de compléter les mesures en puits dédié des gaz du sol et en particulier du CO₂ sur le site de Rousse 1, 36 points de mesure répartis sur une surface de 42 km² centrée autour du puits de stockage (voir Chapitre 3.3. p 105) ont fait l'objet d'analyses chimiques et isotopiques complémentaires par l'ensemble des partenaires :

- Mesures in situ des gaz du sol (-1 m) pour le suivi des teneurs en CO₂, N₂, O₂, H₂, H₂O, CH₄, ³He et C₁ à C₄ par micro chromatographie en phase gazeuse (μGC), par capteurs conventionnels (IFP, BRGM), et par spectroscopie infrarouge (UL).
- Analyses isotopiques du δ¹³C_{CO2} par GCCIRMS (-1 m) (IFPEN).
- Mesures des flux de CO₂ et CH₄ à l'interface sol/atmosphère (0 m) (INERIS).
- Mesures de la teneur en CO₂ à l'interface sol/atmosphère (+1 m) (UL).

Les 36 points de mesures ont été réitérés simultanément par l'ensemble des partenaires par périodes trimestrielles entre le 21/11/2009 et le 11/10/2011 afin d'enregistrer les variations saisonnières. Dans ce paragraphe, nous nous limiterons principalement aux mesures réalisées par l'UL. Comme pour les mesures en puits dédié, nous constatons que les mesures strictes dites « ligne de base » concernent essentiellement 1 mois de mesures (voir Figure 5.10 p 181). Quoi qu'il en soit, et compte tenu des quantités relativement faibles de CO₂ injecté, on émettra l'hypothèse que les mesures issues de cette grille matricielle constituent des éléments probants afin d'apprécier le fond continu au voisinage du puits d'injection. L'interprétation de nos données nous permettra d'apprécier la robustesse de ce type d'hypothèse.

5.3.1. RESULTATS DES MESURES DES GAZ DU SOL (-1 m) PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (Spectromètre Alpha Bruker - Cellule à gaz à trajet optique fixe)

Les mesures des gaz du sol à -1 m par spectroscopie FTIR Alpha (voir Chapitre 3.3. p 105), que nous avons entreprises dans ces travaux, ont été opérées principalement lors de deux campagnes de mesures en juin 2010 et en septembre 2010. Elles avaient pour objectif de compléter les mesures de teneur en CO₂ dans le sol opérées par les autres partenaires du projet ANR Sentinelle (IFPEN, BRGM), à partir d'autres types de métrologies (μGCMS, sonde Barasol, capteurs spécifiques monogaz,...).

Les teneurs en CO₂ obtenues varient globalement entre 0,1 et 4,5 % pour les deux campagnes, à l'exception d'un point (voir Figure 3.43 p 106), particulièrement émissif atteignant 12% de

CO₂ en juin 2010. Ces données sont en accord avec celles mesurées par les autres partenaires (BRGM).

Les fortes teneurs en CO₂ dans le sol de la région confortent les fortes concentrations (entre 0,2 et 5%) en CO₂ mesurées dans le forage Minipuits. Les données isotopiques mesurées par les partenaires (INERIS, IFPEN) donnent des valeurs comprises entre -21,9 à -26,6 ‰, qui correspondent à une origine du CO₂ principalement biologique. Ces fortes teneurs en CO₂ sont donc caractéristiques du sol de la région, particulièrement fertilisé en raison du climat chaud et humide.

La comparaison croisée de l'ensemble de ces résultats a permis de mettre en avant une certaine redondance entre les mesures, en particulier des gaz du sol. Ceci nous a permis de réorienter la stratégie de monitoring en éliminant les mesures à -1 m dans le sol par spectroscopie infrarouge et cellule à gaz à trajet optique fixe.

5.3.2. RESULTATS DES MESURES DES GAZ A L'INTERFACE SOL/ATMOSPHERE (+1 m) PAR CAPTEUR SPECIFIQUE

Les teneurs en CO₂ à l'interface sol/atmosphère sont mesurées par capteur spécifique (voir Chapitre 3.3.3. p 111), avec une précision de +/- 30 ppm. On rappelle que ce type de capteur permet également la mesure de la température ambiante (précision de +/- 0,6°C) et de l'humidité de l'air (précision de +/- 5%). Les données de concentration en CO₂, température et humidité sont représentées sur la Figure 5.24 par des motifs de couleur variant en fonction de la localisation du point de mesure. La figure illustre également pour chacun des paramètres, la moyenne (courbes) et les écarts types (flèches) calculés à partir des mesures pour visualiser leur disparité spatiale lors de chacune des campagnes.

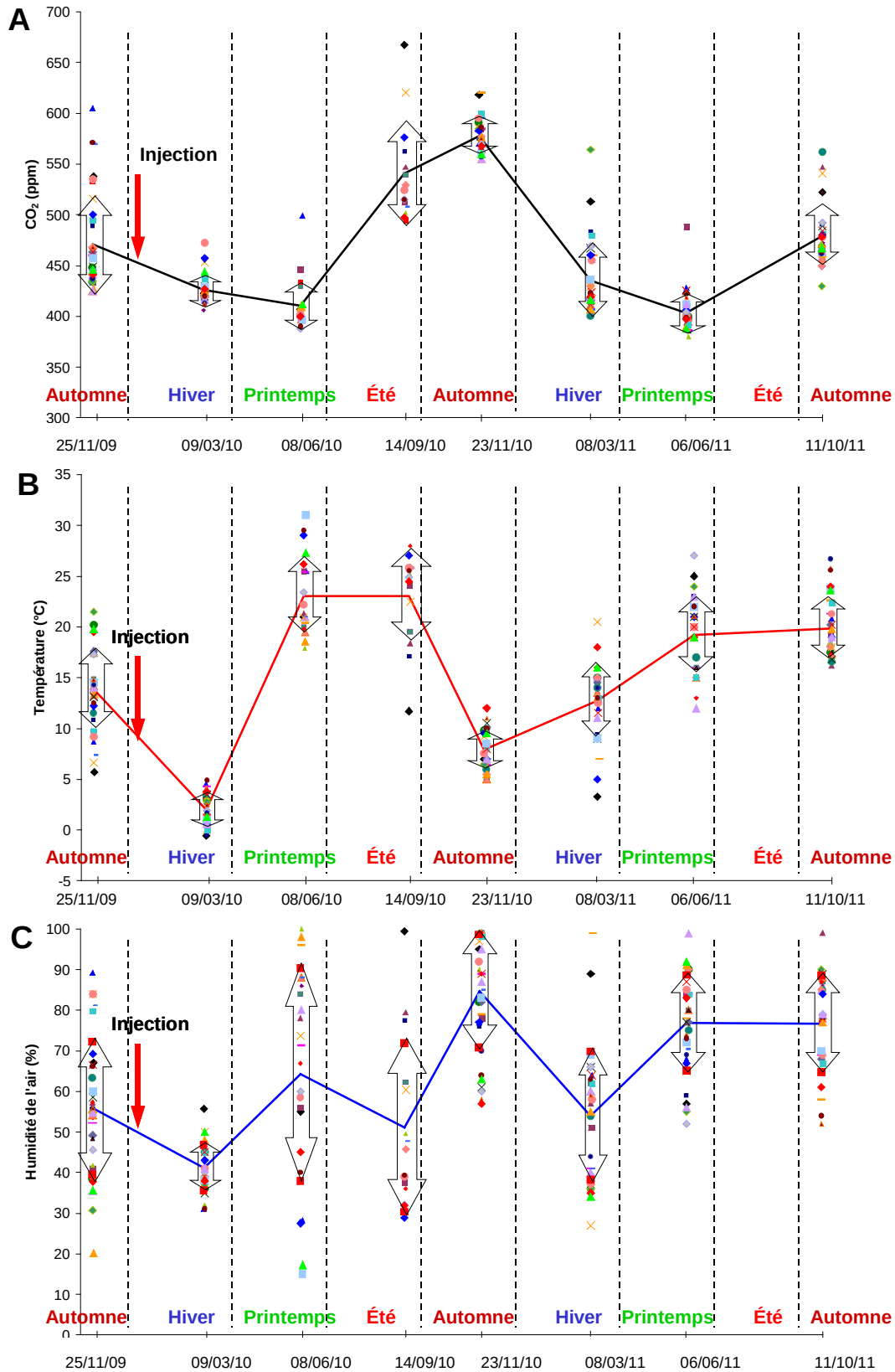


Figure 5.24 : Mesures matricielles par capteur spécifique mono-gaz sur les 36 points de mesures localisés en périphérie du site de Rousse. A) Concentration en CO_2 atmosphérique ; B) Température atmosphérique ; C) Humidité relative dans l'air. Les données brutes sont représentées par motif/couleur en fonction de leur localisation. Les moyennes et écart-types considérant la disparité spatiale des mesures sont représentés respectivement par les courbes et flèches.

La courbe moyenne des teneurs en CO₂ atmosphérique (Figure 5.24 A) montre une variation annuelle comprise entre 370 et 570 ppm. Les valeurs minimales apparaissent pendant la même période, correspondant à la fin du printemps (mois de Juin). L'évolution globale de la courbe semble indiquer l'amorce d'un début de cycle avec un maximum des concentrations en CO₂ se situant en été et à l'automne et un minimum en hiver et au printemps. Cette amorce de cyclicité devra être confortée par un troisième cycle saisonnier de mesure. Cette remarque est importante car elle semble montrer la nécessité de prolonger les mesures de monitoring des gaz, en particulier du CO₂ sur au moins 3 cycles de 4 saisons (3 ans). Il semble que ce soit cette durée qu'il convient de recommander pour l'établissement des référentiels de concentration en gaz, nécessaire dans la définition de ce qui est communément appelé « la ligne de base ». La disparité spatiale des teneurs en CO₂ varie au cours de l'année, mais on n'observe pas de cycles répétitifs ni de logique particulière.

La courbe moyenne des températures sur plus de 7 saisons (Figure 5.24 B) montre une tendance globale variant entre -3°C et 22°C. On constate une certaine cohérence dans l'évolution des températures par rapport au découpage saisonnier classique. En effet, les maxima de température sont bien atteints en période estivale, et les températures minimales sont quant à elles, atteintes en période hivernale (2010). On constate que l'ensemble de ces mesures de température sur pratiquement 7 cycles saisonniers ne dégage pas de façon nette une notion de répétitivité saisonnière marquée. La disparité spatiale des températures atmosphériques varie également au cours de l'année, sans logique particulière. Il est intéressant de constater que la disparité spatiale des températures montre une évolution temporelle assez proche de la disparité spatiale des teneurs en CO₂.

La courbe moyenne d'humidité relative (Figure 5.24 C) varie entre 40 et 80 %. Elle montre des fluctuations plus nombreuses et plus irrégulières que pour les autres paramètres. La disparité spatiale observée est très importante et semble varier indépendamment des saisons.

D'un point de vue global, un paramètre essentiel doit être pris en compte : la durée des campagnes de mesure qui peut varier entre 1 et 2 jours. Les mesures ne sont pas réalisées au même moment de la journée, et les variations journalières, nous l'avons vu précédemment, peuvent être du même ordre de grandeur que les variations annuelles pour ces trois paramètres. En ce sens, il est clair que la disparité spatiale observée peut être fortement biaisée par ces variations journalières.

5.3.3. DISCUSSION

La comparaison croisée de ces mesures va nous permettre de dégager des tendances générales sur les facteurs influençant la concentration en CO₂ au voisinage de l'interface sol/atmosphère au niveau du site de Rousse, tout en essayant de prendre en compte le contexte topographique (influence de l'altitude, de l'ensoleillement), biologique (influence de la végétation), pédologique (influence du sol), et anthropique (injection de CO₂).

a) La relation entre la teneur en CO₂ atmosphérique et les autres paramètres

La comparaison entre les courbes moyennes de teneur en CO₂ atmosphérique, de température atmosphérique et d'humidité relative ne révèle pas de relation nette entre elles. A ce stade, aucune corrélation simple ne peut être mise en évidence. Toutefois on observe une similitude entre les écarts types du CO₂ et de la température, qui semble montrer qu'au sein de chaque campagne de mesure, les variabilités de ces deux paramètres sont liées, mais pas leurs valeurs absolues (Tableau 5-3).

Tableau 5-3: Ecart- types et moyennes des températures et des concentrations en CO₂ calculés à partir des mesures matricielles par capteur spécifique sur une surface de 42 km² en périphérie du site de Rousse 1.

	Hiver 2010	Printemps 2010
Ecart type CO ₂ (ppm)	26	48
Ecart type Température (°C)	3	7,4
Moyenne CO ₂ (ppm)	426	410
Moyenne Température (°C)	2	23

En effet, en hiver 2010, on observe des écarts types de 3°C pour la température et de 26 ppm pour la concentration en CO₂. Ces écarts types sont multipliés par 2 au printemps 2010. Alors que si on compare l'évolution des valeurs moyennes de température et de concentration en CO₂, aucune logique nette n'apparaît.

L'analyse plus poussée de ces corrélations passe par la nécessaire prise en compte des données liées à la topographie du site, à la diversité du couvert végétal, à la pédologie du sol au niveau des 36 points de mesure de la grille matricielle. Ces données sont en cours d'acquisition et d'interprétation (INRA, INERIS, IFPEN) dans le cadre du projet ANR Sentinelle et ne peuvent être présentées dans le cadre de cette thèse.

Toutefois, on peut mettre en parallèle les mesures de concentration en CO₂ à l'interface sol/atmosphère avec les mesures de flux de CO₂ opérées conjointement par l'INERIS au niveau de la grille matricielle de 36 points de mesure. Cette comparaison fait l'objet du paragraphe suivant.

b) Comparaison entre les teneurs en CO₂ en surface et les flux de CO₂ à l'interface sol/atmosphère.

Les mesures de CO₂ ont été opérées conjointement par l'INERIS, au moyen de la technique de chambre à accumulation (CARE) (voir Chapitre 2.3.2. p 40). La Figure 5.25 montre les variations moyennes des flux mesurés (rouge), que nous avons comparé à nos mesures de teneurs en CO₂ (bleu) pour les 6 campagnes de mesures.

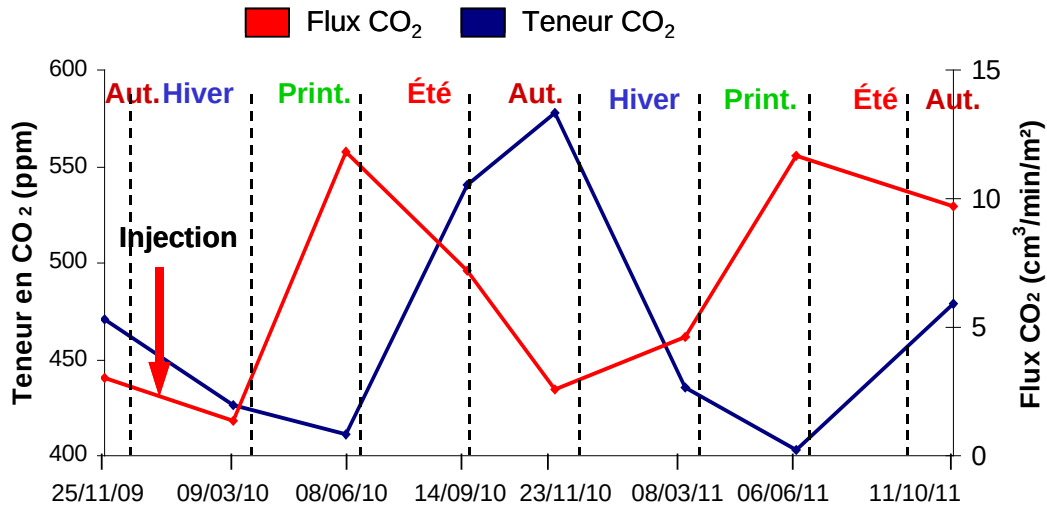


Figure 5.25: Comparaison entre les valeurs moyennes de flux et de teneur en CO₂ sur la grille de mesures matricielle localisée en périphérie du site de Rousse 1.

Cette figure fait apparaître clairement, dans cette fenêtre temporelle, une relation inverse entre les flux et les concentrations. En effet, les maxima de flux correspondent aux minima de concentrations. Les minima de flux sont visibles en périodes hivernale et automnale, et les maxima de flux, en période printanière. Cette relation anti-corrélée entre flux et teneurs pourrait s'expliquer par les variations annuelles de l'activité biologique: En période estivale, la respiration du sol est maximale, et génère un flux de CO₂ important en surface. Toutefois le CO₂ émis est consommé par une photosynthèse intense en surface. En période hivernale, la respiration du sol est moindre, et le flux de CO₂ à l'interface sol/atmosphère reste minime. En revanche la photosynthèse en surface est également minimale et la teneur en CO₂ en surface est donc maximale.

Cette rapide comparaison flux/teneurs en CO₂ montre que, d'un point de vue global ces deux paramètres sont liés à l'activité biologique sol/couvert végétal au niveau du point de mesure. Au niveau du site de Rousse, l'existence d'un sol remanié de type technosol combiné à la quasi-absence de couvert végétal du site pourra affecter, voire masquer, les relations possibles entre flux et teneurs. A ce stade, nous pouvons comparer les mesures régionales aux mesures locales, acquises sur le site de Rousse 1.

c) Comparaison des résultats avec les mesures des gaz atmosphériques et des gaz du sol acquises en continu sur le site de Rousse 1.

Afin d'aller plus en avant dans la compréhension des processus de transfert à l'interface sol/atmosphère, nous avons tenté de comparer l'évolution moyenne des 3 teneurs en CO_2 suivantes:

- celles enregistrées à l'interface sol/atmosphère (à +1 m) sur les 36 points de la grille de mesure (capteur spécifique)
- celles enregistrées en continu au niveau atmosphérique par notre plate-forme de mesures géochimiques (capteur par spectroscopie infrarouge). Dans un souci d'harmonisation, ces données ont été moyennées par rapport aux périodes correspondant aux campagnes de mesures matricielles.
- celles enregistrées en continu dans le sol par notre plate-forme de mesures géochimiques au niveau du forage Minipuits (capteur par spectroscopie infrarouge). Dans un souci d'harmonisation, ces données ont été moyennées par rapport aux périodes correspondant aux campagnes de mesures matricielles.

L'ensemble des résultats est reporté sur la Figure 5.26. La Figure 5.26 A illustre la concentration en CO_2 atmosphérique moyenne issue des mesures matricielles. La Figure 5.26 B montre l'évolution de la concentration en CO_2 atmosphérique au niveau du site de Rousse 1 (plate-forme géochimique). La Figure 5.26 C montre l'évolution de la concentration en CO_2 dans le sol au niveau du puits dédié « Minipuits ».

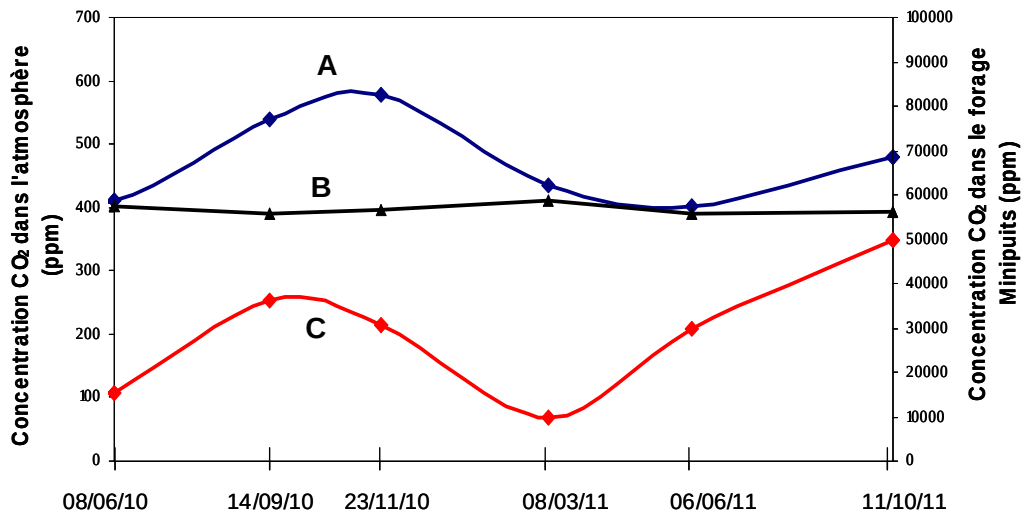


Figure 5.26 : Evolution annuelle de A) la concentration en CO_2 atmosphérique moyenne issue des mesures matricielles par capteur spécifique B) la concentration moyenne en CO_2 atmosphérique issue des mesures de notre plateforme géochimique C) la concentration en CO_2 dans le Minipuits issue des mesures de notre plateforme géochimique.

On observe sur la Figure 5.26 A des fluctuations cycliques annuelles de la teneur en CO₂ atmosphérique régionale d'amplitude d'environ 200 ppm. Les valeurs minimales sont obtenues au mois de juin tandis que les valeurs maximales apparaissent au mois d'Octobre. Ces fluctuations correspondent assez bien aux fluctuations annuelles observées sur la courbe de teneur en CO₂ dans le Minipuits (Figure 5.26 C), mais avec une amplitude très inférieure. En revanche, on constate que la courbe de teneur en CO₂ atmosphérique (Figure 5.26 B) mesuré dans le laboratoire de terrain sur le site de Rousse 1 demeure presque constante.

Bien que les courbes de la Figure 5.26 soient construites à partir d'une série de seulement 6 campagnes de mesures trimestrielles, la comparaison entre la courbe C Figure 5.26 et la courbe continue de la Figure 5.16 p 188 (concentration en CO₂ dans le Minipuits) montre que cette fréquence de campagne permet d'approcher la tendance globale d'évolution de la teneur en CO₂ à l'échelle d'un cycle saisonnier. Cette remarque peut être étendue à la température, en comparant les figures Figure 5.26 B et Figure 5.16 p 215. En ce sens, les mesures de teneur en CO₂ acquises en dehors du site de Rousse 1 donnent la tendance annuelle globale imputable aux facteurs naturels, et constituent ainsi une base de données de référence, qui inclut les incertitudes liées à la disparité spatiale des sols, à leur pédologie et à leur perméabilité dans la région. Ce type de comparaison permet de positionner les mesures sur grilles matricielles en périphérie du puits d'injection comme source d'estimation dans un premier temps, de la variabilité saisonnière des teneurs en CO₂ au niveau de l'interface sol/atmosphère, et dans un deuxième temps au niveau du sol.

Dans notre cas d'étude, on constate que l'influence saisonnière sur les teneurs en CO₂ atmosphérique observée à l'extérieur du site de Rousse 1, n'apparaît pas pour les mesures continues de CO₂ atmosphérique sur le site de Rousse 1. Deux raisons peuvent être évoquées :

- Le laboratoire de terrain est peut être trop isolé de l'environnement de Rousse 1, et les variations saisonnières de faible amplitude (<200 ppm) sont difficilement captées.
- Le site de Rousse 1 est dépourvu de végétation en surface. En conséquence, les fluctuations créées par les processus biologiques sont trop éloignées et l'apport est probablement trop faible sur le site de Rousse 1 pour être détecté.

Toutefois, on observe une tendance globale identique pour les courbes A et C : L'influence saisonnière semble impacter les courbes de teneurs en CO₂ dans le Minipuits.

L'analyse descriptive et comparative de l'ensemble de ces mesures de gaz dans la géosphère superficielle et en surface a permis de mettre en évidence des facteurs spatio-temporels jouant un rôle dans l'évolution des teneurs en CO₂ à l'aplomb du réservoir de stockage de Rousse 1 et d'en écarter d'autres (quasi-absence d'activité biologique à la surface du site de Rousse 1). De plus nous avons vu que la contribution de surface sur le site de Rousse 1 semble peu influencée par l'activité biologique par rapport aux autres sites observés. Cette contribution de surface montre une tendance très stable et peu évolutive dans le temps. En conséquence nous focaliserons la suite de ce chapitre sur une analyse approfondie des teneurs en CO₂ mesurées dans le sol de Rousse 1. Ce travail est exercé au travers d'outils statistiques. Il est exposé dans le paragraphe suivant.

5.4. MODELISATION PREDICTIVE DE LA TENEUR EN CO₂ DANS LE SOL A L'APLOMB DU RESERVOIR DE STOCKAGE DU SITE DE ROUSSE 1.

La courbe de transfert du CO₂ enregistrée sans interruption pendant une période de 19 mois dans le forage « Minipuits » constitue une base de données importante, à partir de laquelle il est possible de mettre en place un modèle phénoménologique permettant à la fois de rendre compte et de prédire l'évolution de la concentration en CO₂ dans le sol à proximité du puits d'injection du site de Rousse. Ce type de modèle « intra compartiment » nous permettra de mieux appréhender les processus de transfert des gaz au sein de la partie superficielle de la géosphère et à l'interface sol/atmosphère.

Rappelons que les données ont été essentiellement acquises pendant la période d'injection, et ne peuvent pas, d'un point de vue strictement scientifique, être réellement considérées comme des valeurs de « référentiel de base ». Toutefois, comme nous l'avons vu au Chapitre 5.2.2. p 181, la quantité de CO₂ totale injectée dans le réservoir reste faible (inférieure à 30 000 t), et nous poserons dans un premier temps l'hypothèse de l'absence de fuite, et d'une teneur en gaz dans le sol strictement gouvernée par des facteurs naturels (facteurs climatiques, ensoleillement...). La quantification de la justesse du modèle nous permettra de valider ou non, cette hypothèse.

La modélisation des courbes de transfert des gaz du sol est complexe, car elle doit considérer :

- les sources émettrices dans les trois compartiments Géosphère, Biosphère et Atmosphère
- leurs hétérogénéités
- le rôle des différentes interfaces pouvant être fixes (sol/atmosphère) ou mobiles (nappe/sol)

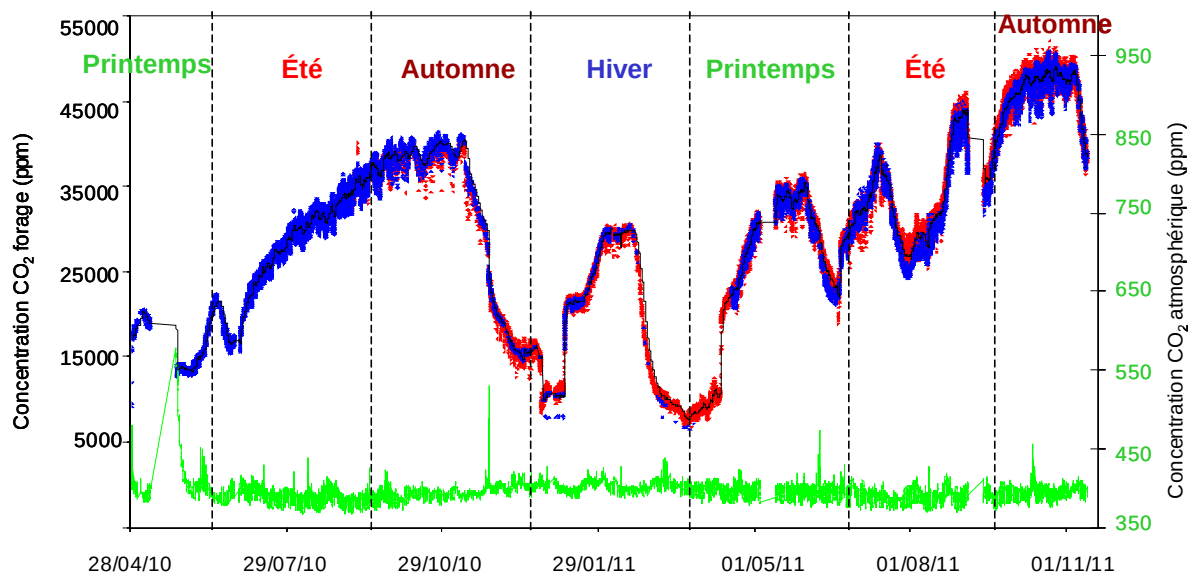
- les nombreux facteurs environnementaux susceptibles d'impacter ces sources émettrices ou pouvant gouverner le transfert des gaz intra-compartiment ou inter-compartiment.

Initialement, lorsque nous avons mis en place ce programme de monitoring continu des gaz du sol et les aspects de modélisation associés, nous pensions pouvoir bénéficier d'un retour d'expérience sur les nombreux systèmes préalablement étudiés dans des conditions similaires. Ces différentes études, entreprises au sein de l'Université de Lorraine (UL) en collaboration avec de nombreux partenaires académiques et industriels, et s'étalant de 1999 à 2012, avaient permis d'identifier 3 processus majeurs de transfert des gaz du sol, permettant de rendre compte de l'évolution de la concentration d'un gaz donné au sein d'une formation géologique. En fonction de la profondeur de monitoring et de la nature de la formation géologique, 3 grands différents types de processus avaient été mis en évidence :

- Un processus mixte de diffusion/advection : Ce type de processus a préférentiellement été observé au sein de formations argileuses peu perméables profondes, correspondant dans ce cas d'étude, à des argilites du callovo-oxfordien à -590 m (ANDRA: Expériences dans le Laboratoire Souterrain de Bure, Meuse/ Haute Marne, France). A cette profondeur, aucune influence des compartiments biosphérique et atmosphérique n'existe. L'évolution des teneurs en gaz (CO_2 , CH_4) présente une courbe d'allure plus ou moins asymptotique (Vinsot et al., 2008; Cailteau et al., 2011 a ,b), où le transport de ces gaz obéit aux lois de diffusion combinées avec un processus de transport par l'eau contenue dans les pores des formations argileuses.
- Un processus de transfert de masse de charge et de décharge à l'interface sol/atmosphère : Ce type de processus a été essentiellement observé au niveau des formations argileuses peu profondes (entre -1,5 m et -1 m) d'un sol en contact avec l'atmosphère (Site de Montmiral, Drôme, France). On a ainsi montré que l'évolution de la teneur en CO_2 obéissait à un double mécanisme d'accumulation et d'échange avec l'atmosphère, gouverné par la teneur en eau du sol. En période de forte pluviométrie, la forte hydrométrie du sol entraînait une forte diminution de sa perméabilité. Le sol se comportait donc comme une zone d'accumulation (période de charge) avec des échanges avec l'atmosphère complètement réduits. A l'inverse, en période de faible à très faible pluviométrie, la grande perméabilité du sol entraînait des phénomènes d'échanges importants (période de décharge) avec le compartiment atmosphérique. Ceci se traduisait par une baisse significative de la teneur en CO_2 dans le sol (Gal et al., 2010).

- Un processus simple de vidange d'un réservoir localisé : Ce type de processus a été essentiellement observé au niveau des formations alluvionnaires de surface (-1,5 m) surplombant un contexte volcano-sédimentaire émissif (Site de Sainte Marguerite, Puy de Dôme, France). Dans ce contexte, l'extrême hétérogénéité géologique du sous sol et du sol rendait possible l'existence d'un ensemble de n réservoirs, ne communiquant pas forcément entre eux et pouvant échanger avec l'atmosphère. L'évolution de la teneur en CO₂ dans ce type de sol présentait une allure de type exponentielle décroissante correspondant à un processus de vidange d'un réservoir. Dans notre cas ce réservoir pouvait ou non être alimenté de façon plus ou moins périodique par une source magmatique profonde située entre -20 et -50 m (Battani et al., 2010).

Dans le Chapitre 5.2.2. p 181 nous avons pu observer que l'évolution continue de la concentration en CO₂ à -3,4 m dans le sol au voisinage du puits d'injection du site de Rousse 1 présente une allure complexe (Rappel de la Figure 5.16 p 188).



Rappel de la Figure 5.16 p 188: Evolution de la concentration en CO₂ dans le forage Minipuits calculée à partir des bandes d'absorption du CO₂ à 3609 cm⁻¹ (bleu) et 4983 cm⁻¹ (rouge) et dans l'atmosphère (vert) calculée à partir de la bande fondamentale à 2349 cm⁻¹ (période du 28/04/2010 au 13/11/2011).

Un premier travail de modélisation effectué sur cette courbe a rapidement permis de voir qu'aucun des mécanismes préalablement cités ne peut être avancé pour rendre compte de l'évolution de la concentration en CO₂. Cette constatation est importante, car elle tend à montrer que les processus mis en jeu pour expliquer les variations de teneurs en CO₂ dans le sol et dans le sous-sol sont spécifiques à chacun des sites investigués et n'apparaissent pas pour l'instant transposables d'un site à l'autre.

A ce stade d'avancement des travaux, le retour d'expérience à partir des 4 différents sites d'études, et à différentes profondeurs de monitoring ne semble pas être possible. La modélisation de cette courbe a donc nécessité une autre approche, que nous allons développer ci-après.

5.4.1. ETUDE DE LA COURBE D'EVOLUTION DES TENEURS EN CO₂ DANS LE SOL A L'ECHELLE ANNUELLE

Compte tenu de la complexité des fluctuations observées sur la courbe des teneurs en CO₂ enregistrée dans le forage Minipuits par notre plate-forme de mesures géochimiques, nous avons orienté notre approche vers une analyse statistique. Cette analyse a permis d'une part d'établir un modèle à caractère prédictif, mais également de donner quelques éléments de compréhension sur le transfert des gaz dans le compartiment Géosphère Superficielle sur le site de Rousse 1.

5.4.1.1. Modélisation statistique

L'approche statistique de la courbe de teneur en CO₂ dans le sol à l'échelle annuelle nécessite au préalable un lissage adapté pour focaliser l'étude sur les fluctuations basses fréquences. Celles-ci vont concerner essentiellement les variations majeures afin de rendre compte de l'allure globale de cette courbe. L'analyse des fluctuations hautes fréquences, qui vont rendre compte des fluctuations de plus faible amplitude et plus localisées sera présentée ensuite, au Chapitre 5.4.2. p 242.

Un algorithme de lissage par moyenne mobile a été créé sous le logiciel de calcul « Matlab » pour optimiser le traitement. La Figure 5.27 montre le résultat obtenu pour un lissage par moyenne mobile de 1 jour.

La courbe lissée rend compte exclusivement des fluctuations de périodes supérieures à la journée. Elle permet ainsi d'exclure les fluctuations hautes fréquences, qui seront indépendamment étudiées par la suite.

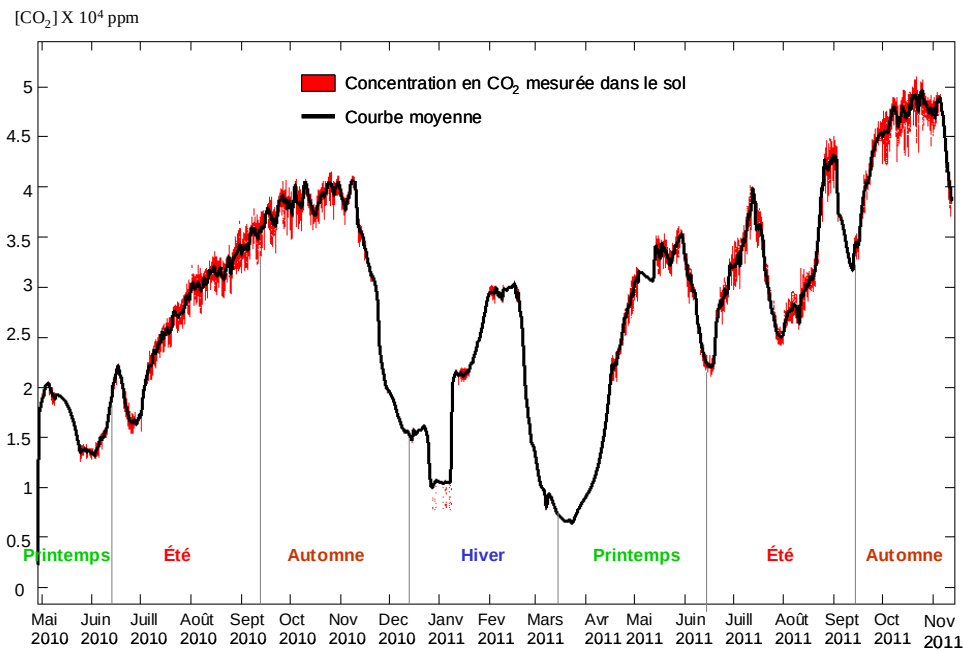


Figure 5.27 : Courbe de teneur en CO₂ dans le Minipuits. Les mesures brutes sont représentées en rouge ; la courbe lissée par moyenne mobile de 1 jour est représentée en noir.

A ce stade, l'objectif est de déterminer la nature et l'influence de tous les facteurs potentiels pouvant expliquer les variations basses fréquences de la teneur en CO₂ observées sur la courbe de transfert. Comme nous l'avons vu précédemment (voir Chapitre 5.2.2.2. p 184) la courbe d'évolution des teneurs en CO₂ dans le sol est complexe, avec des cycles non répétitifs, qui ne semblent pas dégager de logique particulière par rapport aux quatre cycles saisonniers (Figure 5.27). Il n'est pas exclu qu'un impact indirect, plus complexe puisse exister au travers des variations climatiques. Les paramètres climatiques susceptibles d'avoir une influence directe et indirecte sur la concentration en CO₂ dans le sol et dans l'atmosphère sont nombreux. Parmi ceux-ci, on citera :

- La température du forage
- La température atmosphérique
- La pression atmosphérique
- La pression du forage
- La pluviométrie
- Le niveau piézométrique des nappes phréatiques
- La teneur en H₂O dans le sol

Tous ces paramètres sont enregistrés en continu par la centrale d'acquisition de l'UL et par l'instrumentation mise en place par les différents partenaires. Concernant le niveau des nappes phréatiques, rappelons que seul le niveau piézométrique du puits Sentinelle avoisinant -45 m de profondeur est suivi en continu par une sonde piézométrique (INERIS) introduite dans le puits Sentinelle.

L'évaluation du rôle de chacun des paramètres, et des liens qui peuvent exister entre eux, peut se faire au travers d'une Analyse en Composantes Principales (ACP). On rappelle rapidement, qu'il s'agit de projeter les différentes variables sur les axes de variances maximales, puis d'essayer de trouver des corrélations multi-linéaires entre ces différentes variables. Dans un premier temps, l'analyse a été opérée sur une période d'un an: de juin 2010 à juin 2011. Le cercle des corrélations ainsi que les coordonnées ACP des différentes variables projetées dans les plans F1 et F2 sont reportés sur la Figure 5.28. Cette projection rend compte de plus de 53% des variables.

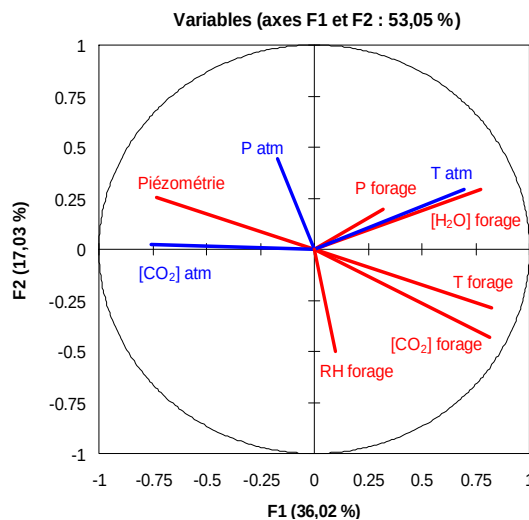


Figure 5.28 : Analyse statistique par Analyse en Composantes Principales (ACP) des relations linéaires existantes entre les différents paramètres mesurés au niveau du site de Rousse. Les paramètres mesurés dans l'atmosphère sont représentés en bleu et les paramètres mesurés dans le Minipuits sont représentés en rouge.

L'analyse ACP fait ressortir les principaux points suivants :

- Il existe une très bonne corrélation linéaire entre la concentration en CO₂ dans le forage ([CO₂] forage) et la température du forage (T forage).
- Il existe une très bonne anti-corrélation linéaire entre la concentration en CO₂ dans le forage ([CO₂] forage) et le niveau piézométrique (Piézométrie) mesuré dans le puits « Sentinelle ».
- Il existe une très bonne corrélation linéaire entre la température atmosphérique (T atm) et la teneur en vapeur d'eau mesurée dans le forage « Minipuits » ([H₂O] forage).

- Les variables relatives aux pressions (P_{atm} et P_{forage}) et à l'humidité relative du sol (RH_{forage}) sont mal définies : elles s'éloignent du bord du cercle de corrélation. Ces variables ne seront par conséquent pas considérées dans notre analyse statistique.

Cette première analyse statistique donne une bonne idée des facteurs susceptibles d'impacter la concentration en CO_2 dans le forage. Afin d'établir le poids de l'influence de chacun des paramètres retenus, diverses régressions linéaires multiples ont été testées sous le logiciel « XLStat », faisant intervenir 1 à 6 de ces paramètres. Ce traitement consiste à déterminer si la concentration en CO_2 dans le sol (variable dépendante quantitative) peut être expliquée ou non par une combinaison linéaire constituée de n autres paramètres (variables quantitatives explicatives). D'un point de vue mathématique, cela revient à résoudre l'équation suivante, à chaque instant t :

$$[CO_2]_{forage}(t) = a_1 \times P_1(t) + a_2 \times P_2(t) + \dots + a_n \times P_n(t) \quad (5-3)$$

Avec :

$[CO_2]_{forage}(t)$: la concentration en CO_2 dans le forage à l'instant t

P_i , le paramètre i considéré

a_i , le coefficient de régression linéaire pour chacun des paramètres i .

Pour une régression linéaire multiple donnée, un coefficient de détermination R^2 est calculé, donnant la proportion de variabilité de la variable dépendante ($[CO_2]$) expliquée par le modèle. Plus ce coefficient est proche de 1, meilleur est le modèle. Les combinaisons testées ainsi que les coefficients de détermination associés sont reportés dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4 : Combinaison des fonctions linéaires multiples testées et coefficient de détermination associés pour la modélisation de la concentration en CO₂ dans le sol à partir de 1 à 6 paramètres mesurés

Variables quantitatives explicatives (P)	Coefficient de détermination R ²
Niveau piézométrique	0.70
Niveau piézométrique Température forage	0.74
Niveau piézométrique Température forage Humidité relative	0.76
Niveau piézométrique Température forage Humidité relative Pression forage	0.77
Niveau piézométrique Température forage Humidité relative Pression atmosphérique	0.76
Niveau piézométrique Température forage Humidité relative Température extérieure	0.76
Niveau piézométrique Température forage Humidité relative Température extérieure Pression atmosphérique Pression forage	0.77

La première régression linéaire entre la teneur en CO₂ et le niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle conduit, à elle seule, à un coefficient de détermination égal à 0,70. Cela signifie que le niveau piézométrique est un facteur majeur impactant la teneur en CO₂ dans le forage « Minipuits ».

On observe que l'intégration dans le calcul des autres variables, n'amène pas à une amélioration significative du coefficient de détermination R². En conséquence, nous focaliserons la suite de cette analyse sur la base d'une relation directe simple entre la teneur en CO₂ dans le sol et le niveau piézométrique mesuré au niveau du puits Sentinelle. L'analyse ACP a montré que cette relation s'exprime avec un coefficient de détermination égal à 0,70 (Tableau 5-4). On suppose que le battement du niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle est en relation directe avec le battement de la nappe sous-jacente.

La Figure 5.29 montre en parallèle la courbe de teneur en CO₂ dans le sol (A) et la courbe du niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle (B).

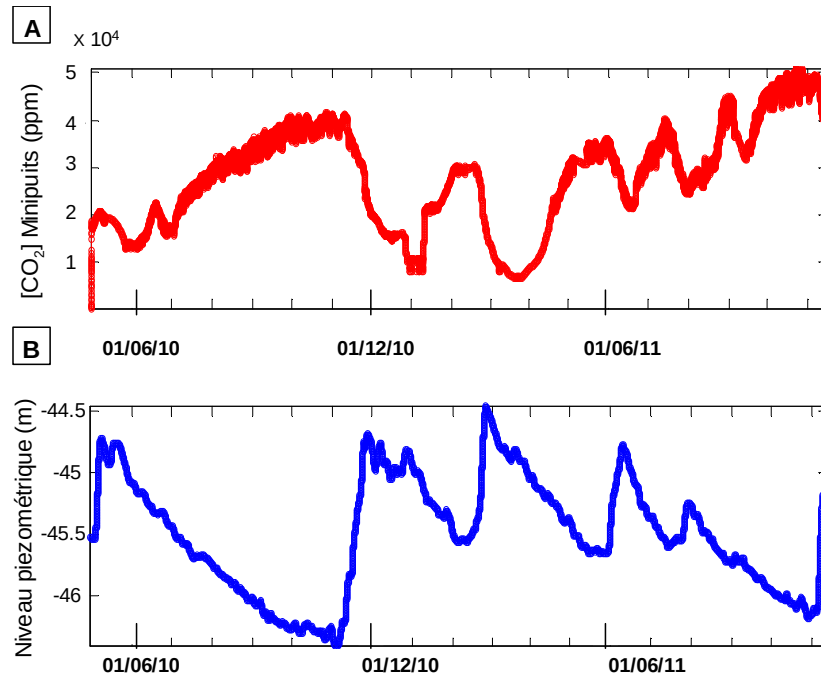


Figure 5.29 : A) Concentration en CO_2 dans le Minipuits ; B) Niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle

Les fluctuations de la nappe à -45 m de profondeur montrent des cycles très similaires à ceux observés sur la courbe des teneurs en CO_2 dans le sol. La concentration en CO_2 dans le forage augmente proportionnellement à la diminution du niveau piézométrique. À partir d'une régression linéaire simple entre ces deux paramètres, il est possible de modéliser la concentration en CO_2 dans le forage en fonction du niveau piézométrique N :

$$[\text{CO}_2]_{\text{forage}} = -18446,5 \times N - 811129,5 \quad (5-4)$$

Le modèle, étant calculé à partir de la meilleure droite de régression linéaire entre le niveau piézométrique et la concentration en CO_2 dans le Minipuits, est ainsi calé en absolu sur une valeur moyenne correspondant à une minimisation de l'erreur relative entre le modèle et la mesure. La Figure 5.30 montre la différence entre la concentration en CO_2 mesurée (rouge) et la concentration en CO_2 modélisée (noir).

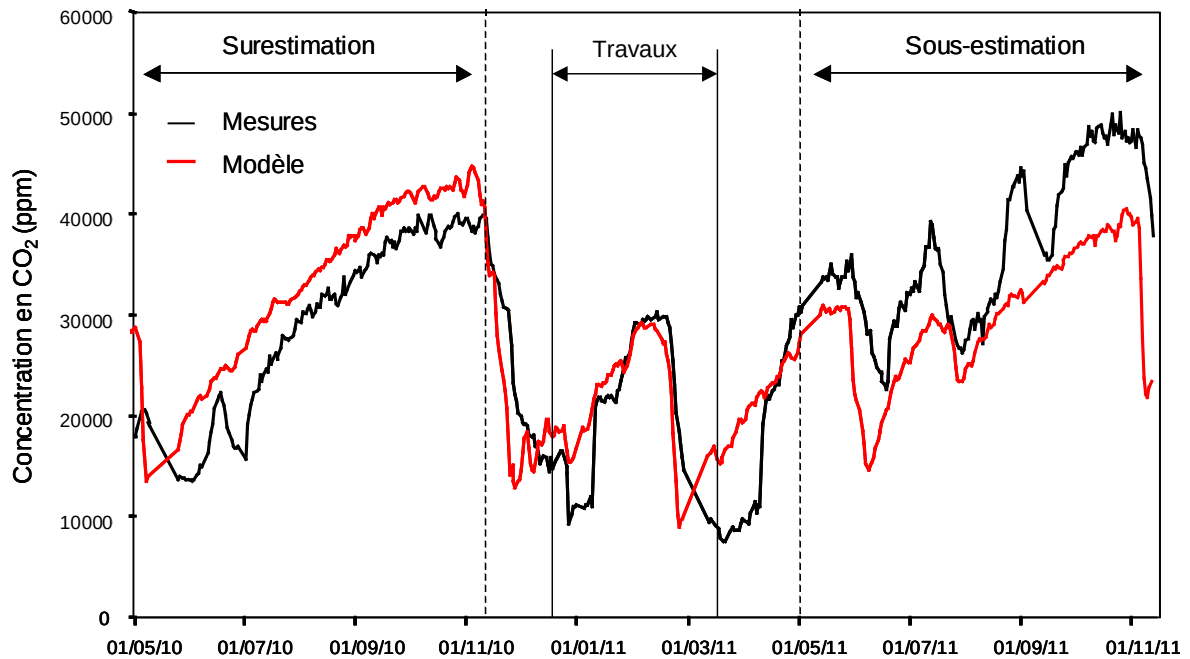


Figure 5.30 : Comparaison entre la concentration en CO_2 mesurée dans le Minipuits (rouge) et modélisée (noir) à partir du modèle statistique.

La courbe modélisée (en rouge) rend compte globalement des fluctuations majeures de la concentration en CO_2 mesurée (noir). Cette première approche permet de dégager 3 périodes distinctes qui sont par ordre chronologique :

- Partie 1 de mai à novembre 2010: Dans la première partie de la courbe (Figure 5.30), on observe une légère surestimation du modèle par rapport aux mesures expérimentales. Cette surestimation est valable jusqu'au début de la période de maintenance effectuée sur le PAD entre le 06/12/2009 et le 22/03/2010.
- Partie 2 de novembre 2010 à mai 2011 : Dans cette deuxième partie de la courbe (Figure 5.30), on observe des mesures surestimées ou sous-estimées par le modèle réparties de façon aléatoire. On rappelle que cette période est particulière car elle correspond en partie à une activité anthropique importante sur le site, liée à des opérations de maintenance sur le puits d'injection.
- Partie 3 de mai 2011 à novembre 2011 : Dans cette troisième partie de la courbe, on observe une sous-estimation du modèle par rapport à la courbe expérimentale.

Ces premières constatations ont conduit à affiner le modèle. Pour ce faire, nous avons approfondi l'étude de la relation entre le niveau piézométrique de la nappe et la teneur en CO_2 en considérant l'évolution de la courbe de transfert avec le temps. Ces résultats sont rassemblés Figure 5.31.

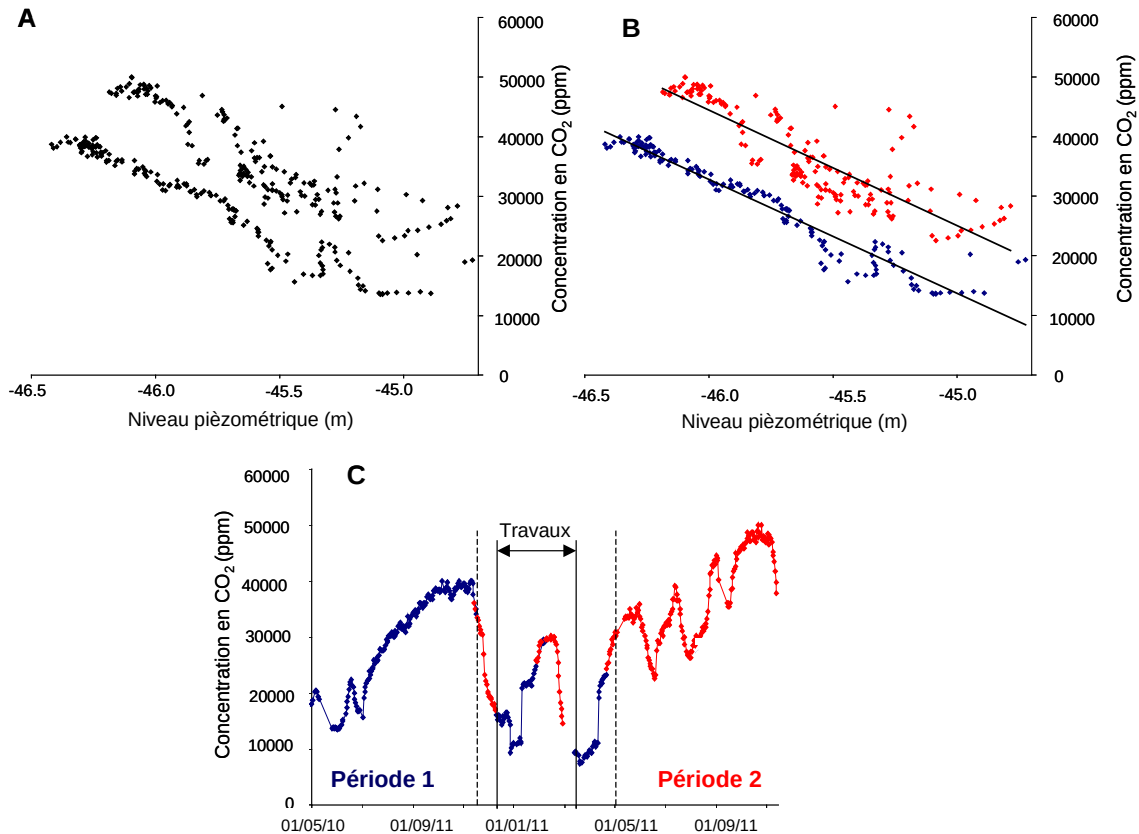


Figure 5.31: Evolution de la relation linéaire entre la concentration en CO₂ dans le Minipuits et le niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle en fonction du temps.

La Figure 5.31 A présente l'évolution de la concentration en CO₂ exprimée en fonction du niveau piézométrique. L'observation de ces données fait apparaître 2 nuages de points bien distincts correspondant à 2 tendances linéaires distinctes, qui sont illustrées Figure 5.31 B:

- Une première relation linéaire (bleu) bien définie (coefficient de régression égal à 0,92)
- Une seconde relation linéaire (rouge), avec une dispersion un peu plus importante (coefficient de régression égale à 0,74).

On constate que ces deux relations linéaires ont des pentes identiques et présentent un décalage en ordonnées égal à 12 500 ppm. Le remplacement de ces deux droites linéaires dans l'espace temporel est présenté Figure 5.31 C. On constate que :

- la première relation linéaire (partie bleue) correspond à la première période allant du 01/05/2010 au 16/11/2010.
- la seconde relation linéaire (partie rouge) correspond à la période allant du 01/05/2011 au 13/11/2011.
- les mesures correspondant à la période intermédiaire se répartissent de manière aléatoire entre les deux droites définies précédemment.

L'obtention de ces deux droites, parallèles entre elles, mais décalées en ordonnées, a permis de borner l'évolution de la teneur en CO_2 dans le sol au niveau du site d'injection par deux modélisations statistiques linéaires correspondant respectivement aux deux périodes de mesures :

$$[\text{CO}_2]_{\text{forage période1}} < [\text{CO}_2]_{\text{forage}} < [\text{CO}_2]_{\text{forage période2}}$$

Pour la première période (du 01/05/2010 au 16/11/10), l'équation s'écrit :

$$[\text{CO}_2]_{\text{forage période1}} = -19181 \times N - 849246 \quad (R^2=0,92) \quad (5-5)$$

Pour la seconde période (du 01/05/2011 au 13/11/2011) l'équation s'écrit :

$$[\text{CO}_2]_{\text{forage période2}} = -19911 \times N - 871474 \quad (R^2=0,74) \quad (5-6)$$

La Figure 5.32 illustre l'encadrement de la courbe expérimentale des teneurs en CO_2 par les deux courbes théoriques issues de la modélisation statistique et relative aux deux périodes définies ci-avant.

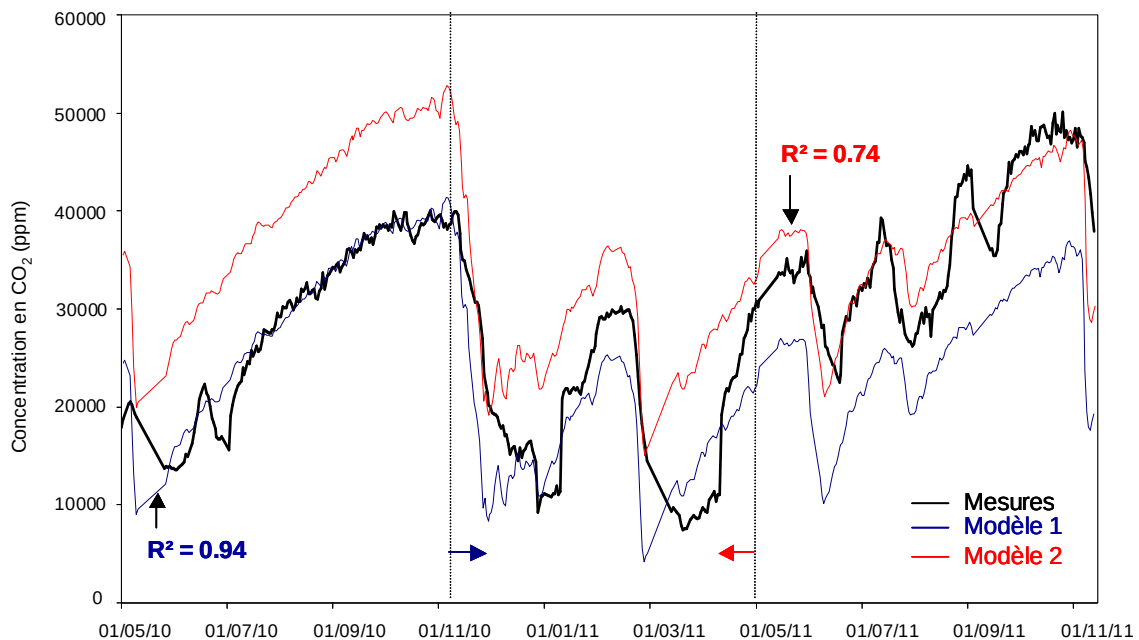


Figure 5.32 : Encadrement de la courbe expérimentale d'évolution des teneurs en CO_2 dans le Minipuits par les deux courbes théoriques issues de la modélisation statistique.

On constate que la courbe correspondant aux mesures expérimentales est globalement bien bornée par ces deux modèles. En conséquence, la combinaison de ces deux modèles permet de définir une enveloppe d'évolution quantitative dans le temps de la teneur en CO_2 dans le

sol en fonction du battement du niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle. Cette enveloppe est présentée Figure 5.33 .

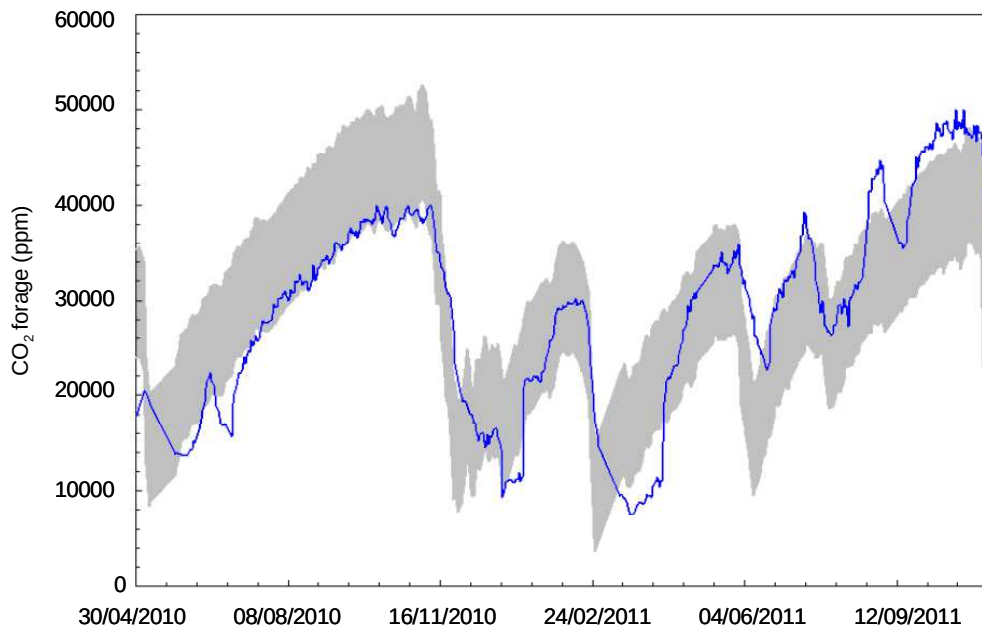


Figure 5.33 : Simulation de l'enveloppe d'évolution quantitative de la teneur en CO₂ dans le Minipuits.

Cette enveloppe est à caractère prédictif : elle permet de prédire à tout moment l'évolution de la teneur en CO₂ avec une erreur moyenne d'environ 15% alors que la variabilité intrinsèque des mesures est supérieure à 450%. Cette prédiction s'établit simplement à partir de la connaissance d'une seule variable, qui est le niveau piézométrique mesuré au niveau du puits Sentinelle.

Ce modèle à caractère prédictif suggère que le référentiel de base pour la teneur en CO₂ dans le sol sur le site de Rousse peut être modélisé uniquement à partir du niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle. On dispose là d'un outil de surveillance permettant d'apprécier toute dérive de la concentration en CO₂ dans le sol par rapport à cette enveloppe prédictive. Ce modèle constitue donc un véritable outil de vigilance capable de statuer à tout moment sur le caractère « normal » ou « anormal » de la mesure. Bien entendu, l'erreur relative sur ce modèle pourrait être largement diminuée en poursuivant les mesures sur une période plus étendue. Enfin nous rappellerons que ce modèle sera difficile à transposer sur un autre site de stockage, étant donné la spécificité du contexte géologique et hydrogéologique du site de Rousse 1. Dans tous les cas, il constitue un 4^{ème} retour d'expérience qu'il conviendra de considérer lors d'une prochaine étude sur un autre site de stockage géologique.

5.4.1.2. Signification physique du modèle

Pour permettre de donner une signification physique à ce modèle, c'est à dire d'apprécier les phénomènes de transfert du CO₂ dans le sol (à -3,4 m), il est nécessaire de prendre en compte un certain nombre de données complémentaires relatives i) à la composition chimique et isotopique du CO₂ dans les phases liquide et gazeuse du puits Sentinelle et ii) au contexte géologique et hydrogéologique du site de Rouse 1. Une partie de ces informations est issue des mesures opérées par les autres partenaires (IFPEN, INERIS, BRGM,...)

a) Caractérisation des variations du niveau piézométrique au niveau du puits Sentinelle

Les fluctuations du niveau piézométrique au niveau du puits Sentinelle, probablement en relation avec celles de la nappe phréatique attenante, sont le résultat de processus complexes d'infiltration et d'écoulement lié à l'intensité des précipitations et à leur fréquence. Une pluie faible va humecter le réservoir superficiel, qui stockera l'eau jusqu'à ce que la terre contienne, selon sa nature, 50 à 150 l/d'eau au m³. Cette eau constitue la réserve utilisée par les plantes et redistribuée vers l'atmosphère par évapotranspiration. Lorsque le sol reçoit une quantité d'eau qui excède la réserve consommée par les plantes, l'eau est cédée aux nappes. Le niveau phréatique des nappes dépend donc de la pluviométrie et également de l'activité végétative du sol.

La Figure 5.34 montre la variation temporelle des précipitations sur la région de Pau (bleu) et sur le site de Rouse 1 (rouge) ainsi que l'évolution du niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle.

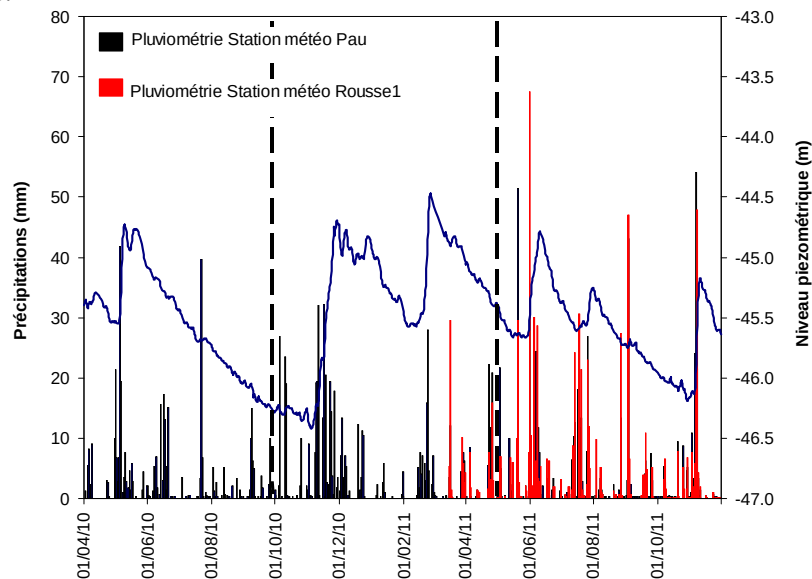


Figure 5.34 : Variations du niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle (bleu) et des précipitations dans la région de Pau (Noir). Les précipitations mesurées à partir du 25/03/2011 sur le site de Rouse 1 (installation d'une station météorologique) sont présentées en rouge.

D'un point de vue global, le niveau d'eau dans le puits Sentinelle fluctue entre -46,5 m et -44,5 m. Les périodes de « recharge » du puits, et donc par hypothèse, de la nappe phréatique attenante, suivent globalement les événements pluviométriques majeurs. On distingue notamment deux principales périodes:

- Entre mi-mai 2010 et début novembre 2010, les événements pluviométriques sont mineurs et très temporaires. Pendant cette période, le puits Sentinelle voit son niveau piézométrique décroître régulièrement. Ce comportement révèle une humidification des sols trop faible et trop ponctuelle pour recharger la nappe en profondeur. Dans cette situation, une augmentation de la température du sol suffit à générer un abaissement régulier et continu du niveau piézométrique.
- A partir de novembre 2010, on observe une succession d'événements pluviométriques plus importants et moins espacés dans le temps. Cette période se marque également par un saut du niveau piézométrique dans le puits Sentinelle début novembre 2011, suivi de larges fluctuations. Cette période correspond à une période de succession de décharges et recharges de la nappe, gouvernée par des événements pluviométriques suffisamment importants et fréquents dans le temps pour permettre une pénétration de l'eau en profondeur.

Les fluctuations globales de l'eau dans le puits Sentinelle sont donc directement liées aux événements pluviométriques. Dans tout l'ensemble de ce raisonnement, et à défaut d'éléments complémentaires, nous partons de l'hypothèse que l'eau du puits Sentinelle et celle de la nappe phréatique sont 2 éléments hydrologiques différents liés entre eux par des chemins de transfert. Le fait de considérer ces deux éléments comme un « tout » demeure tout à fait envisageable et ne remet pas en cause les interprétations qui vont être développées. A partir de ces considérations, une différence importante entre l'eau du puits Sentinelle et la nappe phréatique demeure principalement au niveau des chemins de transfert de charge et de décharge. On rappelle en effet, que l'extrémité haute du puits Sentinelle est fermée, ce qui empêche toute alimentation directe par l'eau pluviale. Ainsi, le mécanisme de charge du puits Sentinelle, s'il est directement dépendant du niveau piézométrique de la nappe phréatique, se fait essentiellement à partir des zones crépinées ennoyées présentes dans le tubage du puits Sentinelle entre -50 m et -80 m. Ceci suggère que l'eau pluviale qui arrive dans le puits Sentinelle transite obligatoirement par les horizons géologiques sus-jacents. Si ce type de charge est aussi valable pour la nappe phréatique, l'environnement karstique du site de Rousse peut permettre une recharge directe de la nappe par l'eau pluviale au travers d'un

réseau de fractures. Cette différenciation peut avoir un impact important quant aux propriétés physico-chimiques et isotopiques des eaux du puits Sentinelle et de la nappe phréatique.

b) Caractérisation géochimique des phases liquides et gazeuses du puits Sentinelle

Rappelons que le puits Sentinelle est équipé d'un tubage entre 0 et -50 m isolant le puits de son environnement géologique et d'une crépine entre -50 m et -80 m de profondeur, laissant transiter l'eau porale. Dans tous les cas, la nature géochimique de l'eau contenue dans le puits Sentinelle dépendra fortement du temps de séjour de cette eau au sein des formations géologiques présentes au niveau de la zone crépinée.

Des diagraphies de teneur en CO_2 ont été enregistrées dans le puits « Sentinelle » entre 0 et -87 m de profondeur (INERIS). La Figure 5.35 rassemble ces résultats obtenus pour l'ensemble des campagnes de mesures à la fois sur la phase gazeuse et sur la phase liquide. Afin de pouvoir comparer directement les pressions partielles de CO_2 dans les phases liquide et gazeuse du puits Sentinelle, cette figure présente pour la phase liquide, la pression partielle de CO_2 dans une phase gazeuse qui serait en équilibre avec cette phase liquide.

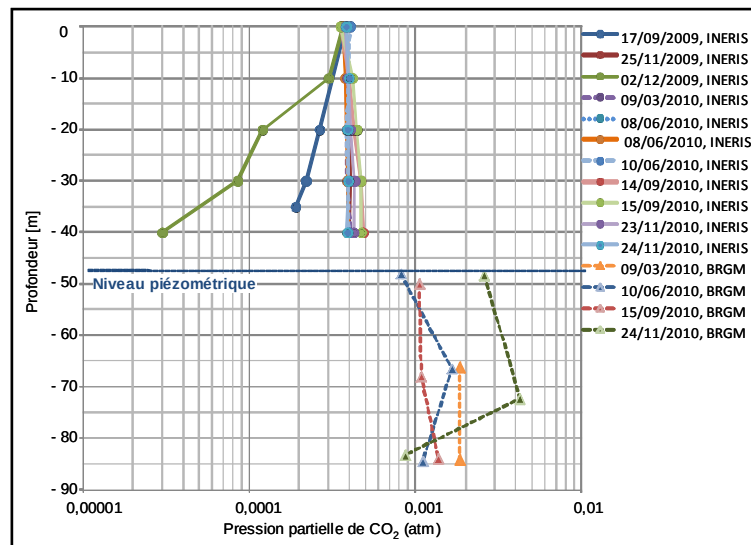


Figure 5.35: Digraphies de pression partielle de CO_2 dans le forage Sentinelle (INERIS, BRGM), réalisées lors de 14 campagnes de mesure entre septembre 2009 et novembre 2010.

Cette figure met en évidence une pression partielle de CO_2 plus importante dans la phase aqueuse du puits Sentinelle (entre 0,0009 et 0,004 atm) que dans la phase gazeuse (entre 0,00003 et 0,0005 atm). Cette série de 14 campagnes de mesure, s'étalant entre le 17/09/2009 et le 24/11/2010, montre une relative homogénéité de la concentration CO_2 dans la phase gazeuse de la surface du puits jusqu'à l'interface gaz/ eau. Au sein de la phase liquide, cette variabilité est, par contre, plus marquée.

Afin d'identifier l'origine du CO_2 détecté, des diagraphies de composition isotopique du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ont été obtenues entre 0 et -87 m de profondeur (Figure 5.36, BRGM, INERIS). Ces diagraphies ont été respectivement enregistrées au travers de 18 campagnes de mesures étalées de septembre 2009 à décembre 2011.

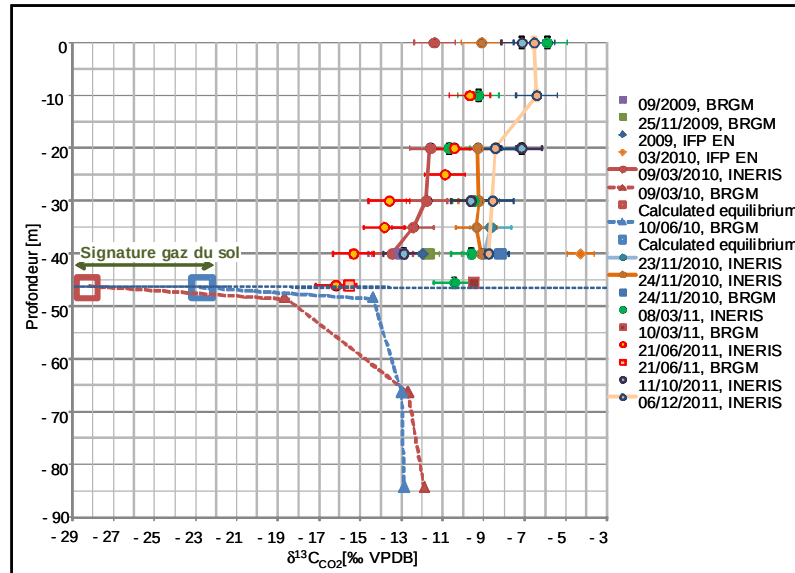


Figure 5.36: Diagraphie du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ dans le forage Sentinelle (BRGM, INERIS) réalisées lors de 18 campagnes de mesure entre septembre 2009 et décembre 2011.

A partir de ces résultats isotopiques (Figure 5.36, BRGM, INERIS) on peut mettre en avant les différents points suivants:

- **Au niveau de la phase gazeuse du forage Sentinelle**, la composition isotopique du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ varie avec la profondeur, faisant apparaître un amoindrissement de la valeur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ allant de -6‰ à -17‰ (Figure 5.36). Le pôle enrichi en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -6\text{‰}$) correspond à la composition isotopique moyenne de l'atmosphère. Les points de mesure correspondant aux valeurs les plus appauvries en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -17\text{‰}$) sont localisés juste au-dessus de la phase liquide du puits Sentinelle.
- **Au niveau de la phase liquide du puits Sentinelle**, on observe que la composition isotopique du CO_2 dissous évolue avec la profondeur dans une fourchette comprise entre -13‰ et -19‰ . A -87 m de profondeur, la composition isotopique de l'eau avoisine une valeur de -13‰ pour ensuite s'appauvrir jusqu'à des teneurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ égales à -19‰ à proximité de l'interface liquide/gaz du puits Sentinelle (de -45 à -50 m).

Pour comprendre les fluctuations isotopiques et les liens qui les gouvernent, il est nécessaire de prendre en considération des mesures supplémentaires de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ réalisées en surface sur la grille matricielle de 42 km² en périphérie du site de Rousse 1 (Figure 5.37, IFPEN).

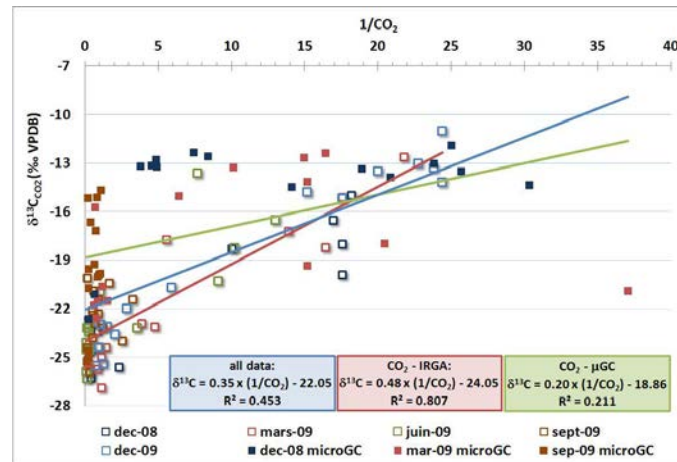


Figure 5.37 : Composition isotopique des gaz du sol mesurés sur la grille matricielle d'une surface de 42 km² centrée sur le site de Rousse 1 (IFPEN).

Cette figure montre que la variabilité globale du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ s'étale sur une fourchette allant de $-10^0_{\text{‰}}$ à $-27^0_{\text{‰}}$ et distribuée principalement autour des 2 pôles isotopiques suivants :

- un pôle compris entre $-13^0_{\text{‰}}$ et $-10^0_{\text{‰}}$ correspondant à des faibles teneurs en CO_2 dans le sol. Ces valeurs enrichies en ^{13}C sont proches de celles correspondant à la composition isotopique caractéristique de l'atmosphère. Ceci traduit pour les faibles profondeurs, l'existence d'un mécanisme d'échange du CO_2 à l'interface sol/atmosphère.
- un pôle compris entre $-19^0_{\text{‰}}$ et $-27^0_{\text{‰}}$ correspondant à des concentrations supérieures à 0,1% en CO_2 . Ces valeurs appauvries en ^{13}C sont caractéristiques d'un CO_2 d'origine biologique. Ceci traduit pour les profondeurs plus importantes, l'absence de phénomène d'échange avec l'atmosphère, mettant en avant comme source, du CO_2 issu essentiellement d'une activité biologique du sol.

A partir de modèles d'équilibres isotopiques, on peut calculer une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ correspondant à une phase gazeuse, qui serait en équilibre avec l'eau de la tranche superficielle du puits Sentinelle ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ allant de $-14^0_{\text{‰}}$ à $-19^0_{\text{‰}}$). Les calculs (Figure 5.36, symbolismes carrés) montrent que cette phase gazeuse aurait une teneur isotopique comprise entre $-23^0_{\text{‰}}$ et $-29^0_{\text{‰}}$. Cette fourchette de teneur isotopique correspond tout à fait à la fourchette de $\delta^{13}\text{C}$ mesurée au niveau des gaz du sol (Figure 5.37). Ces observations mettent en évidence un lien entre la couche superficielle de l'eau du puits Sentinelle (-45 m à -50 m) et une phase gazeuse liée aux gaz du sol. L'enrichissement en ^{13}C de la phase liquide au niveau du puits Sentinelle, en fonction de la profondeur, pourrait mettre en évidence une

alimentation directe par l'eau pluviale au travers d'un réseau de faille ou également une connexion entre le puits Sentinelle et la nappe phréatique, puisque nous avons fait l'hypothèse qu'il s'agissait de deux éléments hydrogéologiques différents.

De plus, compte tenu des caractéristiques du puits Sentinelle qui, à ce niveau de profondeur (-40 m) est isolé, par son tubage, de tout échange direct avec le milieu environnant, l'appauvrissement en ^{13}C dans la phase gazeuse, à proximité de l'interface liquide/gaz, ne peut correspondre qu'à un phénomène d'échange avec le CO_2 présent dans la phase liquide.

Pour être totalement complet dans la compréhension de l'isotopie au niveau des phases liquide et gazeuse du puits Sentinelle, il est nécessaire de prendre en compte l'existence possible d'un lien direct entre la nappe perchée à -6 m et le puits Sentinelle. Même si nous n'avons pas de mesures directes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ dans cette nappe perchée à -6 m, nous pouvons raisonnablement supposer, qu'étant en équilibre avec les gaz du sol, ces valeurs de composition isotopique du CO_2 soient comprises dans la fourchette allant de -13‰ à -19‰ . Des échanges entre l'eau de la nappe perchée superficielle (-6 m) et l'eau du puits Sentinelle pourraient ainsi expliquer l'appauvrissement en ^{13}C du CO_2 présent à l'interface liquide/ gaz du puits Sentinelle.

c) Approche hydrogéologique superficielle au voisinage du puits d'injection de Rousse 1.

Pour pouvoir être le plus complet possible dans la signification physique du modèle statistique présenté au Chapitre 5.4.1. p 220, il faut essayer d'approcher la réalité hydrogéologique du site de Rousse 1. Rappelons que, d'une façon générale, les coteaux de Jurançon sur lesquels se situe le site de Rousse 1 obéissent à un environnement géologique complexe de type karstique. Ce type d'environnement a la particularité de posséder une distribution hétérogène de sources, de nappes, ainsi que de cavités, dont les alimentations et les interdépendances ne sont à ce jour pas connues (en cours d'étude par l'IPGP).

Ainsi, il est utile de rappeler que, lors des opérations de forage du puits Sentinelle, il a été constaté au voisinage de -20 m une chute d'outil, témoignant de la présence d'une cavité. De plus, les différentes opérations de forage mises en place pour la réalisation du Minipuits, ont mis en évidence l'existence d'une nappe perchée probablement pérenne, au voisinage de la cote -6 m. Les caractéristiques de cette nappe n'ont pas été mesurées. Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment, il est très probable que cette nappe perchée soit en partie connectée avec le puits Sentinelle, et donc avec la nappe plus profonde. Parce que cette nappe perchée est, au travers de processus d'échanges sol/eau, fortement dépendante des caractéristiques

géochimiques et isotopiques des gaz du sol, nous pouvons raisonnablement formuler l'hypothèse qu'elle présente des caractéristiques voisines de celles mesurées au niveau de la partie supérieure de la phase aqueuse du puits Sentinelle (Figure 5.36) : $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ compris entre -13‰ et -19‰

De plus, bien qu'aucune mesure directe dans le sol n'ait été effectuée sur le PAD de Rousse, en dehors du Minipuits, nous pouvons, à partir des mesures de gaz des sols effectuées sur la grille matricielle de 42 km², supposer que la composition des gaz du sol est le résultat de 3 contributions majeures :

- une contribution atmosphérique: via l'existence d'une interface d'échange fixe sol/atmosphère, mise en évidence par l'existence d'un pôle enrichi en ¹³C (Figure 5.37).
- une contribution biologique: reflet des caractéristiques propres du sol mises en évidence d'un pôle appauvri en ¹³C (Figure 5.37).
- une contribution de la nappe perchée à –6 m: via l'existence d'une interface mobile sol/eau, dépendante du niveau piézométrique.

Parmi ces trois contributions, les deux dernières d'entre elles sont susceptibles de générer des variations temporelles majeures de la composition en CO₂ dans le sol.

En effet, la contribution biologique, qui est strictement dépendante de l'intensité des processus de respiration autotrophe (respiration racinaire) ou hétérotrophe (activité des organismes décomposeurs de la litière) dans le sol, évolue en fonction des saisons et des conditions climatiques. De nombreuses études ont montré que l'intensité de ces processus de respiration dépend principalement des conditions de température, et d'humidité du sol (Laporte et al., 2002; Rastogi et al., 2002; Cook et al., 2007; Wu et al., 2010). Ainsi l'intensité de cette source de CO₂ d'origine biologique impacte directement la teneur en CO₂ mesurée dans le Minipuits.

La contribution de la nappe perchée à –6 m constitue, comme nous l'avons vu précédemment, vraisemblablement un second facteur impactant la teneur en CO₂ mesurée dans le Minipuits. Cette nappe perchée, que l'on suppose connectée à la partie plus profonde de la nappe, voit son niveau piézométrique fluctuer, tout comme pour la partie profonde de la nappe, en fonction de la fréquence et de l'intensité des événements pluviométriques (Figure 5.34). Ainsi, lors des périodes où ces événements pluviométriques restent ponctuels et de faible intensité (période de mai à novembre 2010), un tarissement global de la nappe s'opère. Pendant ces périodes, il est fort probable que ce tarissement de la nappe s'accompagne d'une libération du CO₂ dissous: l'eau devient sursaturée en CO₂ et revient à l'équilibre en libérant

du CO₂ dans la phase gazeuse sus-jacente. Cette libération de CO₂ va dans le sens de l'anti-corrélation observée entre l'augmentation de la teneur en CO₂ mesurée dans le Minipuits et la diminution du niveau piézométrique de la nappe. Inversement, pendant les périodes de recharge de nappe (novembre 2010, fin février 2011, début juin 2011,...) l'apport d'une eau nouvelle sous-saturée en CO₂ par rapport à l'eau dans la nappe conduira à une dissolution du CO₂ présent dans la phase gazeuse du sol : le CO₂ initialement présent dans la nappe est dilué, et pour rétablir son équilibre l'eau tendra à « pomper » le CO₂ présent dans la phase gazeuse en le dissolvant. Pour évaluer la pertinence cette hypothèse, nous avons calculé le volume d'eau nécessaire pour dissoudre la quantité de CO₂ disparue au début du mois de novembre 2010 dans le forage Minipuits.

Le calcul a été réalisé selon les étapes suivantes :

- Calcul de la pression partielle initiale dans le forage avant la recharge de la nappe par les précipitations :

$$P_{CO_2(g)} = X_{CO_2} \times P_{tot} \quad (5-7)$$

Avec : $P_{CO_2(g)}$ la pression partielle de CO₂ dans le forage (bar)

$X_{CO_2(g)}$ la fraction molaire de CO₂ dans la phase gazeuse du forage (mol%)

P_{tot} , la pression totale de gaz dans le forage (bar)

Dans notre cas : $P_{CO_2(g)} = 0,0408 \times 1 = 0,0408 \text{ bar} = 0,0403 \text{ atm}$.

- Calcul de la concentration en CO₂ dissous dans l'eau sous une colonne de gaz de 0,0403 atm de CO₂ :

La loi de Henry stipule que, à l'équilibre, la concentration d'un gaz dissous C, est proportionnelle à la pression partielle du gaz au-dessus du liquide :

$$C = p \times K_h \quad (5-8)$$

C, est la concentration du gaz dissous dans l'eau (en mol/l)

p est la pression partielle de gaz au-dessus du liquide (en atm)

K_h est la constante de Henry, qui dépend de la température.

$K_{hCO_2} = 0,0407 \text{ mol/l/atm}$ à température ambiante.

Dans notre cas : $C_{CO_2\text{dissous}} = 0,0407 \times 0,0403 = 0,00164 \text{ mol/L}$

- Calcul du nombre de moles perdues par dissolution au début du mois de novembre :

La pression partielle de gaz perdue par dissolution au début du mois de novembre est :

$$P_{CO_2 \text{ perdue}} = X_{CO_2 \text{ perdue}} \times P_{tot} \quad (5-9)$$

Dans notre cas : $PCO_2 \text{ perdue} = 0,0328 \times 1 = 0,0328 \text{ bar} = 3280 \text{ Pa}$

Soit un volume V de gaz de $0,920 \text{ L}$ ($0,00092 \text{ m}^3$), qui correspond au volume de gaz dans le circuit.

Selon l'équation d'état des gaz parfaits, on a :

$$PV = nRT \quad (5-10)$$

Avec :

P , la pression du gaz (en Pascal)

V , le volume (en m^3)

n , le nombre de moles de gaz

T , la température en Kelvin

$R=8,314\,472 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, la constante des gaz parfaits

$$n_{CO_2} = PV/RT = (3280 \times 0,00092)/(8,314\,472 \times 285) = 0,00127 \text{ moles}$$

- Calcul du volume d'eau nécessaire pour dissoudre $0,00127$ moles de CO_2 sous une pression partielle de $0,0403 \text{ atm}$ de CO_2 .

$$V = 0,00127/0,00164 = 0,78 \text{ L}$$

Pour un volume de $0,920 \text{ L}$ de gaz dans le circuit de la complétion, $0,78 \text{ L}$ d'eau non saturée est nécessaire pour dissoudre une fraction molaire de $0,0328 \%$ de CO_2 . Considérant la porosité moyenne d'un sol argileux égale à environ 16% , il faut environ $4,83 \text{ dm}^3$ de sol saturé en eau de pluie nouvelle à proximité de la chambre de collection pour dissoudre cette quantité de CO_2 . Il est donc raisonnable d'expliquer les décroissances de teneurs en CO_2 observée dans le Minipuits par un processus de dissolution mis en jeu lors des périodes de recharge de la nappe.

Par ailleurs, à défaut de pouvoir réaliser des mesures directes dans la nappe perchée à -6 m , des prélèvements d'eau ont été réalisés à $-3,4 \text{ m}$ au niveau de la pompe de relevage du site de Rousse 1, le 10/06/2010 (période sèche). Cette eau est probablement chimiquement proche de l'eau qui constitue la nappe perchée à -6 m . Les résultats des analyses chimiques de cette eau sont reportés dans le Tableau 5-5.

Tableau 5-5 : Analyse chimique de l'eau prélevée à -4 m au niveau de la pompe de relevage du site de Rousse 1.

Espèce	Mg/L
Ca^{2+}	59,2
Mg^{2+}	4,86
Na^{+}	11,0
K^{2+}	16,6
HCO_3^{-}	149,45
SO_4^{2-}	68,2
Cl^{-}	3,0
NO_3^{-}	1,1
HPO_4^{2-}	0

On constate que cette eau contient une concentration importante en bicarbonates (HCO_3^{-}). Si on replace ce prélèvement sur la courbe des teneurs en CO_2 mesuré dans le sol, on constate que le prélèvement correspond au premier pic d'augmentation de la concentration en CO_2 dans le sol (Figure 5.16 p 188). Cette constatation va dans le sens d'un processus de dissolution/relargage de CO_2 par la nappe phréatique perchée à -6 m.. De plus, en parallèle à ce prélèvement d'eau, nous avons mesuré la concentration en CO_2 à l'interface eau/air au niveau de la pompe de relevage. Cette concentration s'était révélée particulièrement importante (>1000 ppm). Tous ces éléments vont dans le sens d'échanges importants entre la nappe et la phase gazeuse du sol.

A partir de l'ensemble de ces éléments, nous pouvons proposer un modèle phénoménologique localisé rendant compte des phénomènes de transfert des gaz dans la géosphère superficielle et à l'interface sol/atmosphère au voisinage du puits d'injection du site de Rousse 1.

Dans ce modèle on considérera :

- l'existence d'un certain nombre d'éléments hydrogéologiques clés (existence d'une nappe perchée à -6 m probablement en lien avec le puits Sentinelle)
- l'existence d'interfaces multiples d'échange qui peuvent être à la fois fixes (sol/atmosphère) et mobiles (nappes/phase gazeuse du sol). La géométrie de ce type d'interface, et donc par conséquent sa dynamique d'échange, va varier en fonction des différents événements pluviométriques.
- l'interdépendance entre les différents éléments, renseignée en particulier à travers les mesures de composition isotopique, et de concentration en CO_2 au niveau des différentes phases.

La Figure 5.38 montre le schéma bilan correspondant à un tel système.

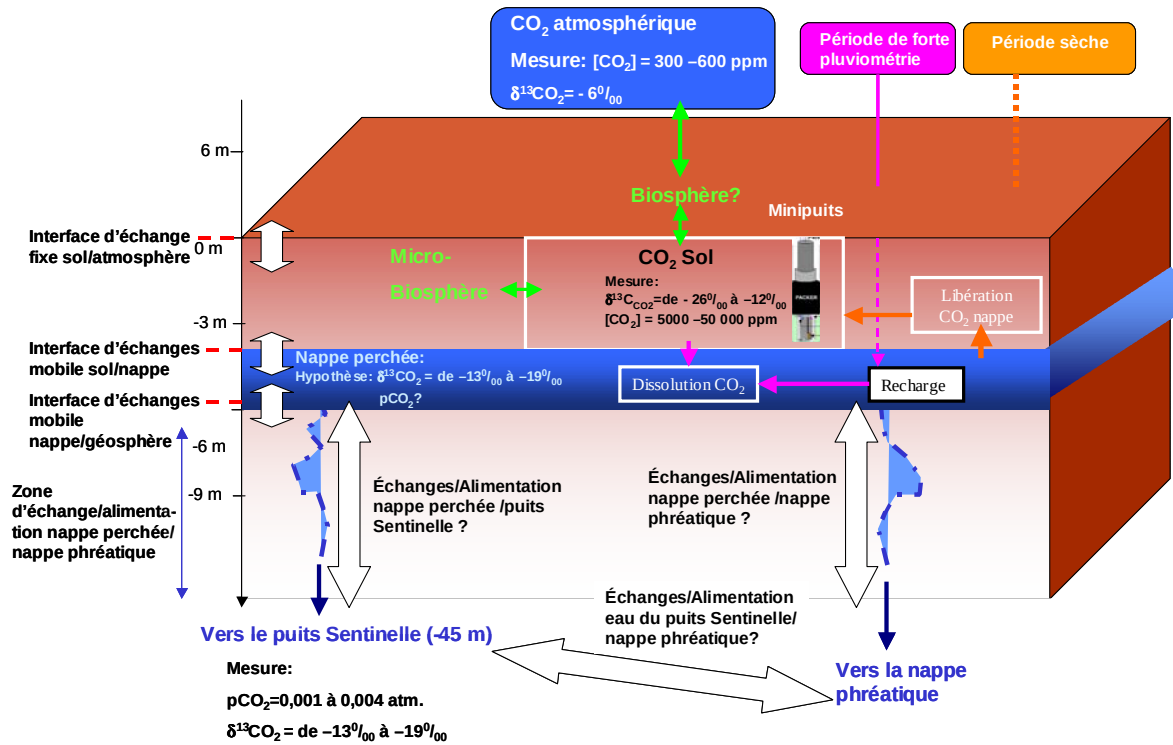


Figure 5.38: Modèle phénoménologique rendant compte des phénomènes de transfert de CO₂ au voisinage du puits d'injection du site de Rousse 1.

Les processus de transfert de CO₂ impliqués dans ce système peuvent donc se résumer ainsi :

- La production de CO₂ est d'origine biologique. Ce CO₂, caractérisé par une composition isotopique comprise entre -23‰ et -29‰ , peut soit diffuser dans les horizons adjacents du sol, soit interagir avec les autres compartiments géologiques et hydrologiques du système.
- D'intenses échanges gazeux se produisent à l'interface fixe sol/atmosphère: Ces échanges de gaz sont fortement dépendants des conditions climatiques (température atmosphérique, température du sol, pression atmosphérique,...) mais également des conditions de perméabilité du sol. Nous l'avons vu précédemment, la teneur en eau du sol conditionne sa propre perméabilité.
- Des échanges à l'interface sol/nappe perchée sont pilotés par des processus de dissolution et de libération de CO₂ par l'eau du puits Sentinelle en période de tarissement de la nappe phréatique (périodes de faible hydrométrie).
- Des échanges de CO₂ se produisent entre la nappe perchée à – 6 m et l'eau du puits Sentinelle. L'existence de ce type d'échange va dans le sens d'un appauvrissement en $\delta\text{C}^{13}_{\text{CO}_2}$.

de la partie supérieure de l'eau au niveau du puits Sentinelle. L'existence d'une anti-corrélation entre le niveau piézométrique du puits Sentinelle et la concentration en CO₂ dans le sol va dans le sens d'une relation directe entre ces deux niveaux aqueux. Il apparaît aussi évident que la dynamique d'échange entre ces deux niveaux sera aussi grandement affectée par la fréquence des épisodes pluviométriques.

- De plus, il convient de rappeler l'existence d'une nappe phréatique, dont l'hydrodynamique est, à ce stade de l'étude, difficile à percevoir. Il est probable que cette nappe soit plus ou moins connectée avec l'eau du puits Sentinelle et également avec la nappe perchée. Toutefois, les événements impactant la dynamique de cette nappe peuvent se situer complètement en dehors de la zone géométrique de ce modèle (volume avoisinant 3000 m³ de sol: section de 20 m de diamètre et 10 m de haut), nécessitant donc une vision à plus grande échelle, qui n'est pas abordée dans cette étude.

A l'ensemble de ces processus, que l'on qualifiera de purement naturels, il peut s'ajouter une contribution anthropique de surface plus ou moins ponctuelle. Nous avons pu, par exemple mettre en évidence un impact anthropique pendant la période du 06/12/2010 au 22/03/2011 (voir Chapitre 5.2.2.2. p 184) directement lié à la réalisation des travaux de réparation des sondes sismiques dans le puits d'injection. Pendant cette période, la mise en place d'équipements spécifiques au sol sur le PAD de Rousse 1, a conduit à limiter considérablement les échanges gazeux à l'interface sol/atmosphère.

Ce modèle constitue une première approche, visant à essayer de formuler à une échelle réduite correspondant à un volume de modélisation voisin de 3000 m³ (section de 20 m de diamètre et 10 m de haut), les processus de transfert, du CO₂ au niveau du site d'injection de Rousse 1. Cette approche modélisatrice souligne l'importance d'une stratégie de monitoring des sites de stockage car elle permet de sélectionner les technologies à retenir et leur lieu de déploiement sur les divers horizons géologiques, hydrogéologiques et atmosphériques du site de Rousse 1. On constate notamment tout l'intérêt du monitoring des gaz au niveau des aquifères.

Cette démarche modélisatrice a été faite sur la base de l'analyse des variations basses fréquences des phénomènes permettant de rendre compte des évolutions majeures de la concentration en CO₂ dans le sol. Nous avons jugé opportun de compléter cette étude par une analyse haute fréquence, qui permet d'apprécier l'existence ou non d'une cyclicité à plus faible échelle temporelle, rendant compte des fluctuations de plus faibles amplitudes (amplitude maximum de 2000 ppm).

5.4.2. ELEMENTS COMPLEMENTAIRES DE COMPREHENSION DU MODELE: IMPACT DES VARIATIONS HAUTES FREQUENCES

Le modèle défini au Chapitre 5.4.1.1. p 220 à partir des fluctuations du niveau piézométrique de l'eau du puits Sentinelle, décrit les variations basses fréquences de la courbe de teneur en CO₂. En revanche à échelle de temps plus réduite (de l'ordre de la journée) les fluctuations observées de teneur en CO₂ ne sont pas décrites par le modèle global. L'affinement du modèle global passe donc par l'identification et la compréhension de ces fluctuations à plus courte échelle de temps au moyen d'analyses statistiques, qui seront présentées dans ce paragraphe.

5.4.2.1. Analyse statistique

L'analyse des fluctuations haute fréquence de la courbe des teneurs en CO₂ implique un traitement du signal en plusieurs étapes. Ce traitement doit tout d'abord permettre d'éliminer les variations annuelles basses fréquences interprétées précédemment afin de focaliser l'analyse sur les fluctuations à plus courte échelle de temps et de plus faible amplitude. Ce modèle doit également permettre d'identifier les fréquences cycliques représentatives sur les 19 mois de mesure et de focaliser l'analyse sur ces fréquences. Enfin, nous verrons s'il est possible ou non, d'aller vers un second modèle capable de décrire l'ensemble des fluctuations à courte échelle de temps, non expliquées par le modèle global. Dans ce paragraphe l'analyse statistique des données est décrite, étape par étape, depuis le retranchement de la tendance globale de la courbe jusqu'à l'interprétation des fluctuations hautes fréquences.

a) Analyse fréquentielle par Transformée de Fourier

Pour focaliser l'analyse uniquement sur les variations hautes fréquences, non expliquées par le modèle global décrit précédemment, la première étape consiste à soustraire la tendance globale de la courbe des teneurs en CO₂ à la courbe initiale.

Cette opération a été réalisée avec le logiciel Matlab, en procédant en 4 étapes :

- Calcul de la tendance globale de la courbe des teneurs en CO₂ par un filtrage par moyenne mobile de période p pour la période totale de 19 mois de mesures. Nous noterons cette courbe y_{moy}
- Soustraction de la courbe de tendance y_{moy} à la courbe initiale : $y_{HF} = y - y_{moy}$
- Visualisation des courbes hautes fréquences obtenues. Nous noterons ces courbes y_{HF} .
- Analyse fréquentielle par Transformée de Fourier des courbes hautes fréquences y_{HF}

Afin de procéder à une analyse comparative entre les fluctuations hautes fréquences de la teneur en CO_2 dans le forage et les autres paramètres enregistrés, ce traitement a été appliqué pour tous les paramètres mesurés. Plusieurs essais ont été opérés pour chacun de ces paramètres, en faisant varier la période (p) de la moyenne mobile entre 0,1 et 30 jours pour le calcul de la tendance globale. Les analyses fréquentielles les plus significatives ont été obtenues en considérant une moyenne mobile de 1 jour pour l'ensemble des paramètres. La Figure 5.39 rassemble pour l'ensemble des paramètres, les fréquences de cyclicité obtenues par transformée de Fourier.

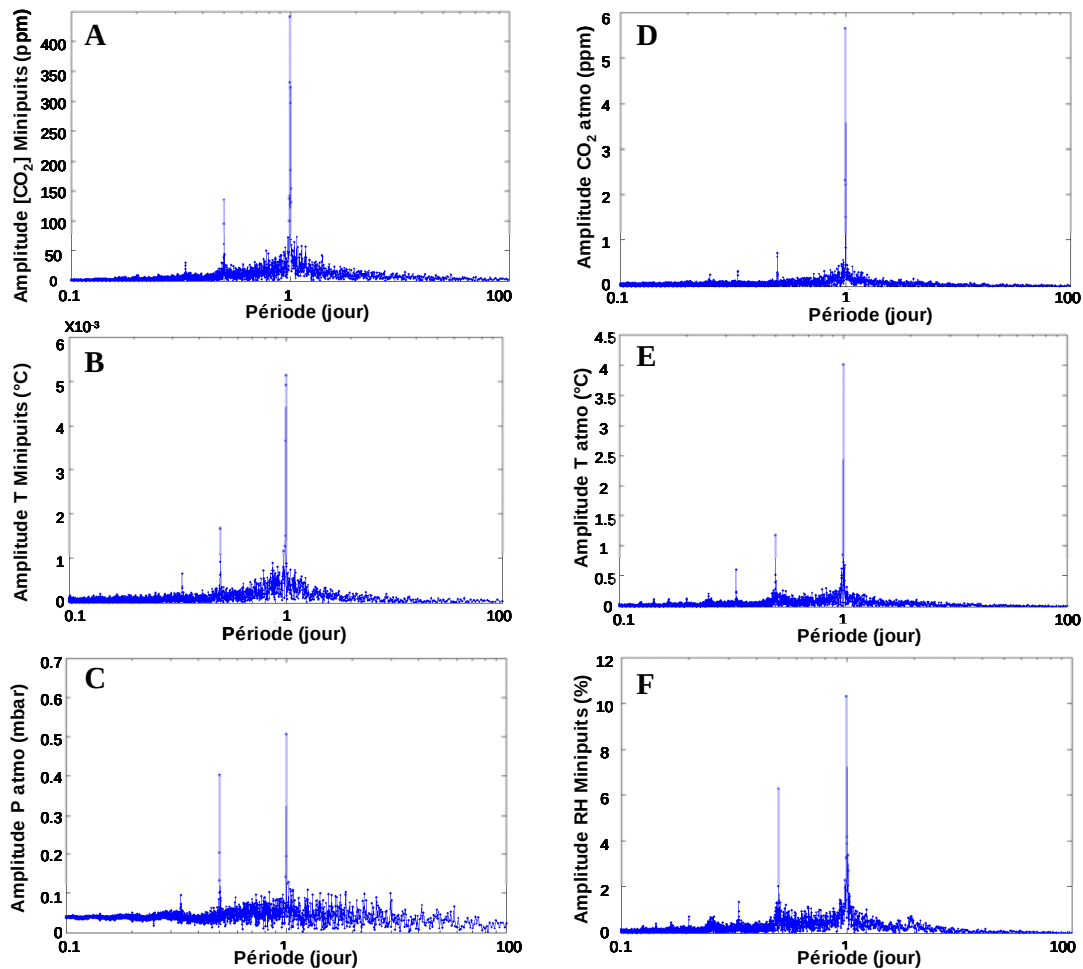


Figure 5.39: Analyses par transformée de Fourier (TF) sur les données hautes fréquences pour : A) la concentration en CO_2 dans le forage Minipuits ; B) la température du forage Minipuits ; C) la pression atmosphérique (résultat obtenu semblable à celui calculé pour la pression du forage); D) la concentration en CO_2 atmosphérique ; E) la température atmosphérique ; F) l'humidité relative dans le circuit.

On constate pour l'ensemble de ces paramètres l'existence d'une période majeure à 24h et de deux périodes secondaires de 12h et 8h.

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ces fréquences :

- des évènements cycliques réels liés à l'ensoleillement
- un artefact mathématique lié à la déconvolution du signal en un nombre important de sinusoides, qui n'ont pas forcément de signification physique.

L'observation des courbes hautes fréquences sur plusieurs périodes de l'année permet de statuer sur la réalité ou non de ces cycles. La Figure 5.40 montre, à titre d'exemple les courbes hautes fréquences (y_{HF}) obtenues pour l'ensemble des paramètres mesurés pour la période du 01/08/2010 au 06/08/2010.

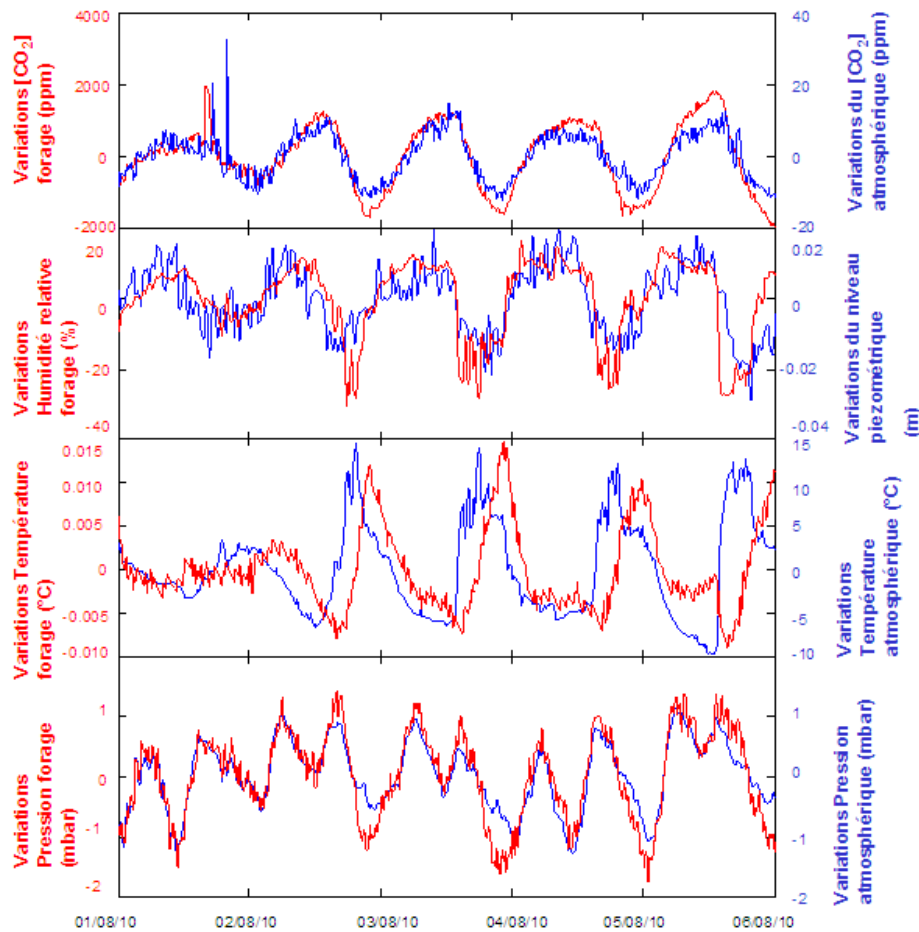


Figure 5.40 : Visualisation des courbes hautes fréquences (variations à l'échelle journalière) sur la période du 01/08/2010 au 06/08/2010

Cette figure fait ressortir les informations suivantes :

- Les courbes de teneur en CO_2 dans le forage et dans l'atmosphère montrent une évolution cyclique journalière conjointe.

- Les courbes représentant l'humidité relative dans le forage et le niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle montrent également une évolution journalière conjointe. Cette évolution est légèrement décalée par rapport à l'évolution des teneurs en CO₂ dans le forage et dans l'atmosphère.
- Les courbes de température dans le forage et dans l'atmosphère montrent également des cycles journaliers. On observe un léger décalage entre la température atmosphérique qui atteint son maximum quelques heures avant la température du forage. Ces courbes sont globalement anti-corrélées avec les courbes de teneurs en CO₂ dans l'atmosphère et dans le forage.
- Les courbes de pression dans le forage et dans l'atmosphère sont similaires à cette échelle. Elles montrent la présence de cycles journaliers d'une part et également la présence de cycles de période de 12h.

D'un point de vue global, ces observations confirment la réalité physique des cycles de 24 h détectés par l'analyse statistique par Transformée de Fourier pour l'ensemble des paramètres. Concernant les cycles de 12h, ceux-ci sont principalement observés sur les courbes de pression (dans le forage et dans l'atmosphère). Périodiquement, on observe également ces cycles de 12h sur les courbes de températures pour d'autres périodes de mesures (non montrées ici). Par ailleurs, la dissymétrie des courbes de teneurs en CO₂ atmosphérique et dans le forage peut également faire référence à ces cycles de 12h. En revanche, les cycles de 8h n'apparaissent pour aucun des paramètres.

Les informations tirées de la Figure 5.40 sont globalement reproductibles pour les périodes chaudes de l'année (printemps, été..). En période hivernale, les cycles journaliers restent bien présents mais leur intensité est très diminuée et les relations entre les différents paramètres sont moins évidentes.

Pour aller plus loin dans l'analyse fréquentielle de la courbe des teneurs en CO₂ dans le sol, le traitement statistique décrit précédemment a été adapté et reconduit directement à partir des courbes hautes fréquences y_{hf} . Ceci permet de soustraire les fluctuations caractérisant les courbes y_{hf} et d'identifier si possible d'autres fréquences cycliques de périodes inférieures, et d'amplitude inférieure.

On obtient alors des courbes très hautes fréquences (y_{thf}) à partir de l'équation suivante :

$$y_{thf} = y_{hf} - y_{hf\ moy} \quad (5-11)$$

La Figure 5.41 montre les deux composantes des courbes hautes fréquences (y_{hf}) : les courbes correspondant aux « très hautes fréquences (y_{thf}) (rouge et noir) » ainsi que les courbes moyennes (courbes de tendance journalière) soustraites ($y_{hf\ moy}$) (bleu et vert).

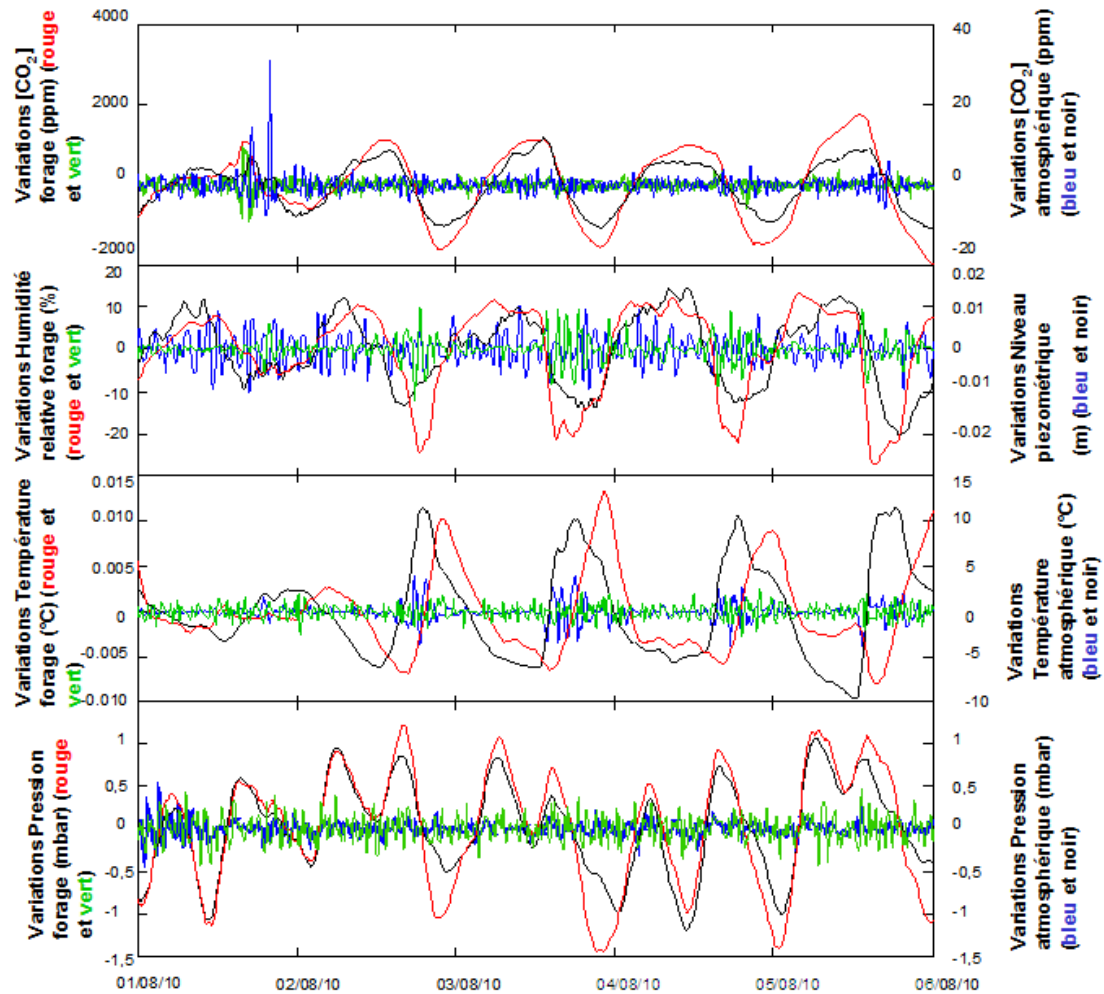


Figure 5.41 : Visualisation des courbes très hautes fréquences sur la période du 01/08/2010 au 06/08/2010 (bleu et vert). Les courbes moyennes retranchées aux courbes y_{HF} sont représentées en rouge et noir.

On constate que les courbes très hautes fréquences (y_{thf}) ont une amplitude très faible par rapport aux cycles journaliers. Le Tableau 5-6 compare l'amplitude moyenne de ces courbes et la limite de détection des métrologies utilisées.

Tableau 5-6: Comparaison entre l'amplitude des courbes très hautes fréquences calculées et la précision des mesures des différentes métrologies

Paramètre mesuré	Amplitude moyenne des variations	Précision des mesures
CO ₂ forage	-200/+200 ppm	+/-1000 ppm
CO ₂ atmosphérique	-4/+4 ppm	+/- 20 ppm
Niveau piézométrique	-0.01/+0.01 m	+/-0.01 m
Humidité relative	-8/+8 %	+/-5%
Pression atmosphérique	-0.5/+0.5 mbar	+/-1 mbar
Pression forage	-0.5/+0.5 mbar	+/- 1 mbar
Température forage	+/- 0.002	+/-0.01°C
Température atmosphérique	+/-2°C	+/-0.01°C

Globalement, les courbes très hautes fréquences ont une amplitude inférieure ou proche de la limite de détection des métrologies pour l'ensemble des paramètres mesurés. Nous considérerons en conséquence ce signal très haute fréquence comme du « bruit » de mesure qui ne sera pas pris en compte dans l'analyse interprétative.

Compte tenu des résultats de ces analyses fréquentielles opérées sur la courbe des teneurs en CO₂ du sol, et de la réalité physique des ces cycles, nous avons jugé opportun d'approfondir l'analyse sur la fréquence la plus significative: la fréquence journalière.

b) Analyse en Composantes principales des fluctuations journalières

Afin d'approfondir l'étude comparative des 8 paramètres mesurés à l'échelle journalière, nous avons réalisé un autre traitement statistique: l'Analyse en Composantes Principales (ACP). L'analyse a été réalisée sur des périodes de 2 mois afin de considérer l'influence saisonnière sur l'amplitude des cycles journaliers. La Figure 5.42 présente les cercles de corrélation obtenus.

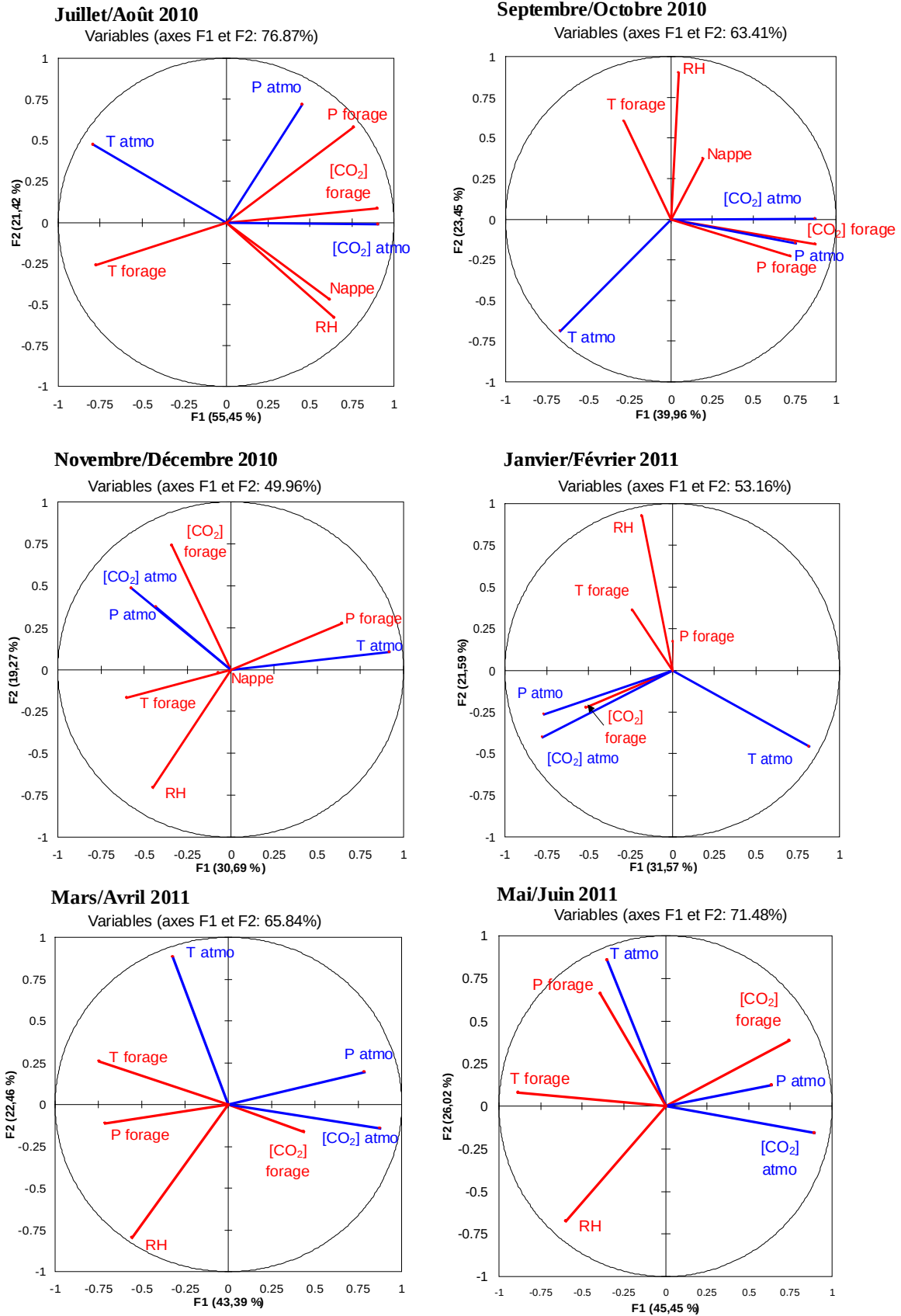


Figure 5.42 : Cercles de corrélation issus de l'analyse ACP des courbes hautes fréquences (période journalière) pour les différentes périodes de l'année.

La Figure 5.42 met en évidence les points suivants :

- Une corrélation entre les variations journalières de concentration en CO₂ dans le forage et dans l’atmosphère bien marquée pendant l’été 2010. Cette corrélation linéaire est moins marquée au début de l’Automne 2010 et au Printemps 2011.
- Une anti-corrélation entre les variations journalières de concentration en CO₂ dans le forage et de température dans le forage, particulièrement marquée en été 2010. Cette anti-corrélation disparaît progressivement en automne et hiver 2010, puis réapparaît au printemps 2011.

La Figure 5.43. illustre en A et B ces relations pour la période Juillet/Août 2010.

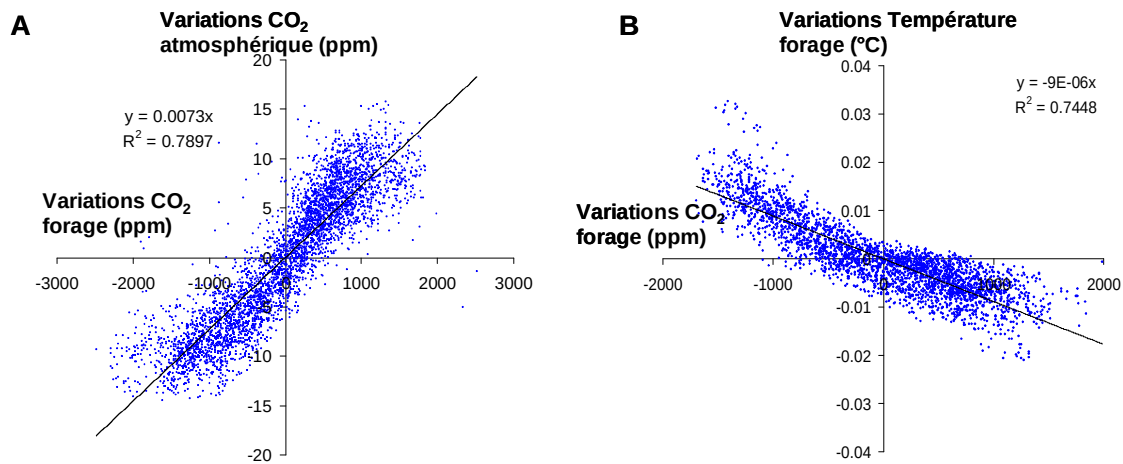


Figure 5.43 : Corrélation entre les variations journalières de teneur en CO₂ dans le Minipuits et dans l’atmosphère (A) et entre les variations journalières de teneur en CO₂ dans le Minipuits et de température interne au Minipuits (B) pour la période Juillet/ Août 2010.

La corrélation entre les variations journalières de teneur en CO₂ dans le forage Minipuits et de teneur en CO₂ atmosphérique est très bonne, avec un coefficient de régression linéaire de 0,79. De plus, on observe une tendance linéaire assez bien définie entre les variations journalières de température du forage et de teneur en CO₂ dans le forage avec un coefficient de régression de 0,74.

La relation inverse entre l’évolution journalière de la teneur en CO₂ dans le forage et de la température du forage est complexe à expliquer, d’autant plus que celle-ci dépend des saisons. En effet, les principaux facteurs susceptibles de faire augmenter la teneur en CO₂ dans le sol sont les suivants :

- Un accroissement de l’activité biologique dans le sol la nuit, par rapport au jour. Celle-ci pourrait en effet résulter d’un accroissement de l’humidité du sol la nuit par rapport au jour, qui stimulerait l’activité biologique. Cette influence a été observée dans de nombreuses études (voir Chapitre 5.4.1.2. p 230). L’humidité relative dans le sol suit en effet des fluctuations

diurnes pratiquement en phase avec les fluctuations diurnes observées pour la teneur en CO₂ dans le sol (Figure 5.40 p 244).

- Un accroissement de l'activité photosynthétique des plantes en surface le jour, qui se traduirait dans le sol par une intensification de l'activité racinaire. Toutefois, si le processus de photosynthèse est en mesure d'expliquer les variations de teneur en CO₂ dans l'atmosphère (avec une amplitude de l'ordre de 20 ppm), il paraît insuffisant pour expliquer les variations de teneurs en CO₂ dans le sol qui sont 100 fois plus importantes (de l'ordre de 2000 ppm). De plus nous avons vu précédemment (voir Chapitre 3.3.3. p 111) que l'influence de l'activité biologique en surface sur le site de Rouse 1 est probablement très mineure.
- Une influence de la nappe perchée, riche en CO₂ dissous. En effet, les variations du niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle, et donc, par hypothèse, de la nappe perchée, présentent des cycles avec une fréquence de 24 h (Figure 5.40). Comme nous l'avons observé sur la Figure 5.40, ces variations devancent légèrement (de quelques heures) les variations cycliques diurnes des teneurs en CO₂ dans le sol et dans l'atmosphère. La Figure 5.44 A montre la relation entre les variations journalières de la teneur en CO₂ dans le forage et les variations journalières du niveau piézométrique.

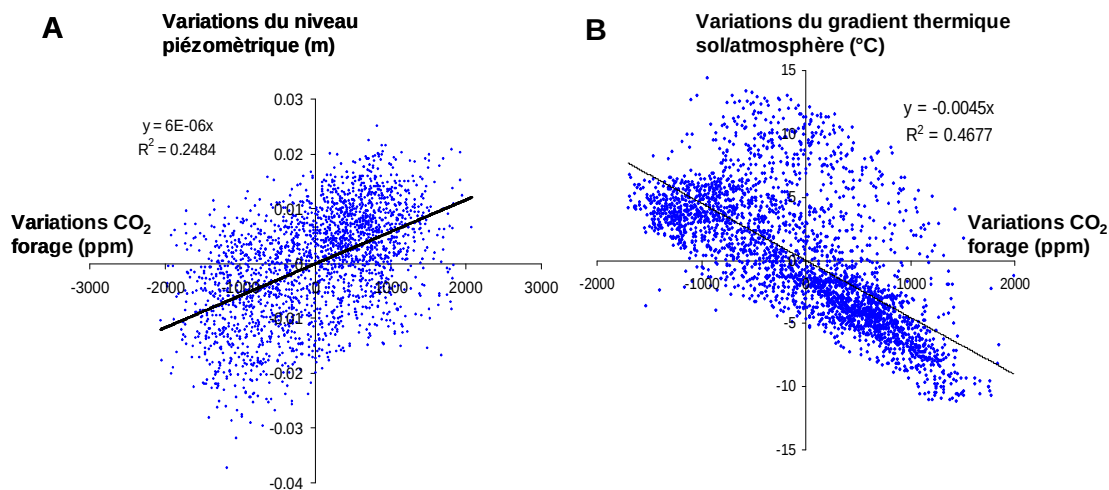


Figure 5.44: Relation entre les fluctuations journalières de la teneur en CO₂ mesurées dans le Minipuits et le niveau piézométrique mesuré dans le puits Sentinelle (A) et entre les fluctuations journalières de la teneur en CO₂ dans le sol et le gradient thermique journalier entre le sol et l'atmosphère (B).

Il n'existe pas de relation très claire entre ces deux paramètres (coefficient de régression de 0,25). L'absence de relation directe peut s'expliquer par le décalage temporel entre les minima et maxima de ces deux paramètres. En revanche cela n'exclut pas une relation de

cause à effet : l'augmentation de la teneur en CO_2 dans le sol apparaît quelques heures après l'augmentation du niveau piézométrique. Toutefois ces deux paramètres évoluent dans le même sens, contrairement à ce qui a été observé à l'échelle globale. En ce sens, on ne peut pas expliquer cette relation par des phénomènes de dissolution et de libération de gaz à l'interface nappe/ phase gazeuse. L'interprétation de ces observations fait probablement appel à d'autres mécanismes d'interaction entre la nappe et les gaz sus-jacent qui nécessiteraient une analyse approfondie. Il se pourrait par exemple que l'augmentation du niveau piézométrique chasse le gaz présent dans les pores du sol, et en particulier le CO_2 , puisque cette eau est enrichie en CO_2 dissous. Cela donnerait lieu à un transfert de gaz entre le sous-sol et la surface. De plus, cette hypothèse expliquerait également une bonne corrélation entre les variations journalières de la teneur en CO_2 dans le sol et dans l'atmosphère. En revanche ceci ne peut expliquer la relation entre les variations journalières de la concentration en CO_2 et la température dans le forage.

- Un gradient thermique entre le sol et l'atmosphère

La Figure 5.44 B montre la relation entre les variations journalières de la teneur en CO_2 dans le forage et les variations journalières du gradient thermique entre le sol et l'atmosphère. On observe une relation inverse entre ces deux paramètres, néanmoins assez dispersée (coefficient de régression de 0,46). A l'échelle journalière, la teneur en CO_2 dans le sol augmente avec une diminution du gradient thermique et inversement. Le gradient thermique entre le sol et l'atmosphère peut en effet être le moteur de flux gazeux à l'interface sol/atmosphère. Lorsque le gradient thermique entre le sol et l'atmosphère diminue, le CO_2 , produit par la micro biosphère ou par les fluctuations de la nappe a tendance à s'accumuler dans les horizons superficiels de la géosphère; inversement lorsque le gradient thermique entre le sol et l'atmosphère augmente, le transfert du CO_2 vers l'atmosphère s'accélère et les gaz du sol s'équilibrent plus rapidement avec l'atmosphère. De plus, il est possible que la teneur en CO_2 en surface (à 1 m) soit davantage gouvernée par le flux de CO_2 émanant du sol que par les processus biologiques de surface, d'autant plus que la biosphère de surface est à priori peu abondante sur le site de Rousse. Cela expliquerait les profils similaires entre l'évolution journalière des teneurs en CO_2 atmosphérique et des teneurs en CO_2 dans le sol.

La signification physique des relations existantes entre les fluctuations journalières des teneurs en CO_2 dans le forage et dans l'atmosphère et les autres paramètres est donc à ce jour peu élucidée. Pour aller plus loin dans l'explication de ces relations, des mesures

complémentaires, et en particulier dans la nappe perchée à –6 m de profondeur seraient nécessaires.

5.4.2.2. Discussion

A l'échelle journalière, les relations observées entre les variations de teneur en CO₂ dans le sol et dans l'atmosphère sont très différentes de celles observées à l'échelle globale. En effet, on observe une influence moins directe du niveau piézométrique. En revanche, il est très probable que les fluctuations de teneur en CO₂ dans le sol soient le résultat d'un ensemble de processus liés :

- aux fluctuations journalières du niveau piézométrique, et donc par hypothèse de la nappe perchée
- à la variation de l'intensité de l'activité biologique en fonction des variations diurnes d'humidité relative dans le sol
- au gradient thermique entre le sol et l'atmosphère pouvant être positif (été) ou négatif (hiver).

Comme nous l'avons vu, ces relations sont mieux définies pendant la période estivale, et disparaissent quasiment pendant la période hivernale. Rappelons cependant que, à cette échelle, à partir du mois de septembre 2010, les mesures infrarouges de teneur en CO₂ dans le sol sont partiellement perturbées par la présence de la signature IR de l'eau liquide sur les spectres IR. Bien que des corrections aient été effectuées sur les spectres, cela pourrait en partie expliquer une meilleure corrélation entre la teneur en CO₂ dans le forage et les autres paramètres pendant la période de juillet/août 2010.

Cette dépendance aux saisons peut être également due à l'influence des variations climatiques sur l'activité biologique d'une part, et du gradient thermique entre le sol et l'atmosphère d'autre part, qui gouverne le transfert des gaz entre le sol et l'atmosphère.

La complexité de ces variations journalières, dont l'amplitude dépend des variations climatiques annuelles, donne lieu à trop d'incertitudes pour aller vers un modèle phénoménologique explicatif.

Toutefois, rappelons que ces variations journalières de teneur en CO₂ dans le sol ont une très faible amplitude par rapport aux variations globales. L'amplitude maximale en été est de 4000 ppm, ce qui correspond à environ 9% de la variabilité intrinsèque globale de la courbe de teneur en CO₂. En conséquence, l'absence de modèle décrivant ces fluctuations ne gêne en aucun cas la surveillance proprement dite du compartiment géosphère, puisque les

fluctuations journalières ont une amplitude bien inférieure à l'enveloppe de variation de teneur en CO₂ définie dans le Chapitre 5.4.1.1. p220 .

5.5. CONCLUSIONS INTERMEDIAIRES

Les principaux points à mettre en avant à partir de ce travail de thèse et touchant le monitoring des gaz de la géosphère sont :

- La mise en place d'une plate-forme de monitoring géochimique in situ, continue et déportée des gaz du sol autorise une lecture et une analyse fine des concentrations en gaz et de leur dynamique de transfert.
- Les mesures de gaz par spectroscopie infrarouge et Raman opérées dans le sol (forage Minipuits, 3,4 m) au voisinage du puits d'injection du site de Rousse 1 ne révèlent aucune trace de gaz non atmosphérique (CH_4 ou H_2S).
- L'enregistrement continu de la courbe d'évolution de la concentration en CO_2 mesurée dans le sol (forage Minipuits, 3,4 m) fait apparaître une gamme de variation allant de 5000 à 53 000 ppm sur une période regroupant pratiquement sept cycles saisonniers (du 28/04/2010 au 13/11/2011).
- L'analyse des variations majeures (basse fréquence) de cette courbe a été faite sur la base d'une approche statistique de type Analyse en Composantes Principales (ACP).
- Cette analyse montre que ces variations majeures sont anti-corrélées linéairement avec les variations du niveau piézométrique mesurées au niveau du puits Sentinelle.
- Cette approche statistique a permis de définir une enveloppe de variabilité rendant compte des fluctuations de la concentration en CO_2 du sol au niveau du PAD de Rousse et à proximité du puits d'injection. Les bornes haute et basse de cette enveloppe sont définies à partir des 2 régressions linéaires suivantes :

- Borne haute : $[\text{CO}_2]_{\text{forage}} = -19911 \times N - 871474$

- Borne basse : $[\text{CO}_2]_{\text{forage}} = -19181 \times N - 849246$

- La signification physique de ce modèle statistique implique la prise en compte d'éléments complémentaires, en particulier liés à l'environnement géologique karstique du plateau de Jurançon. Tous ces éléments n'étant pas encore disponibles, un certain nombre d'hypothèses a été nécessaire pour aller au bout de cette démarche.

- Les variations majeures (basse fréquence) peuvent s'expliquer par des processus de dissolution et de relargage, de CO₂ dépendant de la géométrie de la nappe perchée située à -6 m.
- Ces processus de transfert de gaz mettent en avant l'existence d'interfaces d'échanges à la fois fixes (sol/atmosphère) et mobiles (sol/nappe perchée, nappe perchée) et l'existence d'une zone d'échange entre les différentes nappes (nappe perchée, nappe phréatique). L'ensemble de ces considérations a été regroupé au sein d'un modèle phénoménologique global.
- Les variations mineures (hautes fréquences) de la courbe des teneurs en CO₂ dans le sol (forage Minipuits, -3,4 m) sont essentiellement journalières. Ces variations sont à ce jour peu élucidées. Toutefois elles semblent combiner des facteurs climatiques (humidité des sols), biologiques, hydrogéologiques, et thermiques (gradient thermique entre le sol et l'atmosphère).
- Les variations journalières sont d'amplitude très inférieure (de l'ordre de 1000 ppm) aux variations majeures (de l'ordre de 40 000 ppm). Elles n'impactent pas le modèle prédictif de surveillance.

CHAPITRE 6: MONITORING DES GAZ DANS L'ATMOSPHERE (de 1 à 2000 m), (CO₂, CH₄, SO₂, H₂S)

Un des objectifs de ces travaux de recherche était de pouvoir réaliser un monitoring des gaz dans l'atmosphère, essentiellement basé sur le développement métrologique d'un outil de télédétection infrarouge terrestre en mode passif. Une des finalités était de pouvoir poser les premières bases d'une simulation expérimentale chimique 2D/3D des panaches gazeux.

Dans le cadre du projet ANR Sentinelle, cet aspect relatif au monitoring atmosphérique, a été conduit selon deux axes métrologiques complémentaires :

- L'axe de télédétection infrarouge en mode passif par un spectromètre à trajet optique ouvert de type OPAG 33/EM27, évoqué dans ce travail de thèse (voir Chapitre 4 p 113).
- L'axe de télédétection LASER de type LIDAR DIAL, animé par le laboratoire de météorologie Dynamique (LMD, Ecole Polytechnique de Paris, Palaiseau, France). Cet axe de télédétection s'articulait essentiellement autour de la construction d'un prototype original de type LIDAR DIAL COWI (pour CO₂ Wind), permettant une mesure très précise (de l'ordre de 65 ppm) et résolue en distance, des concentrations en CO₂ atmosphérique et de leur dynamique.

On voit donc nettement la complémentarité évidente entre la télédétection infrarouge passive par OPAG 33/EM27 (résolution spatiale modulable, pas de résolution en distance, analyse multi-gaz) et la télédétection par LIDAR DIAL (résolution spatiale large, résolution en distance, analyse mono-gaz, dynamique). Le développement du prototype LIDAR COWI a été effectué sur plus de 4 années. Il est actuellement en phase de fin de développement. Les premières mesures de test ont été effectuées sur le site de Palaiseau (avril 2012). Il n'a donc pas été possible de réaliser les campagnes de monitoring atmosphérique couplées OPAG 33/ LIDAR DIAL qui étaient prévues cette dernière année. Ces campagnes sont reportées au premier semestre 2013.

Compte tenu de ces éléments, le Chapitre 6 sera donc essentiellement focalisé sur les actions de monitoring des gaz (CO₂, CH₄, H₂S et SO₂) entreprises par télédétection IR en mode passif. Deux raisons nous ont amené à étudier, en plus du CO₂ atmosphérique, le CH₄, le H₂S et le SO₂:

- Le CH₄ et le H₂S sont deux gaz naturellement présents dans les réservoirs de gaz naturel et pétrole, qui, une fois déplétés, peuvent être choisis pour le stockage à long terme du CO₂. C'est le cas du gaz présent dans le réservoir de Rousse 1, dont la composition chimique est donnée au Chapitre 2.2.1. p 34.

- Le SO_2 résulte de l'exploitation du charbon, pétrole et gaz naturel. Il constitue un des polluants importants rencontrés sur les sites pétrochimiques tels que le site de Lacq, situé à une quarantaine de kilomètre du site de stockage de Rousse 1. En conséquence, ce gaz peut être utilisé en tant que traceur de polluants anthropiques de surface, en provenance du site de Lacq. Le suivi spatio-temporel de ce gaz permet d'évaluer l'influence des émissions anthropiques de surface en fonction de l'intensité de l'activité industrielle et des fluctuations climatiques (vent,...).

A partir des développements qualitatifs et quantitatifs présentés au Chapitre 4.3. p 124 nous avons été amenés à conduire nos expériences sur les 3 sites suivants :

- Le site pétrochimique de Lacq (Pyrénées Atlantiques, France)
- Un site industriel de fabrication de produits carbonatés (Novacarb, Meurthe et Moselle, France),
- Le site d'injection de Rousse 1 (Pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse, France).

L'approche de simulations expérimentales 2D puis 3D a été réalisée graduellement à partir du retour d'expérience issu de ces trois sites. Ceci nous a permis, pour la première fois, de réaliser une simulation expérimentale 3D de la distribution des enveloppes de CO_2 à l'aplomb du puits d'injection du site d'injection de Rousse 1.

6.1. OPTIMISATION DU TRAITEMENT DU SIGNAL D'EMISSION INFRAROUGE DES GAZ EN CONDITIONS REELLES

Ce paragraphe présente les principaux résultats issus des mesures sur site en conditions réelles. Ces résultats sont présentés en deux temps, avec dans une première partie des analyses par télédétection de composition de panaches gazeux, issus de cheminées d'usines sur sites industriels. Dans une seconde partie, l'étude sera focalisée sur la spatialisation chimique 2D et 3D du CO_2 sur le site de Rousse 1.

6.1.1. MONITORING PONCTUEL DE PANACHES GAZEUX SUR SITES INDUSTRIELS

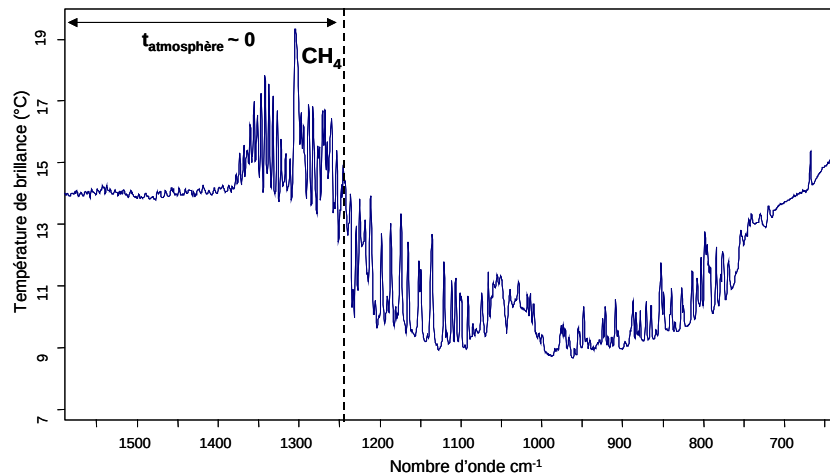
Les mesures de laboratoire (voir Chapitre 4.4. p 143) ont montré les capacités de l'OPAG 33/EM27 à détecter certains des composants gazeux étudiés (CO_2 , CH_4). Cependant, l'apparition de contraintes supplémentaires sur le terrain, tels que les conditions climatiques, qui impactent directement le gradient thermique entre les différentes « couches » considérées, la maîtrise plus ou moins possible de l'arrière-plan ou de la distance entre l'enveloppe gazeuse et le système de télédétection, peuvent parfois complexifier l'analyse. De plus, les mesures en laboratoire ont été effectuées sur des gaz étalons simples CO_2/Ar et CH_4/Ar , bien différents des mélanges gazeux susceptibles d'être rencontrés sur le site de Rousse 1. En conséquence, ce paragraphe présente l'analyse qualitative des signaux issus d'expériences réalisées en conditions réelles sur des mélanges gazeux issus de panaches d'usines. Des exemples sont donnés pour chacun des gaz étudiés, afin de cerner les limites et les conditions idéales pour leur détection en conditions réelles.

Pour l'ensemble des expériences présentées dans ce paragraphe, les paramètres de mesures par OPAG 33/EM27 étaient les suivant:

- Résolution : 1 cm^{-1}
- Gamme spectrale: $600 - 1600 \text{ cm}^{-1}$
- Nombre de scans: 16 scans/ mesure
- Fonction d'appodisation: Blackman-Harris 4 term

a) Le Méthane CH_4

Le CH_4 est l'un des gaz majoritaires résidant dans les réservoirs de gaz naturels profonds, tels que les réservoirs d'hydrocarbures dans la région de Rousse. En ce sens, ce gaz peut être utilisé en tant que traceur de fuite. Son suivi dans l'atmosphère permet donc de détecter des anomalies de composition liées à l'injection de CO_2 , de localiser ces anomalies et de les quantifier. Il est donc apparu essentiel de focaliser en partie cette étude sur la détection de ce gaz en surface par notre système de télédétection infrarouge passive. Pour rappel, le CH_4 présente une signature infrarouge bien définie située en bordure de fenêtre atmosphérique (Rappel Figure 4.22 p 150), entre 1200 cm^{-1} et 1390 cm^{-1} (mode de vibration ν_4).



Rappel Figure 4.21 p 147 : Spectre mesuré sur le mélange étalon CH_4/Ar à 20500 ppm (cellule à gaz) porté à une température de 23°C avec le ciel pour arrière-plan. La température extérieure était de 14°C.

La faible transmittance de l'atmosphère dans cette gamme spectrale rend la détection de ce gaz complexe. Les différentes expériences réalisées sur la cellule à gaz ont permis d'établir un certain nombre de contraintes nécessaires pour que le CH_4 puissent être détecté :

- Une différence de température entre le CH_4 et la température ambiante minimale de 0,5 °C quelle que soit la concentration.
- Les concentrations supérieures à 500 ppm.m sont détectées, limite minimale de concentration à laquelle ont été bornés les tests expérimentaux.

Dans ces conditions, le CH_4 est très bien détecté.

Des essais ont été réalisés sur un site de stockage de déchets, où la concentration en CH_4 dans le sol et à l'interface sol/atmosphère (+1m) s'avère localement importante. Au niveau atmosphérique (> 5m), ce gaz n'a pas été détecté.

Cette situation reflète une des limites de détection du CH_4 dans l'atmosphère à température ambiante par télédétection infrarouge passive. En effet, une source peu intense de CH_4 donnera lieu à un panache diffus, rapidement en équilibre thermique avec l'atmosphère. En conséquence, le gradient thermique entre le CH_4 et l'atmosphère sera faible, inférieur à 0,5°C, qui constitue notre seuil de détection pour ce gaz.

b) Le dioxyde de Soufre (SO_2)

Le SO_2 est un gaz fréquemment rencontré sur les sites industriels pratiquant la combustion des charbons, pétroles et gaz naturels, tels que le site de Lacq. Le SO_2 possède deux bandes d'émissions dans la fenêtre spectrale utilisée, dont l'une centrée à 1360 cm^{-1} (mode de

vibration ν_3) et l'autre à 1150 cm^{-1} (mode de vibration ν_1). La première, la plus intense, est située en dehors de la fenêtre atmosphérique, ce qui peut parfois rendre sa détection difficile. Celle-ci est conditionnée par la différence de température entre l'air ambiant et le SO_2 (voir Chapitre 4.3.2. p 127). La seconde bande d'émission, beaucoup moins intense, est située dans une gamme spectrale où la transmittance de l'atmosphère est proche de 1. En conséquence, sa détection sera contrainte par le contraste de température de brillance entre le SO_2 et l'arrière-plan. La Figure 6.1 illustre un exemple de télédétection de SO_2 au niveau d'un panache gazeux issu de l'usine de production et de commercialisation de carbonate et bicarbonate de sodium et de sulfate de sodium, Novacarb (Laneuveville, Lorraine, France). Le spectre de référence du SO_2 issu de la librairie PNNL est représenté en rouge sur la Figure 6.1.

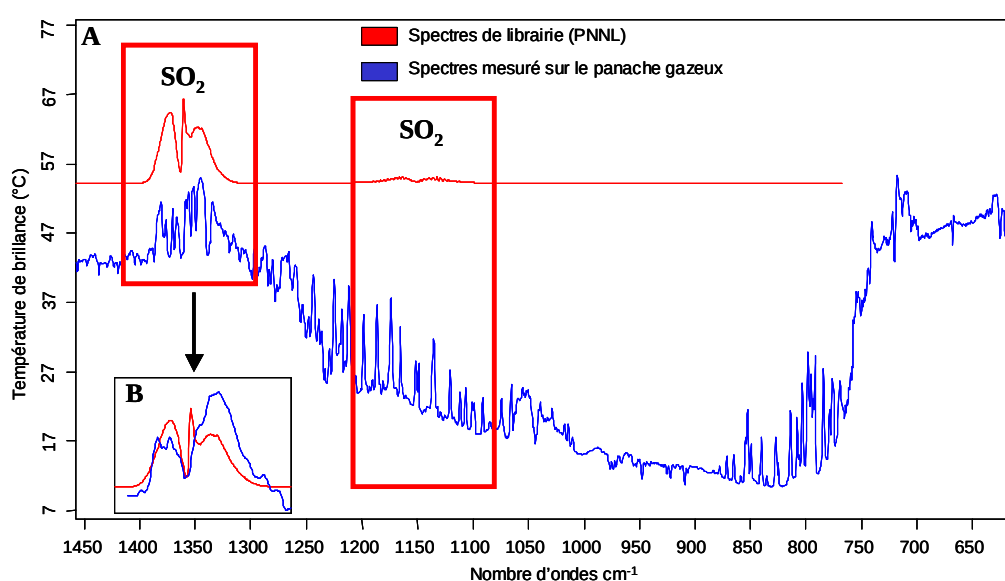


Figure 6.1 : A) Exemple de spectre de température de brillance (bleu) mesuré sur un panache de l'usine de production et commercialisation de carbonate et bicarbonate de sodium et de sulfate de sodium Novacarb (Laneuveville, Lorraine). En rouge, le spectre de référence du SO_2 issu de la librairie PNNL est représenté. B) Spectre corrigé de la vapeur d'eau sur la gamme spectrale spécifique au SO_2 .

Le travail d'identification du signal du SO_2 se fait sur 2 fenêtres spectrales entre 1425 et 1280 cm^{-1} et 1201 et 1070 cm^{-1} respectivement. Sur la fenêtre haute fréquence (1425 et 1280 cm^{-1}), on observe l'existence des bandes d'émissions de la vapeur d'eau, qui viennent se surimposer aux structures fines des bandes du SO_2 . Une soustraction des bandes de vapeur d'eau s'avère nécessaire. Le spectre de référence de vapeur d'eau utilisé pour cette soustraction, correspond à un spectre mesuré de télédétection de vapeur d'eau atmosphérique. Cette soustraction est présentée Figure 6.1 B (courbe bleue). Cette soustraction fait maintenant apparaître très nettement l'enveloppe spectrale du SO_2 détectée entre 1275 et 1425 cm^{-1} (Figure 6.1 B, courbe bleue).

L'aspect quantitatif pour le SO_2 a été abordé au travers d'un second exemple de mesure, sur des panaches industriels issus de l'industrie de Lacq (Pyrénées Atlantiques, France). Comme nous l'avons vu au Chapitre 4.3.3. p 133, l'analyse quantitative des gaz présents dans un panache diffusant dans l'atmosphère s'effectue à partir d'un modèle 3 couches :

- La couche 1 représente l'atmosphère entre le spectromètre et le panache
- La couche 2 représente le panache gazeux
- La couche 3 représente l'arrière-plan (le ciel).

En posant l'hypothèse que le panache gazeux est rapidement en équilibre thermique avec l'atmosphère, la transmittance du panache gazeux peut être déterminée à partir de deux mesures effectuées en gardant le même angle d'élévation, l'une étant réalisée au travers du panache gazeux et l'autre réalisée directement sur le ciel (voir Chapitre 4.3.3.1.4. p 141). La Figure 6.2 montre les spectres de température de brillance obtenus pour une mesure réalisée sur le ciel (bleu) et une seconde mesure réalisée au travers du panache gazeux (rouge).

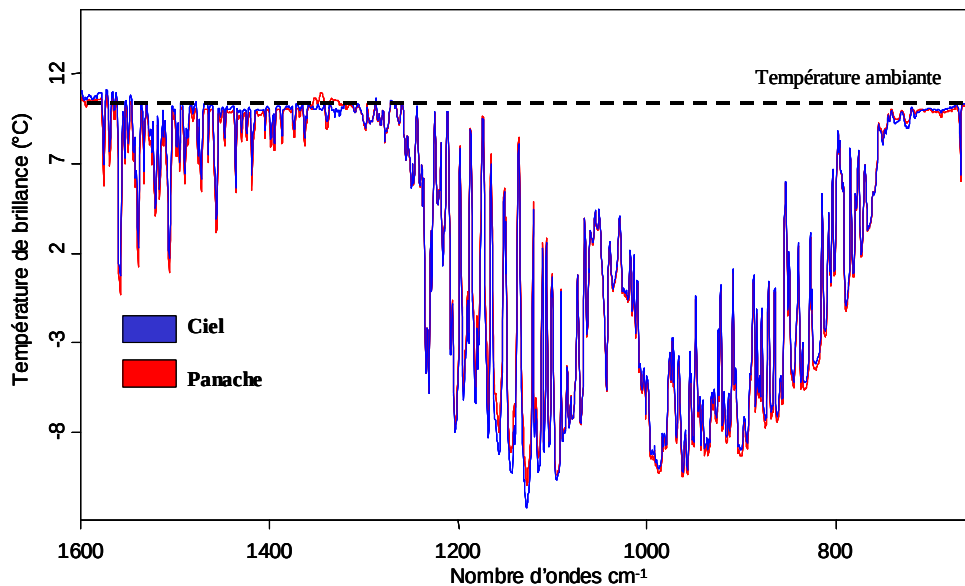


Figure 6.2: Spectres de température de brillance mesurés sur le ciel (bleu) et à travers un panache gazeux issu d'une cheminée de l'usine de Lacq (rouge). La température ambiante peut être calculée à partir de la ligne de base visible dans la gamme spectrale où l'atmosphère est pratiquement opaque (1350–1600 cm⁻¹).

Le spectre de transmittance t_2 du panache gazeux obtenu à partir des équations évoquées au Chapitre 4.3.3.1.4. p141 est présenté sur la Figure 6.3.

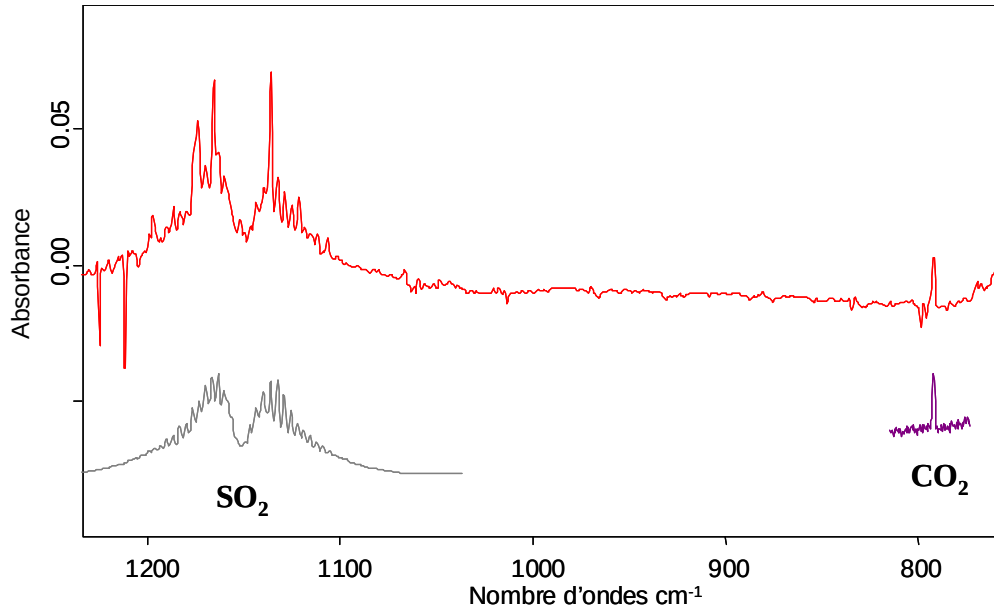


Figure 6.3 : Spectre d'absorbance correspondant aux composés présents dans le panache gazeux issu d'une cheminée de l'usine de Lacq (rouge). Ce spectre montre la présence de SO_2 (gris) et CO_2 (violet).

Ce spectre de transmittance (rouge) fait apparaître les signatures infrarouges théoriques du CO_2 à 791 cm^{-1} et du SO_2 centrée à 1150 cm^{-1} (spectres théoriques des gaz étalons représentés en gris pour le SO_2 et violet pour le CO_2). Le SO_2 a été quantifié à partir des lois de quantifications définies au Chapitre 4.3.3.2. p 142. On obtient une concentration de 712 ppm.

c) Le sulfure d'hydrogène (H_2S)

Le sulfure d'hydrogène fait également partie des constituants gazeux présents dans les réservoirs de gaz naturel. Ce gaz peut ainsi constituer un second traceur de fuite. Son suivi en surface est également essentiel pour la sécurité du personnel présent sur le site de Rousse 1. La difficulté de sa télédétection réside essentiellement dans les très faibles valeurs de concentrations définies au niveau des seuils d'alertes (50 ppm).

Le profil d'émission infrarouge du H_2S se caractérise par une multitude de fines bandes de vibration/rotation situées entre 900 et 1600 cm^{-1} , dont la plus intense est située à 1293 cm^{-1} (mode de vibration ν_2). La détection de ce gaz est très complexe car son intensité est très faible par rapport à celle des bandes de vapeur d'eau qui se superposent. La structure fine des bandes de H_2S (largeur à mi-hauteur voisine de 2 cm^{-1}) empêche toute soustraction de vapeur d'eau possible dans cette gamme spectrale. Il est nécessaire de recourir à des régions spectrales où ce type de superposition est le plus faible possible.

Deux régions spectrales ont été identifiées :

- entre 1130 et 1145 cm^{-1}
- entre 1192 et 1204 cm^{-1}

La Figure 6.4 illustre un exemple de télédétection par notre système du H_2S (courbe bleue) présent dans un panache issu de l'usine de production de Lacq (Pyrénées Atlantiques, France). En rouge, les spectres de référence (bibliothèque PNNL) de la vapeur d'eau et du H_2S sont reportés.

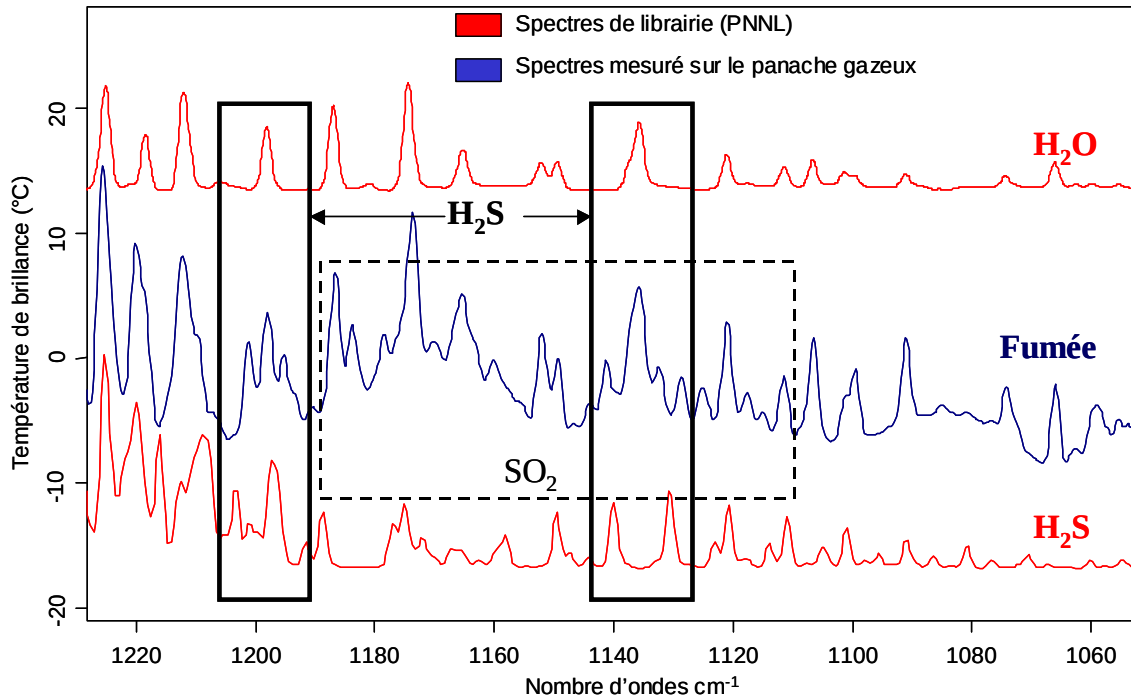


Figure 6.4 : Exemple de spectre de température de brillance (bleu) mesuré sur le site de Lacq. En rouge, les spectres de référence du H_2S et de la vapeur d'eau issus de la bibliothèque PNNL sont représentés.

Cette figure illustre parfaitement la nécessité d'un travail d'identification à partir de différentes fenêtres spectrales. En effet, sur la fenêtre située entre 1130 – 1145 cm^{-1} , on voit très nettement apparaître, côté haute et basse fréquence de la bande principale de vapeur d'eau, la présence de deux bandes fines supplémentaires, attribuables sans ambiguïté à H_2S (Figure 6.4, rouge). Pour confirmer cette attribution, le même raisonnement est transposable sur la deuxième fenêtre spectrale située entre 1192 et 1204 cm^{-1} .

d) Le dioxyde de carbone (CO_2)

Si la télédétection IR du CO_2 atmosphérique est aisée, la discrimination des sources de CO_2 est nettement plus complexe. En effet, le signal d'émission infrarouge d'un panache gazeux

va complètement se superposer au signal issu de l'intégralité des molécules de CO_2 atmosphériques présentes sur le trajet optique de mesure.

Le spectre type d'émission du CO_2 présente deux bandes exploitables dans la fenêtre spectrale d'étude, situées à 720 cm^{-1} et à $791,9\text{ cm}^{-1}$. Ces deux bandes ont la particularité de ne pas ou très peu interagir avec la vapeur d'eau. Pour rappel, la Figure 6.5 montre un spectre théorique du CO_2 (rouge), avec l'identification des bandes de vibration. Un spectre de vapeur d'eau est présenté en parallèle (bleu).

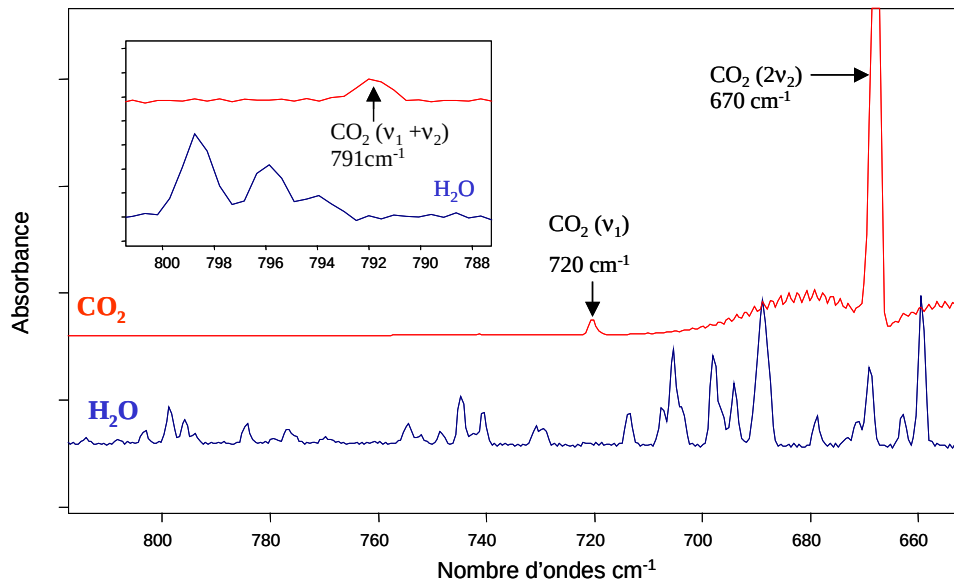


Figure 6.5 : Spectres théoriques du CO_2 et de la vapeur d'eau pour la gamme de nombres d'ondes compris entre 655 cm^{-1} et 820 cm^{-1} . Les modes de vibrations associés à chacune des bandes du CO_2 sont rappelés.

Les concentrations en CO_2 relativement faibles ($< 1\%$) sur des trajets optiques courts ($< 30\text{ m}$) sont détectées à partir de la bande centrée à 720 cm^{-1} . Les expériences en laboratoire sur la cellule à gaz ont montré également qu'il est possible de détecter, grâce à cette bande, une anomalie de concentration en CO_2 dans un panache dont la température diffère fortement de celle de l'atmosphère ($> 10^\circ\text{C}$) (voir Chapitre 4.4.2.2.2. p 152).

En revanche, dans le cadre de mesures atmosphériques intégrant de longues distances et à température quasi ambiante, il est nécessaire d'utiliser la bande spectrale la moins intense, située à $791,9\text{ cm}^{-1}$. La Figure 6.6 montre un exemple de spectre mesuré dans le ciel (bleu) et au travers d'un panache d'usine (rouge).

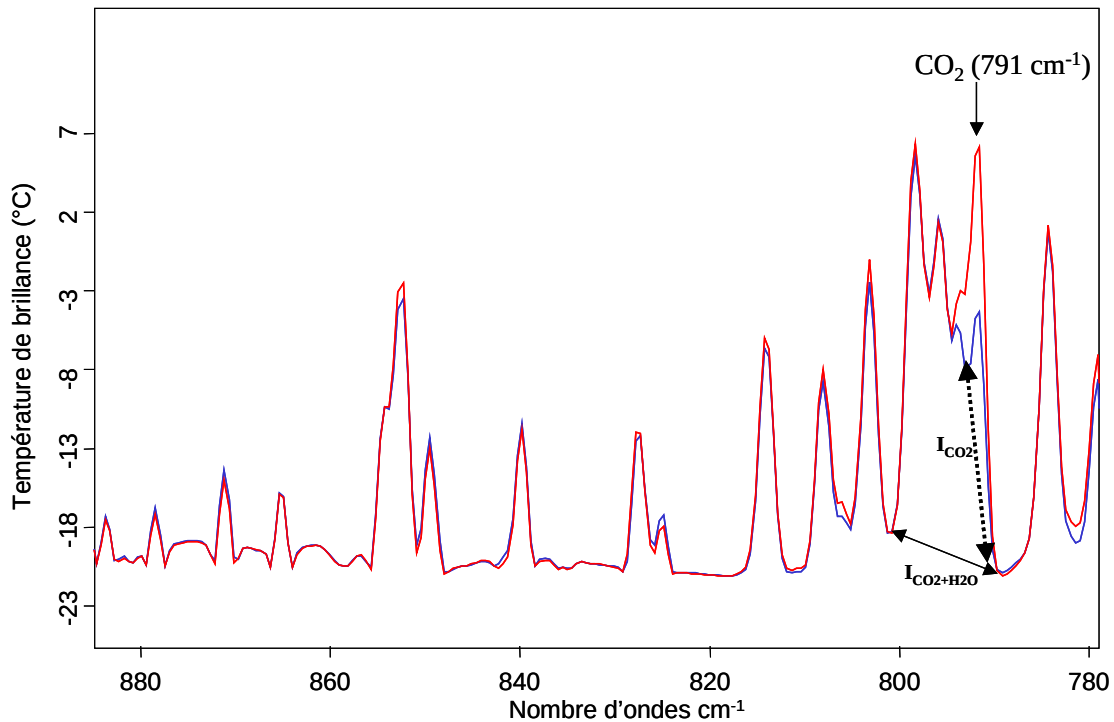


Figure 6.6 : Exemple de détection de panache de CO_2 issu de l'usine de Novacarb (Laneuveville, Lorraine). Le spectre bleu correspond à un spectre de température de brillance de l'arrière plan (ciel), et le spectre rouge correspond à une mesure réalisée au travers d'un panache gazeux. L'intégration des bandes I_{CO_2} et $I_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}$ permet de détecter la présence ou non d'un rejet de CO_2 .

On observe une intensité de la bande de CO_2 située à $791,9 \text{ cm}^{-1}$ plus importante sur le spectre correspondant au panache (rouge) que sur le spectre correspondant au ciel (bleu).

Comme on peut le voir sur ce spectre, le profil de la bande du CO_2 à $791,9 \text{ cm}^{-1}$ est impacté par la signature IR de la vapeur d'eau. En d'autres termes, une augmentation de la teneur en vapeur d'eau peut induire artificiellement une augmentation de l'aire de la bande du CO_2 à $791,9 \text{ cm}^{-1}$. En conséquence, pour détecter la présence de CO_2 dans un panache, il est préférable de se référer au rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ en procédant selon les étapes suivantes :

- Calcul du rapport d'aire $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}$ (Figure 6.6) qui compare l'aire I_{CO_2} de la bande du CO_2 entre 789 et $792,9 \text{ cm}^{-1}$ à l'aire totale $I_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}$, qui inclut les bandes de H_2O et de CO_2 entre 789 et 800 cm^{-1} . Ce rapport est dans un premier temps évalué dans toutes les directions de l'espace le jour j des mesures afin de définir une valeur moyenne représentant le rapport moyen de l'atmosphère. Puis, il est évalué pour les mesures sur panache gazeux.
- Détection des anomalies montrant une déviation par rapport au rapport $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}$ moyen. Le rapport $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}$ doit être constant en l'absence de panache quels que soient le trajet optique et l'arrière-plan visé. Dans le cas où ce rapport montre une déviation par rapport à la valeur moyenne définie précédemment, une anomalie de concentration en CO_2 ou en H_2O est détectée. Si cette anomalie est positive, elle traduit forcément une teneur en CO_2 plus importante que la moyenne atmosphérique.

Cette procédure d'identification spectrale a été testée et répétée un grand nombre de fois sur différents sites industriels.

La Figure 6.7 présente des mesures réalisées sur des panaches gazeux issus du site industriel de l'usine Novacarb (Laneuveville, Lorraine, France). Les croix rouges représentent les différents points de mesures effectués. La distance de mesure moyenne entre l'appareil et ces fumées était comprise entre 100 et 500 m.

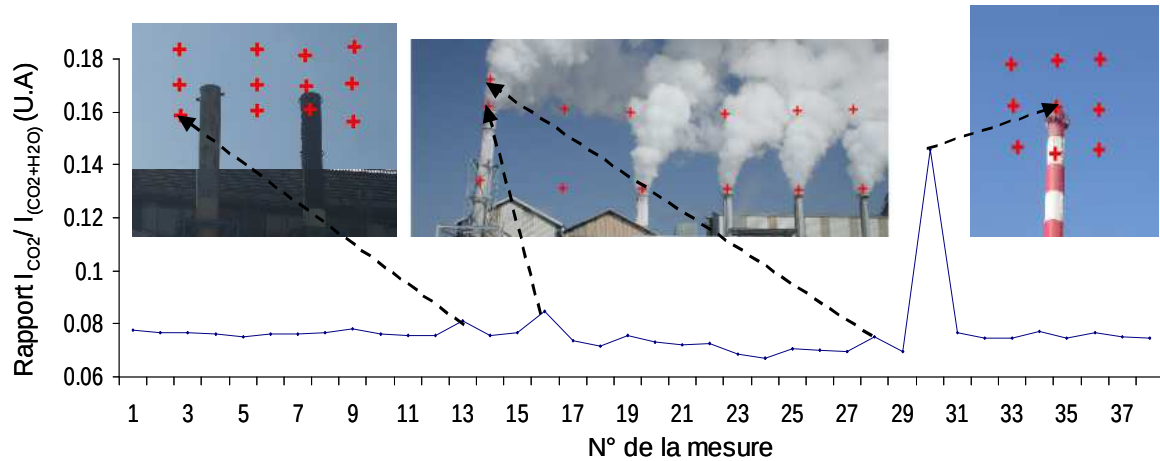


Figure 6.7 : Détection de panache de CO_2 sur l'usine de production de carbonate et bicarbonate de sodium de Novacarb (Laneuveville, Lorraine). En ordonnée, le rapport $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}$ est reporté.

A partir de ces différents points de mesure, nous avons présenté Figure 6.7, l'évolution du rapport $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}$ tel que défini à partir de notre protocole d'identification. On constate que l'évolution de ce rapport est quasi constante sur l'ensemble des mesures effectuées sur l'usine. On note cependant l'existence de certaines valeurs nettement supérieures à la moyenne, qui sont identifiées par des flèches sur la Figure 6.7. Ces mesures permettent de mettre en évidence les cheminées émettrices de CO_2 . On constate que l'absence de panache de fumée visible ne signifie pas forcément l'absence d'émission et inversement, la présence de panache de fumée visible ne signifie pas forcément l'émission de CO_2 . Les informations communiquées par les gérants de Novacarb ont confirmé l'émission de fortes teneurs en CO_2 par les cheminées de l'usine correspondant aux anomalies détectées.

La Figure 6.8 présente les mesures de panaches gazeux issus du site industriel de l'usine de production de Lacq (Total Lacq, Pyrénées Atlantiques, France). Les croix rouges représentent les différents points de mesures effectués. La distance de mesure moyenne entre l'appareil et ces fumées était comprise entre 1000 et 2000 m. Les mesures ont été réalisées sur 3 profils horizontaux correspondant chacun à un azimut (une altitude) différent. De la même façon que

précédemment, la Figure 6.8. montre aussi l'évolution du rapport $I_{CO_2}/I_{(CO_2+H_2O)}$. Les valeurs élevées de ce rapport sont également identifiées par des flèches.

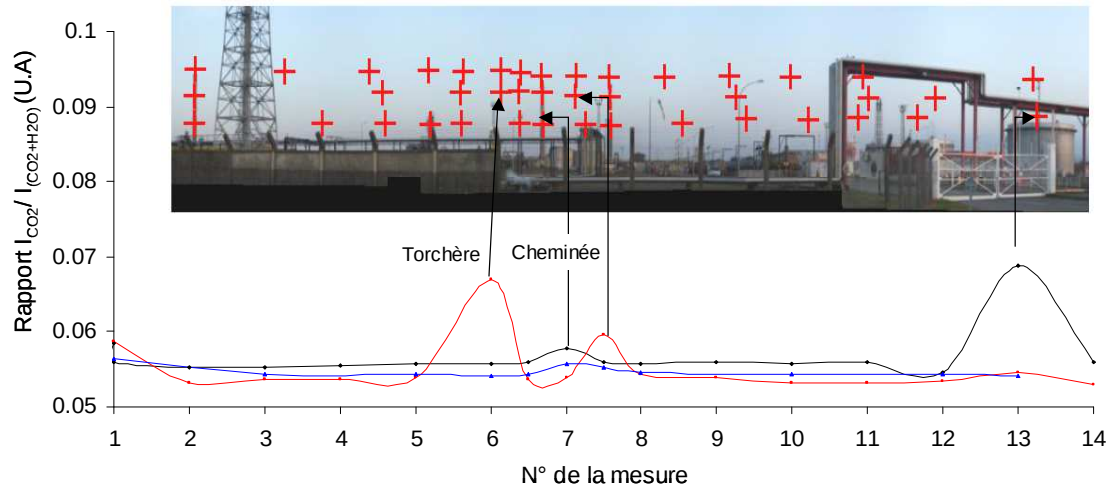


Figure 6.8 : Détection de panache de CO_2 sur l'usine de production de Lacq. En ordonnée, le rapport $I_{CO_2}/I_{CO_2+H_2O}$ est reporté.

La Figure 6.8 fait apparaître un rapport $I_{CO_2}/I_{(CO_2+H_2O)}$ quasi constant sur les 3 profils, compris entre 0,05 et 0,06. Ceci indique l'absence de zones émissives localisées de CO_2 au niveau des points de mesures qui correspondent à cette fourchette du rapport. Toutefois, sur certaines mesures, on observe un rapport $I_{CO_2}/I_{(CO_2+H_2O)}$ nettement plus élevé pouvant atteindre une valeur de 0,07. Ces mesures permettent de mettre en évidence l'existence de zones émissives localisées de CO_2 correspondant à des torchères ou des cheminées d'usines.

Ces premiers résultats permettent déjà d'introduire les contraintes liées à la cartographie 2D. En effet, l'ensemble des mesures présenté Figure 6.8 a été effectué dans un temps de l'ordre de 2h. Ce paramètre « temps de mesures » deviendra très vite un facteur limitant lorsque l'on passera à un monitoring de type 3D, nécessitant au minimum 2 emplacements de mesures différents. De plus, dans notre cas, le volume gazeux analysé de l'ordre de $400\,000\,000\text{ m}^3$ ($L \times L \times H = 2000 \times 2000 \times 1000\text{ m}$) est discriminé au travers de 40 points de mesures. Ceci correspond manifestement à une sous-pixelisation de l'enveloppe gazeuse, qui va constituer un deuxième facteur limitant, si l'on veut évoluer vers une spatialisation chimique des différents constituants au sein du volume gazeux analysé.

6.1.2. MESURES DE GAZ ATMOSPHERIQUES (CO_2 , CH_4 , H_2S) SUR LE SITE D'INJECTION DE ROUSSE 1

La Figure 6.9 présente les mesures effectuées sur le site d'injection de CO_2 de Rousse 1 (Pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse). Les croix rouges représentent les différents points de mesures. Dans ce cas de figure, la notion de distance devient délicate à manipuler car elle va, suivant les points de mesures, être dépendante de la nature de l'arrière-plan (ciel, couvert végétal, mélange des deux). Les mesures ont été réalisées suivant deux directions distinctes sur deux profils horizontaux (NE-SW Figure 6.9 A et NW-SE Figure 6.9 B), centrés sur le puits d'injection. Ces mesures seront préparatoires au monitoring 3D qui sera conduit sur ce site.

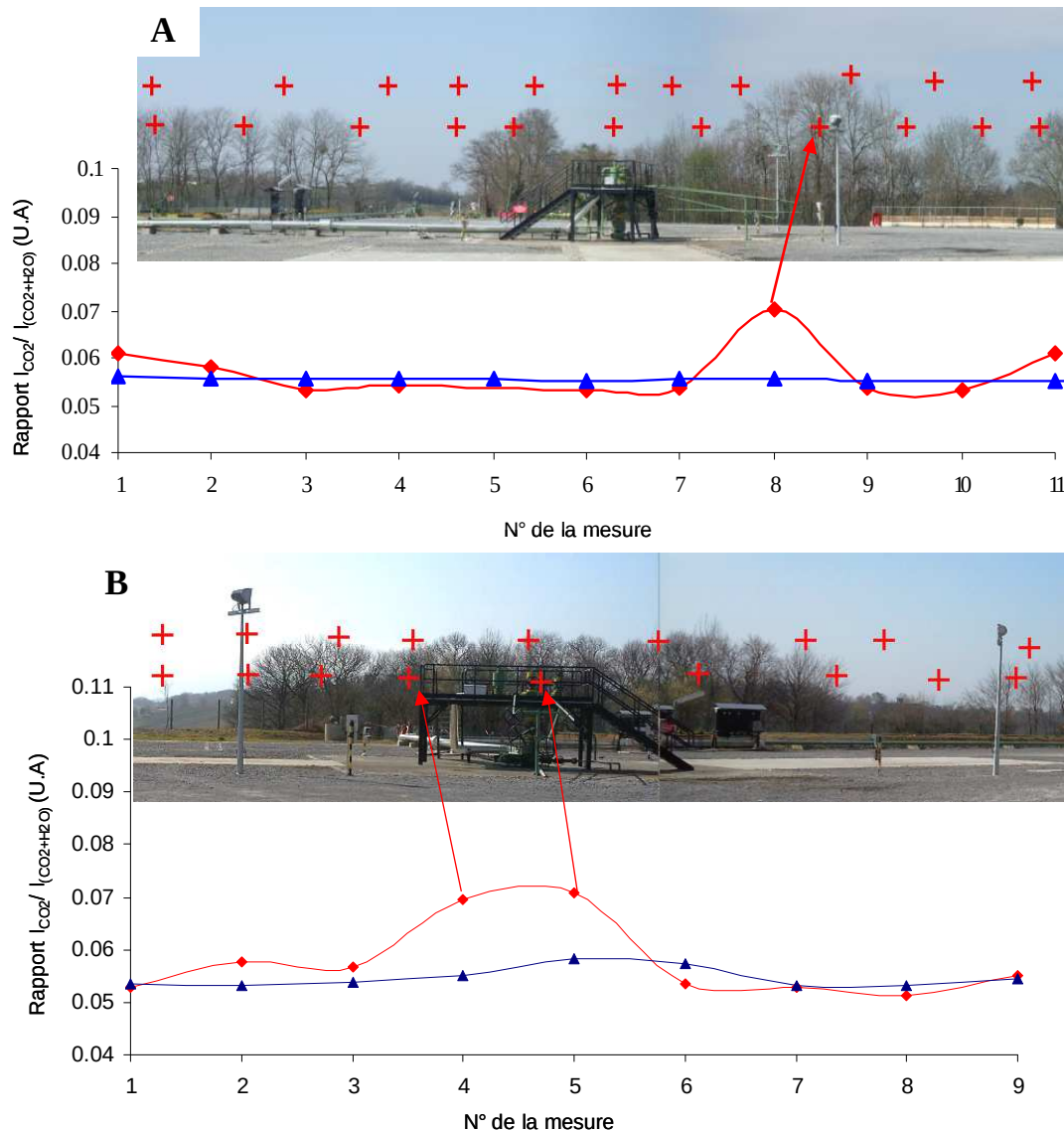


Figure 6.9 : Analyse de la concentration en CO_2 sur le site de stockage de Rousse1, Pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse, Pyrénées-Atlantiques. Les profils rouges correspondent aux points situés environ à 2 m au dessus du puits d'injection ; les profils bleus correspondent aux points de mesures situés à une dizaine de mètres au dessus du puits. En ordonnée, le rapport $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}$ est présenté pour l'ensemble des profils de mesures. A) Profil NE-SW ; B) Profil NW/SE.

Comme pour les figures précédentes, la Figure 6.9 présente les valeurs des rapports $I_{CO_2}/I_{(CO_2+H_2O)}$ le long de ces profils. On constate que, pour les quatre profils, la valeur moyenne $I_{CO_2}/I_{(CO_2+H_2O)}$ du fond atmosphérique en dehors de toute zone d'émission, est comprise entre 0,05 et 0,06. C'est ce même rapport que l'on retrouve pour les mesures sur le site Lacq, qui ont été effectuées lors de la même campagne de mesure. Le protocole de calcul utilisé pour le CO_2 permet donc de définir un rapport $I_{CO_2}/I_{(CO_2+H_2O)}$ représentatif d'un fond atmosphérique continu. Ce fond servira pour la détection des anomalies d'émissions de CO_2 . De plus, la Figure 6.9 fait apparaître distinctement l'existence de trois zones où le rapport $I_{CO_2}/I_{(CO_2+H_2O)}$ est nettement supérieur au fond atmosphérique continu:

- Une zone localisée en partie haute du couvert végétal (figure A).
- Une zone étendue à l'aplomb du puits d'injection de CO_2 (figure B).

Ces résultats confirment l'utilisation de ce rapport comme premier outil des diagnostics de détection des anomalies de CO_2 . Il est maintenant nécessaire de valider cette approche par le biais d'une analyse quantitative des concentrations en CO_2 . Cette approche va reposer en grande partie sur les développements métrologiques présentés Chapitre 4.3.3. p 133, permettant de transformer le signal d'émission en données quantitatives de concentration en gaz.

6.2. SIMULATION EXPERIMENTALE 2D ET 3D DES ENVELOPPES DE CO_2 A L'APLOMB DU PUIT D'INJECTION DE ROUSSE 1.

A partir des mesures préparatoires présentées au Chapitre 6.1.1. , nous avons pu effectuer un véritable monitoring géochimique 3 D du CO_2 à l'aplomb du site d'injection de Rousse 1. Cette approche obéit à trois étapes clés :

- Un protocole expérimental reposant sur deux groupes de mesures à partir de deux emplacements distincts au niveau du PAD de Rousse 1.
- Une identification et une quantification des bandes d'émission du CO_2 sur la base d'un modèle phénoménologique à 2 couches.
- Une distribution de l'ensemble des concentrations en CO_2 ainsi déterminées au travers d'une reconstruction volumique au moyen du géomodeleur GOCAD (voir Chapitre 4.5. p 160)

C'est l'ensemble de ces trois étapes qui sera présenté dans les paragraphes suivants.

6.2.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET TRAITEMENT ANALYTIQUE

Le protocole expérimental adopté pour la réalisation de cette simulation expérimentale sur le site de Rousse 1 consiste à réaliser deux séries de mesures dans deux directions de l'espace perpendiculaires (NW-SE et NE-SW), avec pour point central le puits d'injection (Figure 6.10).

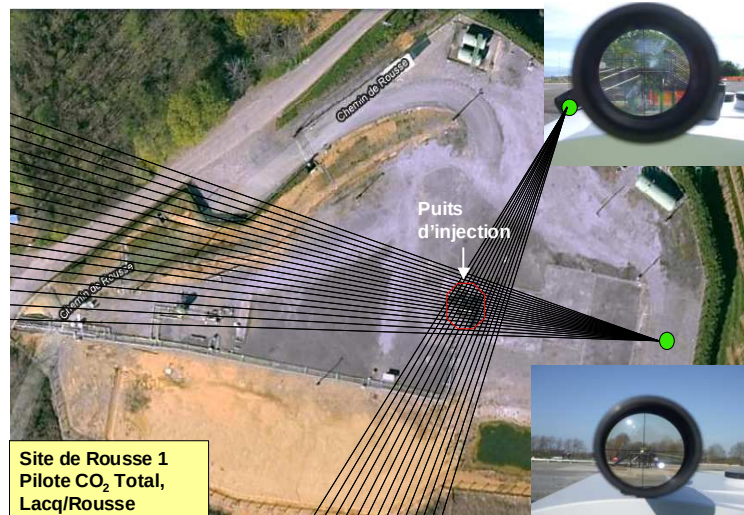


Figure 6.10 : Protocole expérimental mis en œuvre sur le site de Rousse 1 pour la spatialisation chimique volumique du CO₂.

Le couplage de ces deux séries de mesures permet d'aboutir à la construction de deux cartographies de mesure 2D de direction NE-SW et NW-SE, qui se recoupent sur le puits d'injection (Figure 6.11).

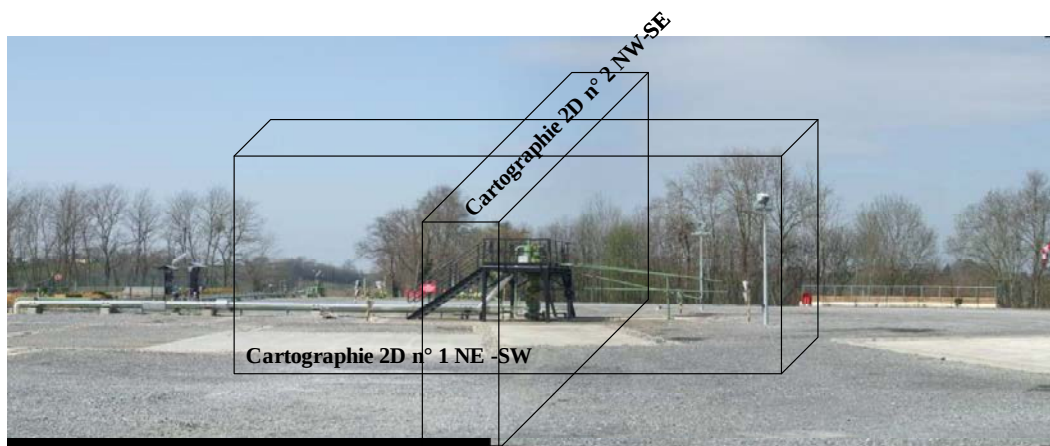


Figure 6.11: Cartographies 2D construites à partir des deux séries de mesures d'orientation NW-SE et NE-SW sur le site de Rousse 1

Les points de mesures constituant ces deux cartographies, sont représentés sur la Figure 6.12 A et la Figure 6.13 A. Chaque point de mesure a fait l'objet d'une analyse qualitative puis

quantitative des gaz présents dans l'atmosphère. D'un point de vue qualitatif, nous n'avons détecté aucune trace de CH₄, SO₂ ou H₂S. En conséquence l'analyse quantitative a été focalisée sur le CO₂.

L'analyse quantitative a été opérée selon les étapes suivantes :

a) Choix d'un modèle phénoménologique en fonction des conditions expérimentales

Dans ce cas d'étude, deux types de mesures sont à distinguer :

- Les mesures réalisées avec un arrière plan dense (forêt) : Dans ce cas, nous appliquerons le modèle 2 couches comme nous l'avons présenté au Chapitre 4.3.3.1.1. p 134.
- Les mesures réalisées avec le ciel en arrière-plan : Dans ce cas, comme nous l'avons vu au Chapitre 4.1. p 115, l'arrière plan doit être discriminé en un nombre n de couches supposées homogènes et isothermes. Pour rappel, la luminance totale perçue à la sortie de ces n couches s'écrit :

$$Ln = L_0 \xi_0 + \sum_{p=1}^n L_p (\xi_p - \xi_{p+1})$$

$$\text{Avec } \xi_p = \prod_{k=p+1}^n t_k$$

Les deux cas limites où tous les termes de transmittance t_k sont nuls, ou égaux à 1 permettent de borner le spectre de luminance obtenu par deux spectres de corps noirs: L'un est défini pour une température qui correspond à la température de la couche la plus proche du spectromètre (température ambiante) et l'autre pour une température qui correspond aux couches les plus éloignées du spectromètre.

Dans notre cas, l'objectif premier étant d'évaluer la concentration en CO₂ moyenne sur tout le trajet optique analysé, nous conceptualiserons l'atmosphère comme étant une couche de gaz de transmittance moyenne t_1 . La transmittance de l'atmosphère est alors calculée à partir du modèle 2 couches. Les différentes étapes de calculs sont présentées au Chapitre 4.3.3. p 133.

b) Détermination des paramètres impliqués dans le modèle phénoménologique et calcul de la concentration moyenne en CO₂ en ppm.m

Les températures d'arrière-plan (forêt ou ciel) ont été déterminées à partir des spectres de température de brillance. Afin de visualiser plus aisément l'impact de la nature de l'arrière plan sur les mesures, les températures d'arrière-plan ont été interpolées et représentées sous forme de cartographie 2D sur la Figure 6.12 B et la Figure 6.13 B. Par ailleurs, la température ambiante moyenne a été également évaluée à partir des spectres de température de brillance:

On obtient une valeur moyenne de 11,5 °C alors que les mesures ponctuelles par thermomètre sur le site de Rousse 1 donnent une valeur de 14°C. Cette différence peut s'expliquer par une évolution de la température avec l'altitude, considérée seulement dans le cas des analyses par télédétection IR. Enfin, les concentrations moyenne en CO₂ en ppm.m ont été calculées au moyen des équations de transfert radiatif, puis interpolées. Les deux cartographies 2D des concentrations en CO₂ en ppm.m sont présentées sur la Figure 6.12 C et la Figure 6.13 C.

c) Détermination des trajets optiques de mesure (en m)

La détermination des concentrations en CO₂ en ppm nécessite la connaissance d'un paramètre supplémentaire, la valeur du trajet optique de mesure. Pour ce faire, nous avons posé l'hypothèse, qui sera vérifiée par la suite ou non, que la vapeur d'eau peut être considérée comme étant répartie de manière homogène sur le trajet optique de mesure. Ce gaz peut alors être utilisé en tant que traceur de trajet optique, dans le cas où l'on évalue sa teneur par d'autres méthodes, telles que l'Eddy covariance, ou les mesures par capteur spécifique. Afin de définir la bande de vapeur d'eau la plus adaptée à ce type d'exercice, plusieurs essais ont été réalisés à partir de modèles théoriques d'atmosphère (Linepack) et sur des mesures réelles. Notre choix s'est porté sur la bande de vapeur d'eau située à 835 cm⁻¹. L'aire de cette bande a été évaluée pour l'ensemble des mesures, puis convertie en termes de trajet optique au moyen des lois de calibrage définies au Chapitre 4.3.3.2. p 142. Afin de s'assurer de la cohérence des valeurs obtenues en fonction de l'arrière plan, les valeurs de trajet optique « *d* » ont été interpolées puis représentées en terme de cartographie 2D sur la Figure 6.12 D et la Figure 6.13 D.

d) Calcul de la concentration moyenne en CO₂ (en ppm)

La concentration en CO₂ (en ppm) est calculée à partir des spectres d'absorbance et du trajet optique précédemment déterminé. Après interpolation des données, les cartographies chimiques 2D de concentrations en CO₂ (en ppm) ont été reportées sur les Figure 6.12 E et Figure 6.13 E.

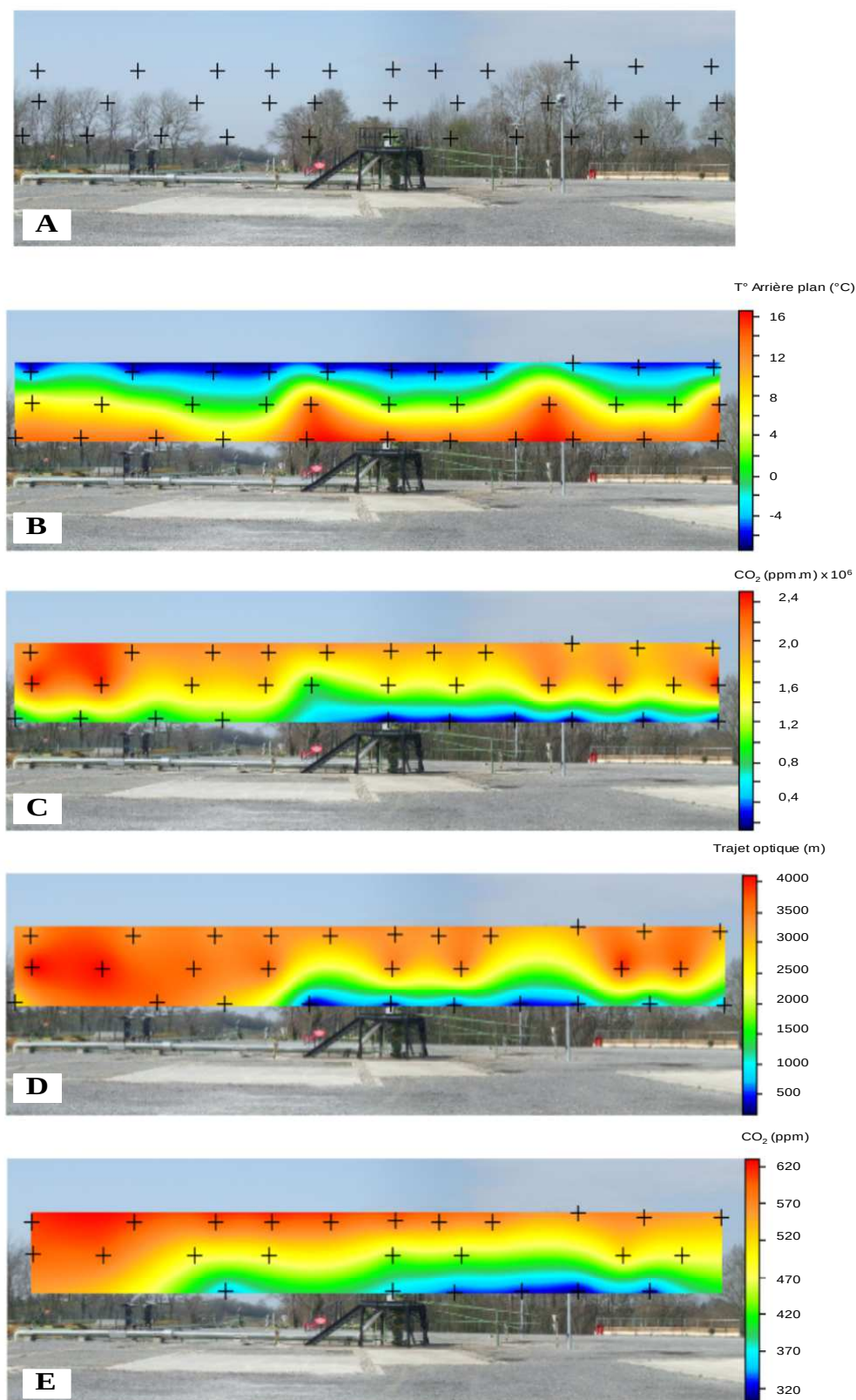


Figure 6.12: Interpolation 2D des données acquises sur le site de Rousse 1, coupe NE-SW . A) Localisation des points de mesures. B) Cartographie 2D des températures d'arrière-plan. C) Cartographie 2D des concentrations en CO_2 exprimées en ppm.m. D) Cartographie 2D des trajets optiques de mesures calculés à partir des bandes infrarouges de H_2O . E) Cartographie 2D des concentrations en CO_2 moyennées sur les trajets optiques mesurés (ppm).

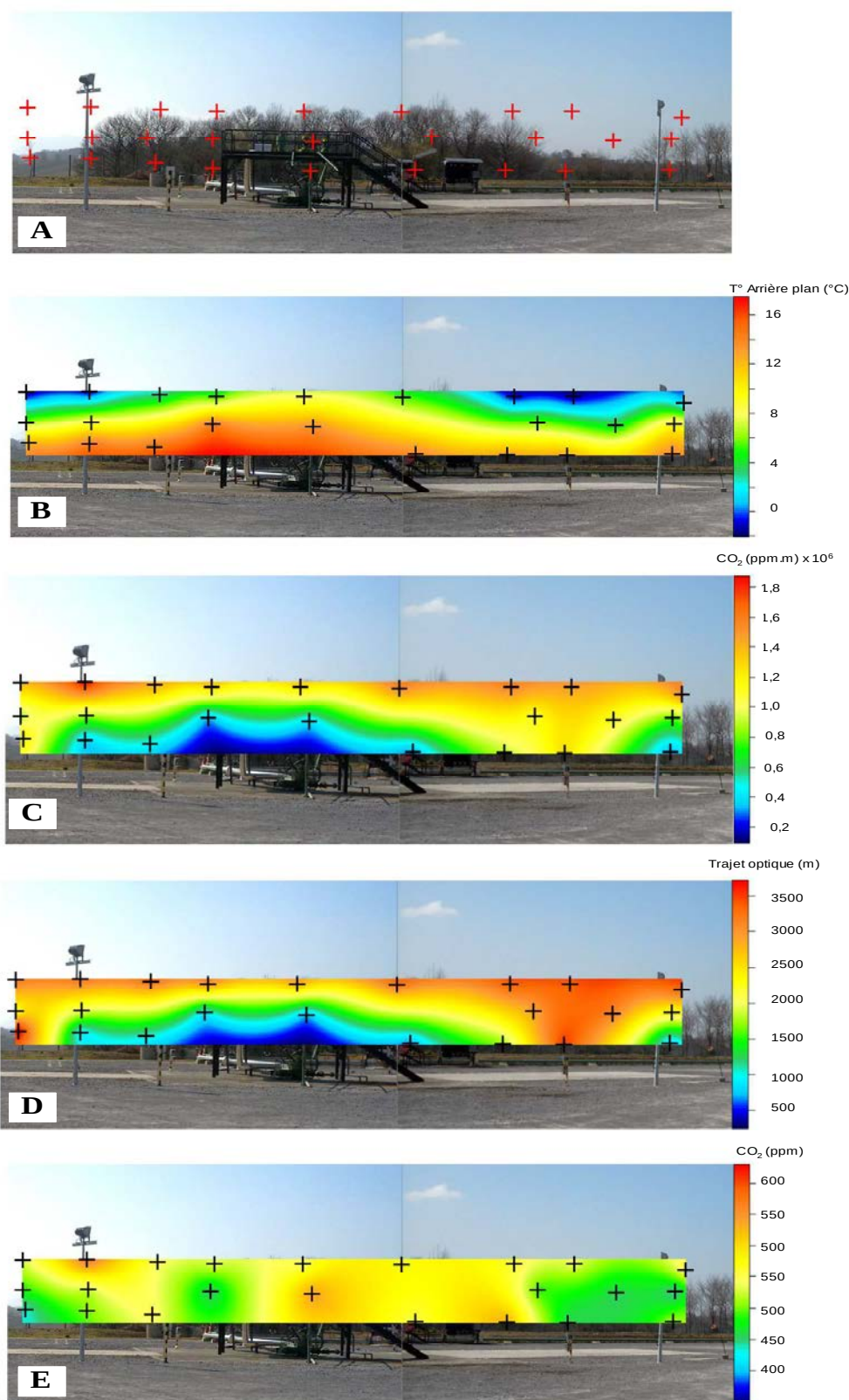


Figure 6.13 : Interpolation 2D des données acquises sur le site de Rousse 1, coupe NW-SE. A) Représentation de l'ensemble des points de mesures. B) Cartographie 2D des températures d'arrière-plan. C) Cartographie 2D des concentrations en CO_2 exprimées en ppm.m . D) Cartographie 2D des trajets optiques de mesures calculés à partir de bandes infrarouge de H_2O . E) Cartographie 2D des concentrations en CO_2 moyennées sur les trajet optiques mesurés (ppm).

Les cartographies 2D obtenues pour les différents paramètres mettent en évidence les observations suivantes :

- Les cartographies des températures des arrière-plans (Figure 6.12 B et Figure 6.13 B) reflètent parfaitement la présence ou non de végétation sur le trajet optique de mesure. Les plus hautes températures de brillance correspondent aux arrière-plans les plus denses (forêt) et donc à des trajets optiques limités (< 500 m). A l'inverse, les températures de brillance les plus basses correspondent au ciel, et donc à des trajets optiques beaucoup plus importants (> 1000 m).
- Les cartographies de concentrations en CO_2 en ppm.m (Figure 6.12 C et Figure 6.13 C) montrent également une influence nette de la végétation présente sur le trajet optique de mesure. Les concentrations en CO_2 (ppm.m) les plus importantes correspondent aux mesures ayant le ciel comme arrière plan. Les concentrations les moins importantes correspondent aux mesures ayant une végétation dense comme arrière-plan.
- Les cartographies de trajets optiques calculés à partir de l'aire de la bande de H_2O à 835 cm^{-1} (Figure 6.12 D et Figure 6.13 D) dépendent également de la nature de l'arrière-plan. On observe une évolution spatiale similaire à celle observée pour le CO_2 . La vapeur d'eau semble en conséquence être un bon traceur de trajet optique pour la quantification du CO_2 .
- D'une manière générale les concentrations en CO_2 atmosphérique obtenues en ppm (Figure 6.12 E et Figure 6.13 E) sont du même ordre de grandeur que les mesures annexes par capteur spécifique: elles varient entre 400 et 500 ppm pour la coupe NW-SE et entre 320 et 620 ppm pour la coupe NE-SW. Toutefois, compte tenu de la répartition spatiale des concentrations, les valeurs inférieures à 320 ppm sur la coupe NE –SW semblent avoir été sous-estimées. Il est possible que le trajet optique ait été surestimé pour ces points de mesures. En effet, l'intensité des bandes de vapeur d'eau sur les spectres d'absorbance correspondant à ces points, peut être simplement due à une concentration localement élevée de vapeur d'eau à proximité de zones à végétation dense ou à proximité de zones influencées par les bassins de décantation.

Ces cartographies 2D, qui constituent la première étape de la spatialisation chimique 3D du CO_2 sur le site de Rousse 1, montrent l'influence de la nature de l'arrière-plan, qui se retrouve en particulier pour les cartographies de concentration en CO_2 en ppm.m. On voit donc tout l'intérêt de pousser l'analyse quantitative pour obtenir une quantification en ppm.

L'utilisation de la vapeur d'eau en tant que traceur de trajet optique semble une méthode cohérente dans notre cas d'étude. En effet, la cartographie des trajets optiques montre une évolution spatiale très similaire à l'évolution des concentrations en CO₂ en ppm.m. L'intégration dans les calculs de ce trajet optique est donc en mesure de corriger les concentrations en CO₂ en ppm.m des variations de distance entre cibles et arrière-plans. Cet effet est vérifié sur les cartographies 2D de concentration en CO₂ Figure 6.12 E et Figure 6.13 E.

6.2.2. CARTOGRAPHIE 3D INTERPOLEE DES CONCENTRATIONS EN CO₂ SUR LE SITE DE ROUSSE 1

Dans le paragraphe précédant, les différentes étapes expérimentales et analytiques pour aboutir à la spatialisation chimique 2D du CO₂ sur le site Rousse ont été présentées. L'étape suivante consiste à combiner les deux cartographies de concentrations en CO₂ pour obtenir une vision 3D de la répartition spatiale des teneurs en CO₂ sur le site de Rousse 1. Ce paragraphe est dédié à la description, étape par étape, du protocole analytique permettant d'établir cette simulation expérimentale 3D des teneurs en CO₂ sur le site de Rousse 1.

Ce traitement a été réalisé au moyen du géomodeleur GOCAD, décrit au Chapitre 4.5. p 163. Le protocole analytique est le suivant :

- A partir de photographies des plans de mesures et de points repères sur le terrain, chacun des points de mesures a été géoréférencé, par des coordonnées X,Y, et Z dans l'espace volumique 3D investigué. La répartition des points de mesures dans l'espace 3D est représentée sur la Figure 6.14.

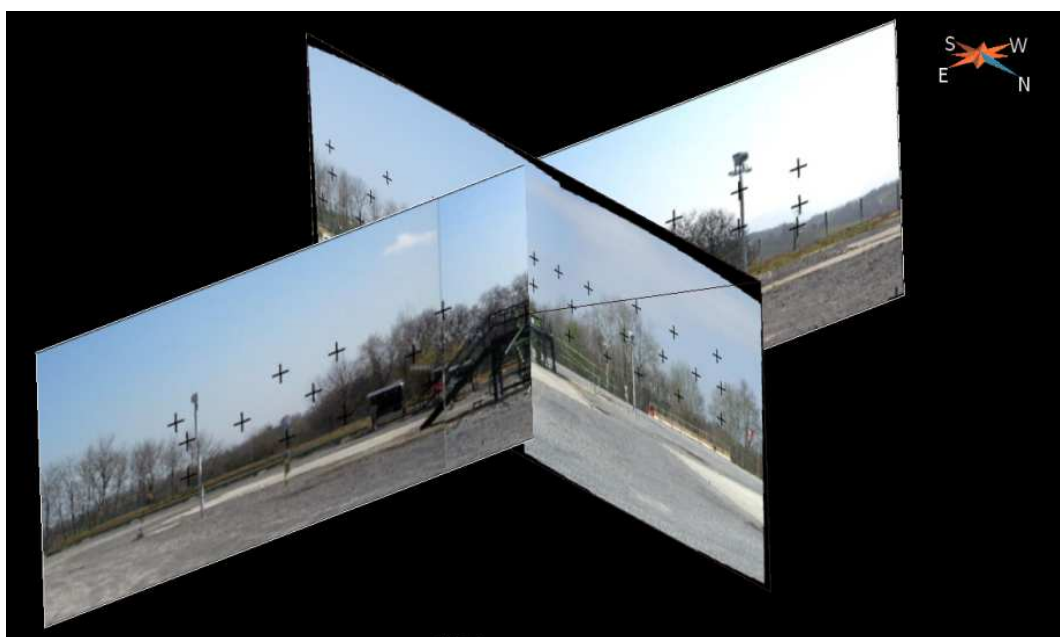


Figure 6.14 : Représentation volumique 3D de la répartition des points de mesures par télédétection infrarouge passive sur le site de Rousse . Le traitement a été réalisé par le géomodeleur Gocad.

- Les valeurs de concentrations en CO_2 calculées précédemment sont représentées par un codage de couleurs dans l'espace 3D (Figure 6.15).

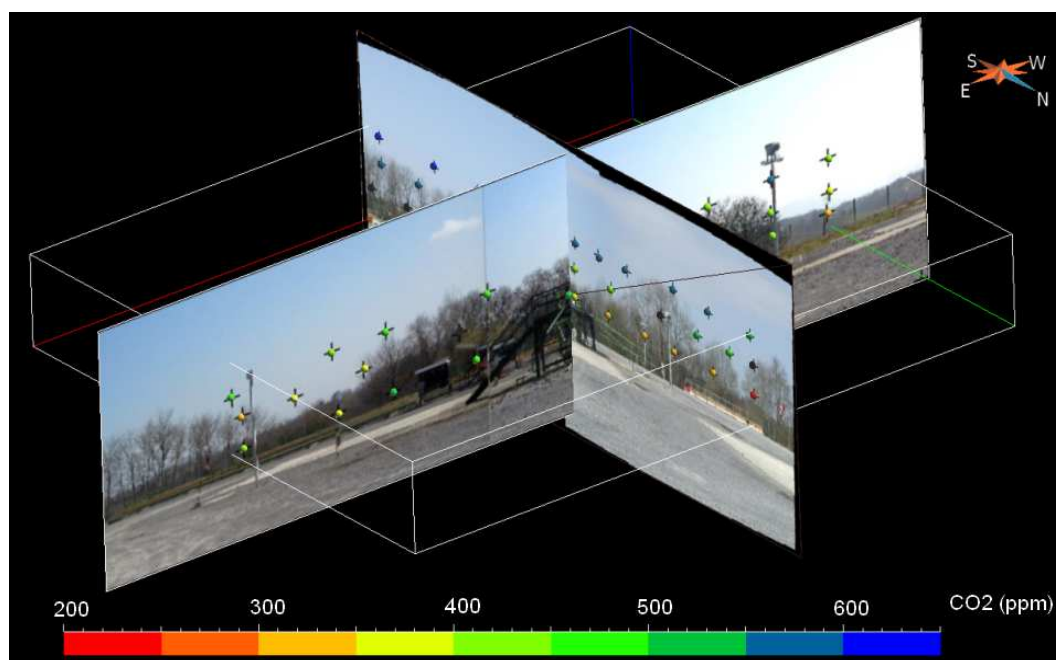


Figure 6.15 : Répartition volumique des concentrations en CO_2 mesurées sur le site de Rousse 1 (Traitement par le logiciel Gocad)

- Une interpolation 3D type DSI est réalisée. Le logiciel GOCAD permet de visualiser les concentrations en CO₂ interpolées sur tout plan X-Y, X-Z ou Y-Z. La Figure 6.16 présente un exemple d'interpolation 3D à un instant t. Cette interpolation est visualisée par la position du plan NW-SE sur la figure.

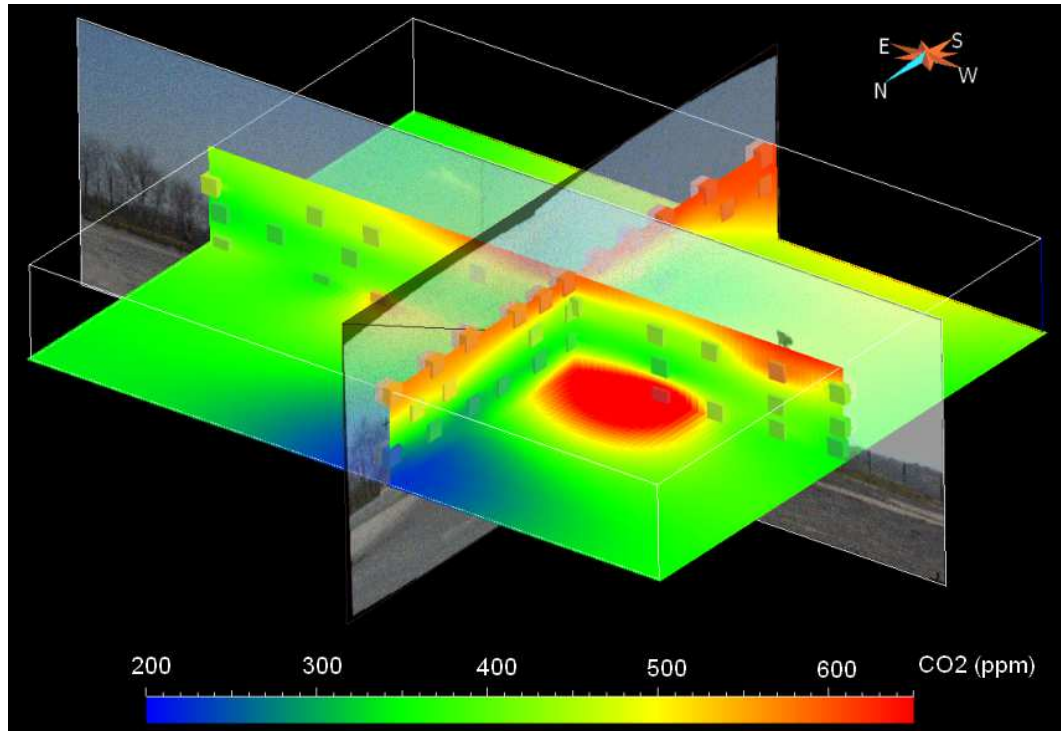


Figure 6.16 : Interpolation 3D, par le géomodeleur GOCAD, des mesures de concentration en CO₂ réalisées sur le site de Rousse 1.

Cette simulation expérimentale 3D des teneurs en CO₂ atmosphérique constitue un élément de base pour observer et interpréter la variabilité spatiale des teneurs en CO₂ sur le site de Rousse 1. On observe notamment une augmentation régulière des teneurs en CO₂ avec l'altitude. De plus, une zone de forte concentration en CO₂ apparaît dans le quart NW du site et une anomalie négative de concentration en CO₂ (<300 ppm) apparaît au Nord du puits d'injection.

- L'interprétation de cette spatialisation chimique 3D du CO₂ peut être affinée en calculant les surfaces d'isoconcentrations au moyen des outils mathématiques proposés par le géomodeleur GOCAD. La Figure 6.17 montre les surfaces d'isoconcentrations de CO₂ entre 300 et 600 ppm par pas de 50 ppm.

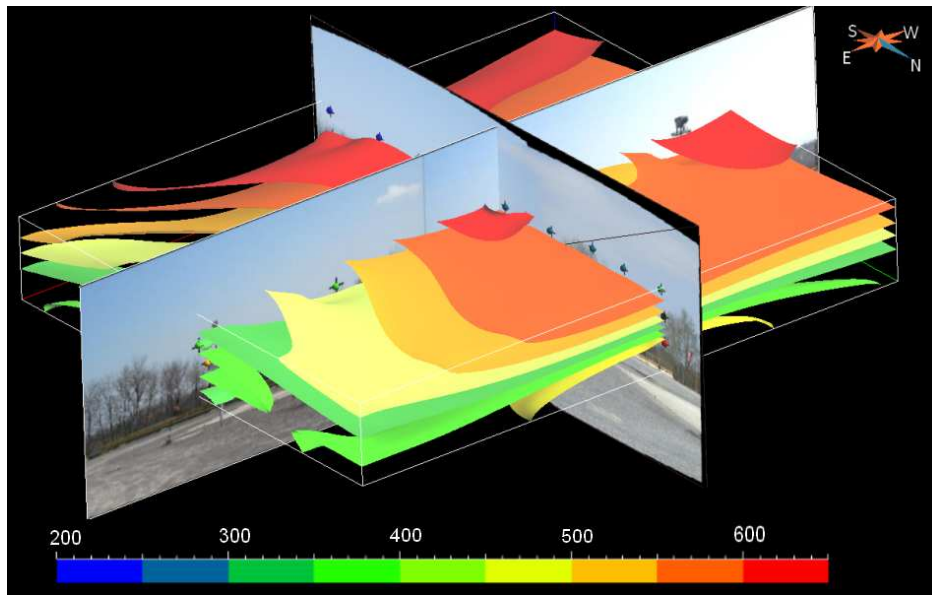


Figure 6.17 : Représentation 3D des surfaces d'iso-concentration du CO_2 sur le site de Rousse 1.

Cette figure fait ressortir une stratification verticale de la teneur en CO_2 atmosphérique avec les plus fortes valeurs obtenues à plus hautes altitudes. On observe également l'anomalie de concentration dans le quart NW du volume analysé signalée précédemment.

Ce type de représentation spatiale constitue un véritable outil d'analyse monitoring au niveau d'un site d'injection. En effet, si on définit un seuil de vigilance atmosphérique de 500 ppm, c'est à dire 110 ppm au-dessus du niveau atmosphérique de référence (donnée Météo France), les données présentées Figure 6.17 vont permettre une localisation spatiale des poches de CO_2 dépassant ce seuil de vigilance. Le résultat est présenté Figure 6.18.

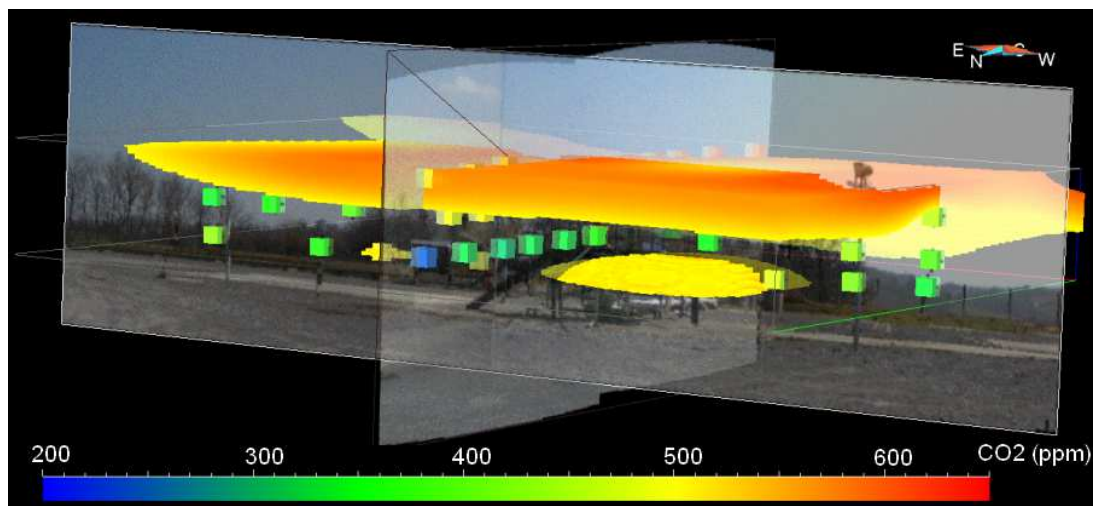


Figure 6.18 : Représentation 3D des « poches » de CO_2 dont la concentration est supérieure à 500 ppm.

On distingue ainsi très nettement la localisation de deux poches principales de CO₂ d'un volume moyen de 374 m³ et de 13 m³ respectivement. Ces deux poches correspondent à 13 % et 0,5% du volume total analysé (2900 m³).

Ce type d'approche permet donc à un opérateur de rapidement quantifier et localiser les zones de plus fortes émissions.

6.2.3. DISCUSSION

La simulation expérimentale 3D des teneurs en CO₂ sur le site de Rousse 1 a mis en évidence deux observations essentielles :

- **Une augmentation graduelle de la concentration en CO₂ avec l'altitude.** Cette stratification des teneurs en CO₂ dans l'espace analysé peut avoir plusieurs origines :
 - Un impact du couvert végétal résultant du processus de photosynthèse. Dans notre cas, l'apparition d'une végétation naissante peut conduire en période diurne à une consommation du CO₂ au voisinage de la surface. Cette consommation de CO₂ pouvant être plus conséquente au voisinage immédiat de la surface (0-2 m), compte tenu de l'importance d'un couvert végétal de type « vigne » à proximité immédiate du site de Rousse.
 - L'existence d'une dynamique spécifique au niveau du site de Rousse dans les 15 premiers mètres, faisant apparaître des vitesses de vent plus importantes au voisinage immédiat de la surface (0-2 m) si l'on considère la partie supérieure du volume gazeux analysé comme une zone de concentration anormale.

Toutefois, cette vision ne serait pas complète sans prendre aussi en considération deux artéfacts liés à la mesure elle-même :

- L'existence d'une grande hétérogénéité d'arrière plan par rapport aux différents points de mesures. En effet, nous avons vu dans les Chapitres 4.3.3. p 133 et 4.4. p 143, l'importance que revêt la qualité de l'arrière-plan et l'homogénéité de sa densité dans la transformation quantitative du signal d'émission infrarouge. Ceci contribuera à une diminution du contraste de température de brillance entre le gaz et l'arrière-plan, générateur d'une moins bonne détection du CO₂ sur tout le trajet optique mesuré. Cette qualité d'arrière-plan peut se trouver en défaut sur un certain nombre de points de mesures au niveau du PAD de Rousse, en particulier les points de mesures intégrant deux types différents d'arrière-plans (ciel, couvert végétal).

- Une sous-pixelisation du volume d'analyse. En effet, comme nous l'avons déjà souligné, notre système de télédétection est actuellement un dispositif ponctuel. Il était impératif d'effectuer l'ensemble des mesures sur le PAD de Rousse dans un délai relativement court (<2h), afin de garantir l'homogénéité météorologique entre ces deux séries de mesures. Cette contrainte de temps n'a pu être respectée qu'en minimisant le nombre de points de mesure. Dans notre cas, on dénombre 2 fois 40 points de mesures, soit 80 pixels pour 2900 m³. Il est clair que le travail d'interpolation effectué à partir de ces seuls 80 points peut être générateur d'une image finale partiellement déformée.

Quoi qu'il en soit, même si la signification physique du modèle gazeux présentée Figure 6.17 peut être sujette à discussion, l'objectif principal de ce travail était de valider pour la première fois une démarche complète de simulation expérimentale 3D d'un panache de gaz, conduite sur un site de stockage. Cette démarche reposait sur 3 axes complémentaires :

- un axe métrologique
- un axe de quantification
- un axe d'interpolation volumique des données quantitatives.

De ce point de vue, nous considérons l'opération comme un franc succès. Cette démarche a permis aussi de préciser les limites d'application d'un système de télédétection ponctuel. Ces limites sont rapidement atteintes lorsque l'on intègre dans le cahier des charges, les 3 paramètres suivants :

- Temps de mesure court
- Analyse sur de larges volumes gazeux
- Pixelisation importante du volume à analyser (minimum 1000 pixels).
- Dynamique des enveloppes gazeuses.

6.3. CONCLUSIONS INTERMEDIAIRES

Les principaux points que nous retiendrons de ce travail sur le monitoring des gaz de l'atmosphère sont les suivants :

- La validation qualitative et quantitative des modèles phénoménologiques 2 couches/ 3 couches à partir des mesures sur site industriel pour les gaz suivants : CO₂, SO₂, H₂S, CH₄.
- La réalisation d'une simulation expérimentale 3D des enveloppes de CO₂ à l'aplomb du site d'injection de Rousse 1 à partir d'une interpolation par le géomodeleur GOCAD de l'ensemble des mesures effectuées ponctuellement par télédétection infrarouge en mode passif (Système OPAG 33/EM27 Bruker).
- La mise en évidence de la pertinence de ce type de simulation expérimentale en tant qu'outil de monitoring de surveillance des gaz dans l'atmosphère. En particulier dans notre cas, nous avons pu quantifier et localiser d'un point de vue spatial les poches de CO₂ présentant des concentrations supérieures à un seuil défini à 500 ppm.

Conclusion générale et Perspectives

Ces quatre années de recherche ont été réalisées dans le cadre du projet de Recherche National ANR SENTINELLE (ANR-07-PCO2-007), en liaison avec le monitoring des pilotes de Captage, Transport et Stockage de CO₂. Le projet ANR SENTINELLE visait deux objectifs :

- Un objectif scientifique, qui était la détermination, la quantification et la modélisation des phénomènes mis en jeu dans le transfert de gaz au sein de chacun des 3 compartiments Géosphère, Biosphère et Atmosphère, et la compréhension des échanges gazeux entre ces compartiments.
- Un objectif appliqué, qui était d'asseoir une stratégie de surveillance d'un site de stockage de CO₂, au travers du déploiement de métrologies diverses et complémentaires.

Ce programme a été en particulier déployé sur un cas d'étude spécifique, le pilote de Captage Transport et Injection de CO₂ de Total, à Lacq-Rousse (Pyrénées Atlantiques, France). C'est dans ce cadre que se positionnent pleinement les travaux de recherche entrepris au cours de cette thèse. La démarche scientifique développée dans cette thèse s'articule principalement autour de trois axes de recherche :

- Un axe « Métrologie » qui avait pour finalité principale la poursuite du développement des outils métrologiques adaptés à la mesure quantitative des gaz dans les compartiments Géosphère Superficielle et Atmosphère pour le monitoring géochimique du site de stockage de CO₂ de Rousse 1.
- Un axe « Monitoring », qui visait principalement à déployer sur le site d'injection du pilote de Rousse, l'ensemble des technologies abordées au travers de l'axe métrologie. Dans la mesure du possible, la préférence était donnée à une mesure in situ continue et déportée des concentrations en gaz du sol.
- Un axe « Modélisation et Simulation Expérimentale », dont la finalité était à la fois, sur la base des mesures développées dans l'axe Monitoring i) de comprendre au travers d'un modèle phénoménologique les mécanismes de transfert des gaz du sol au niveau du site

d'injection de Rousse et ii) de proposer une démarche visant à simuler spatialement la distribution des enveloppes gazeuses.

Les principaux résultats et avancées scientifiques issus de ces 3 axes sont les suivants :

Au niveau de l'axe « Métrologie » :

- **La mise en place de deux puits dédiés pour la mesure des gaz du sol dans le compartiment Géosphère superficielle** : le puits Sentinelle (- 87 m) pour la mesure des gaz du sous-sol, et le Minipuits (-3,4 m) pour la mesure des gaz du sol.
- **Le développement, au niveau du puits Sentinelle, d'une métrologie couplée** « Spectromètre Raman (de type RXN1 Kaiser) – Fibre optique (d'une longueur de 100 m)- Sondes Raman liquide et gaz fibrées» pour le monitoring des phases liquides (CO₂ dissous, salinité de l'eau) et gazeuses (N₂, O₂, CO₂), entre 0 et -87 m.
- **La réalisation et la mise en place d'une plate-forme de monitoring géochimique** continu, in situ et déporté des gaz au niveau du Minipuits. L'ensemble du dispositif a été optimisé, en partenariat avec la Société SolExperts. Cette plate-forme autorise le suivi à distance et la quantification en continu de plus de 13 paramètres mesurés simultanément dans le sol (-3,4 m) et à l'interface sol/atmosphère (+1 m). Deux gaz ont été étudiés en priorité : le CO₂ et le CH₄.
- **La poursuite du développement des algorithmes mathématiques**, déjà initiés en 2008, qui permettent la transformation du signal IR du gaz en données quantitatives de concentration. Dans nos conditions de mesures sur site, l'erreur sur la quantification du CO₂ a été estimée à +/- 15% pour les concentrations en CO₂ allant de 500 à 10 000 ppm et +/- 3% pour les concentrations comprises entre 1% et 8,02%. Pour le CH₄, l'erreur de mesure est inférieure à 3% pour l'ensemble de la gamme comprise entre 800 ppm et 60 000 ppm.
- **L'optimisation de l'ensemble des protocoles expérimentaux**, pour la mesure des gaz dans le compartiment Atmosphère, à partir d'un système terrestre de mesure par télédétection infrarouge en mode passif (OPAG 33/EM27-Bruker).

- **Le développement et la validation de modèles phénoménologiques de transfert radiatif** 2 couches/ 3 couches permettant à la fois l'identification des différents gaz atmosphériques présents et leur quantification. La validation de ces modèles a été effectuée expérimentalement, en laboratoire, sur des mélanges gazeux étalons introduits dans une cellule à gaz spécifique à température et pression contrôlées. Puis, dans un second temps, des expériences de validation ont été effectuées en conditions réelles partiellement contrôlées (trajet optique contrôlé, température, composition des gaz ...) par des mesures de gaz atmosphériques dans une carrière, et sur sites industriels.
- **Le développement et l'optimisation d'un protocole d'interpolation 3D** sur la base des fonctionnalités de programmation initialement présentes sur le géomodeleur GOCADTM.

Au niveau de l'axe « Monitoring » :

- **La construction**, à partir des mesures issues de notre plate-forme de monitoring géochimique continu, **d'une véritable base de données géochimiques** des gaz au niveau du site de Rousse avant et pendant l'injection. Cette base de données a été établie sur plus de sept cycles saisonniers (19 mois de mesures) permettant ainsi une lecture fine de la variabilité des concentrations en gaz (CO₂, CH₄) dans le sol.
- **L'absence de traces de gaz non atmosphérique** (CH₄ ou H₂S) dans le sol et à l'interface sol/atmosphère.
- **L'établissement de la courbe d'évolution de la concentration en CO₂** dans le sol (forage Minipuits, 3,4 m): cette courbe fait apparaître une gamme de variation allant de 5000 à 53 000 ppm de CO₂ dans le sol, ce qui correspond à une variabilité intrinsèque voisine de 450 %.

- **La validation sur site**, sur la base des mesures continues de gaz au niveau du Minipuits, **d'une très bonne complémentarité entre les capteurs spectroscopiques infrarouge et Raman**. La quantification en continu des principaux gaz du sol (N_2 , O_2 , H_2O , et CO_2) par cette métrologie couplée nous a permis de mettre en évidence sur le site de Rousse l'impact saisonnier sur le transfert des gaz entre le sol et l'atmosphère. De plus, elle a permis de détecter une période de forte activité anthropique sur le site de Rousse, correspondant à une période de travaux liée à la réparation des sondes sismiques dans le puits d'injection. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication scientifique acceptée dans le journal « International Journal of Greenhouse Gas Control (IJGGC) », (Taquet et al., 2012).
- **L'établissement de la variabilité des concentrations à l'interface sol/atmosphère (+1m)** à partir des mesures matricielles réalisées sur une grille de 36 points de mesures (répartis sur une surface de 42 km²) en périphérie du site de Rousse 1. Ces mesures ont montré l'existence de cycles saisonniers de la teneur en CO_2 atmosphérique en périphérie du site de Rousse. Toutefois ces variations saisonnières ne sont pas observables au niveau du site d'injection de Rousse 1, l'activité biologique de surface est donc peu abondante.
- **La détection et la quantification d'un certain nombre de constituants gazeux (CH_4 , SO_2 , H_2S , CO_2)** à partir de mesures de télédétection effectuées respectivement sur i) le site industriel de fabrication de produits carbonatés de Novacarb (Laneuveville, Meurthe et Moselle, France), le site pétrochimique de Lacq (Lacq, Pyrénées Atlantiques France), et iii) le site d'injection de Rousse 1 (Pilote CO_2 Total, Lacq-Rousse, Pyrénées Atlantiques, France).

Au niveau de l'axe « Modelisation, Simulation expérimentale » :

- **La compréhension des variations majeures (basse fréquence) de la courbe de variabilité du CO₂** à partir d'une **approche statistique** de type Analyse en Composantes Principales (ACP). Cette analyse a montré que ces variations majeures sont principalement **anti-corrélées linéairement avec les variations du niveau piézométrique** mesurées au niveau du puits Sentinelle. Cette approche statistique a permis de définir une enveloppe de variabilité rendant compte des fluctuations de la concentration en CO₂ du sol au niveau du site de Rousse et à proximité du puits d'injection. Les bornes haute et basse de cette enveloppe sont définies à partir des 2 régressions linéaires suivantes :

$$\text{Borne haute : } [\text{CO}_2]_{\text{forage}} = -19911xN - 871474$$

$$\text{Borne basse : } [\text{CO}_2]_{\text{forage}} = -19181xN - 849246$$

- **Le développement des premiers éléments de réflexion permettant d'attribuer une signification physique à ce modèle statistique.** Cette réflexion s'est faite au travers d'éléments complémentaires, liés à l'environnement géologique karstique du plateau de Jurançon. Elle s'appuie sur un certain nombre d'hypothèses, rendues nécessaires car des études sont actuellement en cours et les conclusions ne sont pas rendues au moment de la rédaction de ce travail de thèse. Les variations majeures de concentration en CO₂ (basse fréquence) peuvent s'expliquer par des processus de dissolution et de relargage de CO₂ dépendant de la géométrie de la nappe perchée située à -6 m.
- **L'élaboration d'un modèle phénoménologique à échelle réduite (3000 m³)** rendant compte de l'ensemble des processus de transfert, principalement du CO₂, au niveau du sol du site d'injection de Rousse 1. Ces processus de transfert de gaz mettent en avant l'existence d'interfaces d'échanges à la fois fixes, sol/atmosphère, et mobiles (sol/nappe perchée, nappe perchée/ géosphère superficielle) ainsi que l'existence d'une zone d'échange entre les différentes nappes (nappe perchée, nappe phréatique).

- **L'établissement d'une simulation expérimentale 3D des enveloppes de CO₂ à l'aplomb du site d'injection de Rousse 1.** Cette simulation a été faite sur la base des mesures de télédétection infrarouge en mode passif (OPAG 33/EM27, Bruker) couplée à une reconstruction volumique des données d'émission infrarouge à partir du géomodeleur GOCADTM. Ces données font apparaître l'existence d'une stratification verticale croissante des concentrations de CO₂. La réalité physique de cette structuration gazeuse a été discutée et reste invalidée.
- **L'utilisation de cette simulation expérimentale comme un véritable outil de surveillance.** A partir de cette simulation expérimentale 3D il a été possible d'effectuer une spatialisation chimique des enveloppes de CO₂ présentant une concentration supérieure à un seuil fixé, dans notre cas 500 ppm (110 ppm au dessus de la concentration atmosphérique usuelle). La localisation et la quantification de ces enveloppes constituent pour un opérateur un moyen tout à fait original lui permettant de statuer sur la pertinence d'une fuite.

Perspectives

Ce travail de thèse va donner lieu à une prolongation scientifique, qui s'étalera au minimum sur le prochain quinquennat. Ces perspectives de recherches seront développées essentiellement au travers de l'équipe « Stockage Géologique et Géothermie » (Responsable, J. Sterpenich) de la nouvelle Unité Mixte de Recherche « Géoressources » (directeur : J. Pironon) (Université de Lorraine-CNRS-CREGU) qui prendra effet officiellement le 1^{er} janvier 2013. J'ai choisi de présenter ces perspectives au travers d'un découpage simple, défini autour du compartiment d'étude, en précisant leurs échéances ainsi que le cadre contractuel des recherches :

Au niveau du Monitoring de la géosphère :

Le questionnement scientifique qui soutend cette première perspective est simple, tout au moins dans sa formulation :

- **Comment rendre compte des phénomènes de transfert de gaz au niveau de la géosphère en y intégrant les différents éléments suivants :**

- Réservoir de stockage
- Horizons géologiques
- Aquifères
- Horizons pédologiques ?

Ce travail de thèse a mis en avant la pertinence d'une mesure continue et in situ des gaz du sol en puits dédié (plate-forme de monitoring géochimique des gaz du sol). Les optimisations importantes de ce système pourraient porter sur les trois axes métrologiques suivants :

- Le déploiement étendu de ces mesures sur des profondeurs plus importantes : depuis le réservoir (-4500 m) – jusqu'au sol (0 m) en y intégrant les aquifères.
- La multiplication des chambres de prélèvement de gaz pour une mesure simultanée des gaz à diverses profondeurs.
- La combinaison de diverses métrologies pour assurer des mesures de gaz à la fois dans les aquifères (CO₂ dissous), et dans les divers horizons géologiques (CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O).

Ce travail passera nécessairement par le développement et la mise en place de complétions multi-chambres (SOLEXPERS), autorisant l'ensemble des mesures de façon simultanée (réservoir, formation géologique, aquifère) au moyen d'une métrologie mixte. Cette métrologie couplerait l'analyse des teneurs en gaz dissous dans les aquifères par spectrométrie Raman, l'analyse des teneurs en gaz dans la géosphère par spectrométries Raman et infrarouge, et l'analyse des compositions isotopiques des gaz par capteurs CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) de type PICARRO. Il est clair qu'un tel système ne pourra être développé qu'au travers d'une démarche progressive, intégrant graduellement des défis métrologiques, qui s'avèrent de plus en plus importants avec la profondeur de déploiement. A court terme, nous pouvons prévoir le développement de ce type de système pour des profondeurs inférieures à 1000 m. A moyen et long terme, le système sera optimisé pour être opérationnel à des profondeurs allant de 2000 à 4000 m.

Ces développements pourront être entrepris dans le cadre du programme Européen CO₂ GAPS Leaks, et dans le cadre des programmes de recherche associés à l'Institut d'Excellence IEED GEODENERGIES. Cet institut d'excellence, créé en Mars 2012 a pour vocation de fédérer l'ensemble des programmes et activités de recherche, en particulier relatifs aux aspects de stockage géologique du CO₂. Il regroupe actuellement les principaux acteurs industriels, universitaires, PME, EPIC au niveau national et Européen.

Au niveau du Monitoring de l'atmosphère :

La finalité scientifique à moyen-long terme des recherches entreprises sur ce compartiment permettra de répondre aux deux questionnements suivants :

- **Quelle est la distribution spatiale des différents constituants au sein d'une enveloppe mixte de gaz ?**
- **Comment, à partir de mesures de télédétection terrestre principalement de type infrarouge, peut-on valider expérimentalement les modèles théoriques de diffusion des panaches gazeux ?**

Pour cela, les travaux de recherche qui seront entrepris dans le cadre de ce monitoring atmosphérique, porteront essentiellement sur des objets géométriques limités (panaches gazeux), de dimensions comprises entre quelque m^3 et 60.10^6 m^3 . En ce sens, rappelons que notre approche, même si elle est complémentaire, se différencie pleinement de celle entreprise à plus grande échelle par des outils principalement de type satellitaire et visant à appréhender la problématique de la dynamique atmosphérique en lien avec les notions de climat.

Dans ce contexte, ce travail de thèse a mis en évidence deux verrous scientifiques et technologiques touchant les systèmes de télédétection infrarouges ponctuels :

- l'aspect « durée de la mesure »
- l'aspect « sous-pixelisation »

Ces deux verrous interdisent toute approche dynamique des panaches gazeux. La levée de ces verrous passe par l'évolution progressive des technologies existantes vers des systèmes de type « Scanner infrarouge ». C'est pour cela que fin 2011 nous avons fait évoluer notre système de type OPAG33/EM27 (Bruker) vers un système de type Scanner Infrarouge SIGIS 2 (Scanning Infrared Gas Imaging System) (Bruker).

La Figure 6-19 présente de façon simplifiée les principales évolutions de notre système.

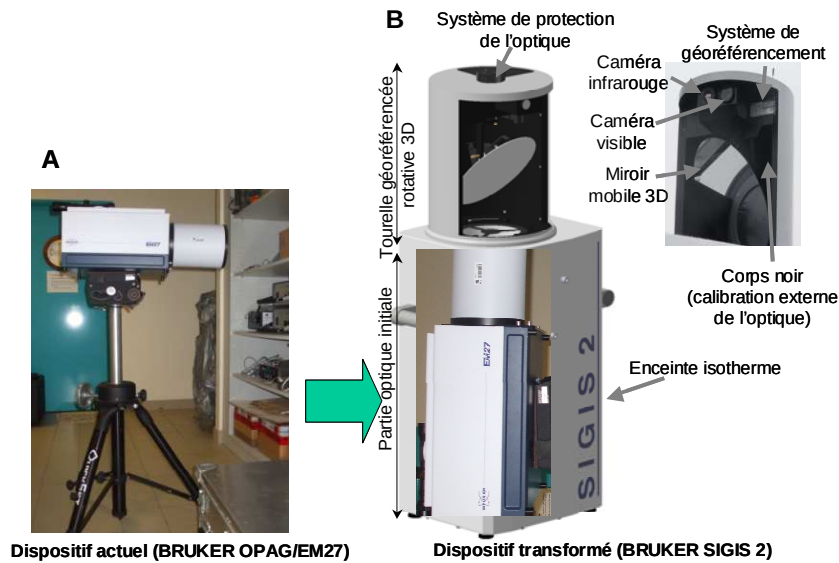


Figure 6.19: Transformation du système de télédétection infrarouge OPAG 33 (A) en SIGIS 2

Le verrou « durée de la mesure » est levé par la possibilité d’avoir une vitesse de mesure supérieure à 16 scans/sec, combinée avec un système de motorisation automatisé de déplacement du télescope de mesure.

Le verrou « sous-pixelisation » est levé par la possibilité d’avoir une résolution spatiale du scanner de 1 mrad. A moyen terme, il sera possible de coupler ce type de scanner infrarouge avec des systèmes de type Imageurs (HI90: Hyperspectral Imaging System, Bruker; Gas Cloud Imaging Camera, Rebellion Photonics) reposant sur l’utilisation de détecteurs non pas mono-élément mais de type matriciel.

C’est parce que ces deux verrous technologiques sont levés que nous allons pouvoir approcher les aspects dynamiques des panaches gazeux. A court et moyen terme, les actions suivantes seront menées :

- La confirmation de la simulation expérimentale des enveloppes de CO₂ à l’aplomb du puits d’injection de Rousse. Cette validation sera effectuée au travers d’une campagne de mesures couplée SIGIS2 (Spatialisation multi-gaz)/ LIDAR DIAL COWI (spatialisation spécifique du CO₂ et dynamique), ballon-sondes (profils de température au niveau de la troposphère). Le démarrage de ces travaux est prévu au 2^{ème} semestre 2013 au travers d’une collaboration tripartite : TOTAL, Université de Lorraine-Géoressources, Ecole Polytechnique de Paris-IPSL-Laboratoire de Météorologie Dynamique.

- Un programme de recherche sur la définition et la mise en œuvre d'un dispositif de surveillance en temps réel 3D/4D par imagerie d'émission IR des panaches gazeux issus des sites pétroliers. C'est un programme tripartite: TOTAL, CREGU-Géoressources, ADCIS. C'est dans le cadre de ce programme de recherche que j'effectuerai mon post-doctorat relatif à la modélisation dynamique quantitative des enveloppes gazeuses.

Il est clair que l'ensemble de ces actions de recherche dépasse largement le cadre de la simple finalité du stockage du CO₂ et touchent aussi les problématiques environnementales larges liées à :

- La dynamique des polluants atmosphériques dans des écosystèmes naturels ou anthropisés (zones urbaines, sites industriels,...).
- L'amélioration de la compréhension des phénomènes éruptifs par l'étude des fumerolles volcaniques.
- La surveillance et la sécurisation de zones industrielles sensibles émissives (centres d'enfouissement technique, installations de type SEVESO, sites militaires...).

ANNEXES

ANNEXE A

ARTICLE accepté dans le journal « International Journal of Greenhouse Gas Control » (IJGGC) (2012)

Efficiency of combined FTIR and Raman spectrometry for online quantification of soil gases: Application to the monitoring of carbon dioxide storage sites.

Noémie TAQUET^{1*}, Jacques PIRONON², Philippe DE DONATO¹, Hervé LUCAS³, Odile BARRES¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LEM laboratory, BP 40, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France

²Université de Lorraine, CNRS, G2R laboratory, BP 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

³Kaiser Optical Systems, 5 allée Moulin Berger, 69130 Ecully, France

Noémie TAQUET: noemie.taquet@ensg.inpl-nancy.fr

Jacques PIRONON: jacques.pironon@univ-lorraine.fr

Philippe DE DONATO: philippe.de-donato@univ-lorraine.fr

Hervé LUCAS: lucas@KOSI.com

Odile BARRES: odile.barres@univ-lorraine.fr

* Corresponding author: e-mail : noemie.taquet@ensg.inpl-nancy.fr. Tel: +33 383596275 ;

Fax: +33 383596285.

Abstract

This study reports the ability of the coupled Raman-FTIR/ completion system to establish continuous measurements of soil gases for the monitoring of the CO₂ sequestration sites. The method was deployed in the first French CCS pilot at Lacq-Rousse, in France during the injection operation. In this study, the continuous recording of the N₂, O₂, H₂O and CO₂ concentrations in soil allowed by the coupled Raman/FTIR completion system appears as a first step to decipher CO₂ abnormal variations at the surface of the CCS site.

Keywords: Raman spectroscopy; FTIR spectroscopy; On-line soil gas measurements; CO₂ geological storage.

1. Introduction

The geological storage of carbon dioxide (CO₂) appears to be a viable means of reducing anthropogenic greenhouse gas emissions. Since 2005, more than 40 pilot and industrial Carbon Capture and Storage (CCS) projects have been undertaken around the world [S. Solomon, 2007]. Pilot projects aim to demonstrate the feasibility of CO₂ storage and to develop appropriate monitoring strategies for these sites in order to ensure the safety of people and the environment. The safety of a CO₂ storage site depends on the ability of the geological reservoir and the overlying rock layers to remain intact over very long periods of time in the face of both environmental stress and any unusual conditions induced by the injection operation. Previous studies show that to detect potential gas leaks as quickly as possible, monitoring must be developed at several heights near the injection borehole [de Donato et al., 2011; de Donato et al., 2010; Riding et al., 2005; Oldenburg et al., 2003]. Monitoring of the deep reservoir generally consists of direct measurements of temperature and pressure to detect anomalies that could be induced by deep gas plume migration [Garcia et Le Pierres, 2009]. Geophysical methods are commonly used to evaluate variation in the porosity and permeability of the rocks due to gas injection [Fleury et al., 2010], and 3D seismic methods are used to assess plume spreading in the reservoir [Chadwick et al., 2006]. Direct sampling via a U-tube sampling system provides information about the reactivity between CO₂, pore-fluids and minerals [Boreham et al., 2011; Freifeld et al., 2005]. At the near surface, the soil gas composition is commonly measured with regular sampling and laboratory analysis or with in situ analysis via mono-element sensors using infrared and an

electrochemical analyzer. CO₂ and CH₄ fluxes are determined at the soil/atmosphere interface with accumulation chambers and IR sensors [Chiodini et al., 1998].

CO₂ monitoring at the near-surface environment is challenging because one must be able to distinguish between CO₂ due to leaks and natural variations in CO₂ concentrations. The latter is influenced by photosynthesis, root respiration, and the biodegradation of organic carbon in the soil, which can vary with temperature and moisture changes. The natural variation in CO₂ can be identified using the “baseline” step, with continuous in situ measurements of CO₂, N₂, O₂ and H₂O concentrations in the borehole and in the atmosphere for at least one year before the injection to define the seasonal influence. Measurements of the baseline must also be realized before and during the injection period over a wide geographical area, exceeding that covered by the injection site, to follow natural variation where the CO₂ concentration is not influenced by the injection operation.

This strategy will require the development of a new metrology method able to make in situ measurements of the concentration of all these gases in overlying rock layers automatically and continuously.

In France, the Geocarbon Monitoring Research Programme (ANR-05-CO2-008-05), initiated by the French National Research Agency (ANR), was established to evaluate and test different monitoring methods that could be applied to future industrial CO₂ storage sites [Fabriol et al., 2010]. During this study, continuous geochemical monitoring technologies were developed and applied to natural analogues i) at Montmiral in southeastern France, where 97% pure CO₂ was trapped in a natural reservoir for a long time [Gal et al., 2010], and ii) at Sainte Marguerite, located in the French Massif Central, where there is significant natural CO₂ release from deep origins [Battani et al., 2010]. The coupling of a completion with a gas collection device and a specific FTIR sensor was established to continuously record the IR spectra in the soils and rock formations [Pironon et al., 2010]. Using a laboratory calibration of the FTIR spectrometer together with a specific algorithm, it was possible to continuously monitor CO₂ and CH₄ concentrations in the atmosphere and soil [Cailteau et al., 2011 a, b]. However, FTIR spectrometry has some limitations: i) this spectrometry is adapted only for heteronuclear gases; ii) the low resolution (1 cm⁻¹) of the measured spectra generates a nonlinear relationship with the gas concentration, requiring specific laboratory calibration for each gas [Cailteau et al., 2011]; and iii) without a drying system, the moisture induces a water band contribution in the FTIR spectra superimposed on combination bands of CO₂ used for quantification in CO₂ rich environments.

The objective of this study was to couple a completion-FTIR system with an additional sensor based on Raman spectrometry to continuously monitor the first French CO₂ injection site, operated by Total at Lacq-Rousse, in southwest France.

Raman spectrometry is commonly used for gas analysis in the laboratory [Dubessy et al., 1989; Burke, 2000; Pedecche et al., 2003; Schrötter, 2003; Hester et al. 2007]. There is no reported work for a continuous and in situ use of this spectrometry for gas analysis. In this work, we propose to experiment the system during two seasons in order to perform the baseline for CO₂, N₂, O₂ and H₂O contents. Such baselines allow to characterize the initial state of the site including the natural and anthropic variability of every recorded parameters. These baselines must be establish before and during the injection operation. During and after the CO₂ injection operation, any normal or abnormal behavior of CO₂ measurement will be defined in comparison to these geochemical baselines.

The completion was adapted to make simultaneous and continuous in situ measurements of the soil gas composition near the injection borehole from the Raman and FTIR spectra. The atmospheric gas composition was also continuously recorded from the FTIR spectrometry. An algorithm is created to quantify CO₂ with the Raman spectrometry measurements and to compare it to the FTIR measurements. An analytical method to quantify N₂, O₂ and H₂O from the Raman spectra was tested.

2. Context of the Lacq-Rousse CCS pilot

The Lacq-Rousse Total CCS pilot consists of a capture unit located at Lacq, where an oxy-boiler produces CO₂ steam. The CO₂ is dried, compressed and transported via a 30 km pipeline to the Rousse 1 injection well, where it is injected into the Mano depleted gas reservoir at depth of 4500 m.

The Rousse Jurassic fractured dolomitic reservoir is overlaid by Cretaceous flysch and tertiary sediments more than 2000 m thick, which constitute an impervious barrier to gas and water ascent fluxes.

The injection well is an old gas production well transformed into injection well. The residual pressure in the reservoir was 30 bar before CO₂ injection; the bottom hole temperature was 150 °C. The initial molar composition of the reservoir gas was 81.4% CH₄, 5.3% C₂H₆, 5% CO₂, 2.7% C₃H₈, 1.6% nC₄, and 0.78% H₂S, with the remainder composed of iC₄, N₂, nC₅, iC₅, O₂, He and H₂.

Global surface gas monitoring from geosphere to atmosphere was studied in the SENTINELLE research program funded by the French Research Agency (ANR-07-PCO2-

007) [de DONATO et al., 2010]. Numerous metrologies, specific to each investigated compartment (geosphere, biosphere and atmosphere), were deployed and combined for the acquisition of gas baselines prior to injection and then to monitor the injection operation. Monitoring strategy has been previously detailed (Venice, Italy, 2012, www.co2geonet.com, Lyon, France, 2012, www.agence-nationale-recherche.fr/Colloques/Energies2012/, Marseille, France, 2011, www.cscv.pole-risque.com/)

In addition, two monitoring boreholes were drilled 20 m east of the injection well. The first borehole, named SENTINELLE, has a depth of 100 m and is dedicated to the monitoring of the liquid and gas phases in the surficial aquifer. The second, called the “Monitoring Borehole” (MB), with a depth of 3.4 m, is devoted to continuous soil of the Rousse 1 site gas measurements, which is the goal of this study.

Mineralogical analysis of the soil (-3.5 m) near the “MB” reveals the presence of quartz, illite, kaolinite, goethite, hematite and anatase. Pedologic analysis indicates that the organic carbon matter content of this soil ranges between 10 and 30 g/kg. The karst terrain of Rousse 1 favors the rise of perched water tables detected during drilling operations between -6 and -3 m depth.

The effective CO₂ injection operation began on 08th January 2010, with a small intensity step until March 2011 during which less than 1000 tons of CO₂ were injected (mean of 33 CO₂ tons/day) and a more important intensity step until the end of 2011, during which about 30 000 tons of CO₂ was injected (mean of 71 CO₂ tons/day). The CO₂ injected during the last two years increases the residual pressure in the reservoir to 70 bar. Maintenance operations were conducted at the site during the injection period to check the control sensors in the injection borehole. The most important, between 6 December 2010 and 21 March 2011, consisted of restoring R&D micro seismic sensors into the injection borehole. The continuous gas phase measurements in the “MB” was launched on 28th April 2010. Because of the small injected CO₂ quantity until March 2011, the corresponding measurement from 28th April 2010 to March 2011 could be considered as baseline measurements.

3. Protocols and methods

3.1. Equipment

The “MB” equipment consisted of a completion equipped with a gas collection device coupled with FTIR and Raman spectrometers.

The experimental device includes three compartments (figures 1-A, B, C):

(A) A completion, developed by Solexperts company (Vandoeuvre, France), which was set up at the bottom of the “MB” . The completion consists of the following: i) A gas-specific collection chamber with a semi-permeable membrane that allows CO₂ and CH₄ transfer but excludes water. For each gas, the experimental tests led to the following transfer times of CO₂ and CH₄ through the specific membrane: less than 5 min in a dry environment and more than 6 hours in a water-saturated environment. ii) An inflatable packer set up at the top of the completion, which isolates the gas collection chamber from the atmosphere. iii) Four 4 mm diameter stainless steel gas circulation lines, which allow the gas to be circulated from the gas collection chamber to the sensors, the inflation of the packer and the temperature measurements via a thermocouple located at the bottom of the borehole.

(B) An external gas circulation module constituted by the stainless steel circulation lines and the associated control gates, the circulation pump, the flow meter, and the water trap. This module allows gas transfer between the measurement chamber and the sensors located at the surface, and it allows control of the flux rate and the water content in the circuit.

(C) Various sensors that continuously record data from the soil and atmosphere:

- The Raman spectrometer, connected to the gas circuit, is a Raman-Rxn4TM gas phase analyzer (Kaiser Optical System) with a 532 nm laser for excitation and an axial transmissive spectrograph with a CCD array for detection. A Raman probe head (AirHeadTM) connected by optical fibers to the Raman spectrometer permitted measurements to be made at one point of the gas circuit (via Swagelock connectors) through a specially constructed gas cell. The coupled Raman probe-gas cell system is described in figure 2. The Raman gas cell is based on a multi-reflection scattering amplification concept, where the laser is focused through a Sapphire window and is reflected off mirrors. Raman backscattering is collected through the Sapphire window and transmitted by the Raman probe head and the optical fibers to the spectrometer. The RamanRxn4 analyzer, when used with 532 nm excitation, is capable of collecting Raman scatter information from 175 to 4325 cm⁻¹ wavenumbers.

The probe head is purged with argon to avoid moisture in the system.

- An FTIR spectrometer (Tensor 27 Bruker) allows continuous infrared analysis of the heteronuclear gases in the soil and in the atmosphere. This spectrometer consists of a cube corner Michelson interferometer, an IR source and two compartments with two Deuterated TriGlycine Sulfide (DTGS) detectors. One compartment is dedicated to atmospheric FTIR measurements at 1 m above the soil surface, and the other is equipped with a multipass gas cell connected to injection and extraction gas lines. The gas cell is a multipath Bruker cell

with an optical path varying from 0.25 to 1 m. The cell is equipped with CaF₂ windows to obtain spectra in the 900 to 5500 cm⁻¹ range.

A pressure sensor is connected to the gas circuit to record the total pressure in the circuit simultaneously with the FTIR and Raman spectra every 15 minutes.

- An additional sensor located in the field laboratory provides the laboratory's temperature and moisture every 15 min. A pressure sensor also records the atmospheric pressure every 15 min.

A temperature sensor located outside the field laboratory provides the atmospheric temperature simultaneously.

3.2. Continuous measurement protocol

The soil gas is taken from the collection chamber via the pump at a rate of 20 mL/min. The gas is analyzed every 15 minutes through the gas cell of the Raman spectrometer. The Raman spectra were collected for few seconds over the range of 900-4325 cm⁻¹ with a spectral resolution of 5 cm⁻¹. Then, the gas is analyzed in the multipass gas cell every 15 min by FTIR spectrometry and re-injected into the collection chamber of the borehole. Atmospheric gases are simultaneously analyzed by the second compartment of the FTIR spectrometer. Atmospheric and soil gas FTIR spectra are recorded over the range of 900-5100 cm⁻¹ with a spectral resolution of 2 cm⁻¹ and a zero-filling factor of 2 before being re-injected into the collection chamber. The pressure and temperature in the borehole and in the atmosphere are continuously and simultaneously recorded with the same time steps as the Raman and FTIR data.

3.3. Procedures for online gas measurements

3.3.1. FTIR spectrometry

For CO₂ quantification from the FTIR spectra, the previous calibration of the FTIR spectrometer must be conducted in the laboratory from known gas mixtures. Calibration was made with a purged FTIR spectrometer (IFS55 Bruker) to avoid H₂O vapor disturbance. Various known CO₂/Ar concentration gas mixtures varying between 100 ppmv and 264 000 ppmv were analyzed at various bulk gas pressures between 950 and 1050 mbar. Low CO₂ concentrations varying between 100 and 3000 ppmv were calibrated using the integration of the ν_3 stretching band located at 2349 cm⁻¹. For high CO₂ concentrations varying between 3000 ppmv and 264 000 ppmv, the ν_3 vibration band is saturated; thus, the combination band ($2\nu_2 + \nu_3$) at 3609 cm⁻¹ was used. To compare these calibrations with the Tensor 27

measurements of the same gas mixtures operated in the non-purged conditions, a mathematical procedure permitting the removal of the H₂O vapor superimposed to the (2v₂ + v₃) CO₂ band was established.

The procedure consists of four steps (figure 3-1):

- i) A reference spectrum (B) is acquired containing no CO₂ but only H₂O vapor.
- ii) The reference spectrum (B) is subtracted from the experimental spectrum (A) by means of a subtraction coefficient α which is adjusted to fully subtract the H₂O vapor contribution. The corrected spectrum (C) without H₂O vapor is obtained from equation (1):

$$C = A - \alpha B \quad (1)$$

This spectral subtraction is validated from known gas mixture concentrations. The maximum relative error for both concentration ranges is estimated at +/- 5%.

Finally, an automated program was created using OPUS software (Bruker) to continuously record the spectra, remove the H₂O vapor fingerprints on the spectra, integrate all vibration bands of interest, and transform raw data into concentration values. For continuous access and permanent control, the CO₂ concentrations derived from the algorithm are stored online via a website.

In this study, the “MB” could be in contact with the groundwater, and water condensation in the gas circuit could occur. In this case, the liquid water fingerprints appears on the FTIR spectra, disturbing the baseline, which can disturb the CO₂ quantification. This phenomenon affects the combination band at 3609 cm⁻¹ more strongly than the (v₁+2v₂+v₃) CO₂ combination band at 4983 cm⁻¹ because the liquid water contribution is less intense from the 4000 cm⁻¹ to 5100 cm⁻¹ wavenumber range. However, in order to use the combination band at 4983 cm⁻¹ for the CO₂ quantification, an additional correction is needed to fully remove the liquid water disturbance in this range (figure 3.2). For each spectrum (D), the correction consists of the following:

Acquiring reference spectrum (E) containing exclusively pure liquid water.

To take into account variations of liquid water content in the cell, four reference spectra have been fitted to different liquid water concentrations.

The reference spectrum E is subtracted from the sample D by means of a subtraction coefficient β , which is adjusted to fully removed the liquid water fingerprints. The F-corrected spectrum without liquid water is obtained from equation (2):

$$F = (D) - \beta (E) \quad (2)$$

Under these conditions, the mathematical formula linking the area of the different CO₂ characteristic bands, extracted from the C and F spectra, and the CO₂ concentration can be written as:

$$P_{CO_2} \times L = (a_1Pt^3 + b_1Pt^2 + c_1Pt)A_{CO_2}^3 + (a_2Pt^3 + b_2Pt^2 + c_2Pt)A_{CO_2}^2 + (a_3Pt^3 + b_3Pt^2 + c_3Pt)A_{CO_2} \quad (3)$$

where P_{CO_2} is the CO₂ concentration, L is the optical path length, a_i , b_i , c_i , are the corresponding calibration coefficients depending on the total pressure (Pt) and A is the area of the selected CO₂ band.

3.3.2. Raman spectrometry

For quantification with Raman spectrometry, previous studies relative to fluid inclusions (Schrötter and Klöckner, 1979; Dubessy et al., 1989) have shown that it is possible to derive the molar fraction of one gas in a closed medium from the intensity of the Raman spectra peaks using the following formula:

$$X_a = [A_a / (\sigma_a \xi_a)] / \sum [A_a / \sigma_a \xi_a] \quad (4)$$

where X_a is the molar fraction, A_a is the peak area, σ_a is the Raman cross section and ξ_a is the instrumental function for species a . The use of this formula requires knowledge of the wavelength-dependent relative Raman scattering cross section (σ), which is linked to the wavelength-independent relative Raman scattering cross section (Σ), as shown by the expression below:

$$\Sigma_i = \sigma_i [(v_0 - v_i)^{-4} / (v_0 - 2331)^{-4}] \times [1 - \exp(-hcv_i/kT)] \quad (5)$$

where Σ_i and σ_i are the different scattering values for a Raman shift v_i (in cm⁻¹), v_0 is the laser wavelength (in cm⁻¹), h is the Planck constant (6.626. 10⁻²⁷ erg.s), c is the light velocity (2.998. 10¹⁰ cm.s⁻¹), k is Boltzmann's constant (1.381.10⁻¹⁶ erg. K⁻¹) and T is the absolute temperature [Schrötter and Klöckner, 1979].

In this study, the identification of the major gas species is given using their characteristic wavenumbers (table 1) and peak shapes in the Raman spectra. For each measurement, at time t , the sum of the molar fractions of the n gases, i is constant and equal to 1, n being the number of gas species. Therefore, for one Raman spectrum recorded at time t , we can apply formula (4) to determine the molar fraction of each of these gases. For CO₂, two peak areas located at 1388 cm⁻¹ and at 1285 cm⁻¹ due to the Fermi resonance must be considered. In this case, the

term A in equation (4) corresponds to the sum of the peak area and the term σ to the sum of their scattering cross sections [Dubessy et al, 1989; Burke et.al, 1999].

To determine the apparatus function of the Raman spectrometer, atmospheric measurements were operated and the corresponding N_2 , O_2 , H_2O and CO_2 concentrations were compared with values given by atmospheric approximation (80% N_2 , 20% O_2) and measured by specific sensors (H_2O). The N_2 , O_2 and H_2O apparatus function is approximately equal to 1. To determine the CO_2 apparatus function, a comparison between the Raman and FTIR data could be of interest.

4. Results

For this study, two measurement periods were chosen during winter, from 01/04/2011 to the 01/29/2011 (first period) and during summer, from 06/12/2011 to 07/12/2011 (second period), to evaluate the role of seasonal conditions on the soil gas concentrations. To assist with the comparative interpretation of the data, all the parameters followed continuously are collected in figure 4 and figure 5. All of these parameters are described under pressure and temperature conditions.

4.1. Pressure and temperature conditions.

The total pressures in the atmosphere and in the “MB” are reported in figure 4-B and 4-C respectively for the first measurement period, and in figure 5-B and 5-C for the second measurement period.

During the winter period, the atmospheric pressure (fig 4-B) shows small variations between 970 and 1000 mbar. Small diurnal variations appear in this curve. The total gas pressure in the “MB” (fig 4-C) ranges between 935 and 970 mbar and shows variations very similar to the atmospheric pressure. We notice the presence of three additional peaks of pressure in the “MB” at the beginning of the measurement period; like the atmospheric pressure, it too shows very small diurnal variations.

During the summer period, the atmospheric pressure (fig 5-B) ranges from 975 to 990 mbar. The total borehole pressure (fig 5-C) ranges between 920 and 1064 mbar. It shows important difference with the atmospheric pressure until 06/28/2011, with large diurnal variations; then the trend of the “MB” pressure becomes similar to the atmospheric pressure variations.

The borehole and atmospheric temperatures are reported in figures 4-D and 4-E respectively for the winter period, and in figure 5-D and 5-E for the summer period. During the winter period, the “MB” temperature is almost constant and slowly decreases from 14°C to 13°C. The atmospheric temperature shows higher variations. Firstly, it drastically increases from 1

to 17°C until 01/08/2011, afterward it decreases until 01/10/2011, reaching 2°C. The atmospheric temperature then increases to reach a mean trend close to approximately 10°C until 01/20/2011; afterward, it decreases, and the mean trend remains close to 0°C. The daily average atmospheric temperature is either smaller or almost equal to the one of the borehole temperature, varying between 0.5 and 14.5°C. Regular diurnal variations appear on the curve and show very high amplitudes that can reach more than 17°C.

During the summer period, the “MB” temperature slowly increases from 17.5 to 19°C. The atmospheric temperature ranges from 14°C to 49°C. The daily average atmospheric temperature (from 19°C to 35°C) is always higher or close to the “MB” temperature. At the diurnal scale the atmospheric temperature shows important diurnal variations with maximum amplitude of 27°C.

4.2. FTIR data

Figure 6 shows typical IR spectra collected in the “MB” for two different periods of time at 00:30 in black and 13:30 in gray for 01/08/2011. Both show the characteristic fingerprints of the ν_3 fundamental band of the CO_2 at 2349 cm^{-1} and its combination bands corresponding to $(2\nu_2+\nu_3)$ vibrations at 3609 cm^{-1} , $(\nu_1+\nu_3)$ vibrations at 3714 cm^{-1} , $(\nu_1+2\nu_2+\nu_3)$ vibrations at 4983 cm^{-1} , and $(4\nu_2+\nu_3)$ vibrations at 4860 cm^{-1} (table 1).

On both sides of the $(2\nu_2+\nu_3)$ CO_2 combination band and between 1200 and 2200 cm^{-1} , we observe positive and negative H_2O vapor absorption bands, which represent the residue of the H_2O vapor corrections resulting from the calculation of equation 1. Moreover, some baseline differences appear between the two spectra of figure 5. In fact, the spectrum acquired at 13:30 (gray) contains additional IR fingerprints of liquid water, which disturbs the baseline in the range of 1100 to 5100 cm^{-1} . More generally, liquid water appears each day during the same time period (from 8 am to 5 pm).

Figure 4-H and figure 5-H show the variation of the liquid water intensity on the FTIR spectra for the both measurement periods. Only six short periods (from 01/07/2011 to 01/09/2011, 01/10/2011, 01/25/2011, 06/16/2011, 06/22/2011, and from 06/28/2011 to 06/30/2011) show very little liquid water content in the FTIR gas cell. The mean intensity of liquid water is higher during winter than during summer.

For the two periods, the H_2O vapor intensity on the FTIR spectra is also reported in figures 4-F and 5-F, showing variations very similar to the atmospheric temperature profile (fig 4-E and 5-E). The intensity of the H_2O vapor FTIR bands is higher during summer than during winter.

To quantify the CO₂ content in the “MB”, the saturation of the CO₂ ν_3 vibration band at 2349 cm⁻¹ implies the use of the combination band at 3609 cm⁻¹. However, when the FTIR spectra are so greatly disturbed by the liquid water fingerprints, the CO₂ ($\nu_1+2\nu_2+\nu_3$) combination band at 4983 cm⁻¹ associated with the liquid water subtraction is more suitable.

Figure 4-M and 4-N, and figure 5-M and 5-N exhibit the CO₂ concentrations profiles in the “MB” calculated from the 3609 cm⁻¹ and 4983 cm⁻¹ absorption bands, respectively. For the two periods, both M and N curves show very similar CO₂ concentrations. The quantification from the 4983 cm⁻¹ absorption band allows the addition of measurements acquired during the water condensation periods. However, when the baseline of the FTIR spectra is greatly disturbed, it could generate artifacts in the calculated concentrations; therefore, we have not reported these anomalous values of the CO₂ concentrations.

At the beginning of the winter period, the CO₂ concentration measurements in the “MB” give regular values close to 10,500 ppmv. On the 09/01/2011, the CO₂ curve shows a dramatic rise, reaching approximately 21,000 ppmv. Then, the curve reaches a plateau until 01/20/2011 and finally increases slowly until 01/29/2011, reaching approximately 25,500 ppmv.

During the summer period, the CO₂ concentration in the “MB” ranges between 21,300 and 35,300 ppmv. It slowly decreases from 06/12/2011 to 06/19/2011 to reach 22,000 ppmv, and then drastically rises until the 06/21/2011 to equal 27,800 ppmv. Finally, it slowly increases reaching about 35,600 ppmv at the end of the measurement period.

The atmospheric CO₂ concentration was calculated from the fundamental absorption band at 2349 cm⁻¹ and was reported in figure 4-O and figure 5-O. The atmospheric CO₂ concentration trend is almost constant to about (400 ± 20) ppmv during the both measurement periods.

Figure 7 shows the weekly variations of CO₂ in the “MB” (fig 7-A and 7-B) and in the atmosphere (fig 7-D) from 01/13/2011 to 01/17/2011. Regular diurnal variations appear (fig 7-A and 7-B), with a minimum between noon and 4 pm. The amplitude of these cycles is approximately 1500 ppmv. The atmospheric curve (fig 7-D) shows approximately the same diurnal variations. The amplitude of the atmospheric cycles ranges from 10 to 20 ppmv.

During the summer period, the amplitude of the CO₂ diurnal cycles in the borehole is higher than that during the winter period, reaching between 2,000 and 3,000 ppmv. The amplitude of the atmospheric CO₂ concentration was also higher during summer than that during winter, reaching about 30 ppmv.

4.3. Raman data

Figure 8 shows a typical Raman spectrum measured from the “MB” with fingerprints of H₂O vapor, N₂, and O₂, located at 3657 cm⁻¹, 2331 cm⁻¹, and 1555 cm⁻¹, respectively. The CO₂ fingerprint is characterized by the Fermi diad at 1388 cm⁻¹ and 1285 cm⁻¹. All spectra show the same characteristic Raman peaks, and no liquid water fingerprint was observed.

As shown in the Raman spectra, the gas phase in the borehole is composed of N₂, O₂, H₂O and CO₂. The Raman scattering cross section was calculated for each gas and is reported in table 1. To evaluate the variation of the total gas content in the Raman cell, the sum of the Raman N₂, O₂, H₂O and CO₂ intensity was calculated for each Raman spectra and it is reported for the two measurement periods in figure 4-A and figure 5-A.

During the winter period, the total gas content (fig 4-A) shows a constant profile, with diurnal variations corresponding to the atmospheric (fig 4-B) and “MB” (fig 4-C) pressure measurements. During the summer period, the total gas content (fig 5-A) slowly decreases until the end of the measurements, showing diurnal variations until 06/28/2011 which correspond to the variations observed on the “MB” pressure curve (fig 5-C).

To compare the H₂O vapor content in the Raman and FTIR cells, the H₂O vapor intensity is reported in figures 4-G and 5-G. It follows the same variations as the FTIR vapor H₂O intensity (figure 4-F and 5-F), as previously described.

Moreover, for each measurement, the molar fraction of N₂, O₂, H₂O and CO₂ was calculated according to equation (4). The N₂, H₂O and O₂ concentrations are reported in I, J, and K curves in figures 4 and 5. For CO₂, the apparatus function was determined by comparing the Raman and FTIR data (fig 9). A good polynomial correlation appears between the Raman and FTIR data, providing the apparatus function coefficients. The CO₂ Raman concentrations were corrected from the apparatus function and are reported in figures 4-L and 5-L. As shown in figure 4-I, the N₂ curve remains highly stable from 01/04/2011 to 01/08/2011 and is close to 81.5%. Then, a drastic rise appears at 01/09/2011, and the curve reaches a plateau close to 84% until 01/25/2011; the curve then slowly decreases until the end of the winter period. The diurnal cycles show amplitudes that can reach more than 1.5%. At the beginning of the summer period, the mean of the N₂ concentration (fig 5-I) remains stable, close to 84.5% until 06/30/2011. Then, it slowly decreases until the end of the measurement period. Diurnal cycles are also observed, with maximum amplitudes that can reach 6%.

The H₂O vapor curve (fig 4-J) varies between 0.5 and 3% during the winter period. The bulk variations are highly similar to the atmospheric temperature curve (fig 4-E). The diurnal

variations show amplitudes varying between 0.5 and 1.5%. An anti-correlation appears between the N_2 and H_2O Raman concentrations at the diurnal scale. For the summer period, the vapor H_2O curve (fig 5-J) shows higher concentrations than during the winter period, ranging from 2 to 10%. The global and diurnal variations are also very similar to the atmospheric temperature variations (fig 5-E). The O_2 concentration (fig 4-K) equals approximately 16% at the beginning of the winter period, and slowly decreases until 01/08/2011. Then, a drastic decrease is observed at 01/09/2011, reaching a plateau close to approximately 12.5%. From 01/20/2011, the O_2 concentration slowly increases until it reaches approximately 13%. Small diurnal variations are observed. For the summer period, the O_2 concentration (fig 5-K) ranges between 9 and 13%. The O_2 curve slowly decreases from 06/12/2011 to 06/27/2011 to reach 10% and then, increases until the end of the measurement period to reach approximately 13%.

The Raman CO_2 concentrations (fig 4-L) range between 10,000 and 26,000 ppmv for winter period, as also shown by the FTIR measurements. At the beginning, the concentration remains stable at approximately 10,000 ppmv. A drastic rise appears on 01/09/2011, reaching a plateau close to 22,000 ppmv until 01/20/2011. Afterward, the CO_2 curve slowly increases until it reaches less than 26,000 ppmv on 01/29/2011. Diurnal cycles also appear in the curve. During the winter period, the Raman CO_2 and O_2 concentrations are anti-correlated, at the monthly scale; the most important concentration of CO_2 (between 22,000 and 26,000 ppmv) corresponds to the smallest concentration of O_2 (between 12 and 13%). Moreover, from 01/10/2011 to 01/28/2011, the CO_2 and O_2 concentrations exhibit the same trend marked by a slow increase. The CO_2 and O_2 concentrations are correlated at the diurnal scale.

During the summer period, the CO_2 concentration (fig 5-L) ranges from 21,300 to 35,300 ppmv, as also shown by the FTIR measurements. The CO_2 concentration slowly decreases from 06/12/2011 to 06/20/2011 to reach about 22,000 ppmv; then the curve drastically increases until the 06/21/2011 to about 27,800 ppmv. Finally the CO_2 concentration slowly increases reaching about 35,600 ppmv at the end of the measurement period. CO_2 and O_2 concentrations exhibit also the same trend, except from 06/20/2011 to 06/28/2011, when a drastic increase of CO_2 concentration is observed. The CO_2 and O_2 concentrations are also correlated at the diurnal scale.

Figure 7-C shows the diurnal variations of the Raman CO_2 content from 01/13/2011 to 01/17/2011. As with the FTIR data, diurnal cycles appear with an amplitude of approximately 1500 ppmv, and the smallest peak appear between noon and 4 pm.

The diurnal cycles shown by Raman (fig 7-C) and FTIR (fig 7-A and 7-B) spectroscopy are correlated. CO₂ diurnal variations show higher amplitudes during summer, reaching about 3000 ppmv, than during winter. During the two periods, the diurnal cycles are correlated with the FTIR CO₂ atmospheric cycles (fig 7-D), although the atmospheric diurnal amplitude is smaller.

5. Discussion

5.1. Comparison between FTIR and Raman spectroscopy

The FTIR and Raman data are compared to evaluate the abilities and the limits of the metrology deployed at the Rouse 1 CO₂ injection site. Comparing the L, M, and N curves in figure 4 and figure 5, we observe very similar variations at the monthly scale. Moreover, figure 7 shows that, at the diurnal scale, the variations of the Raman and FTIR CO₂ concentrations are also very similar. Therefore, the comparison between FTIR and Raman data in this study validates the use of the CO₂ Raman quantification algorithm for continuous soil gas measurements in a natural environment. Moreover, figure 4-F, 4-G and figure 5-F, 5-G show a good correlation between the Raman and FTIR H₂O vapor intensity, revealing that the FTIR and Raman spectrometry could also be used to continuously follow the global moisture variations in the “MB”. The H₂O vapor variations are similar in the FTIR and in the Raman cell.

Although the Raman and FTIR spectrometry show numerous similarities, each of these metrologies shows complementary advantages. Firstly, contrary to the Raman spectrometry, the FTIR spectrometry permits the continuous measurement of atmospheric gases (H₂O and CO₂) in the field laboratory.

Table 2 shows the signal to noise ratio calculated for each gas from a representative sample of 20 spectra acquired by the FTIR and Raman spectrometry. The FTIR spectroscopy has good sensitivity to soil gases compared with the Raman spectroscopy. The multipath gas cell, with an optimal path length of 1 m, allows considerable improvement in the sensitivity of the FTIR system. In this study, the FTIR measurements reveal the presence of liquid water in the FTIR gas cell, most likely in the form of droplets (fig 6). Figure 11 shows both the moisture content in the gas circuit, calculated from the Raman H₂O vapor concentrations, and the amount of liquid water content calculated from the FTIR spectra. Liquid water appears in the FTIR gas cell when the relative humidity exceeds 100% in the gas circuit, and it disappears when the humidity decreases, clearly revealing that the vapor/liquid water binary system in the soil gas mixture remains near the liquid/vapor equilibrium point. The thickness of the equivalent

liquid water “film” in the FTIR gas cell for a path length of 1 m was approximated to 5 μm from the FTIR spectra and the molar extinction coefficient of the liquid water. Considering that the diameter of the FTIR beam is approximately 7.5 mm, the FTIR analysis is highly sensitive to water condensation.

However, the liquid water disturbance in the FTIR spectra implies the use of the 4983 cm^{-1} absorption band associated with additional corrections for the CO_2 quantification, which greatly decreases the precision of the calculated concentrations. Moreover, numerous measurements cannot be considered because of artifacts generated by liquid water subtraction. FTIR spectroscopy is also sensitive to the presence of H_2O vapor, and the associated corrections of the spectra could generate additional errors in the calculated concentrations.

Raman spectrometry allows continuous analysis of the main soil gases as N_2 , O_2 , H_2O and CO_2 . In this study, contrary to the FTIR spectra, the Raman spectra do not contain a liquid water fingerprint even if the humidity in the gas circuit is more than 100%. In fact, because the Raman cell has an optical path length less than 4 cm, the water “film” thickness should be less than 0.2 μm . Considering that the Raman diameter is approximately 100 μm , it is less sensitive to water condensation than the FTIR spectrometry. Therefore, the Raman spectra give coherent CO_2 concentrations even in the case of high water condensation, when the FTIR data may not be useable.

Table 2 indicates that the Raman spectrometry offers a good signal to noise ratio (>20) for N_2 , O_2 and H_2O . The continuous recording of N_2 and O_2 variations is of interest for two main reasons: 1) to control the connection of the soil with the atmosphere and 2) to control and rate the biological activity during the baseline step in terms of soil organic matter decay, denitrification process, photosynthesis, and respiration. The continuous recording of H_2O content gives information about the soil moisture, which can affect CO_2 concentrations.

However, the Raman signal to noise is smaller than that of FTIR data for CO_2 , resulting to the very small intensity of the Raman signal due to both the length of the optical fiber and to the specific reduced geometry of the Raman head probe. In contrast to FTIR spectroscopy, commercial Raman equipment does not allow the measurement of atmospheric CO_2 because of the low signal to noise ratio.

Therefore, the coupled Raman-FTIR completion system is of interest for continuously monitoring atmospheric and soil gases on a CO_2 sequestration site.

5.2. Field data

Although the first purpose of this article is not to finely interpret the phenomena of gas transfer in a soil, the joint use of Raman and infrared sensors allows the proposal of preliminary guidelines for understanding CO₂ variations detected in the monitoring borehole of the Rousse 1 CO₂ sequestration site.

5.2.1. Impact of weather conditions and the biological activity.

The comparison between the two measurement periods (fig-4 and fig-5) allows us to appreciate the weather influence on the gas composition in the borehole at a medium time scale (month) and at a short time scale (day).

Monthly variations

For the two measurement periods, except from the 06/12/11 to the 06/28/2012, similarities between the atmospheric (fig 4-B and 5-B) and the “MB” (fig 4-C and 5-C) pressures reveal that the flux exchanges between the atmosphere and the soil at a depth of –3.4 m are large. At the beginning of the summer period, the total pressure variations in the borehole (fig 5-C) refers to a high pressure peak, which occurs from 05/30/2011 to 07/05/2011. The similarity of this trend with the variations of the total gas content (fig 5-A) prevents to suspect a temporal pressure disturbance but rather a real pressure anomaly in the “MB”.

The daily average temperature for the winter period (fig 4-D and 4-E) reveals no or negative gradient from the soil to the atmosphere. On contrary, during the summer period (fig 5-D and 5-E), a positive gradient appears. This gradient from the soil to the atmosphere during the summer could favor gas fluxes towards the atmosphere. In this sense, pressure and temperature would influence the gas phase in the “MB”.

For N₂ (fig 4-I and 5-I), concentrations are approximately the same for the two periods (approximately 84%) and therefore, N₂ concentration seems to be not influenced by weather changes.

Conversely, H₂O vapor (fig 4-J and 5-J) concentration appears to be dependant of the weather changes. Indeed, the H₂O vapor is higher for the summer period (fig 5-J) than that for the winter period (fig 4-J). For the two periods, the correlation between the H₂O vapor in soil and the atmospheric temperature is high. During the winter, the saturating vapor tension in the atmosphere is low, because of the low atmospheric temperature, and no positive thermal gradient between soil and atmosphere occurs. It probably reduces mass transfer of H₂O vapor from the soil to the atmosphere, whereas, during summer, the saturating vapor tension is

higher because of the increase of the atmospheric temperature and by consequence because of positive temperature gradient between soil and atmosphere. The high saturating vapor pressure and the positive temperature gradient from the soil to the atmosphere strongly favor fluxes of H₂O vapor from the perched water table to the surface. This dynamic process will necessarily govern the H₂O vapor concentration in the soil gas phase, and consequently could affect the CO₂ soil concentrations.

CO₂ concentration in the borehole is a little bit more important for the summer period than for the winter period. This difference could be due to the higher gas flux from the geosphere toward the atmosphere during summer. The biological activity could be another factor to explain this difference. This biological activity can be also appreciated through the evolution of the O₂/N₂ ratio (fig 10). One can observe that globally, this ratio is less than the measured atmospheric ratio (0.22), with an average value for winter season equal to 0.16 (0.19 before the break and 0.15 after the break) and for the summer one equal to 0.13. This confirms the more important anoxic conditions for the summer period. However, these weak differences in the O₂/N₂ ratio are evidence of an overall little biological activity. The sharp decrease of the O₂/N₂ ratio observed in the winter period will be explained below.

Daily variations

Besides the monthly variations, daily variations of atmospheric (fig 4-B and 5-B) and “MB” (fig 4-C and 5-C) pressures are also observed for the two periods. These variations obey to diurnal and night cycles. More important fluctuations are observed for the first part of the summer period from 06/12/11 to 06/28/11. Diurnal temperature cycles (fig 4-E and 5-E) are also observed with important amplitudes for the two periods.

For the two periods, it can be observed important diurnal variations of H₂O vapor (fig 4-J and 5-J) similar to the diurnal variations of the atmospheric temperature (fig 4-E and 5-E). Moreover, the H₂O vapor variations correlated with diurnal appearance of liquid water (fig 4-H and 5-H) in the FTIR gas cell. This indicates that this phenomenon is not due to the equilibrium of liquid and H₂O vapor in the gas circuit but it must be rather related to the impact of perched water table located on the Rousse 1 site between -6 m and -3 m. The almost constant “MB” temperature (fig 4-D and 5-D) indicates that the H₂O vapor increase in the gas circuit is probably not due to a rise of the evaporation process from the groundwater. However, the good correlation between the increase of H₂O vapor and the atmospheric temperature may be linked to a mass transfer of the H₂O vapor from the underground to the soil/atmosphere interface. As shown in figure 11, the appearance of liquid water above 100 %

relative humidity is caused by the increase of the water vapor pressure above the saturating vapor tension in the gas circuit. This mass transfer of water between the water table and the soil/atmosphere interface could influence the CO₂ concentration in the borehole.

CO₂ (fig 4-N and 5-N) and O₂ (fig 4-K and 5-K) diurnal variations also appear for the two measurements periods, but are more important during summer (around 3000 ppmv) than during winter (around 1500 ppmv). One explanation could be the role of the photosynthetic activity of the plants which is maximum in the summer period. But a detailed observation of figure 5, reveals that, during the summer, although N₂ does not take part in photosynthetic activity, it is affected in a similar way together with O₂ and CO₂. As it has been explained for monthly variations, this similarity in the evolution of these three gases could also reveal the influence of a mass transfer phenomenon from the underground to the surface on the CO₂ concentration during the summer. This phenomenon is mainly governed by thermal gradient between soil and atmosphere and it is going to superimpose onto the soil biological activity. In summer period, both photosynthesis activity and thermal gradient are important which lead to a more important variations in summer than in winter as it is observed.

The diurnal variations of the atmospheric CO₂ are similar to the “MB” CO₂ variations, except for 01/09/2011. This similar trend indicates that the atmospheric CO₂ concentration is greatly influenced by the soil gas composition and confirms the important exchanges between the soil and the atmosphere in the Rousse 1 pilot site. Moreover, complementary CO₂ isotopic measurements of $\delta^{13}\text{C}$ taken at a 1 m depth at the Rousse 1 site indicate a ratio equal to approximately -20‰ , which refers to the isotopic ratio of the CO₂ emitted by soil biochemical processes and vegetation [Bakalowicz, 1979]. These observations strongly argue in favor of large soil/atmosphere exchanges at the Rousse 1 site even at a depth of 3.4 m. Therefore, measurements at the near surface (+ 1m) on large areas (several m²) could be used to detect CO₂ variations at several meter depths.

5.2.2. Exceptional periods

Two exceptional periods do not fit with weather or biological control. The first one starts on 01/09/2011, with a drastic rise of CO₂ concentration of approximately 7500 ppmv. During this period, one can also observe a sharp change of O₂ concentration, which is higher at the beginning of the winter period (approximately 15%) than at the end (approximately 13%). The intensity and the short time of the O₂ decrease on the 01/09/2011 is an supplementary indication that the sharp increase of CO₂ is probably not caused by a biological activity change. This sharp event is also easily detectable on the O₂/N₂ ratio (fig 10). At the beginning of the period, the O₂/N₂ ratio approaches the measured atmospheric ratio (0.22), whereas from

01/09/2011 to the end of the winter, it is smaller. This reveals a brutal change of the anoxic conditions in the soil. This brutal change accounts for a punctual change of the dynamic of the soil/atmosphere exchanges on the 01/09/2011, not linked to any modification of soil biological activity, as mentioned above. Moreover, this event is associated with a rise of the total pressure in the circuit. This period corresponds to the major maintenance operation on the Rousse 1 site, which was performed to repair micro seismic sensors in the injection borehole. During the operation, the soil surface was covered by numerous machines and equipments of drilling which have formed a real barrier at the soil/atmosphere interface. In these conditions, the global gas transfer phenomena between soil and atmosphere may have been reduced, entailing an artificial CO₂ accumulation in the soil.

The second exceptional period occurs from 06/19/2011 to 06/21/2011, where an increase of 5000 ppmv of CO₂ concentration is not associated with anomalous N₂, O₂ or H₂O concentration or temperature changes. Complementary isotopic measurements are needed to fully explain this anomaly.

6. Conclusion

For the first time, a Raman sensor has been coupled to a completion to continuously follow the soil gas composition on the Rousse 1 CO₂ sequestration site. This system allows all main soil gases (N₂, O₂, H₂O and CO₂) to be continuously measured during the baseline step and during injection operations, with a good signal to noise ratio for N₂, O₂ and H₂O. The good correlation between the FTIR and Raman CO₂ data indicates that the Raman spectroscopy gives coherent measurements in this context. Moreover, although the sensitivity of the Raman spectroscopy is less than the FTIR spectroscopy, it allows measurements in wet conditions when the FTIR measurements are not usable, without complicated maintenance operations as it will be the case if desiccants was used. However, in dry conditions, because the sensitivity of FTIR spectrometry is better than the Raman sensitivity for the CO₂ content, the FTIR spectroscopy allows the quantification of CO₂ with a high precision (maximum error equal to 5%) in the “MB”. It also allows the atmospheric CO₂ concentration to be followed continuously. Therefore, the coupled Raman/ FTIR spectrometry associated with the completion is really adapted to evaluate the exchanges of N₂, O₂, H₂O and CO₂ between the soil and atmosphere during the baseline recording, and to survey the CO₂ concentration evolution during the injection operation at the vicinity of the injection well. This study has shown that the continuous recording of N₂, O₂, H₂O and CO₂ in situ on the CO₂ sequestration site could be of interest to understand the variation of CO₂ concentration in soil and its origin at the monthly scale and at the daily scale.

Combined Raman/FTIR measurements have demonstrated that the soil/atmosphere exchanges on the Rousse 1 site are large even at -3.4 m depth. It has been demonstrated that too high anthropic impact on the injection CO_2 site can strongly decrease the dynamic of gas exchanges between soil and atmosphere. On the other hand, natural soil gas concentrations can be governed by three different processes, such as the located of perched water tables, the thermal gradient between soil and atmosphere, and the biological activity.

Thus, the coupled completion-Raman-FTIR system provides a new perspective on monitoring soil gas concentrations for CO_2 sequestration sites. Such spectroscopic monitoring should be deployed in dedicated boreholes i) near the injection wells, ii) near abandoned wells to detect problems of integrity, iii) near underground gas pipes, iv) into shallow aquifers and iv) in the vicinity of the identified fault zones. The addition of Raman spectroscopy allows us to discriminate with high sensitivity (of the level of few hundred ppm) a wide panel of gases. Raman system has demonstrated it is portable and robust, allowing quantitative analyses of absolute gas concentrations. Raman probes can be located into the completion and not into a surface module, limiting the temperature gradients between surface and subsurface equipment. Several probes can be adapted to one spectrometer allowing deployment of a sensor network at specific places of the CO_2 storage site.

Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to the French National Research Agency (ANR) for their financial support for the geochemical monitoring of the carbon dioxide storage sites. Thanks are also due to all partners of this project (BRGM, INRA, IFPEN, IPSL, and the Kaiser Optical Systems and Total companies). Special thanks are extended to D. Borgnet for maintenance of the sensors at the Total pilot site.

References

- Bakalowicz, M., 1979. Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique de la karstification. Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- Battani, A., Deville, E., Faure, J.L., Jeandel, E., Noirez, S., Tocque, E., Benoit, Y., Schmitz, J., Parlouar, D., Sarda, P., Gal, F., Le Pierres, K., Brach, M., Braibant, G., Beny, C., Pokryszka, Z., Charmoille, A., Bentivegna, G., Pironon, J., de Donato, P., Garnier, C., Cailteau, C., Barres, O., Radilla, G., Bauer, A., 2010. Geochemical Study of Natural CO₂ Emissions in the French Massif Central: How to Predict Origin, Processes and Evolution of CO₂ Leakage. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* 65, 615-633.
- Boreham, C., Underschultz, J., Stalker, L., Kirste, D., Freifeld, B., Jenkins, C., Ennis-King, J., 2011. Monitoring of CO₂ storage in a depleted natural gas reservoir: Gas geochemistry from the CO₂CRC Otway Project, Australia. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 1039-1054.
- Burke, E.A.J., 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos* 55, 139-158.
- Cailteau, C., de Donato, P., Pironon, J., Vinsot, A., Garnier, C., Barres, O., 2011. In situ gas monitoring in clay rocks: mathematical developments for CO₂ and CH₄ partial pressure determination under non-controlled pressure conditions using FT-IR spectrometry. *Analytical Methods* 3.
- Cailteau, C., Pironon, J., de Donato, P., Vinsot, A., Fierz, T., Garnier, C., Barres, O., 2011. FT-IR metrology aspects for on-line monitoring of CO₂ and CH₄ in underground laboratory conditions. *Analytical Methods* 3.
- Chadwick, A., Arts, R., Eiken, O., Williamson, P., Williams, G., Lombardi, S., Altunina, L.K., Beaubien, S.E., 2006. Geophysical monitoring of the CO₂ plume at Sleipner, North Sea: an outline review, In: Lombardi, S.; Altunina, L.K.; Beaubien, S.E., (eds.) *Advances in the geological storage of carbon dioxide: international approaches to reduce anthropogenic greenhouse gas emissions*. Dordrecht, Netherlands, Springer, pp. 303-314.
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., Raco, B., Marini, L., 1998. Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry* 13, 543-552.
- de Donato, P., Pironon, J., Mouronval, G., Hy-Billiot, J., Garcia, B., Lucas, H., Pokryszka, Z., Lafortune, S., Flamant, P.H., Cellier, P., Gal, F., Michel - Le Pierrès, K., Taquet, N., Barrès, O., 2010. SENTINELLE: Research project on development of combined geochemical

monitoring from geosphere to atmosphere. Experimentation on the site of Rouse (TOTAL CCS Pilot). GHGT.

de Donato, P., Pironon, J., Sterpenich, J., Laurent, A., Piedevache, M., Pokryszka, Z., Quisel, N., Barres, O., Thomas, S., Rampnoux, N., 2011. CO₂ flow baseline: Key factors of the geochemical monitoring program of future CO₂ storage at claye-souilly (Paris basin). *Energy Procedia* 4, 5438-5446.

Dubessy, J., Poty, B., Ramboz, C., 1989. Advances in C–O–H–N–S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *Eur. J. Mineral* 1, 517–534.

Fabriol, H., Becquey, M., Huguet, F., Lescanne, M., Mouronval, G., Pironon, J., Pokryszka, Z., Vu-Hoang, D., 2010. The Géocarbhone-Monitoring Project: Main Results and Recommendations for Monitoring Deep Geological CO₂ Storage in the Paris Basin. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* 65, 581-587.

Fleury, M., Pironon, J., Le Nindre, Y.M., Bildstein, O., Berne, P., Lagneau, V., Broseta, D., Pichery, T., Fillacier, S., Lescanne, M., Vidal, O., 2010. Evaluating Sealing Efficiency of Caprocks for CO₂ Storage: an Overview of the Geocarbhone-Integrity Program and Results. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* 65, 435-444.

Freifeld, B.M., Trautz, R.C., Kharaka, Y.K., Phelps, T.J., Myer, L.R., Hovorka, S.D., Collins, D.J., 2005. The U-tube: A novel system for acquiring borehole fluid samples from a deep geologic CO₂ sequestration experiment. *J. Geophys. Res.* 110, B10203.

Gal, F., Le Pierres, K., Brach, M., Braibant, G., Beny, C., Battani, A., Tocque, E., Benoit, Y., Jeandel, E., Pokryszka, Z., Charmoille, A., Bentivegna, G., Pironon, J., de Donato, P., Garnier, C., Cailteau, C., Barres, O., Radilla, G., Bauer, A., 2010. Surface Gas Geochemistry above the Natural CO₂ Reservoir of Montmiral (Drôme, France), Source Tracking and Gas Exchange between the Soil, Biosphere and Atmosphere. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* 65, 635-652.

Garcia, B., Le Pierres, K., 2009. Eléments de réflexion tirés des bilans nationaux et internationaux relatif au monitoring de surface et sub-surface des sites de stockage. Rapport Sentinelle.

Hester, K.C., Dunk, R.M., White, S.N., Brewer, P.G., Peltzer, E.T., Sloan, E.D., 2007. Gas hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2947-2959.

Oldenburg, C.M., Lewicki, J.L., Hepple, R.P., 2003. Near-Surface Monitoring Strategies for Geologic Carbon Dioxide Storage Verification. Earth Science Division, Ernesto Orlando

Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA. Report LBNL-54089, pp. 1–54.

Pedeché, S., Simon, P., Matzen, G., Moulin, B., Blanchard, K., Querel, G., 2003. Probing gas bubbles inside industrial glasses by Raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy* 34, 248-252.

Pironon, J., de Donato, P., Barres, O., Garnier, C., Cailteau, C., Vinsot, A., Radilla, G., 2009. On-line greenhouse gas detection from soils and rock formations. *Energy Procedia* 1, 2375-2382.

Riding, J., Rochelle, C., 2005. The IEA Weyburn CO₂ monitoring and storage project : final report of the European research team. British Geological Survey, Nottingham, 54 p.

Schrotter, H.W., 2003. Update of reviews on Raman spectra of gases I. Linear Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* 661-662, 465-468.

Schrötter, H.W., Klöckner, H.W., 1979. Raman scattering cross-sections in gases and liquids. *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*. Springer-Verlag, Berlin, 123-166.

Solomon, S., 2006. Carbon dioxide storage: geological security and environmental issues—case study on the Sleipner Gas Field in Norway. The Bellona Foundation, Oslo, Norway. Available online at: http://bellona.no/filearchive/fil_Paper_Solomon_-_CO2_Storage.pdf.

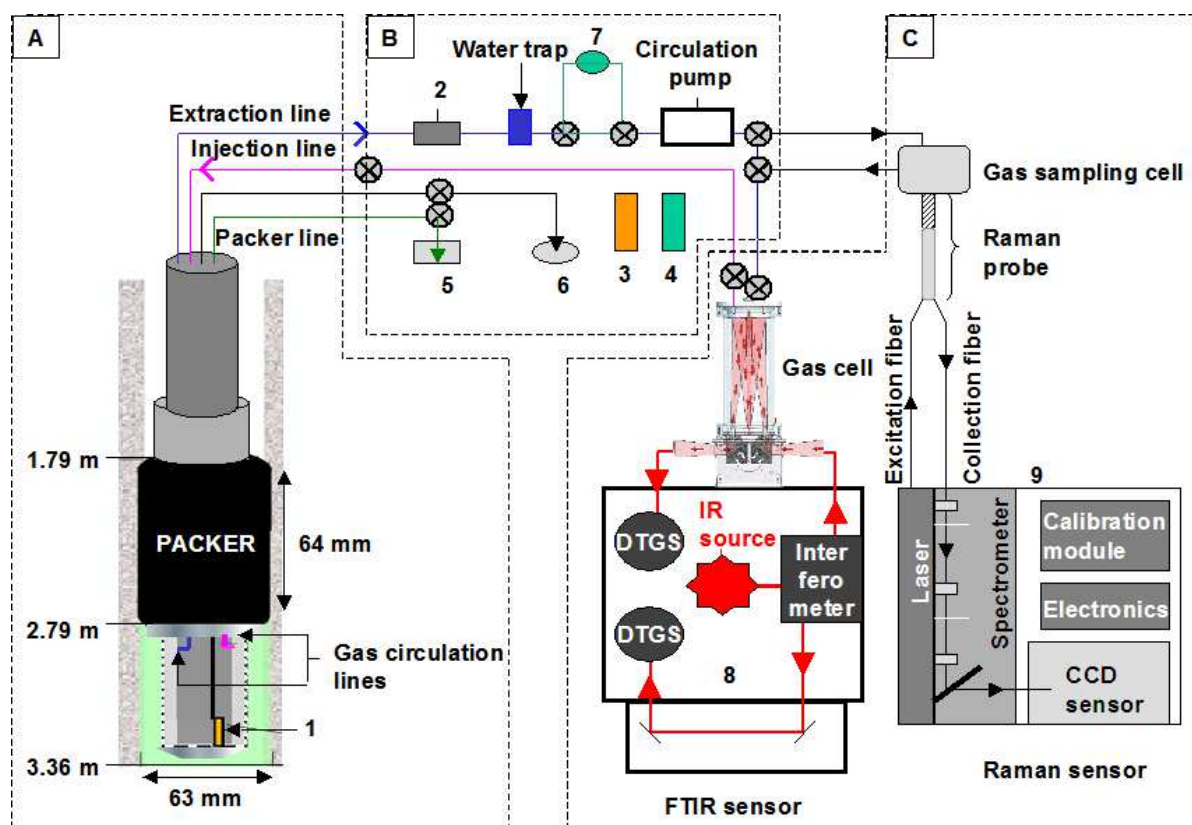


Figure 1: Experimental device used in the Rousse 1 field laboratory for in situ and continuous gas measurements by FTIR and Raman spectrometry. A. Borehole and Completion: 1. Temperature sensor. B. External module for gas circulation: 2. Pressure sensor; 3. Atmospheric pressure sensor; 4. Atmospheric temperature sensor; 5. Packer pressure sensor; 6. Borehole temperature indicator; 7. Fluxmeter. C. Sensors concept: 8. Double compartment FTIR spectrometer BRUKER Tensor 27 ; 9. Kaiser Optical Systems RXN4 Raman spectrometer

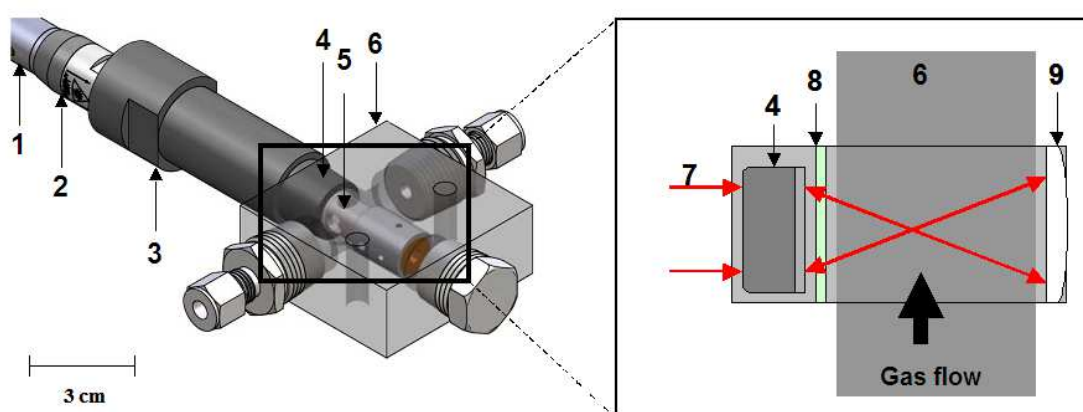


Figure 2: Raman probe-gas cell system (Kaiser Optical Systems: 1. Optical fiber; 2. Laser indicator light; 3. Raman head; 4. Focusing optics; 5. Sample zone; 6. Gas cell; 7. Laser beam; 8. Sapphire window; 9. Reflector.

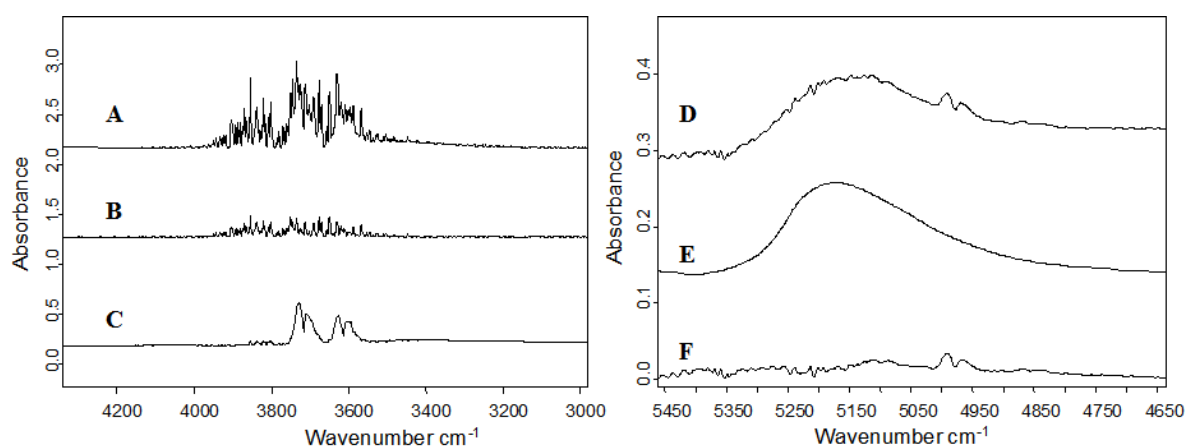


Figure 3: Vapor and liquid water correction procedure. 1. Vapor water subtraction on the 3609 cm^{-1} combination band. A: Measured spectrum. B: Vapor water reference spectrum. C: Corrected spectrum without vapor water ($A - \alpha B$). **2. Liquid water subtraction on the 4983 cm^{-1} combination band.** D: Measured spectrum. E: Liquid water reference spectrum. F: Corrected spectrum without liquid water ($D - \beta E$).

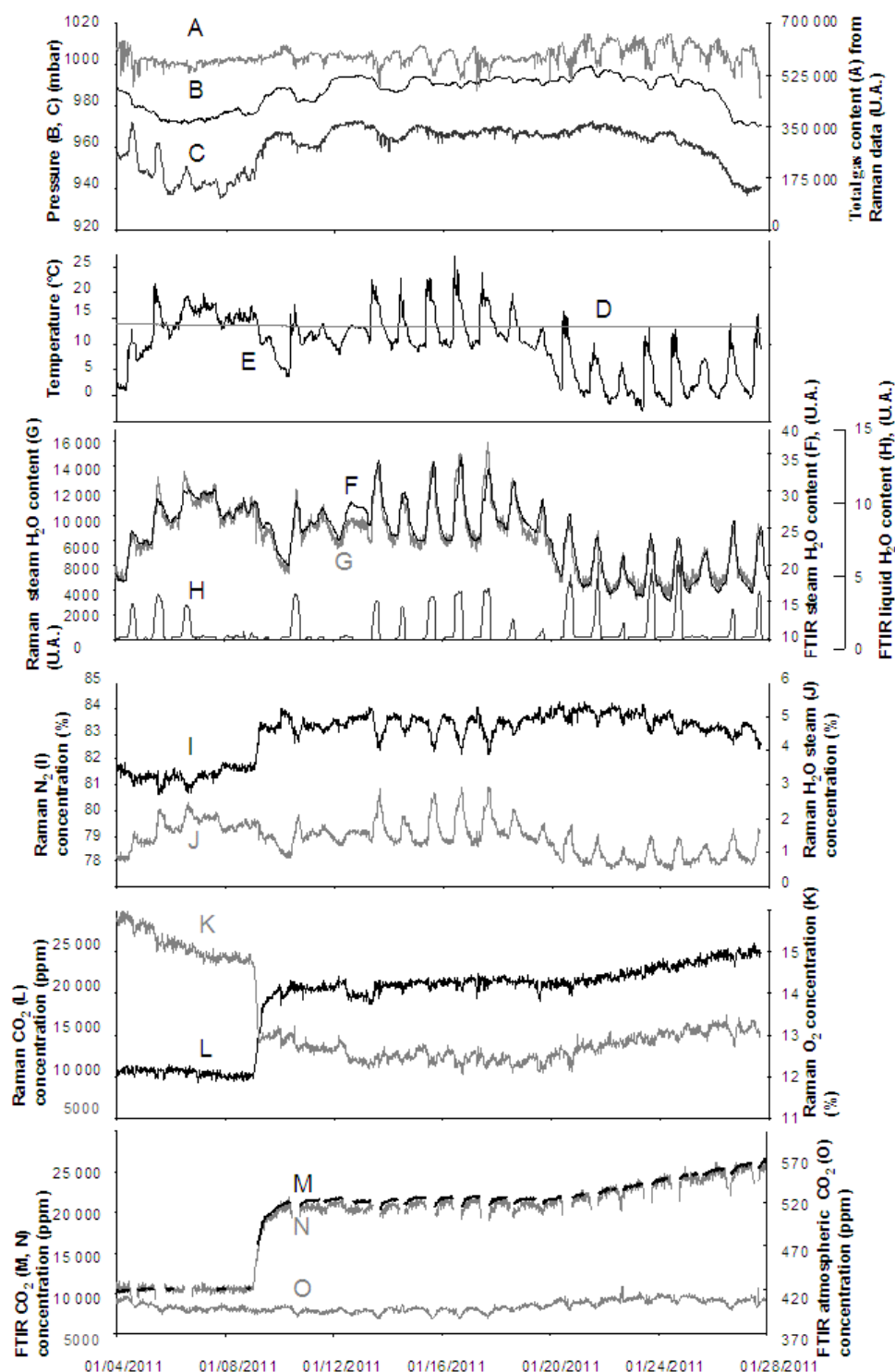


Figure 4: Measured physical and chemical parameters in the “MB” and in the atmosphere from 01/04/2011 to 01/28/2011. A: Total gas content in the Raman cell from Raman data; B: Total pressure in the atmosphere; C: Total pressure in the “MB”; D: Temperature in the “MB”; E: Atmospheric temperature; F: Area of the FTIR H₂O vapor band; G: Area of the Raman H₂O vapor band; H: Intensity of the FTIR liquid water band; I: Raman N₂ concentration in the “MB”; J: Raman H₂O vapor concentration in the “MB”; K: Raman O₂ concentration in the “MB”; L: Raman CO₂ concentration in the “MB”; M: FTIR CO₂ concentration in the “MB” calculated from the 3609 cm⁻¹ combination band; N: FTIR CO₂ concentration calculated from the 4983 cm⁻¹ combination band; O: FTIR atmospheric CO₂ concentration calculated from the 2349 cm⁻¹ fundamental band.

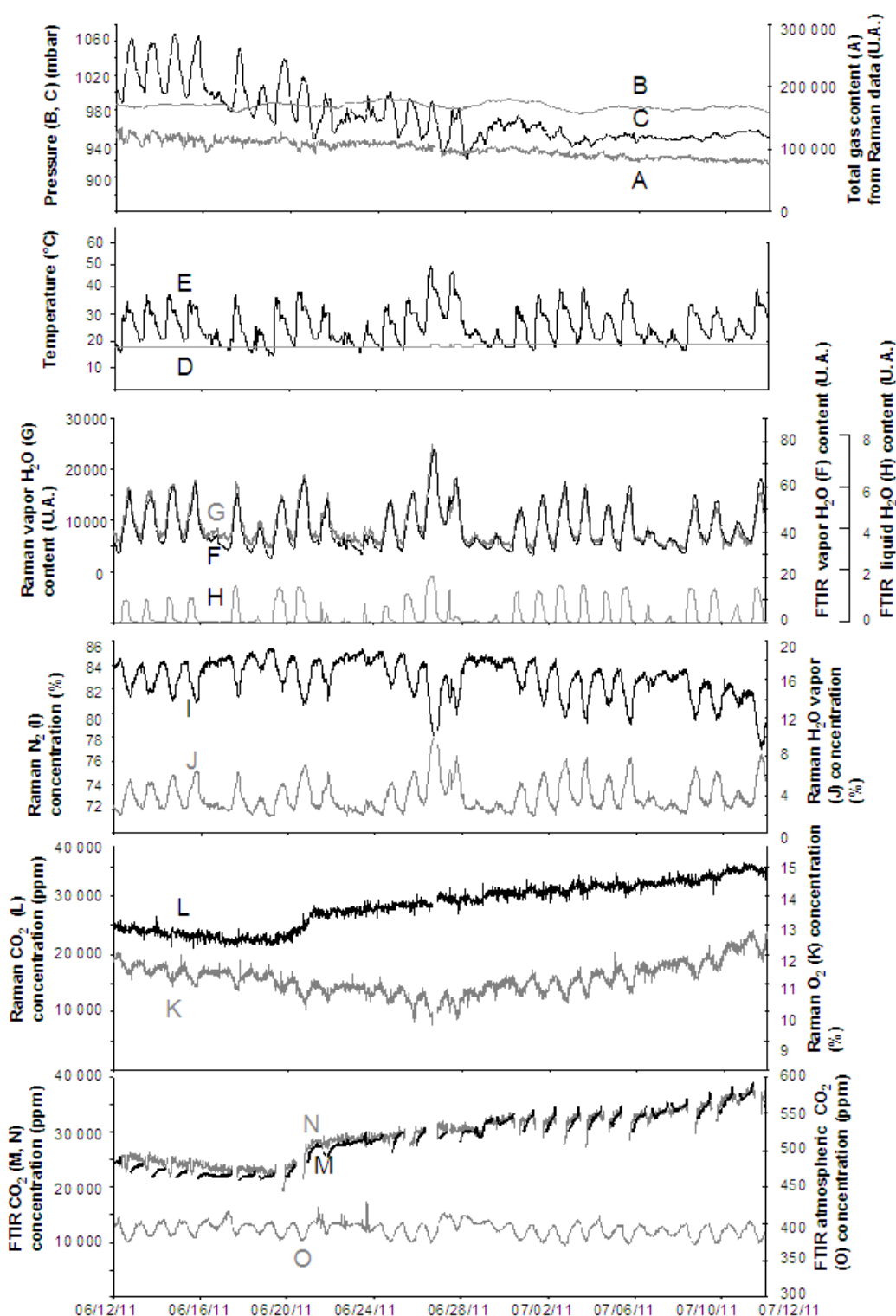


Figure 5: Measured physical and chemical parameters in the “MB” and in the atmosphere from 06/12/2011 to 07/12/2011. A: Total gas content in the Raman cell from Raman data; B: Total pressure in the atmosphere; C: Total pressure in the “MB”; D: Temperature in the “MB”; E: Atmospheric temperature; F: Area of the FTIR H₂O vapor band; G: Area of the Raman H₂O vapor band; H: Intensity of the FTIR liquid water band; I: Raman N₂ concentration in the “MB”; J: Raman H₂O vapor concentration in the “MB”; K: Raman O₂ concentration in the “MB”; L: Raman CO₂ concentration in the “MB”; M: FTIR CO₂ concentration in the “MB” calculated from the 3609 cm⁻¹ combination band; N: FTIR CO₂ concentration calculated from the 4983 cm⁻¹ combination band; O: FTIR atmospheric CO₂ concentration calculated from the 2349 cm⁻¹ fundamental band.

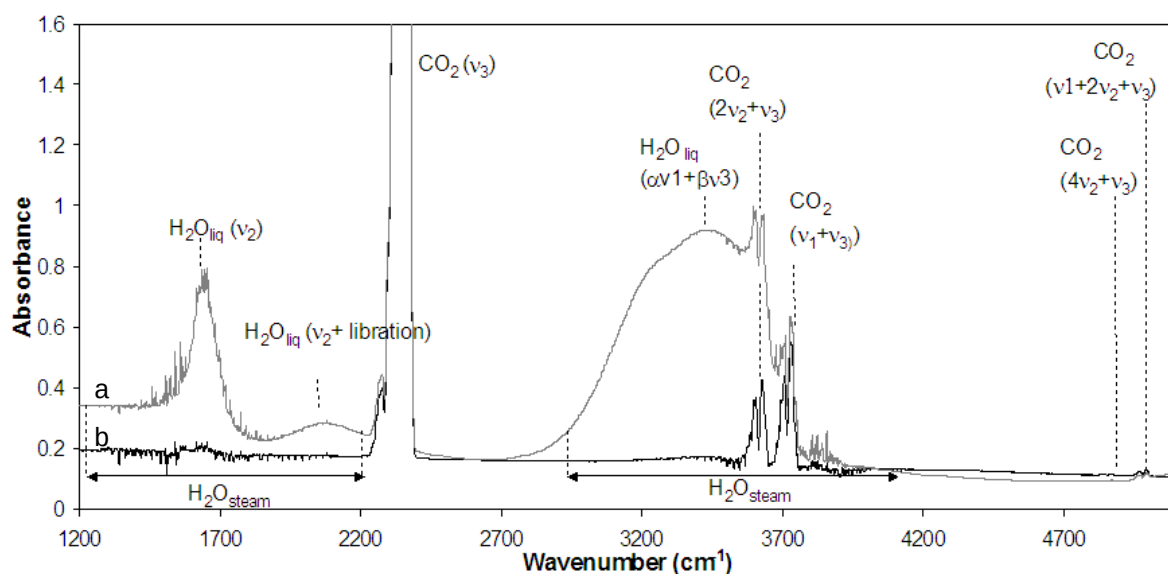


Figure 6: FTIR spectra with (a) and without (b) liquid water acquired respectively, at 13:30 and 00:15 on 01/08/2011 from the “MB”.

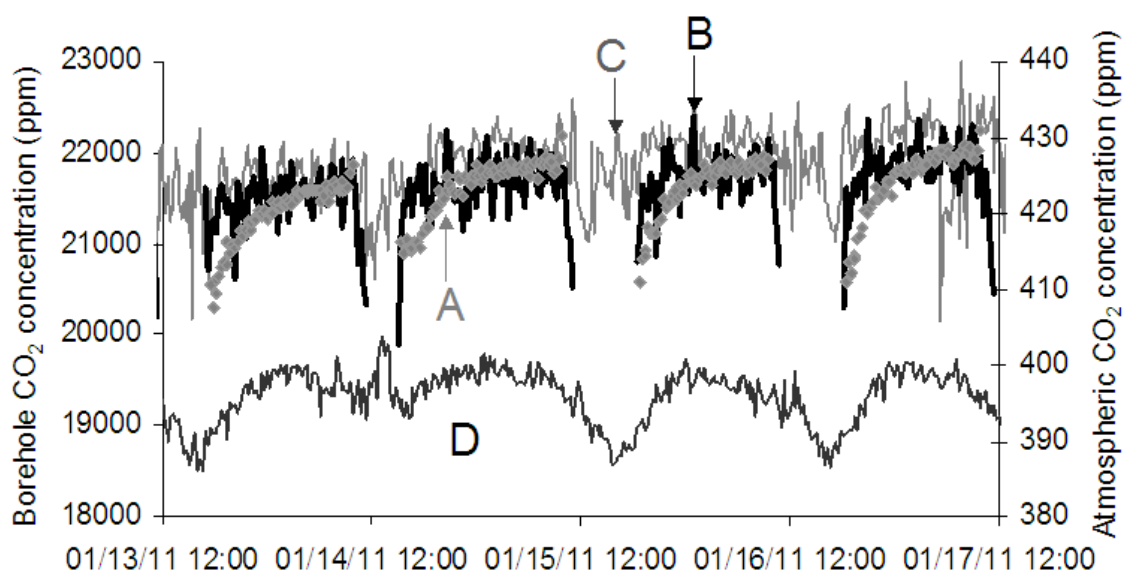


Figure 7: Diurnal CO₂ variation in the “MB” and in the atmosphere from 01/13/2011 to 01/17/2011. A: FTIR CO₂ concentration calculated from the combination band at 3609 cm⁻¹. B: FTIR CO₂ concentration calculated from combination band at 4983 cm⁻¹. C: Raman CO₂ concentration calculated from the Fermi diad at 1285 cm⁻¹ and 1388 cm⁻¹. D: FTIR atmospheric CO₂ concentration calculated from the fundamental band at 2349 cm⁻¹.

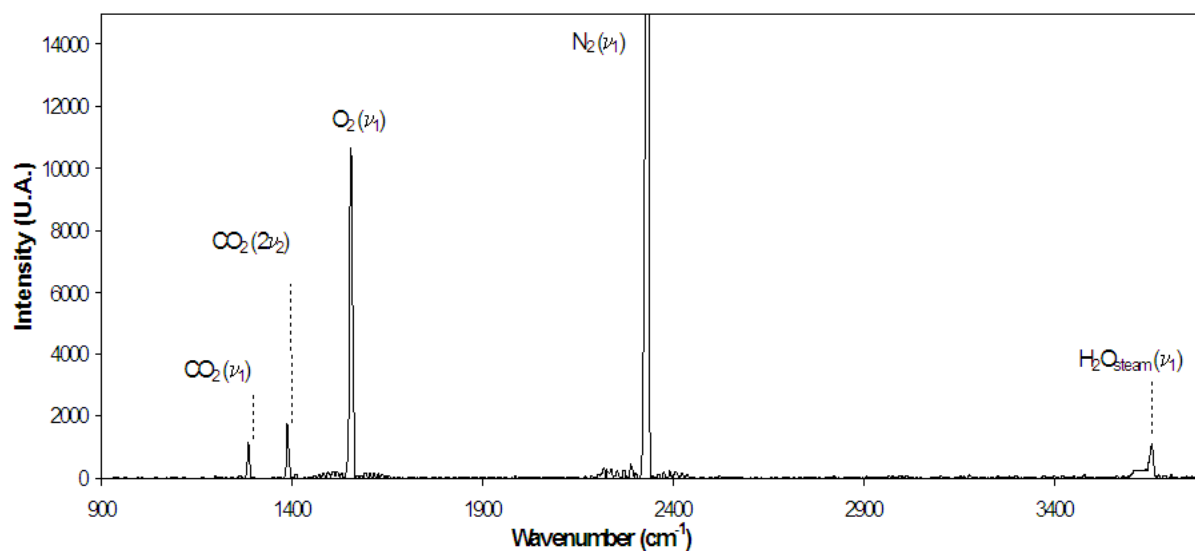


Figure 8: Raman spectrum acquired on 01/08/2011 from the “MB”.

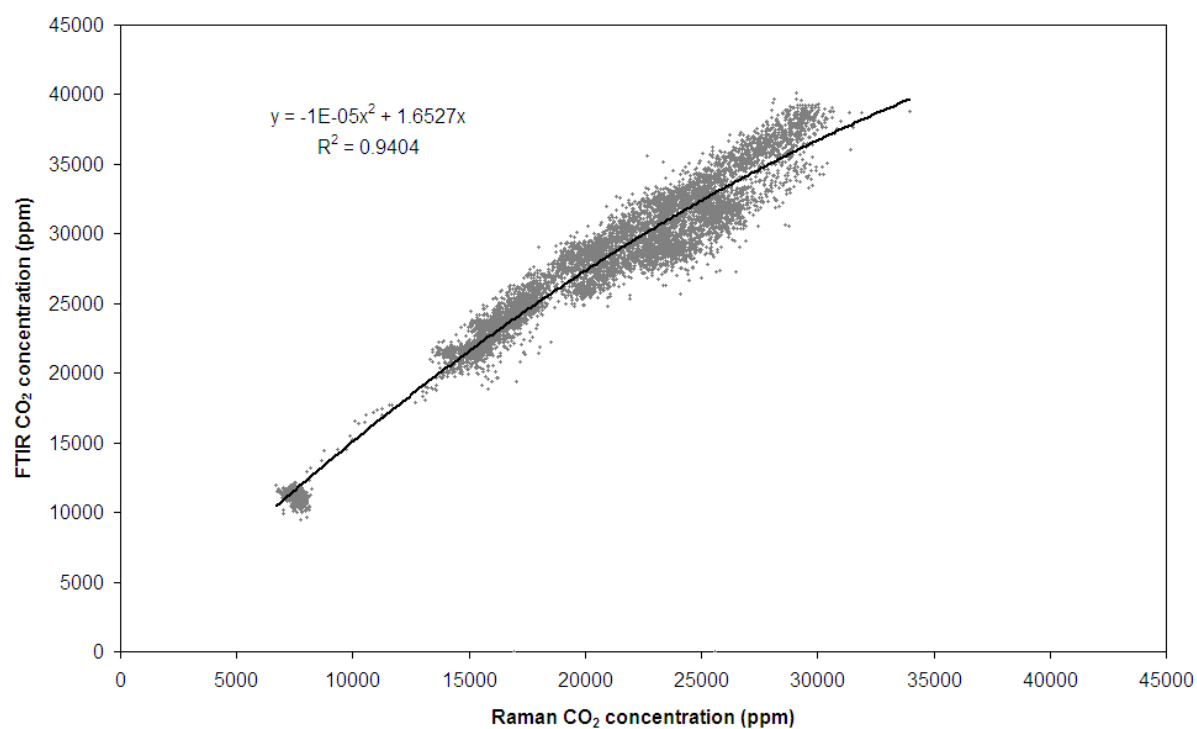


Figure 9: Comparison between Raman and FTIR CO₂ concentrations using 4983 cm⁻¹ FTIR absorption band.

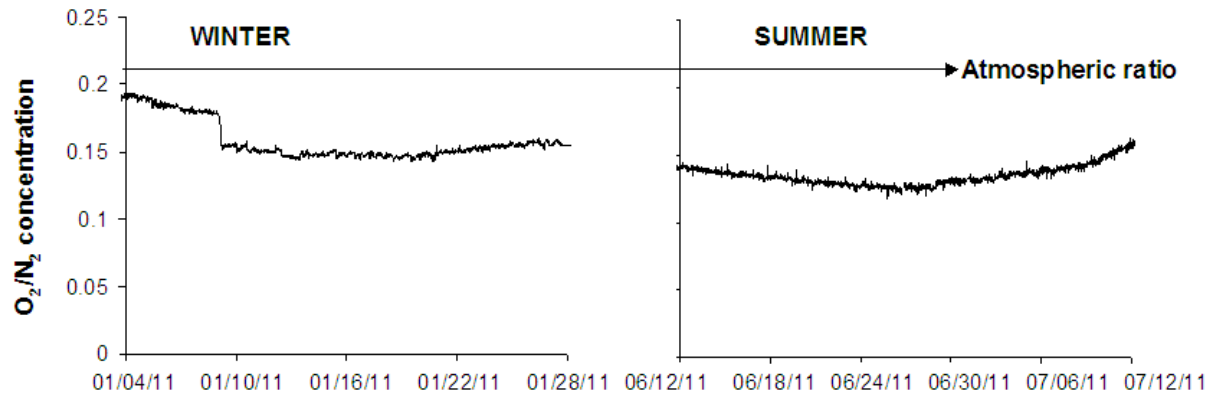


Figure 10: O_2/N_2 ratio measured into the “MB” during the winter (from 01/04/2011 to 01/28/2011) and during the summer (from 06/12/2011 to 07/12/2011). A typical atmospheric measurement has been also reported in the figure.

ANNEXE B

Les gammes de sensibilité des outils de monitoring géochimiques de gaz

En ce qui concerne le monitoring géochimique des gaz, un certain nombre d'expérimentations combinées ou non en milieu naturel ont montré que la sensibilité des différents capteurs permet de couvrir les gammes de concentrations suivantes, en monitoring en continu :

- $^{12}\text{CO}_2$: de 0 à 100 % avec une erreur <5%
(capteurs optiques IR ou Raman)
- $^{13}\text{CO}_2$: de 0 à 100 % avec une erreur allant de 9% à 0,02 % selon le type de capteur (capteurs optiques IR/Raman ou capteurs laser)
- CH_4 : de 0 à 1 % avec une erreur < 4%
(capteurs optiques IR, capteurs spécifiques)

L'ensemble des résultats acquis montre que le seuil de détectabilité des gaz ne constitue pas un obstacle à la détection et que le diagnostic de très faibles variations de teneurs en CO_2 est validé. Le détail des sensibilités est rassemblé ci après par compartiment :

GEOSPHERE :

Il s'agit principalement soit :

- de mesures continues directes dans l'horizon choisi (IR et RAMAN),
- de mesures continues directes par circulations des fluides jusqu'aux capteurs optiques (IR et Raman) et isotopiques (μGC , Picaro).
- de mesures *in situ* classiques, de mesures après prélèvements.

Ces valeurs de sensibilités s'appliquent au monitoring simultané ou pas, sur différents horizons géologiques en y incluant les niveaux aquifères. Ces mesures peuvent se faire soit directement dans la zone à analyser soit par le biais de forages dédiés équipés de complétions spécifiques multi-chambres.

- ☐ Pour **les capteurs infrarouges** large gamme spectrale ($600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) et cellule à gaz à trajet optiques variables, la gamme de détection va de **1 ppmv à 100% de CO_2** avec une **erreur moyenne absolue de 5%** [1], [2], [3], [4], [5]
 - Des **simulations de détection de fuite de CO_2** , en conditions proches du réel, s'accumulant dans des forages de contrôle profonds, ont permis de réaliser **un transit à longue distance (jusqu'à 1000 m)** et la détection de plumes de gaz arrivant au fond du sondage pouvant constituer le signe précurseur d'une fuite plus importante. **Le seuil inférieur de détection** correspond à un très faible débit de fuite de CO_2 vers le sondage de surveillance et **est de l'ordre de 1 à 10 mm^3/s** . [6], [7].

- ❑ Pour **les capteurs sonde Raman à fibres optiques**, la gamme de concentration va de **400 ppmv à 100% de CO₂** avec une sensibilité variant de **10% (faible teneur) à 1% (CO₂ > 2000 ppmv)**. [8]
- ❑ Pour **les mesures isotopiques** continues de ¹³CO₂, la gamme de concentration moyenne va de **10 ppbv à 2000 ppmv** avec une précision de voisine de **0,3‰ (δ¹³C)**. [9]

Interface SOL/ATMOSPHERE et BIOSPHERE

Au niveau de l'interface sol/air, les mesures se font par capteurs type chambre à flux suivant une stratégie de maillage en relation avec les particularités géologiques du site.

Au niveau du couvert végétal (BIOSPHERE), les mesures de la dynamique d'échange se font par chambre à méthode de corrélations turbulentes sur une distance de 0 à 1000m. Ces mesures sont subordonnées à l'enregistrement continu des paramètres météorologiques classiques.

- ❑ Pour **les capteurs à chambres à flux**, la gamme de mesures s'étale de **0,1 à 3000 cm³.min⁻¹.m⁻²**. Le seuil de détection se situe entre **0,01 et 0,05 cm³.min⁻¹.m⁻²**, en fonction des conditions locales du site. Ceci constitue **une limite très basse** de détectabilité de flux de CO₂. [6], [10].
- ❑ Pour les **capteurs à chambre à méthode de corrélations turbulentes**, il s'agit d'une méthode bien éprouvée et utilisée comme méthode de référence pour la mesure des échanges de CO₂ entre la biosphère et l'atmosphère [11]. Les gammes et **seuils de sensibilités sont équivalents (0,01 et 0,05 cm³.min⁻¹.m⁻²)** à ceux indiqués pour les chambres à flux en y intégrant les paramètres anémométriques en particulier.

ATMOSPHERE

Ce compartiment constitue le réservoir final d'une migration de gaz. Il sert de démonstrateur grand public d'une sécurisation réussie

Il s'agit principalement d'outils de télédétection terrestre de type laser ou infrarouge :

La télédétection d'émission IR type OPAG

La télédétection laser type Lidar COWI.

Ces outils délivrent une information spatiale 3D.

- ❑ Pour le système de **télédétection par émission IR** type OPAG, il a été utilisé en 2005 avec succès pour l'analyse des panaches volcaniques afin de prévoir les potentialités éruptives des volcans [12]. Il était, en 2006 lors de la coupe du monde de football en Allemagne, le mode de surveillance de la composition des gaz dans les stades [13].
Analyse de la composition d'un mélange gazeux jusqu'à **des distances de 5000 m**, dans un **volume 1 à 5 km³**, et sur une gamme spectrale allant de **600 à 5000 cm⁻¹**, avec une résolution spatiale de **10m à 1000m** de distance. La sensibilité pour le CO₂ est meilleure que **50 ppm m** (< 10¹⁷ molécules.cm⁻²) avec une **erreur relative voisine de 5-10%**. Les résultats sont traités en termes d'imagerie. [12], [13], [14].

- ❑ Pour le système de **téledétection laser type Lidar COWI hétérodyne**, qui préfigure l'effort actuel de développement scientifique pour la téledétection satellitaire, les mesures seront **spécifiques au CO₂ ($\lambda_{\text{laser}} = 2 \mu\text{m}$)**. La portée moyenne sera de **2000m**, pour une gamme de **concentration variant de 300 à 1000 ppm** avec **une précision de +/- 4 ppm**. Il s'agit actuellement du dispositif de mesure à distance du CO₂ le plus précis au niveau international. A cela se superposeront les **données de dynamique** du gaz sur une **portée** moyenne de **5000m** avec une précision de +/- 0,5 ms⁻¹. [11].

La combinaison de ces deux technologies ouvre la voie à une véritable imagerie dynamique 3D/4D du CO₂ atmosphérique.

Bibliographie :

- [1] H. Fabriol and al (2008), Géocarbonate-Monitoring, Rapport final, BRGM/RP-56640-FR, Nov. 2008.
- [2] Le Pierres, K., Gal F, Brach M., Braibant G., Beny C, Battani A., Tocqué E., Benoi Y. Jeandel T, E., Pokryszka Z, Charmoille A., Bentivegna G., Pironon J., De Donato Ph., Garnier C., Cailteau C., Barrès O., Radilla G. And Bauer A. (2009) Surface gas geochemistry above the natural CO₂ reservoir of Montmiral (Drôme-France), source tracking and gas exchange between soil, biosphere and atmosphere. Sous presse Oil Gas Science and Technology (2009)
- [3] Garnier et al (2008), Métrologie des concentration de CO₂ dans les sols, mesures en continues par spectrométrie FT-IR, Livrable final, Volet 2, Juillet 2008.
- [4] Vinsot A., Appelo C.A.J., Cailteau C., Wechner, C. Pironon J, De Donato Ph., De Cannière P., Mettler S., Wersin P., Gäbler H.E. (2008) CO₂ data on gas and pore water sampled in situ in the Opalinus Clay at the Mont Terri rock laboratory Physic and Chemistry of the Earth, 33 554-560 (2008).
- [5] J. Pironon, Ph. De Donato, O. Barres, Ch. Garnier, C. cailteau, A. Vinsot and G; radilla (2009) On-line greenhouse gas detection from soils and rock formations, Energy Procedia 1 2375-2383 (2009).
- [6] Charmoille A., Pokryszka Z. Et Bentivegna G., (2008) Développement des méthodes de suivi géochimique en phase gazeuse à la surface des sites de stockage géologique du CO₂. 22^{ème} Réunion des Sciences de la Terre, 21-24 avril 2008, Nancy.
- [7] Charmoille A., Pokryszka Z. Et Bentivegna G. (2009) Methods for geochemical monitoring of gas fluxes at the surface and in the intermediate cap rock of geological CO₂ storage sites. deep saline aquifers for geological storage of CO₂ and energy. 27 - 29 may 2009, Rueil-Malmaison.
- [8] C. Cailteau (2008), Métrologie des pressions partielles de gaz (CO₂ et CH₄) à l'équilibre avec les eaux de formation des marnes de Bure (Meuse- Hte Marne, France) et Mont Terri (St Ursanne, Suisse) : Interprétation des mécanismes de transfert de gaz après forage., Thèse de Doctorat de l'INPL, Juillet 2008.
- [9] M. Woelk et al (2008), Simple, real-Time Measurements of stable Isotope Ratios in H₂O and CO₂, International Environmental Technology, January/February 2008.
- [10] Pokryszka Z. et Tauziède C. (2000), Evaluation of gas emission from closed mines surface to atmosphere. 6th International Conference on Environmental Issues and Management of Waste in Energy and Mineral Production (SWEMP 2000), Environmental Issues and Management Waste in Energy and Mineral Production, BALKEMA eds., Rotterdam, 2000.
- [11] Aubinet, M., A. Grelle, A. Ibrom, Ü. Rannik, J. Moncrieff, T. Foken, A. S. Kowalski, P. H. Martin, P. Berbigier, C. Bernhofer, R. Clement, J. Elbers, A. Granier, T. Grünwald, K. Morgenstern, K. Pilegaard, C. Rebmann, W. Snijders, R. Valentini, and T. Vesala. 2000. Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: The EUROFLUX methodology. Advances in Ecological Research 30:113-175 (2000).
- [12] P. Allard, M. Burton And F. Muré, (2005) Spectroscopic evidence for a lava fountain driven previously accumulated magmatic gas, Nature, Vol 433, 407-410, January 2005.

[13] R. Harig, M. Grutter, G. Matz, P. Rush and J. Gerhard, (2007) Remote measurement of emissions by scanning imaging infrared spectroscopy. 8th International Conference on Emissions Monitoring, Zurich, 34-39 (2007).

[14] R. Harig, G. Matz, P. Rusch and H.H. Gerhard, Infrared remote sensing of hazardous vapours : Surveillance of public areas during the FIFA Football World Cup 2006, Sensors and Control Communication and Intelligence (C3I) Technologies for Homeland and Homeland Defense VI, Proceedings of SPIE, Vol 6538, (2007).

REFERENCES

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. and Sayedi, D. (2005).

Stockage géologique du CO₂ : Analyse des risques, surveillance et mesures.
Report: BRGM/RP-53830-FR

Allard, P., Burton, M. and Muré, F. (2005).

Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas.
Nature, 433,(7024), 407-410.

Annunziatellis, A., Beaubien, G., Ciotoli, G., Coltella, M. and Lombardi, S. (2007).

The testing of an open-path infrared laser system above naturally-occurring CO₂ gas vents (Latera, Italy): potential for atmospheric monitoring above a CO₂ geological storage site.
European Geosciences Union, Vienna, Austria.

Arrhenius, S. (1896).

On the influence of Carbonic Acid in the Air upon the temperature on the ground.
The philosophical magazine, 41, 237-276.

Arts, R.J., Baradello, L., Girard, J.F., Kirby, G., Lombardi, S., Williamson, P., Zaja, A. (2009).

Results of geophysical monitoring over a leaking natural analogue site in Italy.
Energy Procedia 1, 2269-2276.

Bacsik, Z., Mink, J. and Keresztury, G. (2005).

FTIR Spectroscopy of the Atmosphere Part 2. Applications.
Applied Spectroscopy Reviews, 40,(4), 327-390.

Bacsik, Z., Mink, J. and Keresztury, G. (2004).

FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods.
Applied Spectroscopy Reviews, 39,(3), 295-363.

Barbillat, J., Bougeard, D., Buntinx, G., Delhay, M., Dhamelin-court, P. and Fillaux, F. (1999).

Spectrométrie Raman
Techniques de l'ingénieur, dans Techniques d'Analyses, dossier P2865.

Barnola, J. M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S. and Lorius, C. (1987).

Vostok ice core provides 160 000-year record of atmospheric CO₂.
Nature, 329, 408-414.

Barros, N., Oliveira, G. M. and Lemos De Sousa, M. J. (2012).

Environmental Impact Assessment of Carbon Capture and Sequestration: General overview
IAIA12 Energy Future: The Role of Impact Assessment 32nd Annual Meeting of the International Association for Impact Assessment, Alfândega, Porto - Portugal.

Bateson, L., Vellico, M., Beaubien, S. E., Pearce, J. M., Annunziatellis, A., Ciotoli, G., Coren, F., Lombardi, S. and Marsh, S. (2008).

The application of remote-sensing techniques to monitor CO₂-storage sites for surface leakage: Method development and testing at Latera (Italy) where naturally produced CO₂ is leaking to the atmosphere.
International Journal of Greenhouse Gas Control, 2,(3), 388-400.

- Battani, A., Deville, E., Faure, J. L., Jeandel, E., Noirez, S., Tocqué, E., Benoit, Y., Schmitz, J., Parlouar, D., Sarda, P., Gal, F., Le Pierres, K., Brach, M., Braibant, G., Beny, C., Pokryszka, Z., Charmoille, A., Bentivegna, G., Pironon, J., De Donato, P., Garnier, C., Cailteau, C., Barrès, O., Radilla, G. and Bauer, A. (2010).**
Geochemical Study of Natural CO₂ Emissions in the French Massif Central: How to Predict Origin, Processes and Evolution of CO₂ Leakage.
Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP, 65,(4), 615-633.
- Beil, A., Daum, R., Harig, R. and Matz, G. (1998).**
Remote sensing of atmospheric pollution by passive FTIR spectrometry.
Spectroscopic Atmospheric Environmental Monitoring Techniques, 3493, 32-43.
- Bouc, O. (2008).**
Expertise du dossier "Code Minier" pour l'autorisation du pilote de stockage géologique de CO₂ à Rousse.
Report: RC-56440-FR.
- Bouc, O., Fabriol H., Brosse E., Kalaydjian F., Farret R., Gombert Ph., Berest P., Lagneau V., Pereira JM., Fen-Chong T. (2011)**
Lignes de conduite pour la sécurité d'un site de stockage géologique de CO₂.
Report: BRGM/RP – 60369-FR
- Bouchareine, P. (1994).**
Spectrométrie optique
Mesures Mécaniques et dimensionnelles, Dossier R6310.
- Bowling, D. R., Delany, A. C., Turnipseed, A. A., Baldocchi, D. D. and Monson, R. K. (1999).**
Modification of the relaxed eddy accumulation technique to maximize measured scalar mixing ratio differences in updrafts and downdrafts.
J. Geophys. Res., 104,(D8), 9121-9133.
- Burke, E. A. J. (2001).**
Raman microspectrometry of fluid inclusions.
Lithos, 55,(1-4), 139-158.
- Burton, M. R., Oppenheimer, C., Horrocks, L. A. and Francis, P. W. (2000).**
Remote sensing of CO₂ and H₂O emission rates from Masaya volcano, Nicaragua.
Geology, 28,(10), 915-918.
- Cailteau, C. (2008).**
Métrologie des pressions partielles de gaz (CO₂ et CH₄) à l'équilibre avec les eaux de formation des marnes de Bure (Meuse/Haute-Marne, France) et du Mont-Terri (Ste-Ursanne, Suisse): Interprétation des mécanismes de transfert de gaz après forage.
Thèse de doctorat, INPL.
- Cailteau, C., De Donato, P., Pironon, J., Vinsot, A., Garnier, C. and Barres, O. (2011).**
In situ gas monitoring in clay rocks: mathematical developments for CO₂ and CH₄ partial pressure determination under non-controlled pressure conditions using FT-IR spectrometry.
Analytical Methods, 3,(4), 888-895.
- Cailteau, C., Pironon, J., De Donato, P., Vinsot, A., Fierz, T., Garnier, C. and Barres, O. (2011).**
FT-IR metrology aspects for on-line monitoring of CO₂ and CH₄ in underground laboratory conditions.
Analytical Methods, 3,(4), 877-887.
- Callendar, G. S. (1938).**
The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature.
Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 64,(275), 223-240.

- Caumon, G.** (2003).
Représentation, visualisation et modification de modèles volumiques pour les Géosciences.
Thèse de doctorat, INPL.
- Chadwick, R. A., Arts, R., Eiken, O., Kirby, G. A., Lindeberg, E. and Zweigel, P.** (2004).
4D Seismic Imaging of an Injected CO₂ Plume at the Sleipner Field, Central North Sea.
Geological Society, London, Memoirs, 29,(1), 311-320.
- Chaffin, C. T., Marshall, T. L. and Chaffin, N. C.** (1999).
Passive FTIR remote sensing of smokestack emissions.
Field Analytical Chemistry & Technology, 3,(2), 111-115.
- Chan, S. H., Lin, C. C. and Low, M. J. D.** (1973).
Analysis of principles of remote sensing and characterization of stack gases by infrared spectroscopy.
Environmental Science & Technology, 7,(5), 424-427.
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., Raco, B. and Marini, L.** (1998).
Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas.
Applied Geochemistry, 13,(5), 543-552.
- Cholathat, R., Ge, L. and Li, X.** (2011).
Monitoring geologic carbon sequestration with radar remote sensing
10th Australian Space Science Conf., Brisbane, Australia, Australian Space Science Conference Series.
- Cook, F. J. and Orchard, V. A.** (2008).
Relationships between soil respiration and soil moisture.
Soil Biology and Biochemistry, 40,(5), 1013-1018.
- Cosofret, B. R., Marinelli, W. J., Ustun, T. E., Gittins, C. M., Boies, M. T., Hinds, M. F., Rossi, D. C., Coxe, R. L., Chang, S. D., Green, B. D. and Nakamura, T.** (2004).
Passive infrared imaging sensor for standoff detection of methane leaks.
SPIE Optics East Chemical and biological standoff Detection II, 93-99.
- Dalibart, M. and Servant, L.** (2000).
Spectroscopie dans l'infrarouge
Techniques d'analyses, Dossier p2845.
- Damen, K., Faaij, A. and Turkenburg, W.** (2006).
Health, Safety and Environmental Risks of Underground CO₂ Storage: Overview of Mechanisms and Current Knowledge.
Climatic Change, 74,(1-3), 289-318.
- De Clercq, C.** (2007).
Implémentation du système global pour la mesure de la composition atmosphérique : concepts et méthodes pour une analyse intégrée des données satellitales
Thèse de doctorat, FS - Département d'astrophysique, géophysique et océanographie.
- Doughty, C., Freifeld, B. and Trautz, R.** (2008).
Site characterization for CO₂ geologic storage and vice versa: the Frio brine pilot, Texas, USA as a case study.
Environmental Geology, 54,(8), 1635-1656.
- Dubessy, J., Poty, B. and Ramboz, C.** (1989).
Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions.
European Journal of Mineralogy, 1,(4), 517-534.

- Dubois, D. W.** (1997).
Demonstration of a Method to determine Atmospheric Gas concentration from Infrared Emission Spectra.
Semester Project for Spring 1997 ATMS Radiation Transfer,
<http://web.nmsu.edu/~dwdubois/ftspaper.pdf>.
- Duranti, L., Davis, T. L. and Benson, R. D.** (2000).
Time-lapse analysis and detection of fluid changes at Vacuum field, New Mexico.
SEG Technical Program Expanded Abstracts, 19,(1), 1528-1531.
- Edwards, N. T. and Riggs, J. S.** (2003).
Automated Monitoring of Soil Respiration.
Soil Sci. Soc. Am. J., 67,(4), 1266-1271.
- Ehinger, S., Seifert, J., Kassahun, A., Schmalz, L., Hoth, N. and Schlemann, M.** (2009).
Predominance of *Methanolobus* spp. and *Methanoculleus* spp. in the Archaeal Communities of Saline Gas Field Formation Fluids.
Geomicrobiology Journal, 26,(5), 326-338.
- Eiken, O., Brevik, I., Arts, R., Lindeberg, E. and Fagervik, K.** (2000).
Seismic Monitoring of CO₂ Injected Into a Marine Aquifer
SEG Annual Meeting, Calgary, Alberta, Society of Exploration Geophysicists.
- Emberley, S., Hutcheon, I., Shevalier, M., Durocher, K., Mayer, B., Gunter, W. D. and 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,(6), 1131-1157.
- Etheridge, D. M., Leuning, R., De Vries, D. and Dodds, K.** (2005).
Atmospheric monitoring and verification technologies for CO₂ storage at geosequestration sites in Australia.
Report: CO₂CRC Report RPT05-0134.
- Etheridge, D. M., Steele, L. P., Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Barnola, J. M. and Morgan, V. I.** (1996).
Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn.
Journal of Geophysical Research, 101,(D2), 4115–4128.
- Faber, E., Moran, C., Poggenburg, J., Garzon, G., Teschner, M.** (2003)
Continuous gas monitoring at Galeras Volcano, Colombia: first evidence.
Journal of Volcanology and Geothermal Research 125, 13-23.
- Faber, E., Horalek, J., Bouskova, A., Teschner, M., Koch, U., Poggenburg, J.r.** (2009).
Continuous gas monitoring in the West Bohemian earthquake area, Czech Republic: First results.
Studia Geophysica et Geodaetica 53, 315-328.
- Fabriol, H., Becquey, M., Huguet, F., Lescanne, M., Mouronval, G., Pironon, J., Pokryzka, Z. and Vu-Hoang, D.** (2010).
The Géoocarbone-Monitoring Project: Main Results and Recommendations for Monitoring Deep Geological CO₂ Storage in the Paris Basin.
Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP, 65,(4), 581-587.
- Fabriol, H., Becquey, M., Le Pierres, K., Tocque, E. and Vu Hoang, V.** (2007).
Méthodes géophysiques et géochimiques pour le monitoring des stockages géologiques de CO₂ : Etat de l'art et lacunes de connaissance. Rapport final.
Report: BRGM/RP-54974-FR.

Ferreira, V. (2005).

Inversion de spectres infrarouges en émission thermique de la basse atmosphère terrestre enregistrés sous ballon par transformée de Fourier
en visée au nadir : préparation de la mission spatiale IASI
Thèse de doctorat.

Ferreira, T., Gaspar, J.L., Viveiros, F., Marcos, M., Faria, C., Sousa, F. (2009)

Monitoring of fumarole discharge and CO₂ soil degassing in the Azores: contribution to volcanic surveillance and public health risk assessment.
*Ann.Geophys.*48,787-796.

Fischer, H., Wahlen, M., Smith, J., Mastroianni, D. and Deck, B. (1999).

Ice Core Records of Atmospheric CO₂ Around the Last Three Glacial Terminations.
Science, 283, 1712–1714.

Fourier, J.-B. J. (1824).

Remarques générales sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires.
Annales de Chimie et de Physique, 2 ième série, XXVII, 136-167.

Freifeld, B. M., Trautz, R. C., Kharaka, Y. K., Phelps, T. J., Myer, L. R., Hovorka, S. D. and Collins, D. J. (2005).

The U-tube: A novel system for acquiring borehole fluid samples from a deep geologic CO₂ sequestration experiment.
J. Geophys. Res., 110,(B10), B10203.

Furche, M., Schlömer, S., Faber, E., Dumke, I. (2010)

One year continuous soil gas monitoring above an EGR test site
EGU General Assembly 2010, Vienna, Austria, 3095.

Gal, F., Le Pierres, K., Brach, M., Braibant, G., Beny, C., Battani, A., Tocqué, E., Benoit, Y., Jeandel, E., Pokryszka, Z., Charmoille, A., Bentivegna, G., Pironon, J., De Donato, P., Garnier, C., Cailteau, C., Barres, O., Radilla, G. and Bauer, A. (2010).

Surface Gas Geochemistry above the Natural CO₂ Reservoir of Montmiral (Drôme, France), Source Tracking and Gas Exchange between the Soil, Biosphere and Atmosphere.
Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP, 65,(4), 635-652.

Gerlich, G. and Tscheuschner, R. D. (2009).

Falsification Of The Atmospheric CO₂ Greenhouse Effects within The Frame Of Physics.
International Journal of Modern Physics, 23,(3), 275-364.

Gesret, A. and Noble, M. (2009).

Expertise du dossier "stockage géologique de CO₂ sur le site de Rousse Réseau d'écoute micro-sismique.
Report: 2009-10-28.1.

Goff, F., Love, S. P., Warren, R. G., Counce, D., Obenholzner, J., Siebe, C. and Schmidt, S. C. (2001).

Passive infrared remote sensing evidence for large, intermittent CO₂ emissions at Popocatepetl volcano, Mexico.
Chemical Geology, 177,(1-2), 133-156.

Gordley, L. L., Marshall, B. T. and Allen Chu, D. (1994).

Linepak: Algorithms for modeling spectral transmittance and radiance.
Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 52,(5), 563-580.

Gordley, L. L., Marshall, B. T. and Allen Chu, D. (1994).

Linepak: Algorithms for modeling spectral transmittance and radiance.
Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 52,(5), 563-580.

- Granieri, D., Chiodini, G., Marzocchi, W., Avino, R. (2003).**
Continuous monitoring of CO₂ soil diffuse degassing at Phlegraean Fields (Italy): influence of environmental and volcanic parameters.
Earth and Planetary Science Letters 212, 167-179.
- Griffith, D. W. T., Leuning, R., Denmead, O. T. and Jamie, I. M. (2002).**
Air-land exchanges of CO₂, CH₄ and N₂O measured by FTIR spectrometry and micrometeorological techniques.
Atmospheric Environment, 36,(11), 1833-1842.
- Gruber, J. T. C., Grim, L. B. and Dittilo, J. T. (1998).**
Comparison of active and passive FTIR
Proc. SPIE 3383, Electro-Optical Technology for Remote Chemical Detection and Identification III.
- Gruber, T. and Grim, L. (2004).**
Visualization of foreign gases in atmospheric air
11th International Symposium on flow visualization, Indiana, USA.
- Harig, R. (2004).**
Passive Remote Sensing of Pollutant Clouds by Fourier-Transform Infrared Spectrometry: Signal-to-Noise Ratio as a Function of Spectral Resolution.
Appl. Opt., 43,(23), 4603-4610.
- Harig, R. and Matz, G. (2001).**
Toxic cloud imaging by infrared spectrometry: A scanning FTIR system for identification and visualization.
Field Analytical Chemistry & Technology, 5,(1-2), 75-90.
- Harig, R., Matz, G., Rusch, P., Gerhard, H.-H., Gerhard, J.-H. and Schlabs, V. (2007).**
Infrared remote sensing of hazardous vapours: surveillance of public areas during the FIFA Football World Cup 2006.
Sensors and Control Communication and Intelligence (C3I) Technologies for Homeland and Homeland Defense VI, Proceedings of SPIE, 6538.
- Haus, R., Schafer, K., Bautzer, W., Heland, J., Mosebach, H., Bittner, H. and Eisenmann, T. (1994).**
Mobile Fourier-transform infrared spectroscopy monitoring of air pollution.
Appl. Opt., 33,(24), 5682-5689.
- Heidug, W. (2006).**
Geological Storage of CO₂ :Status and Issues
OGP, Riyadh.
Ressource en ligne:
http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/press_room/Wolfgang_Heidug_-_Presentation.pdf
- Herget, W. F. and Brasher, J. D. (1980).**
Remote Fourier Transform Infrared Air Pollution Studies.
Optical Engineering, 19,(4), 194508-194508.
- Hoffman, D. L. and Simmons, A. (2008).**
The Resilient Earth: Science, Global Warming and the Fate of Humanity.
- Houghton, J., Jenkins, G. and Ephraums, J. (1990).**
Climate Change: The IPCC Scientific Assessment (1990): Report prepared for Intergovernmental Panel on Climate Change by Working Group I.
IPCC Report.

- Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., Van, P. J., Dai, X., Maskell, K. and Johnson, C. A. (2001).**
Climate Change 2001: The Scientific Basis.
IPCC Report.
- Hovorka, S. D., Benson, S. M., Doughty, C., Freifeld, B. M., Sakurai, S., Daley, T. M., Kharaka, Y. K., Holtz, M. H., Trautz, R. C., Nance, H. S., Myer, L. R. and Knauss, K. G. (2006).**
Measuring permanence of CO₂ storage in saline formations: the Frio experiment.
Environmental Geosciences, 13,(2), 105-121.
- Indermühle, A., Stocker, T. F., Joos, F., Fischer, H., Smith, H. J., Wahlen, M., Deck, B., Mastrolanni, D., Tschumi, J., Blunier, T., Meyer, R. and Stauffer, B. (1999).**
Holocene carbon-cycle dynamics based on CO₂ trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica.
Nature, 398,(121–126).
- 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.
- Johnson, G., Raistrick, M., Mayer, B., Shevalier, M., Taylor, S., Nightingale, M. and Hutcheon, I. (2009).**
The use of stable isotope measurements for monitoring and verification of CO₂ storage.
Energy Procedia, 1,(1), 2315-2322.
- Jones, D. G., Barlow, T., Beaubien, S. E., Ciotoli, G., Lister, T. R., Lombardi, S., May, F., Märller, I., Pearce, J. M. and Shaw, R. A. (2009).**
New and established techniques for surface gas monitoring at onshore CO₂ storage sites.
Energy Procedia, 1,(1), 2127-2134.
- Jones, D. G., Beaubien, S. E. and Great Britain. Cleaner Fossil Fuels, P. (2005).**
Continued soil gas monitoring at the Weyburn Unit in 2004, [London], Department for Trade and Industry, Cleaner Fossil Fuels Programme.
- Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Bainbridge, A. E., Ekdahl, J. C. A., Guenther, P. R., Waterman, L. S. and Chin, J. F. S. (1976).**
Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii.
Tellus, 28,(6), 538-551.
- Kennedy, B. M., Torgersen, T. and Van Soest, M. C. (2002).**
Multiple atmospheric noble gas components in hydrocarbon reservoirs: a study of the Northwest Shelf, Delaware Basin, SE New Mexico.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 66,(16), 2807-2822.
- Koornneef, J., Ramirez, A., Turkenburg, W. and Faaij, A. (2012).**
The environmental impact and risk assessment of CO₂ capture, transport and storage: An evaluation of the knowledge base.
Progress in Energy and Combustion Science, 38,(1), 62-86.
- Lafortune, S. (2007).**
Apports de la géochimie des gaz rares à la surveillance des sites de séquestration géologique de CO₂
Thèse de doctorat, Paris, Institut de Physique du Globe de Paris.
- Lafortune, S., Moreira, M., Agrinier, P., Bonneville, A., Schneider, H. and Catalette, H. (2009).**
Noble gases as tools for subsurface monitoring of CO₂ leakage.
Energy Procedia, 1,(1), 2185-2192.
- Lafortune, S., Pokryszka, Z., Bentivegna, G., Chaduteau, C. and Agrinier, P. (2011).**
First steps in coupling continuous carbon isotopic measurements with already proven subsurface gas monitoring methods above underground carbon dioxide storage sites.
Energy Procedia, 4,(0), 3526-3533.

- Laporte, M. F., Duchesne, L. C. and Wetzel, S.** (2002).
Effect of rainfall patterns on soil surface CO₂ efflux, soil moisture, soil temperature and plant growth in a grassland ecosystem of northern Ontario, Canada: implications for climate change.
BMC Ecology 7 - 10, 2,(1), 1-6.
- Leiss, W.** (2009).
Risk Management of Carbon Capture and Storage: Overview and Future Steps.
paper prepared for the Institute for Sustainable Energy, Environment, and Economy (ISEEE) of the University of Calgary, Ressource en ligne : <http://iseee.ca/files/iseee/LeissCCS-RMfinal.pdf>.
- Lescanne, M., Hy-Billiot, J., Aimard, N. and Prinnet, C.** (2011).
The site monitoring of the Lacq industrial CCS reference project.
Energy Procedia, 4,(0), 3518-3525.
- Leuning, R., Etheridge, D., Luhr, A. and Dunse, B.** (2008).
Atmospheric monitoring and verification technologies for CO₂ geosequestration.
International Journal of Greenhouse Gas Control, 2,(3), 401-414.
- Lewicki, J. L.** (2009).
Eddy covariance observations of surface leakage during shallow subsurface CO₂ releases.
- Lewicki, J. L., Evans, W. C., Hilley, G. E., Sorey, M. L., Rogie, J. D. and Brantley, S. L.** (2003).
Shallow soil CO₂ flow along the San Andreas and Calaveras Faults, California.
J. Geophys. Res., 108,(B4), 2187.
- Liou, K. N.** (2002).
Fundamentals of radiation for atmospheric applications, *Academic Press*, Volume 84, 1-36.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T. F. and Chappellaz, J.** (2007).
Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years.
Nature, 453,(7193), 383-386.
- Love, S. P., Goff, F., Counce, D., Siebe, C. and Delgado, H.** (1998).
Passive infrared spectroscopy of the eruption plume at Popocatepetl volcano, Mexico.
Nature, 396,(6711), 563-567.
- Low, M. J. D. and Clancy, F. K.** (1967).
Remote sensing and characterization of stack gases by infrared spectroscopy. An approach by using multiple-scan interferometry.
Environmental Science & Technology, 1,(1), 73-74.
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K. and Stocker, T. F.** (2008).
High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present.
Nature, 453, 379-382.
- Magnier, C., Rouchon, V., Bandeira, C., Gonçalves, R., Miller, D. and Dino, R.** (2012).
Surface and Subsurface Geochemical Monitoring of an EOR-CO₂ Field: Buracica, Brazil.
Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies nouvelles, 67,(2), 355-372.
- Marial, L. and Aimard, N.**
Feed back from the Lacq industrial CCS project (France).
Ressource en ligne: <http://www.worldenergy.org/documents/congresspapers/370.pdfSeries>
- Martens, S., Liebscher, A., Möller, F., Würdemann, H., Schilling, F. and Kühn, M.** (2011).
Progress report on the first european on-shore CO₂ storage site at ketzin (Germany): Second year of injection.
Energy Procedia, 4,(0), 3246-3253.

- Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M. and Meyer, L. (2005).**
Carbon dioxide Capture and Storage.
Summary for Policymakers and Technical Summary IPCC.
- Miskolczi, F. M. (2007).**
Greenhouse effect in semi-transparent planetary atmospheres.
Quarterly Journal of the Hungarian Meteorological Service, 111,(1), 1–40.
- Morozova, D., Zettlitzer, M., Let, D. and Werdemann, H. (2011).**
Monitoring of the microbial community composition in deep subsurface saline aquifers during CO₂ storage in Ketzin, Germany.
Energy Procedia, 4,(0), 4362-4370.
- Nakicenovic, N., Alcamo, J., Davis, G., De Vries, B., Fenhann, J., Gaffin, S., Kenneth, G., Grübler, A., Yong Jung, T., Kram, T., Lebre La Rovere, E., Michaelis, L., Mori, S., Tsuneyuki, M., Pepper, W., Pitcher, H., Price, L., Riahi, K., Roehrl, A., Rogner, H.-H., Sankovski, A., Schlesinger, M., Shukla, P., Smith, S., Swart, R., Van Rooijen, S., Nadejda, V. and Dadi, Z. (2000).**
IPCC Special Report on Emissions Scenarios.
IPCC Special Reports on Climate Change, 4.
- Nance, H. S., Rauch, H., Strazisar, B., Bromhal, G., Wells, A., Dieh, R. L., Klusman, R., Lewicki, J., Oldenburg, C., Kharaka, Y. K. and Kakouros, E. (2005).**
Surface Environmental Monitoring At the Frio CO₂ Sequestration Test Site, Texas
4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration Alexandria, Alexandria, Virginia.
- Noble, R. P., Stalker, L., Wakelin, S. A., Pejicic, B., Leybourne, M. I., Hortle, A. L. and Michael, K. (2011).**
Biological monitoring for carbon capture and storage: A review and potential future developments.
International Journal of Greenhouse Gas Control, 10,(0), 520-535.
- Oldenburg, C. M., Lewicki, J. L. and Hepple, R. P. (2003).**
Near-surface monitoring strategies for geologic carbon dioxide storage verification.
Lawrence Berkeley National Laboratory,
Ressource en ligne: <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/840984Series>
- Onuma, T. and Ohkawa, S. (2009).**
Detection of surface deformation related with CO₂ injection by DInSAR at In Salah, Algeria.
Energy Procedia, 1,(1), 2177-2184.
- Oppenheimer, C., Francis, P., Burton, M., Maciejewski, A. J. H. and Boardman, L. (1998).**
Remote measurement of volcanic gases by Fourier transform infrared spectroscopy.
Applied Physics B, 67,(4), 505-515.
- Payan, S. (2009).**
Transfert radiatif atmosphérique.
Ressource en ligne:
http://lpce.cnrsorleans.fr/~specatmo/download/cours/Payan_Transfert_Radiatif.pdfSeries
- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E. and Stievenard, M. (1999).**
Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica.
Nature, 399, 429-436.
- Pironon, J., De Donato, P., Barres, O., Garnier, C., Cailteau, C., Vinsot, A. and Radilla, G. (2010).**
On-line greenhouse gas detection from soils and rock formations.
International Journal of Greenhouse Gas Control, 4,(2), 217-224.

- Pokryszka, Z., Charmoille, A. and Bentivegna, G. (2010).**
Development of Methods for Gaseous Phase Geochemical Monitoring on the Surface and in the Intermediate Overburden Strata of Geological CO₂ Storage Sites.
Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP, 65,(4), 653-666.
- Puget, J.-L., Blanchet, R., Salençon, J. and Carpentier, A. (2010).**
Le changement Climatique.
Rapport de l'accadémie de Sciences.
- Quattrocchi, F., Cantucci, B., Cinti, D., Galli, G., Pizzino, L., Sciarra, A., Voltattorni, N. (2009).**
Continuous/discrete geochemical monitoring of CO₂ natural analogues and of Diffuse Degassing Structures (DDS): Hints for CO₂ storage sites geochemical monitoring protocol.
Energy Procedia 1, 2135-2142.
- Rastogi, M., Singh, S. and Pathak, H. (2002).**
Emission of carbon dioxide from soil.
Current Science, 82,(5).
- Reidel, S., Johnson, V. and Spane, F. (2002).**
Natural gas storage in basalt aquifers of the Columbia Basin, Pacific Northwest USA—A guide to site characterization.
Report.
- Riding, J. B. and Rochelle, C. (2005).**
The IEA Weyburn CO₂ Monitoring and Storage Project: Final report of the European research team.
Report: British Geological Survey Research Report.
- Rogie, J. D., Kerrick, D. M., Sorey, M. L., Chiodini, G. and Galloway, D. L. (2001).**
Dynamics of carbon dioxide emission at Mammoth Mountain, California.
Earth and Planetary Science Letters, 188,(3-4), 535-541.
- Rosnes, O., Hektor, E. A., Lyngroth, S. and Midtsund, M. A. (2010).**
A methodology for value chain assessment of CCS projects.
Energy Procedia, 4,(0), 2478-2485.
- Savage, D., Maul, P. R., Benbow, S. and Walke, R. C. (2004).**
Risk Assessment information for the geological storage of CO₂. The Generic FEP Database is a tool for auditing risk scenarios for CO₂ storage projects identifying any feature, event or process which directly or indirectly may affect the long-term security of storage.
Report: Quintessa.
- Schaeff, H. and Grail, M. (2004).**
Direct Measurements of pH and Dissolved of CO₂ in H₂O-CO₂ Brine Mixtures to Supercritical Conditions
7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7), Vancouver, Canada.
- Schaeffer, S. M., Miller, J. B., Vaughn, B. H., White, J. W. C. and Bowling, D. R. (2008).**
Long-term field performance of a tunable diode laser absorption spectrometer for analysis of carbon isotopes of CO₂ in forest air.
Atmos. Chem. Phys., 8, 5263-5277.
- Shimoike, Y., Notsu, K. (2000).**
Continuous chemical monitoring of volcanic gas in Izu-Oshima volcano, Japan.
Journal of Volcanology and Geothermal Research 101, 211-221.
- Solomon, S. (2006).**
Carbon Dioxide Storage: Geological Security and Environmental Issues – Case Study on the Sleipner Gas Field in Norway.
Ressource en ligne: http://www.bellona.no/artikler/notat_solomon

- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B. and Tignor, M.** (2007). Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. *IPCC Fourth Assessment Report (AR4)*, 4.
- Torp, T. A. and Gale, J.** (2004). Demonstrating storage of CO₂ in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects. *Energy*, 29,(9-10), 1361-1369.
- Total** (2006). Rousse – Evaluation du risque d'activation des failles bordières lors de la déplétion du réservoir. *Report*, 70 p.
- Tyndall, J.** (1861). The Bakerian Lecture: On the Absorption and Radiation of Heat by Gases and Vapours, and on the Physical Connexion of Radiation, Absorption, and Conduction. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 151, 1-36.
- Vinsot, A., Appelo, C. A. J., Cailteau, C., Wechner, S., Pironon, J., De Donato, P., De Canniã Re, P., Mettler, S., Wersin, P. and GãBler, H. E.** (2008). CO₂ data on gas and pore water sampled in situ in the Opalinus Clay at the Mont Terri rock laboratory. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33, Supplement 1,(0), S54-S60.
- Voltattorni, N., Sciarra, A., Caramanna, G., Cinti, D., Pizzino, L., Quattrocchi, F.** (2009). Gas geochemistry of natural analogues for the studies of geological CO₂ sequestration. *Applied Geochemistry* 24, 1339-1346.
- Wanner, H. and Siegenthaler, U.** (1988). Causes and effects of natural CO₂ variations during the glacial-interglacial cycles *Lecture Notes in Earth Sciences, Springer Berlin Heidelberg*, 16, 153-171.
- White, D. J., Burrowes, G., Davis, T., Hajnal, Z., Hirsche, K., Hutcheon, I., Majer, E., Rostron, B. J. and Whittaker, S. G.** (2004). Greenhouse gas sequestration in abandoned oil reservoirs: The International Energy Agency Weyburn pilot project. *GSA Today*, 14,(7), 4-10.
- Whittaker, S. G.** (2004). Investigating Geological Storage of Greenhouse Gases in Southeastern Saskatchewan: The IEA Weyburn CO₂ Monitoring and Storage Project. *Report: Volume 2004-4*.
- Wood, R. W.** (1909). Note on the Theory of the Greenhouse. *London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine*, 17, p319-320.
- Wu, X., Yao, Z., Braggemann, N., Shen, Z. Y., Wolf, B., Dannenmann, M., Zheng, X. and Butterbach-Bahl, K.** (2010). Effects of soil moisture and temperature on CO₂ and CH₄ soil-atmosphere exchange of various land use/cover types in a semi-arid grassland in Inner Mongolia, China. *Soil Biology and Biochemistry*, 42,(5), 773-787.
- Zeeman, M. J., Werner, R. A., Eugster, W., Siegwolf, R. T. W., Wehrle, G., Mohn, J. and Buchmann, N.** (2008). Optimization of automated gas sample collection and isotope ratio mass spectrometric analysis of $\delta^{13}\text{C}$ of CO₂ in air. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 22,(23), 3883-3892.

Résumé

Abstract

Monitoring géochimique de la géosphère et de l'atmosphère : Application au stockage géologique du CO₂.

Cette thèse touche à la problématique des échanges de gaz aux interfaces entre la géosphère, la biosphère, l'hydrosphère et l'atmosphère par l'intermédiaire du monitoring géochimique des gaz appliqué aux sites de stockage géologiques du CO₂. Au niveau de l'axe « **Métrologie** », nous avons développé une plate-forme de monitoring géochimique continu, in situ et déportée par spectrométrie FTIR/Raman pour la mesure des gaz du sol (CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O). Des protocoles de quantification ont été développés pour la mesure par télédétection infrarouge terrestre en mode passif du CO₂, CH₄, SO₂, H₂S dans l'atmosphère. Au niveau des axes « **Monitoring** » et « **Modélisation** », les mesures de gaz du sol à proximité du puits d'injection de Rousse (Pilote CO₂ Total, Lacq/Rousse, France) sur plus de sept cycles saisonniers ont montré une anti-corrélation entre la teneur en CO₂ et les variations du niveau piézométrique de la nappe. Cette relation a permis de modéliser l'enveloppe de variabilité « naturelle » de la teneur en CO₂ dans le sol, qui constitue un élément clé pour la surveillance des sites de stockage. Les variations majeures de teneur en CO₂ sont attribuées à des processus de dissolution/libération de CO₂ par la nappe, jouant un rôle de pompe à CO₂. La concentration en CO₂ en surface (+1m) serait gouvernée par les variations de teneur en CO₂ du sol. Les mesures par télédétection FTIR des gaz dans l'atmosphère ont permis d'établir pour la première fois une simulation expérimentale 3D des enveloppes de CO₂ à l'aplomb du site d'injection. Ces résultats constituent un premier pas vers la mise en place d'un outil de surveillance des panaches gazeux dans l'atmosphère.

Mots clés : *Monitoring géochimique gaz, CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O, FTIR basse résolution, sonde Raman fibrée, monitoring continu géosphère, monitoring atmosphère, télédétection infrarouge en mode passif, pilote de Captage Transport et Stockage de CO₂, processus de transfert, spatialisation chimique*

Geochemical monitoring of Geosphere and Atmosphere: Application to geological storage of CO₂.

This study is based on the problematic of gas exchanges at the interface between the geosphere, biosphere, hydrosphere and atmosphere through the geochemical monitoring of gas applied to CO₂ geological storage sites. Concerning the “**Metrological**” aspect, we developed and implemented an in situ continuous geochemical monitoring station, based on coupling FTIR/ Raman spectrometry for measuring soil gas (O₂, N₂, CO₂, CH₄ and H₂O) close to the injection wells of Rousse 1 (CCS Total pilot, Lacq-Rousse, France). We also developed protocols to identify and quantify CO₂, CH₄, SO₂, H₂S in the atmosphere (plume) by passive remote sensing FTIR. On the “**Monitoring**” and “**Modelling**” aspects, the continuous recording of soil CO₂ concentration during more than 7 seasonal cycles indicate that CO₂ concentration in the soil was anti-correlated with changes in piezometric level of the groundwater. This correlation was used to model the limits of natural variability of CO₂ content in the soil, which is a key to CCS sites monitoring. The main fluctuations in soil CO₂ content was assigned to a dissolution/release process of CO₂ by the perched water table, acting as a CO₂ pump. The CO₂ concentration at the near surface (+ 1 m) would be governed by changes of the soil CO₂ content. FITR remote sensing measurement of atmospheric gases allowed for the first time to perform an experimental 3D simulation of CO₂ layers on the injection site. This type of experimental simulation is a first step for the monitoring of gases in the atmosphere.

Keywords : *Geochemical Gas Monitoring, CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O, low resolution FTIR, Raman probe, continuous monitoring of geosphere, atmospheric monitoring, Passive FITR Remote sensing, 3D chemical spatialization.*