



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>

NANCY UNIVERSITE

Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)

Ecole doctorale : RP2E

(Ressources, Produits,
Procédés et Environnement)



LEM

UMR 7569 CNRS



G2R-CREGU

UMR 7566 CNRS

Thèse

présentée à

L'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

Spécialité : Géosciences

par

Cristelle CAILTEAU

Thèse dirigée par Philippe de DONATO

Thèse co-dirigée par Jacques PIRONON

**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
du Mont Terri (St Ursanne, Suisse) :**

Interprétation des mécanismes de transfert de gaz après forage.

Date de soutenance : Vendredi 4 Juillet 2008

Composition du Jury :

Rapporteurs :

FOUILLAC Christian

ORPHAL Johannes

Examineurs:

DUBESSY Jean

VINSOT Agnès

ALTMANN Scott

RADILLA Giovanni

de DONATO Philippe

PIRONON Jacques

Directeur de la Recherche au BRGM.

Professeur

DR CNRS

Ingénieur

Chef de Service (Direct. Sci.)

MC INPL

DR CNRS (direct. de thèse)

DR CNRS (co-direct. de thèse)

BRGM, Orléans

LISA Univ. Paris XII, Créteil

G2R-CREGU, Vandoeuvre

ANDRA, Lab. de Bure, Bure

ANDRA, Chatenay-Malabry

LEMMA, Vandoeuvre

LEM, Vandoeuvre

G2R-CREGU, Vandoeuvre

*A mon cousin Yoan
A mes grand-parents*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. Jacques Yvon, directeur, et M. Fabien Thomas, sous-directeur du Laboratoire Environnement et Minéralurgie, de m'avoir permis d'effectuer mes travaux de thèse dans de très bonnes conditions. Je remercie également M. Pierre Schuhmacher du directeur gérant du G2R-CREGU de m'avoir accueillie notamment pendant mon stage de DEA dont les résultats sont inclus dans ce document. Je remercie également l'Andra pour son soutien à la fois financier, matériel et humain à ces travaux. Je voudrais également exprimer ma gratitude à M. Emmanuel Jacquot et M. Scott Altmann, de la direction scientifique de l'Andra pour avoir permis à ce projet de voir le jour. Je remercie également M. Scott Altmann d'avoir bien voulu juger ce travail lors de la soutenance.

Je remercie également M. Hugel de l'Université de Metz, responsable du DEA SMI, sans l'intervention de qui je n'aurais sans doute jamais eu connaissance de ce projet.

Je remercie M. Christian Fouillac, directeur de la recherche au BRGM, et M. Johannes Orphal, Professeur de l'Université de Paris XII, d'avoir accepté de rapporter mes travaux.

J'exprime mes sincères remerciements à M. Jean Dubessy, directeur de recherche du CNRS, pour avoir présidé mon jury de thèse. Un grand merci également pour son investissement et son apport indispensable concernant le développement du capteur Raman, et pour avoir pris si souvent de son temps pour descendre dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne.

Un grand MERCI à mes deux directeurs de thèse, Philippe de Donato et Jacques Pironon qui se sont beaucoup investis dans ce projet, notamment en participant activement aux expériences dans les laboratoires souterrains. Merci également pour leur soutien et leur active participation à la rédaction de ce manuscrit. Merci à Philippe pour nos discussions scientifiques enrichissantes, sa sympathie et son dynamisme communicatif. Merci à Jacques pour ses explications poussées, sa patience et sa maîtrise des langues françaises et anglaises... Merci pour votre confiance et votre disponibilité, merci pour tout. Élaborer cette thèse fut un réel plaisir grâce à vous, et je suis sûre que notre collaboration future le sera tout autant.

Merci à Agnès Vinsot, ingénieur du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (Andra), responsable des expériences PAC et PC-C, pour avoir permis à ces travaux de thèse de se réaliser dans les meilleures conditions possible et pour nos longues discussions. Merci pour avoir facilité au maximum nos interventions hors normes dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne. Merci également d'avoir fait partie de mon jury de thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à M. Giovanni Radilla, maître de conférence de l'INPL, pour m'avoir guidée lors des calculs de modélisation et pour m'en avoir tout appris. Merci pour sa patience, sa bienveillance et sa sympathie. Merci également d'avoir participé à mon jury de thèse.

Je souhaite à présent remercier les différentes personnes qui ont participé de près ou de loin à ces travaux de thèse, notamment :

- *Mme Odile Barrès pour son aide précieuse en spectroscopie infrarouge, sa disponibilité et sa grande sympathie.*
- *M. Christophe Garnier pour nos fructueuses discussions sur la mise au point de mesures infrarouges. Avoir partagé mon bureau avec lui a été un réel plaisir.*
- *M. Pascal Robert pour sa prépondérante contribution lors du développement du capteur Raman et pour sa grande disponibilité pour intervenir dans le laboratoire souterrain. Merci également pour tous les petits moments passés à discuter de tout et de rien.*
- *Mme Thérèse Lhomme et M. Gilles Bessaque pour leur importante contribution lors de la réalisation de la partie Raman de cette thèse.*
- *M. Manuel Pelletier pour sa précieuse aide concernant les montages gaz au laboratoire, pour avoir partagé son matériel, et pour son sourire toujours présent.*
- *M. Thomas Fiertz et son équipe (Solexperts) sans qui les capteurs infrarouges et Raman n'auraient pu servir à la mesure in situ.*
- *M. Philippe Tabani (Andra) pour avoir mis en œuvre les communications informatiques et le matériel informatique dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne et pour ses nombreux encouragements.*
- *M. Guillaume Hernand pour son aide éclairée concernant le développement du capteur Raman, et pour avoir bien voulu se servir d'un sèche-cheveux à bon escient...*
- *Mlle Delphine Martin du LEM pour son aide au niveau de l'informatique et pour nos discussions chaleureuses.*
- *M. Pierre Robin pour avoir grandement faciliter nos diverses interventions sur place, et pour avoir suivi les évolutions de ce projet hors norme du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne, ainsi que pour ses encouragements et sa bonne humeur.*
- *M. Nicolas Badertscher et toute l'équipe du projet Mont Terri pour leur accueil bon enfant et leur aide lors de mes interventions en Suisse.*
- *L'équipe du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne dans son ensemble pour son accueil chaleureux et pour ses nombreux et indispensables coups de main.*
- *Mme Janine Schmitt, M. Jérôme Griebel, M. Frédéric Alves, M. Jean-Michel Gerber et M. Jean-Claude Boulou de la société Bruker pour leur assistance lors de la mise en place des différents capteurs infrarouge, pour leur écoute et les nombreux conseils qu'ils ont su me donner pour le développement de la mesure infrarouge.*
- *M. Julien Morange, M. Hocrelle et leurs collègues de la société Jobin Yvon pour leur assistance concernant le spectrographe Raman.*

Je remercie l'ensemble des lemmiens et des lemmiennes au sein desquels j'ai rencontré bon nombre d'amis. Je les remercie de transformer chaque jour ce laboratoire en second foyer. Je remercie Guirec et mes précédents compagnons de bureau pour leur agréable compagnie. Je remercie Céline, Karine, Pascal, Nicole, Yves, Angelina, Odile, Nicole, Charles, Jonas et Allan pour leurs compagnie et sympathiques discussions au cours des repas de midi. Je remercie Tatiana, Bob, Isabelle, Manue, Solange, Bruno, Jean-Claude, Frédéric V. et Mukendi pour leur sympathie. Je voudrais remercier également les thésards avec qui j'ai pu partager mes peines et mes joies au cours de ces 4 ans et demi : Christophe, Malak, Jamil, Amal, Estelle, Raphaël, Gonzalo, Caroline, Christian, Erwan, Catalina, Camille, Guillaume et Jean-Pierre.

Je voudrais à présent remercier mes amis Laurence, Frédéric L., Céline, Jimmy, Julie, Aurélie et Romain, Antoine, Alexis et Karen et leur fille, Gaëlle. Merci aux Cachés et aux Tsunamis. Et, pour finir, je remercie Fred, Stéphanie, Christophe, Valentin, Jimi et Cyrille pour les soirées et journées « jeu de rôle », pour tous ces moments hilarants et de pure détente. Ce fut un véritable bol d'air frais surtout pendant la rédaction... À quand le prochain JDR ?

Pour terminer cette longue liste, je voudrais exprimer ma profonde gratitude envers mes parents, ma sœur Cyrielle et toute ma famille pour leur soutien toujours présent. Je remercie mon parrain et sa compagne ainsi que ma marraine d'être venus assister à ma soutenance : cela m'a beaucoup touchée.

Et enfin, Jean-Marie... Il y a tant à dire que les mots ne suffisent pas, alors, pour cette fois, je me contenterais de te dire simplement : Merci.

Résumé

Pour mieux appréhender les mécanismes de transfert des gaz (CO_2 et CH_4) dissous dans l'eau porale des formations des marnes du site de Bure (Callovo-Oxfordien) et des argiles à Opalinus du Mt Terri (jurassique moyen) dans leur état initial, un capteur infrarouge (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à faible résolution non purgé) et un banc optique Raman innovant (spectroscopie de diffusion Raman) ont été développés et installés en laboratoire souterrain au cours de cette étude. Ces capteurs sont intégrés au dispositif de l'expérimentation « d'équilibration de gaz » développée par l'Andra (PAC) qui vise à suivre l'évolution d'une phase gazeuse initialement neutre (Argon) au contact de la formation et de son eau porale grâce à un forage effectué et maintenu dans des conditions anaérobiques. Ces capteurs permettent un suivi quantitatif in situ et en ligne des gaz libérés (CO_2 et CH_4) par la formation à basse pression totale ($<1,3$ bar).

Les modèles quantitatifs développés pour la mesure infrarouge permettent d'obtenir une erreur relative moyenne de 1,66 % pour la p_{CO_2} (mbar.m) et de 1,37 % pour la p_{CH_4} (mbar.m). L'instrumentation IR d'un forage sur le site du Mt de Terri et de deux forages sur le site de Bure (faciès C2b1 et C2d) a permis, au terme de trois ans cumulés d'acquisition, d'obtenir des courbes de transferts différentes pour le CO_2 et CH_4 mais d'allure semblable pour les deux formations géologiques.

Les courbes de transfert du CH_4 ont été modélisées grâce au modèle classique de diffusion de pore, en tenant compte de l'écoulement d'eau porale constatée dans chaque forage (advection), des conditions expérimentales et des propriétés pétrophysiques locales. Ces modélisations ont permis l'évaluation de la concentration locale en CH_4 dissous dans l'eau porale pour chaque essai. On note des valeurs allant de 3,06 et 14,23 mg.L^{-1} pour les Argiles à Opalinus. Pour les argilites du COX, elles sont comprises 0,36 et 1,28 mg.L^{-1} à -445 m (faciès C2d) et entre 0,56 et 1,55 mg.L^{-1} à -490 m (faciès C2b1). On montre que les équilibres eau/gaz/roche gouvernent la p_{CO_2} après forage alors que la diffusion/advection explique son évolution sur le long terme. Une origine intraformationnelle des alcanes dissous par un processus de dégradation thermique de la matière organique existante ne peut être exclue.

Mots clés : gaz, CO_2 , CH_4 , FTIR à basse résolution, diffusion Raman, suivi en ligne, mesure in-situ, marnes argileuses, diffusion-advection, mécanismes de transfert.

Abstract

Metrology of gas partial pressures (CO₂ and CH₄) at equilibrium with formation porewaters of Bure marls (Meuse Hte Marne, France) and Mt Terri (St Ursanne, Switzerland): Interpretation of the migration mechanisms of gases after drilling.

An infrared sensor (low resolution Fourier transformed infrared spectrometer, not purged) and an innovative Raman optical bench (Raman scattering spectrometer) were implemented and developed in underground laboratories to improve our knowledge about migration mechanisms of dissolved gases (CO₂ and CH₄). This study is focussed on the characterisation of the initial state of the porewater of Callovo-Oxfordian argillaceous (Bure) and Opalinus Clay (Mt Terri Middle Jurassic) host rocks. These sensors are integrated into experimental device of gas-equilibration test developed by Andra (PAC) to follow the gaseous phase evolution in contact with the formation through a borehole drilled and maintained in anaerobic conditions, and initially filled with pure argon,. These sensors allow in situ, on line and quantitative analysis of gases released by the formation (CO₂ and CH₄) at low bulk pressure (<1.3 bar).

Developed IR quantitative models give mean absolute relative error about 1.66 % for p_{CO2} (mbar.m) and 1.37 % for p_{CH4} (mbar.m). Three years of IR monitoring of one Borehole on the site of Mt Terri and two boreholes on the site of Bure (facies C2b1 and C2d) have led, to obtain different transfer curves for CO₂ and CH₄ . However, the trends are similar for the two geological clay formations.

CH₄ transfer curves were modelled through conventional diffusion pore model taking into account the freely flow of porewater in every borehole, experimental conditions and petrophysical local properties. This modelling allowed the CH₄ local concentration porewater evaluation for every experiment. Concentration of CH₄ between 3.06 and 14.23 mg.L⁻¹ was noted in Opalinus Clay. In Callovo-Oxfordian argillaceous, CH₄ concentration included between 0.36 and 1.28 mg.L⁻¹ at -445 m (C2d facies) and between 0.56 and 1.55 mg.L⁻¹ at -490 m (C2b1 facies). Gas/rock/water balance governs p_{CO2} after drilling whereas diffusion/advection laws explain CO₂ profile in long term. A intraformation origin of the organic gases by thermal degradation of organic matter cannot be excluded.

Keywords: low resolution FTIR, Raman scattering, migration mechanism, gases, CO₂, CH₄, on line monitoring, diffusion-advection, in-situ measurement, clay formations

Sommaire

REMERCIEMENTS	IV
RESUME	VII
ABSTRACT	IX
SOMMAIRE	XI
LISTE DES FIGURES	XV
LISTE DES TABLEAUX	XXII
PARTIE A : INTRODUCTION ET RAPPELS	1
1. CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE	3
1.1. Contexte	3
1.1.1. La radioactivité.....	3
1.1.2. Les déchets radioactifs en France.....	6
1.1.2.1. Définitions.....	6
1.1.2.2. L'Andra : ses missions, sa recherche.....	8
1.1.2.2.1. L'expérimentation Prélèvement pour Analyses Chimiques (PAC)	12
1.1.2.2.2. Le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (Bure France - 55)..	14
1.1.2.2.3. Le laboratoire souterrain du site du Mont Terri (St-Ursanne - Canton du Jura - Suisse)	15
1.2. État de l'art sur la détection et le suivi des gaz par capteurs infrarouge et Raman..	17
1.3. Orientation de l'étude.....	23
2. ÉLÉMENTS FONDAMENTAUX ET INSTRUMENTAUX SUR LES SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES INFRAROUGES ET RAMAN : APPLICATION A L'ETUDE DES GAZ	25
2.1. Mouvements des molécules en phase gazeuse.....	25
2.1.1. Détermination des énergies de vibrations : cas idéal de la molécule diatomique.	26
2.1.2. Détermination des énergies de rotations : cas idéal de la molécule diatomique	28
2.1.3. Mouvements réels des molécules diatomiques en phase gazeuse : couplage vibration-rotation.....	29
2.1.3.1. Spectre d'absorption dans le moyen infrarouge.....	31
2.1.3.2. Spectre de diffusion Raman	38
2.2. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.....	41
2.2.1. Principe général du spectromètre IRTF	41
2.2.2. L'interférogramme	43
2.2.3. Résolution spectrale	43
2.2.4. Fonctions d'apodisation	44

2.2.5.	Correction de phase.....	45
2.2.6.	Zérofilling – résolution graphique.....	46
2.2.7.	Avantages de la spectrométrie à transformée de Fourier.....	47
2.3.	La spectrométrie Raman.....	47
2.3.1.	Principe général du banc optique Raman.....	47
2.3.2.	Principe d'un spectromètre dispersif Raman Czerny-Turner et paramètres instrumentaux.....	48
2.3.3.	Réponse du détecteur CCD.....	51
2.4.	Études des spectres des gaz majeurs des formations géologiques (CO ₂ , CH ₄ , N ₂)..	52
2.4.1.	La molécule de dioxyde de carbone.....	52
2.4.1.1.	Étude du spectre infrarouge.....	53
2.4.1.2.	Étude du spectre Raman.....	55
2.4.2.	La molécule de méthane.....	57
2.4.2.1.	Étude du spectre infrarouge.....	58
2.4.2.2.	Étude du spectre Raman.....	59
2.4.3.	La molécule de diazote (spectre Raman).....	60

PARTIE B : METROLOGIE..... 63

3. DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME D'ANALYSE IN SITU ET EN CONTINU DES GAZ (CO₂ ET CH₄) PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER..... 65

3.1.	Choix du capteur infrarouge et problématique induite.....	65
3.2.	Le capteur IR et son environnement au laboratoire souterrain du Mont Terri (Suisse) : Expérience PC-C.....	88
3.2.1.	Description du site et du forage.....	88
3.2.2.	Description des différents éléments d'instrumentation de l'expérimentation..	88
3.2.2.1.	Équipement du forage.....	90
3.2.2.2.	Module de circulation et de prélèvement de gaz.....	92
3.2.2.3.	L'analyseur en ligne.....	94
3.2.2.4.	Le module de prélèvement d'eau.....	96
3.2.3.	Historique de l'expérience PC-C : les différents cycles de mesures.....	96
3.3.	Le capteur IR et son environnement au laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (Bure – 55) : les expériences PAC1002 et PAC2002.....	97
3.3.1.	Description du site.....	97
3.3.2.	Expérience PAC2002.....	99
3.3.2.1.	Description du concept global de l'expérience PAC2002 - retour de l'expérience PC-C (Mont Terri - Suisse).....	99
3.3.2.2.	Historique de l'expérience : les différents cycles de mesure.....	101
3.3.3.	Expérience PAC1002.....	102
3.3.3.1.	Description du concept global de l'expérience PAC1002 - retour de l'expérience PAC2002.....	102
3.3.3.2.	Historique de l'expérience : les différents cycles de mesure.....	103
3.4.	Communication et programmation.....	104
3.4.1.	Communications.....	105
3.4.1.1.	Cas du laboratoire du Mont Terri (St-Ursanne Suisse).....	105
3.4.1.2.	Cas du site du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne.....	105
3.4.2.	Programmation du logiciel OPUS.....	106

4. DEVELOPPEMENT D'UN PROTOTYPE EXPERIMENTAL VISANT A L'ANALYSE IN SITU ET EN CONTINU DES GAZ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN (CO₂, CH₄, C₂H₆ ET N₂).....	108
4.1. Les éléments du banc optique Raman	109
4.2. Conception de la cellule à gaz Raman	112
4.3. Couplage infrarouge/Raman : le banc optique Raman dans son environnement (PAC1002)	113
4.3.1. Historique du développement du prototype	114
4.3.2. Communication et Programme.....	115
 PARTIE C : ANALYSES	 117
 5. ANALYSE QUANTITATIVE DES GAZ PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	 119
 6. ANALYSE QUANTITATIVE DES GAZ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN. ...	 139
6.1. Calibrage en longueur d'onde : approche qualitative.....	140
6.2. Calibrage de l'intensité : approche quantitative.....	141
6.2.1. Approche théorique	141
6.2.2. Application au CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ et à N ₂ mesurés par le spectromètre Raman du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne.....	143
6.2.2.1. Mode opératoire	143
6.2.2.2. Droites de calibrages du CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ et N ₂	147
 PARTIE D : MESURES ET INTERPRETATIONS.....	 153
 7. LE SITE DU MONT TERRI (SUISSE) : EXPERIENCE PC-C	 155
7.1. Résultats quantitatifs – Comparaison aux mesures ex situ.	155
7.1.1. Résultats quantitatifs du CH ₄	155
7.1.2. Résultats quantitatifs du CO ₂	159
7.2. Discussions.....	164
7.2.1. Présentation des Argiles à Opalinus.....	164
7.2.2. Principe de la modélisation du transfert du CH ₄	165
7.2.3. Interprétation des courbes de transferts de CH ₄	169
7.2.4. Interprétation des courbes de transferts de CO ₂	174
 8. LE SITE DE BURE (MEUSE) : EXPERIENCES PAC2002 ET PAC1002.....	 180
8.1. Résultats quantitatifs – Comparaison aux mesures ex situ	180
8.1.1. L'expérience PAC2002 : Niveau –445 m	180
8.1.1.1. Résultats quantitatifs du CH ₄	180
8.1.1.2. Résultats quantitatifs du CO ₂	187
8.1.2. L'expérience PAC1002 : Niveau –490 m	188
8.1.2.1. Résultats quantitatifs du CH ₄	189
8.1.2.2. Résultats quantitatifs du CO ₂	195
8.1.2.3. Les autres résultats quantitatifs (Raman)	201
8.2. Discussions.....	201
8.2.1. Les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien	201
8.2.2. Interprétation des débits de CH ₄ – comparaison entre les deux niveaux.	204

8.2.2.1.	Interprétation des débits de CH ₄ – PAC2002 (-445 m).....	204
8.2.2.2.	Interprétation des débits de CH ₄ – PAC1002 (-490 m).....	210
8.2.2.3.	Pondération des données PAC2002 et PAC1002.....	213
8.2.3.	Interprétation des débits de CO ₂ – PAC1002 (-490 m).....	214
8.2.4.	Mise en évidence d'une dynamique d'homogénéisation du mélange de gaz suite à une perturbation ponctuelle (cycle 2 PAC 1002).....	216
9.	SYNTHESE : COMPARAISON DES SITES DE BURE ET DU MONT TERRI	219
9.1.	Récapitulatif des résultats – comparatif entre les deux formations.....	219
	Formation	220
9.2.	Étude isotopique.....	224
9.2.1.	Origine du CH ₄ dissous dans l'eau porale.....	224
9.2.2.	Origine du CO ₂ (faciès C2b1 site de Bure).....	228
9.3.	Mécanismes de transfert du C ₂ H ₆ et du C ₃ H ₈ : comparaison avec le CH ₄	230
	PARTIE E : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	233
	10. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	235
	ANNEXE A : ETAPES DU REGLAGES DU BANC OPTIQUE RAMAN	247
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	251

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma illustrant la chaîne de désintégration de l'Uranium 238. Les flèches rouges représentent des désintégrations de type β^- , les flèches roses représentent des désintégrations de type β^+ et les flèches bleues des désintégrations de type α . Les temps indiqués correspondent à la demi-vie du noyau.....	4
Figure 1.2 : Les différents rayonnements pouvant être émis par radioactivité et les moyens pour s'en protéger... 5	5
Figure 1.3 : Principe du confinement multibarrière (Andra, 2001).....	9
Figure 1.4 : Schéma de principe d'un stockage géologique profond (Andra, 2005).....	10
Figure 1.5 : Schéma du laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne (Vinsot and Mettler, 2006) et vue de l'accès en surface du puits principal (gauche), du puits principal (milieu) et de la galerie 5C à – 490 m (à droite).....	15
Figure 1.6 : Schéma du Laboratoire de Mt Terri (http://www.mont-terri.ch/) et vue des locaux administratifs du consortium du Mont Terri (à gauche), de la galerie de sécurité de l'autoroute A16 (au milieu) et de la niche PP (à droite).....	16
Figure 1.7 : Photo d'un exemple de cellule à gaz à chemin optique court (20cm) : Cellule à gaz A132 Bruker (www.bruker.com). Les fenêtres d'entrée et sortie du rayonnement infrarouge sont aux extrémités du cylindre de verre. Les orifices destinés à l'introduction et à la purge des échantillons (en rouge sur la photo) ne se trouvent pas dans l'axe du trajet optique.....	18
Figure 1.8 : Schéma de principe de la collection du signal infrarouge via une cellule à gaz à chemin long de type White ou multipassage. Schéma modifié extrait de Hanst, et al. 1994.....	19
Figure 1.9 : Quelques photos d'un OP-FTIR (http://www.midac.com/amphotos.htm).....	20
Figure 1.10 : Schéma des différentes configurations utilisées pour l'analyse des fumerolles des volcans. A) suivi en plaçant le télescope d'une part du cratère et la source artificielle d'autre part, ou suivi des retombées de fumées sous le vent. B) utilisation de la lave comme source naturelle infrarouge. C) Utilisation du soleil comme source naturelle de rayonnement IR. Ces deux derniers cas sont des techniques dites passives. (Oppenheimer, et al. 1998).....	21
Figure 2.1 : Courbe de potentiel harmonique (à gauche) et anharmonique (à droite) d'une molécule diatomique.....	28
Figure 2.2 : Modèle mécanique d'une molécule en vibration et en rotation (http://www.wens.uqac.ca/chimie/Chimie_theorique/).....	30
Figure 2.3 : Courbe de potentiel du modèle du rotateur vibrant.....	31
Figure 2.4 : Spectre de vibration-rotation du CO résolution 2cm^{-1} trajet optique et concentration inconnus.	33
Figure 2.5 : Représentation schématique de la courbe de potentiel du modèle du rotateur vibrant avec mise en évidence des énergies nécessaires pour changer d'un état de vibration-rotation à l'autre dans le cas de la bande P en vert ($J' \rightarrow J'' = J' - 1$) et bande R en violet ($J' \rightarrow J'' = J' + 1$). Sur les spectres, les positions de chaque raie peuvent être retrouvées grâce à cette figure : la longueur de chaque flèche correspond à l'énergie nécessaire pour changer d'état énergétique. La molécule ne peut absorber que les photons dont les énergies correspondent à l'une de celles représentées par les flèches. Comme la population d'un type de molécule peut initialement présenter chacun des états rotationnels, toutes les transitions rotationnelles sont représentées sur les spectres.	35
Figure 2.6 : Illustration de la polarisabilité d'une molécule diatomique en rotation soumise à un champ électromagnétique E. La déformation du nuage électronique induite par le champ électronique revient à sa forme originale (0°) après une rotation de 180° (figure inspirée de la figure 17.8 (Atkins, 1978)).....	40
Figure 2.7 : Spectre Raman de l'oxygène de l'air à température et pression ambiante, temps d'accumulation de 100 s. Ce spectre met en évidence la branche Q (ici tronquée, car beaucoup plus intense que les autres contributions) et les branches O et S dues aux transitions de mode de rotation de l'oxygène, molécule diatomique homonucléaire.	40
Figure 2.8 : Principe d'un spectromètre à transformée de Fourier (Dalibart, et al. 2000).....	42
Figure 2.9 : Fonctions d'apodisation et transformées de Fourier correspondantes (Dalibart, et al. 2000).....	45
Figure 2.10 : Mise en évidence de l'effet du Zérofilling : Spectre du CO_2 entre 2307 et 2315 cm^{-1} effectué avec une résolution instrumentale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ et un Zérofilling de 1 (noir) et un Zérofilling de 4 (rouge).....	46
Figure 2.11 : Schéma de principe du banc optique Raman avec collection à 90°	48
Figure 2.12 : Schéma de principe d'un spectromètre Czerny-Turner, système dispersif constitué de deux miroirs collimateurs et d'un réseau. Ce dernier peut tourner sur son axe afin de sélectionner des plages de longueurs d'onde et les séparer.	49
Figure 2.13 : Schéma de la molécule de CO_2 et mise en évidence de son axe de rotation interne (trait pointillé avec flèche).....	52

Figure 2.14 : Illustration des différents modes de vibration du CO ₂ et mise en évidence des modes de vibration faisant apparaître un moment dipolaire électrique (flèche pointillée).....	52
Figure 2.15 : Représentation des logarithmes des absorbances intégrées des bandes de vibration-rotation du ¹³ CO ₂ (lignes pointillées) et du ¹² CO ₂ (lignes pleines) pour un échantillon de CO ₂ dont le rapport isotopique de concentration est de 1 % de ¹³ CO ₂ (Becker et al., 1992).....	54
Figure 2.16 : Spectre infrarouge de la vibration fondamentale ν_3 du CO ₂ avec comme résolution spectrale 2 cm ⁻¹ , concentration 250 ppm, pression totale 900 mbar, trajet optique 4,8 m.....	55
Figure 2.17 : Illustration de l'effet de recouvrement de pied de bande rotationnelle. 5 bandes de rotations théoriques (pointillés), dont les pieds de bandes se chevauchent font apparaître un spectre résultant (trait plein) qui est l'addition exacte point par point des intensités).....	55
Figure 2.18 : Spectre Raman du CO ₂ mettant en évidence le doublet de Fermi $\nu_1 + 2\nu_2$ et les bandes chaudes (concentration 1 % pression totale 1290 mbar, accumulation de 30 s).....	57
Figure 2.19 : Représentation schématique de la molécule de méthane.....	57
Figure 2.20 : Spectre infrarouge du méthane, résolution 2 cm ⁻¹ , concentration 785 ppm, pression totale 1260 mbar, trajet optique 0,8m.....	58
Figure 2.21 : Spectre infrarouge d'un mélange d'alcane comprenant CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ et C ₄ H ₁₀ (les proportions sont celles du mélange de gaz B2 dont les valeurs sont reportées chapitre 4) pour une pression totale de 1260 mbar et un trajet optique de 4 m.....	59
Figure 2.22 : Spectre Raman d'un mélange d'alcane comprenant CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ et C ₄ H ₁₀ (les proportions sont celles du mélange de gaz B1 dont les valeurs sont reportées chapitre 4) pour une pression totale de 1290 mbar, et un temps d'acquisition de 30 s. Pour le C ₂ H ₆ , les transitions ν_1 et $2\nu_{11}$ correspondent respectivement à une déformation des liaisons C-H de la molécule et à une harmonique d'ordre 2 d'une déformation du groupement méthyle. Pour le C ₃ H ₈ , les transitions ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_{10} correspondent respectivement à une élévation d'une liaison C-H dans un groupement méthylène, à une élévation non symétrique d'une liaison C-H d'un groupe méthyle, à une élévation symétrique d'une liaison C-H du groupement méthyle, à une élévation non symétrique d'une liaison C-H d'un groupe méthyle, mais dans une autre direction que la transition ν_2	60
Figure 2.23 : Spectre Raman de l'azote pour une concentration de 31 % à une pression totale de 1290 mbar et pour un temps d'acquisition de 30 s. Un agrandissement du pied de bande est proposé à droite.....	61
Figure 3.1 : Chronologie générale des campagnes de mesures (2004-2007).....	65
Figure 3.1.1 : Layout of ANDRA underground laboratory in Bure (France) and position of the two boreholes for gas circulation and water sampling from Vinsot and Mettler 2007.....	80
Figure 3.1.2: Specifications diagram for IR Sensor evaluation.....	80
Figure 3.1.3: Evidence of atmospheric CO ₂ contribution (part 1 and 3) and superimposed borehole CO ₂ (part 2) in the bulk Infrared signal coming from internal compartment.....	81
Figure 3.1.4: Layout of the experimental device used in underground laboratory (URL) A: sectional drawing of the borehole and completion, B and C: layout of device for sampling and online analyses.....	81
Figure 3.1.5: determination of optical path ratio (k) between external and internal compartment. The upper part of the figure shows the principle of experiment. Gas cell is empty and each compartment is considered as a single-layer system with a bulk pressure P_{atm} and the same partial pressure of CO ₂ . The only difference of the layer α (internal compartment) and the layer α' (external compartment), is the difference of optical path length l_α and $l_{\alpha'}$ crossing the atmosphere (dashed line).....	82
Figure 3.1.8: Algorithm of calculation used for absolute determination of partial pressure of CO ₂ in the gas cell.....	84
Figure 3.1.9: Calculated partial pressures of CO ₂ obtained by calculation method vs. known partial pressures of CO ₂ for standard gas mixtures. Experimental conditions and data are reported Table 3.1.1.....	85
Figure 3.2 : Vue de la galerie de sécurité d'autoroute qui fait office de galerie principale du laboratoire souterrain du Mont Terri (mars 2004).....	89
Figure 3.3 : Vue du forage de l'expérience PC-C pendant son excavation (février 2004).....	90
Figure 3.4 : Vue du cylindre creux contenant les lignes du forage (PC-C – Mont Terri).....	90
Figure 3.5 : Schéma et configuration de la complétion du forage (PC-C – Mont Terri).....	92
Figure 3.6 : Schéma du module de circulation et de prélèvement de gaz de l'expérience PC-C (Mont Terri).....	93
Figure 3.7 : Vue du module de circulation de gaz de l'expérience PC-C au laboratoire du Mont Terri.....	94
Figure 3.8 : Vue du capteur IR en ligne développé dans cette étude dans son environnement du laboratoire du Mont Terri (expérience PC-C).....	95
Figure 3.9 : Vue du capteur IR en ligne installé dans un caisson de protection au laboratoire du Mont Terri (expérience PC-C).....	95
Figure 3.10 : Vue schématique du module de prélèvement d'eau adapté à l'expérience PC-C (Mont Terri).....	96
Figure 3.11 : Chronologie des trois cycles de mesures de l'expérience PC-C du site du Mont Terri (février à décembre 2004).....	97

Figure 3.12 : Vue de la zone dédiée à l'expérience PAC2002 dans la niche d'expérimentation à -445 m du laboratoire souterrain de l'Andra.....	98
Figure 3.13 : Vue de la zone dédiée à l'expérience PAC1002 dans galerie 5C au niveau principal (-490 m) du laboratoire souterrain de l'Andra.....	98
Figure 3.14 : Schéma de la complétion du forage de l'expérience PAC2002 (-445 m – laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne).....	100
Figure 3.15 : Chronologie des 2 cycles de la campagne de mesure de l'expérience PAC2002 du laboratoire de Meuse/Haute-Marne.....	101
Figure 3.16 : Vue du module de circulation et de prélèvement de gaz dédié à l'expérience PAC1002 au niveau principal du laboratoire de Meuse/Haute-Marne (-490 m).....	103
Figure 3.17 : Chronologie des deux cycles de la campagne de mesure de l'expérience PAC1002 du laboratoire de Meuse/Haute-Marne.....	104
Figure 3.18 : Schéma de fonctionnement de l'accès sécurisé aux ressources informatiques de l'Andra.....	104
Figure 3.19 : Interface graphique développée pour la programmation des mesures déportées des spectres infrarouges.....	107
Figure 4.1 : Module laser (MILLENNIA PRO 2sJ) constitué de l'alimentation, de la fibre optique et de la tête laser.....	110
Figure 4.3 : Schéma du banc optique du spectromètre Raman.....	111
Figure 4.4 : Vue du spectromètre Raman installé dans la galerie 5C du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (PAC1002 -490 m).....	111
Figure 4.5 : Vue de l'intérieur de la cellule à gaz Raman (PAC1002 - laboratoire de Meuse/Haute-Marne – 490 m).....	112
Figure 4.6 : Vue de la cellule à gaz Raman en cours d'analyse (PAC1002 - laboratoire de Meuse/Haute-Marne – 490 m).....	113
Figure 4.7 : Vue de la zone PAC1002 constituée du banc optique Raman, de l'armoire informatique Raman, du capteur IR et du module de circulation et de prélèvement de gaz (laboratoire de Meuse/Haute-Marne – 490 m).....	114
Figure 4.8 : Chronologie de l'expérience PAC1002 et mise en évidence de la durée du développement du banc optique Raman.....	115
Figure 4.9 : Vue de la galerie multi-expérimentale à - 490 m.....	116
Figure 5.1: schema of the experimental device.....	130
Figure 5.2: Example of typical infrared profile of the reference gas mixture n°1 (table 5.1).....	130
Figure 5.3: evidence of non-linearity of the relation between the integrated area A and the partial pressure p for CH ₄ (a) and CO ₂ (b). Measurements are made with a bulk pressure of 1.2 bar.....	131
Figure 5.5: 3D-representation of the 26 calibration curves, one by studied bulk pressure from 0.9 to 1.4 bar for CH ₄ (a) and CO ₂ (b).....	132
Figure 5.6: Dependence of the polynomial coefficients k_{i,CO_2} and k_{i,CH_4} of calibration of CH ₄ (a) and CO ₂ (b) according to the bulk pressure. Representation of the best fit allowing to describe this dependence (the fits coefficients meets itself in the table 5.4 for the CH ₄ and table 5.5 for the CO ₂).....	132
Figure 5.7: 3D-representation of the prediction model described by relation 3 (see text). The predicted domain is a continuous domain for bulk pressure from 0.9 to 1.4 bar for CH ₄ (a) and CO ₂ (b). The prediction model is obtain by a two-dimensional non linear interpolation of the calibration curves presented figure 5.....	133
Figure 5.8: (a) Calculated partial pressure of CH ₄ (mbar.m) vs known partial pressure of CH ₄ (mbar.m) coupling the pressure sensor data and known concentration of reference mixture. Data are obtained from 0.9 bar to 1.4 bar bulk pressure are presented. (b) representation of relative error of the calculated partial pressure of CH ₄ vs known partial pressure of CH ₄ (mbar.m).....	133
Figure 5.9: (a) Calculated partial pressure of CO ₂ (mbar.m) vs known partial pressure of CO ₂ (mbar.m) coupling the pressure sensor data and known concentration of reference mixture. Data are obtained from 0.9 bar to 1.4 bar bulk pressure are presented. (b) representation of relative error of the calculated partial pressure of CO ₂ vs known partial pressure of CO ₂ (mbar.m).....	134
Figure 6.1 : Exemple de calibrage en longueur d'onde : a) Spectre de la lampe Néon utilisée pour le calibrage en longueur d'onde du spectromètre Raman. b) Chaque position de raie mesurable de la lampe à Néon de la figure a est reporté figure b. L'axe des ordonnées donne l'écart de la longueur d'onde mesurée par rapport à la longueur d'onde théorique de chaque raie (un écart nul signifie que la position de la raie correspond exactement à celle prévue par la théorie). Chaque couleur représente les raies situées dans une fenêtre spectrale particulière (rouge n° 1, bleu n° 2, vert n° 3, noir n° 4, rose n° 5). La barre d'erreur représente l'incertitude liée au pouvoir de résolution de la caméra CCD (soit ± 0.03 nm).....	140
Figure 6.2 : Spectre Raman du mélange étalon n°1 dans la cellule à gaz développée pour l'analyse de gaz de formation géologique (temps d'accumulation de 30 s, puissance du laser 1,99 W, fente d'entrée de 0,2 mm).....	146

Figure 6.3 : Spectre Raman du mélange étalon n° 2 dans la cellule à gaz développée pour l'analyse de gaz de formation géologique (temps d'accumulation de 100 s, puissance du laser 1,99 W, fente d'entrée de 0,2 mm). La vapeur d'eau présente est attribuée à une désorption incomplète des gaz atmosphériques.....	146
Figure 6.4 : Spectre Raman effectué à vide (7 mbar d'Argon) dans la cellule à gaz développée pour l'analyse de gaz de formation géologique (temps d'accumulation de 100 s, puissance du laser 1,99 W, fente d'entrée de 0,2 mm). La vapeur d'eau présente est attribuée à une désorption incomplète des gaz atmosphériques...	147
Figure 6.5 : Droites de calibrage pour l'analyse quantitative des spectres Raman pour le N ₂ (a), le CH ₄ (b), le CO ₂ (c) et les deux contributions du C ₂ H ₆ (d).....	149
Figure 7.2 : Évolution de la pression totale dans le circuit de circulation de gaz au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri).....	156
Figure 7.3 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH ₄ (p _{CH₄}) lors du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Comparaison des mesures infrarouge in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).....	157
Figure 7.4 : Évolution de la fraction volumique (ppmv) de CH ₄ lors du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Comparaison des mesures infrarouge in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles).....	158
Figure 7.5 : Évolution de la pression totale atmosphérique au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri).....	159
Figure 7.6 : Évolution de la pression partielle de CO ₂ (p _{CO₂}) atmosphérique dans le laboratoire souterrain de Mont Terri au cours des 34 premiers jours du cycle 3 de l'expérience PC-C. Les pressions partielles sont ici exprimées en mbar.m.....	160
Figure 7.7 : Évolution des résultats du calcul fpi(A _i) au cours des 34 premiers jours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri).....	161
Figure 7.8 : Évolution de la pression partielle de CO ₂ (p _{CO₂}) issu du forage au cours des 34 premiers jours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles).....	161
Figure 7.9 : Évolution de la pression partielle de CO ₂ issu du forage au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Comparaison des mesures infrarouge in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles).....	162
Figure 7.10 : Évolution de la concentration volumique de CO ₂ issu du forage au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Comparaison des mesures infrarouge in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles).....	163
Figure 7.11 : Coupe géologique à travers l'anticlinal du Mont Terri (le long du tunnel autoroutier) (www.mont-Terri.ch).....	164
Figure 7.12 : Carte et des faciès des argiles à Opalinus autour du laboratoire souterrain du Mont Terri (www.mont-Terri.ch).....	165
Figure 7.13 : Représentation schématique du référentiel.....	166
Figure 7.14 : Représentation du profil de la concentration normalisée C* _{CH₄} de CH ₄ en fonction de la distance r à t= 500j calculée par le modèle de diffusion advection appliqué au cas de l'expérience PAC2002 (Φ = 0,14, Q = 19 mL.j ⁻¹ , De=5 10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹ , L = 4,6 m). Mise en évidence d'une perturbation nulle du profil de concentration normalisée de CH ₄ pour r = 1 m.....	170
Figure 7.15 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PC-C (Mont Terri) lors du cycle 3 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D _e et de la hauteur libre du forage L.....	171
Les paramètres considérés sont : r ₀ =0,0505 m, r _∞ =1 m, V=7483 mL, Φ=0,16, Q=3,5 mL.j ⁻¹ , T=288 K.....	171
Figure 7.16 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PC-C (Mont Terri) lors du cycle 3 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D _e et de la hauteur libre du forage L.....	172
Les paramètres considérés sont : r ₀ =0,0505 m, r _∞ =1 m, V=7483 mL, Φ=0,16, Q=3,5 mL.j ⁻¹ , T=288 K.....	172
Figure 7.17 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PC-C (Mont Terri) lors du cycle 3 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D _e et de la hauteur libre du forage L. Les paramètres considérés sont : r ₀ =0,0505 m, r _∞ =1 m, V=7252 mL, Φ=0,16, Q=3,5 mL.j ⁻¹ , T=288 K.....	172
Figure 7.18 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PC-C (Mont Terri) lors du cycle 3 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D _e et de la hauteur libre du forage L.....	173
Les paramètres considérés sont : r ₀ =0,0505 m, r _∞ =1 m, V=7252 mL, Φ=0,16, Q=3,5 mL.j ⁻¹ , T=288 K.....	173
Figure 7.19 : Évolution au cours du temps du rapport CO ₂ (ppmv)/CH ₄ (ppmv) au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Mise en évidence de la différence de mécanisme de transfert entre le CO ₂	

et le CH ₄ Les mesures infrarouges in situ (points) et les mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus) sont représentées.	176
Figure 7.20 : Pressions partielles de CO ₂ mesurées (log) pendant le cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri) comparées aux pressions partielles par spectroscopie infrarouge in situ (en noir), aux pressions partielles de CO ₂ mesurées ex situ par chromatographie phase gazeuse (en rouge), évaluées à partir d'échantillon d'eau porale (en bleu) et calculées selon le modèle radial 1D PHREEQC en tenant compte de la diffusion, de l'advection, des échanges de protons avec la roche, de la précipitation de la calcite (SI>0,55) (en rose) (Vinsot et al., 2008a).	178
Figure 8.1 : Exemple de spectre acquis lors du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (Bure) : trajet optique 0,80 m, en date du 27 février 2005 à 06h40, pression totale dans le circuit 1,116 bar, pression totale atmosphérique non mesurée. Mise en évidence des contributions vibrationnelles attribuées à la présence d'alcool dans le mélange gazeux.	181
Figure 8.2 : Évolution de la pression totale dans le circuit de circulation de gaz au cours du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (Bure).	182
Figure 8.3 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH ₄ lors du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (-445m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).	183
Figure 8.4 : Évolution de la concentration volumique de CH ₄ issu du forage au cours du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).	183
Figure 8.5 : Exemple de spectre acquis lors du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (Bure) : trajet optique 0,80 m, en date du 31 juillet 2005 à 03h00, pression totale dans le circuit 1,189 bar, pression totale atmosphérique non mesurée.	185
Figure 8.6 : Évolution de la pression totale dans le circuit de circulation de gaz au cours du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (Bure).	185
Figure 8.7 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH ₄ (p _{CH₄}) lors du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (-445m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (point) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).	186
Figure 8.8 : Évolution de la concentration volumique de CH ₄ issu du forage au cours du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).	187
Figure 8.9 : Exemple de spectre acquis lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure) : trajet optique 0,80 m, en date du 11 avril 2006 à 11h00, pression totale dans le circuit 1,246 bar, pression totale atmosphérique non mesurée.	189
Figure 8.10 : Évolution de la pression totale dans le circuit de circulation de gaz au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure).	190
Figure 8.11 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH ₄ lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).	191
Figure 8.12 : Évolution des fractions volumiques (ppmv) de CH ₄ lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).	191
Figure 8.13 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH ₄ (p _{CH₄}) lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (-490 m Bure) sur une période de 2 jours (183 ^{ème} au 185 ^{ème} jour de l'expérience). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ (cercles bleus). Le profil sinusoïdal atténué des pressions partielles fait suite au redémarrage de la pompe de circulation de gaz et est attribué à l'homogénéisation du mélange gazeux suite à sa stagnation.	192
Figure 8.14 : Évolution de la pression totale dans le circuit de circulation de gaz au cours du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (Bure).	193
Figure 8.15 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH ₄ lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points), de la mesure ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercle bleu) et des mesures Raman (carrés rouges).	194
Figure 8.16 : Évolution des fractions volumiques (ppmv) de CH ₄ lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points.), des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus) et des mesures Raman (carrés rouges).	194
Figure 8.17 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH ₄ lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure) sur une période de 1,5 jour (573,5 ^{ème} jour au 575 ^{ème} jour de l'expérience). Comparaison des mesures infrarouge in situ (points), de la mesure ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercle bleu) et des mesures Raman (carrés rouges).	195

Figure 8.18 : Évolution de la pression totale atmosphérique au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (-490m - Bure).	196
Figure 8.19 : Évolution des pressions partielles du CO ₂ issu du forage au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points noirs), des mesures in situ pour lesquelles la pression totale atmosphérique a été fixée à 1,032 bar (points gris) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).....	197
Figure 8.20 : Évolution des concentrations volumiques du CO ₂ issu du forage au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points noirs), des mesures in situ pour lesquelles la pression totale atmosphérique a été fixée à 1,032 bar (points gris) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).....	197
Figure 8.21 : Évolution de la pression totale atmosphérique au cours du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m — Bure).Capteur SUG1082.	198
Figure 8.22 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CO ₂ lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points), et de la mesure Raman (carrés rouges).....	199
Figure 8.23 : Évolution des concentrations volumiques (mbar) de CO ₂ lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points), et de la mesure Raman (carrés rouges).	200
Figure 8.24 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CO ₂ lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure) sur une période de 1,5 jour (573,5 ^{ème} jour au 575 ^{ème} jour de l'expérience). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points), et de la mesure Raman (carrés rouges).	200
Figure 8.25 : Coupe géologique verticale du site de Bure (Nord-ouest sud-est).....	202
Figure 8.26 : Environnement lithostratigraphique du Callovo-Oxfordien du site de Bure(Rebours et al., 2004).	203
Figure 8.27 : Évolution verticale des profils de résistivités, gamma-ray et minéralogiques des différents faciès lithologiques du Callovo-Oxfordien au niveau du laboratoire(Rebours et al., 2004).	204
Figure 8.28 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PAC2002 (-445 m) selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence de la hauteur libre du forage L, du débit Q et du coefficient de diffusion D _e	206
Les paramètres en commun pour les deux courbes sont : r ₀ =0,03815 m, r _∞ =1 m, V=10953 mL, Φ=0,16, T=293 K.	206
Figure 8.29 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PAC2002 (-445 m) selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence de la hauteur libre du forage L, du débit Q et du coefficient de diffusion D _e	207
Les paramètres en commun pour les deux courbes sont : r ₀ =0,03815 m, r _∞ =1 m, V=10953 mL, Φ=0,16, T=293 K.	207
Figure 8.30 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PAC2002 (-445 m) selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence de la hauteur libre du forage L, du débit Q et du coefficient de diffusion D _e	208
Les paramètres en commun pour les deux courbes sont : r ₀ =0,03815 m, r _∞ =1 m, V=10333 mL, Φ=0,16, T=293 K.	208
Figure 8.31 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PAC2002 (-445 m) selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence de la hauteur libre du forage L, du débit Q et du coefficient de diffusion D _e	209
Les paramètres en commun pour les deux courbes sont : r ₀ =0,03815 m, r _∞ =1 m, V=10333 mL, Φ=0,16, T=293 K.	209
Figure 8.32 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PAC1002 (-490 m) lors du cycle 1 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D _e et de la hauteur libre du forage L.....	211
Les paramètres considérés sont : r ₀ =0,03815 m, r _∞ =1 m, V=11446 mL, Φ=0,19, T=293 K, Q=43 mL.j ⁻¹	211
Figure 8.33 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PAC1002 (-490 m) lors du cycle 1 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D _e et de la hauteur libre du forage L.....	211
Les paramètres considérés sont : r ₀ =0,03815 m, r _∞ =1 m, V=11446 mL, Φ=0,19, T=293 K, Q=43 mL.j ⁻¹	211
Figure 8.34 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PAC1002 (-490 m) lors du cycle 1 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D _e et de la hauteur libre du forage L.....	212
Les paramètres considérés sont : r ₀ =0,03815 m, r _∞ =1 m, V=10826 mL, Φ=0,19, T=293 K, Q=43 mL.j ⁻¹	212
Figure 8.35 : Représentation de la masse accumulée de CH ₄ dans le forage de l'expérience PAC1002 (-490 m) lors du cycle 1 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D _e et de la hauteur libre du forage L.....	212

Les paramètres considérés sont : $r_0=0,03815$ m, $r_\infty=1$ m, $V=10826$ mL, $\Phi=0,19$, $T=293$ K, $Q=43$ mL.j ⁻¹	212
Figure 8.36 : Évolution au cours du temps du rapport CO ₂ (ppmv)/CH ₄ (ppmv) au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (-490 m Bure). Mise en évidence de la différence de mécanisme de transfert entre le CO ₂ et le CH ₄ . Les mesures infrarouges in situ (points) et les mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus) sont représentées.	215
Figure 8.37 : Évolution au cours du temps du rapport CO ₂ (ppmv)/CH ₄ (ppmv) mesuré par spectroscopie infrarouge au cours du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490 m Bure). Mise en évidence de la différence de mécanisme de transfert entre le CO ₂ et le CH ₄	216
Figure 8.38 : Évolution au cours du temps du rapport CO ₂ /CH ₄ des concentrations et des concentrations de CO ₂ (ppmv) et de CH ₄ (ppmv) mesurées par spectroscopie infrarouge au début du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490 m Bure). Le pas de mesure est de 10 minutes jusqu'au 574,6 ^{ème} jour de l'expérience, puis est de 30 minutes jusqu'au 577 ^{ème} jour.	217
Figure 8.39 : Évolution au cours du temps des concentrations et des concentrations de CO ₂ (ppmv) et de CH ₄ (ppmv) mesurées par spectroscopie infrarouge au début du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490 m Bure).	217
Figure 9.1 : Évolution du rapport des concentrations CO _{2(g)} /CH _{4(g)} au cours du temps dans le forage des expériences :	221
- PAC1002 (en bleu) pour le COX (cycle 1 et 2)	221
- PC-C (en noir) pour les AOP (cycle 3)	221
Figure 9.2 : Évolution des concentrations de CH _{4(g)} au cours du temps dans le forage des expériences :	222
- PAC2002 (en rouge) et PAC1002 (en bleu) pour le COX	222
- PC-C (en noir) pour les AOP	222
Figure 9.3 : Évolution des concentrations de CO ₂ au cours du temps dans le forage des expériences :	223
- PAC1002 (en bleu) pour le COX (cycle 1 et 2)	223
- PC-C (en noir) pour les AOP (cycle 3)	223
Figure 9.4 : Diagramme rapport CH ₄ /C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ en fonction de $\delta^{13}\text{C}$ permettant la distinction entre les deux différentes sources majeures naturelles des gaz naturels (méthanogénèse vs dégradation thermique) inspiré des travaux de Bernard et al. (1977) modifié par Prinzhofer et al. (2003). Les valeurs concernent les expériences :	225
- PAC2002 (en rouge) et PAC1002 (en bleu) pour le COX	225
- PC-C (en noir) pour les AOP	225
Figure 9.5 : représentation du $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ du CO ₂ mesurés par HydroIsotop pendant le cycle de l'expérience PAC1002. Les étiquettes se réfèrent au jour du prélèvement.	228
Figure 9.6 : Graphique extrait des travaux de Gaucher et al.(2006) représentant le rapport $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ du CO ₂ pour diverses sources, dont les marnes du Callovo-Oxfordien suite à des analyses sur carottes (CO ₂ outgassed by Cox cores). Les cercles bleus sont les données issues des prélèvements effectués lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002.	229
Figure 9.7 : Représentation de la concentration de CH ₄ en fonction de la concentration de C ₂ H ₆ analysée par chromatographie phase gazeuse lors des expériences :	230
- PAC2002 (en rouge) et PAC1002 (en bleu) pour le COX	230
- PC-C (en noir) pour les AOP	230
La droite de tendance (tirets) représentée prend en compte tous les points	230
Figure 9.8 : Représentation de la concentration de CH ₄ en fonction de la concentration de C ₃ H ₈ analysée par chromatographie phase gazeuse lors des expériences :	231
- PAC2002 (en rouge) et PAC1002 (en bleu) pour le COX	231
- PC-C (en noir) pour les AOP	231
Les courbes de tendance représentées sont des polynômes du second degré passant par l'origine.	231
Figure 9.9 : Représentation de l'évolution du rapport CH ₄ sur C ₃ H ₈ en fonction en fonction du temps (analyses par chromatographie phase gazeuse) lors des expériences :	231
- PAC2002 (en rouge) et PAC1002 (en bleu) pour le COX	231
- PC-C (en noir) pour les AOP	231
Figure 10.1 : Schéma simplifié représentant l'évolution des pressions partielles de CO ₂ et de CH ₄ dans le forage et le comportement des mêmes espèces dissoutes dans l'eau porale. Les diverses formes que prend le carbone organique total dissous sont résumées par la notion de CO _{2(aq)}	243
Figure A.1 : Placement du socle de la cellule à gaz.	248
Figure A.2 : Mise en place de la lentille de focalisation laser et de son support ainsi que l'objectif et son support	249
Figure A.3 : Placement du boîtier de la cellule	249
Figure A.4 : Détails de l'intérieur de la cellule	250
Figure A.5 : Vue de l'absorbant	250

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 : classification des déchets et gestion associée (www.andra.fr)	7
Table 3.1.1: experimental conditions and results of the in laboratory experiment. Known partial pressures of CO ₂ are determined from bulk pressure in the cell and CO ₂ concentration of the corresponding standard gas mixture.	79
Table 5.1: Compositions of the seven reference gas mixtures used for calibration of CO ₂ and CH ₄	135
Table 5.2 : Coefficients of third order polynomial fitting curves for CH ₄	135
Table 5.3 : Coefficients of third order polynomial fitting curves for CO ₂	136
Table 5.4 : $\alpha_{j,x}$ coefficients of relation 2 for CH ₄	136
Table 5.5 : $\alpha_{j,x}$ coefficients of relation 2 for CO ₂	136
Tableau 6.1 : Spécifications des différentes fenêtres spectrales exprimées en nm d'un spectre Raman acquis avec le spectromètre FHR640 équipé d'un réseau de 2400 traits/mm. La fenêtre spectrale couvre 30 nm et les spectres se chevauchent sur 0,3 nm.	139
Tableau 6.2 : Spécifications des différentes fenêtres spectrales exprimées en cm ⁻¹ d'un spectre Raman acquis avec le spectromètre FHR640 équipé d'un réseau de 2400 traits/mm.....	139
Tableau 6.3 : Compositions des deux mélanges de gaz étalon utilisés lors du calibrage en intensité du spectromètre Raman.	144
Tableau 6.4 : Récapitulatif des bornes d'intégrations pour les contributions Raman du CO ₂ , du CH ₄ , du C ₂ H ₆ et du N ₂	147
Tableau 6.5 : Valeurs α'_{gaz} , α_{gaz} , σ_{gaz} et f_{app} pour le CO ₂ , le CH ₄ , le C ₂ H ₆ et le N ₂	150
Tableau 6.6 : Erreurs relatives maximales et moyennes relatives aux calibrages du CH ₄ , N ₂ , C ₂ H ₆ et CO ₂ en fonction de leurs gammes respectives. Les erreurs sont exprimées en pourcentages de pression partielle du gaz considéré. Les pressions totales lors des expériences de calibrage sont de l'ordre de 1,3 bar.	151
Tableau 7.1 : Pressions partielles de CH ₄ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri).....	157
Tableau 7.2 : Pressions partielles de CO ₂ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Les valeurs entre parenthèses sont entachées d'une incertitude plus importante.	162
Tableau 7.3 : Données et résultats des modélisations effectuées sur le cycle 3 de l'expérience PC-C	171
Tableau 8.1 : Pressions partielles de CH ₄ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (Bure).....	183
Tableau 8.2 : Pressions partielles de CH ₄ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (Bure).....	186
Tableau 8.3 : Pressions partielles de CO ₂ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (Bure). Les valeurs entre parenthèses sont entachées d'une incertitude plus importante.....	188
Tableau 8.4 : Pressions partielles de CO ₂ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (Bure). Les valeurs entre parenthèses sont entachées d'une incertitude plus importante.....	188
Tableau 8.5 : Pressions partielles de CH ₄ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure).....	191
Tableau 8.6 : Pression partielle de CH ₄ mesurée ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir d'un prélèvement ponctuel effectué lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (Bure).	194
Tableau 8.7 : Pressions partielles de CO ₂ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure).....	197
Tableau 8.8 : récapitulatif des mesures Raman (N ₂ , CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆) acquises lors du cycle 2 de PAC1002 (-490m – Bure).	201
Tableau 8.9 : Caractéristiques pétrophysiques des faciès recoupés par les forages de PAC1002 et PAC2002 (Rebours et al., 2004, Yven et al., 2007)	202
Tableau 8.10a : Données et résultats des modélisations effectuées sur les cycles 1 et 2 de l'expérience PAC2002. Cas de la diffusion pure.	205
Tableau 8.10b : Données et résultats des modélisations effectuées sur les cycles 1 et 2 de l'expérience PAC2002. Cas de la diffusion-advection.	205
Tableau 8.11 : Données et résultats des modélisations effectuées sur les cycles 1 et 2 de l'expérience PAC2002. Cas de la diffusion-advection.	210

Tableau 8.12 : Récapitulatif des gammes possibles des teneurs en CH ₄ dissous dans la formation pour les deux niveaux étudiés des marnes argileuses du Callovo-Oxfordien selon les modèles de diffusion-advection : effet de la prise en compte des phénomènes de fuite des systèmes expérimentaux.....	214
Tableau 9.1 : Récapitulatif des propriétés pétrophysiques, de la minéralogie et de la concentration en CH ₄ dissous de la formation selon notre étude (chapitre 7 et 8) pour les argiles à Opalinus (faciès argileux) et les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien (faciès C2D et C2b1 au niveau du site de Bure)(Pearson et al., 2003, Rebours et al., 2004, Andra, 2005, Marschall et al., 2005, Yven et al., 2007)	220
Tableau 9.2 : Données issues des analyses effectuées par HydroIsotop en chromatographie phase gazeuse concernant l'expérience PC-C (Mont Terri)(Vinsot et al., 2006).	226
Tableau 9.3 : Données issues des analyses effectuées par HydroIsotop en chromatographie phase gazeuse concernant l'expérience PAC2002 (-490 m – Bure) (Vinsot and Mettler, 2007).	226
Tableau 9.4 : Données issues des analyses effectuées par HydroIsotop en chromatographie phase gazeuse concernant l'expérience PAC1002 (-490 m – Bure) (Vinsot and Mettler, 2007).	227
Tableau 9.5 : Données issues des analyses effectuées (CO ₂ et isotopie du CO ₂) par HydroIsotop en chromatographie phase gazeuse concernant l'expérience PAC1002 (-490 m – Bure) (Vinsot and Mettler, 2007).....	228

Partie A : Introduction et rappels

1. CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE

1.1. CONTEXTE

1.1.1. La radioactivité

Lors de la formation de la Terre, il y a 4,55 milliards d'années, la matière comprenait des atomes radioactifs et non radioactifs. On trouve aujourd'hui des traces de ces éléments radioactifs naturels et de leurs descendants partout dans notre environnement : ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{13}C , ^{14}C , ^{222}Rn ... De plus, le cosmos et notre étoile le Soleil constituent une autre source naturelle d'irradiation. Ces rayonnements cosmiques de haute énergie sont en majeure partie déviés par le champ magnétique terrestre. Une petite partie de ce flux est absorbé par l'atmosphère, le reste atteint le sol et peut également traverser les formations rocheuses. Un être humain y est particulièrement exposé lors de voyages aériens. Dans une moindre proportion, le corps humain est lui aussi une source de radioactivité naturelle, car il est constitué de plusieurs isotopes radioactifs tels que le ^{14}C et le ^{40}K . La zone la plus radioactive de la planète émet 800 mSv* par an, sachant qu'une dose de 10 Sv perçue en une fois correspond à la dose létale pour l'homme. En France, la dose moyenne de radioactivité naturelle est de l'ordre de 2,4 mSv par an. En plus de ces diverses sources de radioactivité naturelle, nous sommes exposés à des rayonnements provenant de sources dites « artificielles », d'origines anthropiques. Par exemple, on peut définir deux grandes catégories d'activités émettrices de radioactivité artificielle :

- Les activités médicales : telles que les radiographies ou les radiothérapies utilisant des sources radioactives à courte durée de vie ;
- Les activités non médicales : le combustible et les déchets de l'industrie nucléaire, les retombées d'essais nucléaires atmosphériques et la recherche en physique des particules notamment.

En France, la limite autorisée d'exposition à la radioactivité artificielle, médicale ou non, est de 1 mSv par an, qui s'ajoute à la dose de radioactivité naturelle moyenne perçue.

La radioactivité est un phénomène physique qui consiste en la désintégration d'un noyau instable en émettant un rayonnement énergétique. Un noyau est instable s'il a un excès de proton, de neutron ou s'il est trop lourd. Un tel noyau est appelé noyau (ou nucléide) radioactif ou radionucléide. Ce noyau, en cherchant à se stabiliser, va subir une ou plusieurs désintégrations successives jusqu'à arriver à un état stable (non radioactif). Par exemple, l'Uranium 238 (il possède 92 protons pour 146 neutrons) passe par quatorze étapes avant d'arriver à un état stable (le Plomb 206) (figure 1.1). Sur la figure 1.1, on observe que le rayonnement émis lors d'une désintégration n'a pas toujours la même nature. Effectivement, il existe trois types de rayonnements pouvant être émis lors d'une désintégration :

*le Sievert, souvent exprimé en millisievert (mSv), est unité de quantification du risque issu de l'exposition d'un organisme vivant à la radioactivité. Un nanosievert (nSv) équivaut à une diminution de l'espérance de vie de 0,005 %.

- Rayonnement alpha (α) : il s'agit de l'émission d'un noyau d'hélium lors d'une désintégration. Ces noyaux d'hélium sont alors appelés particules alpha et ont une charge de $2e$. L'émission alpha ne concerne que les noyaux lourds présentant un excès de protons. Le noyau fils résultant d'une telle désintégration est plus léger que le noyau père, car il a perdu quatre nucléons ;
- Rayonnement bêta (β) : il en existe deux types.
 - La radioactivité bêta négative (β^-) qui est une émission d'un électron et d'un anti-neutrino lors de la transformation d'un neutron en proton. Le rayonnement β^- affecte les nucléides présentant un excès de neutrons ;
 - La radioactivité bêta positive (β^+) qui est une émission d'un positron (comme un électron, mais de charge positive) et d'un neutrino lors de la transformation d'un proton en neutron. Le rayonnement β^+ affecte les nucléides présentant un excès de protons.

Lors d'une désintégration de type bêta, le noyau fils possède le même nombre de nucléons que le noyau père, mais n'est pas de même nature ;

- Rayonnement gamma (γ) : il s'agit de l'émission d'un photon de haute énergie suite à une désintégration α ou β . Une fois la désintégration effectuée, le noyau est dans un état « excité », désordonné. Le réarrangement des neutrons et des protons du noyau dans le but de revenir à un état ordonné, « au repos », provoque l'émission d'un rayon gamma. Le rayon gamma est de nature électromagnétique contrairement aux rayonnements alpha et bêta et a une longueur d'onde proche du rayon X qui dépend de la nature de l'atome qui l'émet.

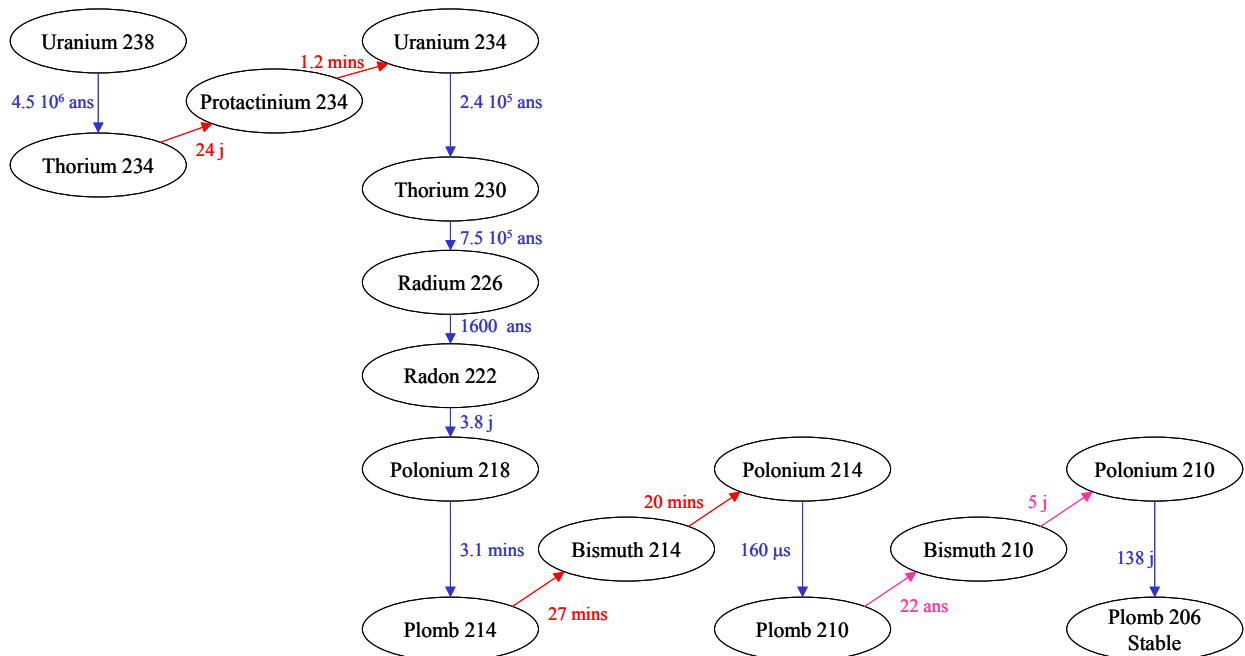


Figure 1.1 : Schéma illustrant la chaîne de désintégration de l'Uranium 238. Les flèches rouges représentent des désintégrations de type β^- , les flèches roses représentent des désintégrations de type β^+ et les flèches bleues des désintégrations de type α . Les temps indiqués correspondent à la demi-vie du noyau.

Chacun de ces rayonnements est hautement énergétique et est dit « **rayonnement ionisant** ». Ils sont capables, grâce à leur énergie, de créer des ions dans la matière qu'ils traversent, en ajoutant ou en arrachant un électron à une molécule, ou encore en coupant la molécule en deux. Ils peuvent détruire ou modifier les molécules, notamment celles des cellules des organismes vivants. L'homme doit donc s'en protéger. Selon leur nature, cette protection sera plus ou moins élaborée (figure 1.2) :

- Le rayonnement alpha (3 à 7 MeV^{*}) : il ne parcourt que quelques centimètres dans l'air et peut être arrêté par une feuille de papier ;
- Le rayonnement bêta (de quelques KeV à quelques MeV) : il peut parcourir quelques mètres dans l'air et peut être stoppé par une paroi de bois ou de verre ou une feuille de métal peu épaisse (quelques millimètres) ;
- Le rayonnement gamma (entre quelques KeV et plusieurs MeV) : il parcourt plusieurs centaines de mètres dans l'air ; des écrans épais de plomb ou de béton sont nécessaires pour l'atténuer jusqu'à un niveau acceptable de radioactivité, de l'ordre de celui de la radioactivité naturelle.

Cette notion de parcours traduit en fait l'activité de l'atome radioactif.

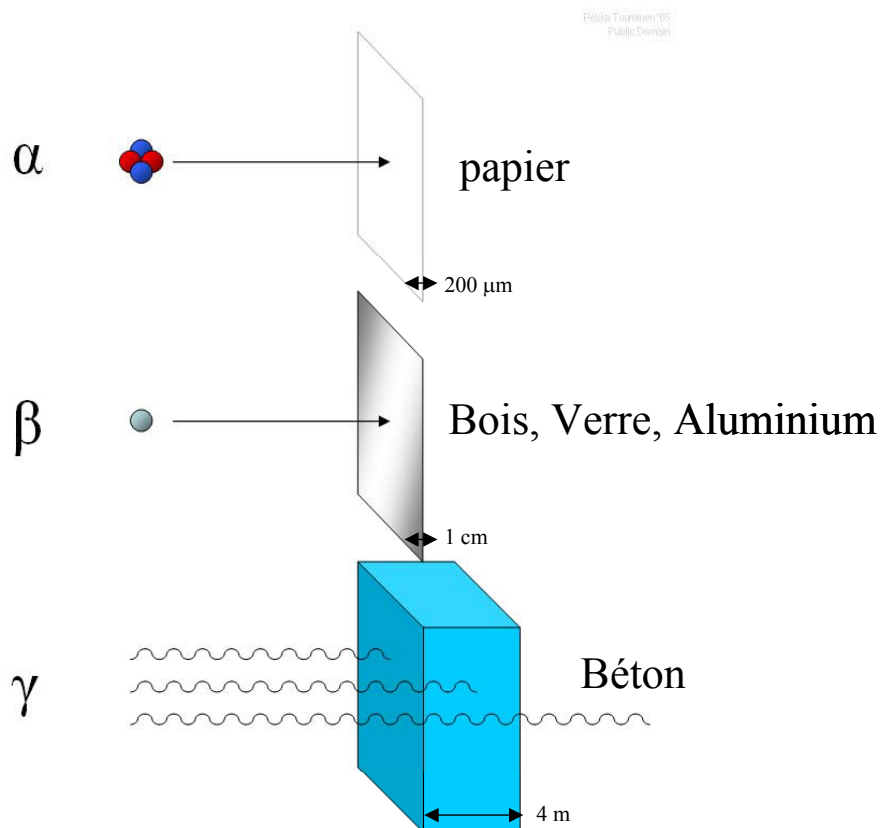


Figure 1.2 : Les différents rayonnements pouvant être émis par radioactivité et les moyens pour s'en protéger.

* Electronvolt (symbole eV) est une unité de mesure d'énergie définie par l'énergie cinétique d'un électron accéléré depuis le repos par une différence de potentiel d'un Volt. Un electronvolt équivaut à $1,602176 \cdot 10^{-19}$ Joules.

Chaque atome radioactif possède une durée de vie qui lui est propre. Cette durée de vie s'exprime en « période » ou « demi-vie ». Cette durée correspond en fait à la durée au cours de laquelle l'activité radioactive d'une masse donnée de nucléides décroît de moitié. La durée des périodes peut aller de la microseconde au million d'années.

En tenant compte de l'activité et de la période de chaque type d'atomes radioactifs qui composent un produit, il est possible de définir des protections adaptées contre les rayonnements ionisants issus de ce produit, afin que les conventions concernant la dose de rayonnement ionisant à laquelle un être humain peut être exposé sans danger soient respectées.

1.1.2. Les déchets radioactifs en France

Les déchets radioactifs sont des déchets industriels émettant des rayonnements ionisants. Ils sont une des sources de radioactivité artificielle. Cette thèse s'inscrivant dans les travaux de recherches de l'Andra, l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs en France, ce chapitre donnera un aperçu de la gestion des déchets radioactifs en France et s'attardera sur les missions, recherches et stratégies de recherche de l'Andra.

1.1.2.1. Définitions

Les déchets radioactifs représentent en volume une part minime des déchets industriels. Sur le milliard de mètres cubes de déchets industriels produit par année en France, les déchets radioactifs ne représentent que 80000 m³ environ, soit moins de 0,001% en volume (c'est-à-dire équivalent à une goutte d'eau dans une baignoire remplie à ras bord). Les déchets radioactifs proviennent pour l'essentiel de l'industrie nucléaire. Pour le reste, ils sont issus de l'utilisation d'éléments radioactifs par les hôpitaux, les universités, certaines industries non nucléaires et l'armée.

En France, les déchets sont classés en catégories qui sont fonction de la période moyenne (exprimées par la suite simplement « en période ») des radionucléides qui les composent et de leur activité (Tableau 1.1) :

- Les déchets de très faible activité quelle que soit leur période (TFA) qui proviennent principalement du démantèlement d'anciennes installations nucléaires, d'industries dont les activités les amènent à rejeter des déchets concentrés en éléments radioactifs, et certains des déchets liés au démantèlement des sites nucléaires ;
- Les déchets à faible et moyenne activité (FMA) à vie courte (moins de 30 ans) qui sont issus de l'activité de laboratoires de recherche, d'universités, d'hôpitaux. Ces déchets doivent être isolés de l'homme et de l'environnement pendant 300 ans avant que leur activité se soit réduite à celle de la radioactivité naturelle ambiante ;
- Les déchets graphites et radifères qui sont des déchets à faible activité, mais à longue période (plus de 30 ans) qui contiennent des éléments radioactifs de la famille du thorium et de l'uranium. Les déchets graphites et radifères sont issus respectivement du démantèlement de sites nucléaires antérieurs aux années 80 et de terres contaminées issues de la réhabilitation d'anciens sites industriels ;

- Les déchets à haute activité et vie longue (HAVL) qui rassemblent, dans un volume réduit, l'essentiel de la radioactivité artificielle. Ils contiennent à la fois des radioéléments à vie courte de haute activité et des radioéléments à vie longue de moyenne et haute activité. Ils proviennent essentiellement de l'industrie électronucléaire.

En particulier, les déchets HAVL se divisent en deux sous-groupes :

- Les déchets C : sont des matières non réutilisables. Il s'agit du combustible utilisé et retraité issu des centrales nucléaires. Ces déchets ultimes représentent 1 % du volume total des déchets radioactifs HAVL issus de l'industrie électronucléaire et réunissent 95 % de la radioactivité artificielle totale de ces déchets radioactifs. Ils sont conditionnés pour le stockage par vitrification et dégagent une forte chaleur ;
- Les déchets B : ce sont les matières issues du retraitement du combustible utilisé (99 % restant du volume total des déchets radioactifs HAVL issus de l'industrie électronucléaire et qui réunissent les 5 % restant de leur radioactivité), du fonctionnement d'installations du CEA (Comité à l'énergie atomique) et du démantèlement des parties les plus actives des installations nucléaires. Ces déchets dégagent peu de chaleur. Ils sont confinés dans du ciment ou du bitume.

Tableau 1.1 : classification des déchets et gestion associée (www.andra.fr)

	vie courte (VC) (période < 30 ans)	vie longue (VL) (période > 30 ans)
Très faible activité (TFA)	centre de stockage TFA (Morvilliers - 10)	
Faible activité (FA)	centre de stockage de l'Aube (Soulaines-Dhuys - 10)	étude en cours pour les déchets graphites et déchets radifères
Moyenne activité (MA)		
Haute activité (HA)	Études en cours (loi du 30 décembre 1991)	

Le tableau 1.1 précise pour chaque catégorie de déchets les solutions de gestions envisagées par la France. Les centres de stockages de déchets nucléaires tels que le centre de stockage de l'Aube et le centre de stockage TFA, ainsi que le développement de solutions de gestions durables pour les déchets graphites et radifères, sont pris en charge par un seul organisme : l'Andra (voir chapitre 1.1.2.2).

La recherche de solution de gestion durable pour les déchets HAVL est effectuée selon trois axes de recherches qui ont été initialement précisés par la loi « Bataille » de 1991 (LOI n° 91-1381, 30 décembre 1991) et, plus récemment, par la loi du 28 juin 2006 (LOI n° 2006-739, 28 juin 2006) :

- La séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue : cet axe est confié au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) ;
- Le stockage réversible en couche géologique profonde, axe confié à l'Andra (voir chapitre 1.1.2.2) ;
- L'entreposage : axe piloté par l'Andra à compter de 2006 visant à la création de nouveau centre de stockage pour tous les autres déchets.

Ces travaux de thèse s'inscrivent en particulier dans l'axe de recherche concernant le stockage réversible en couche géologique profonde confié à l'Andra.

1.1.2.2. L'Andra : ses missions, sa recherche.

L'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (Andra), créée en 1979 au sein du CEA, devint un établissement public à caractère industriel et commercial en 1991 selon la loi du 30 décembre 1991 (LOI n° 91-1381, 30 décembre 1991). L'Andra poursuit trois grandes missions :

- Une mission industrielle : concevoir, implanter, construire et exploiter des centres de stockages de déchets radioactifs et les surveiller suite à leur exploitation ;
- Une mission de Recherche : il s'agit d'étudier des solutions pour tous les déchets qui restent aujourd'hui sans filière de gestion (par exemple les déchets HAVL) ;
- Une mission d'information : concevoir, publier, diffuser et mettre à disposition du public une information factuelle claire et vérifiable sur ses activités et sur la localisation des déchets en France.

Comme précisé précédemment, l'un des axes de recherche poursuivie par l'Andra concerne les déchets HAVL. L'Andra doit donc évaluer la faisabilité d'un stockage en formation géologique profonde pour ces déchets, solution envisagée également par d'autres pays comme la Suède, la Belgique ou la Suisse.

De nombreux travaux ont été menés sur le stockage géologique des déchets HAVL dès les années 70 (De Marsily *et al.*, 1977, McCarthy *et al.*, 1978) : les principes de conception théorique d'un tel stockage profond ont été établis. En particulier, il a été défini qu'un stockage doit être constitué d'une architecture multibarrière (figure 1.3) (Règle N° III.2.f, 10 juin 1991), pour se garantir d'une défaillance du système. Ainsi, trois barrières ont été identifiées : le colis de déchets avec les protections complémentaires qu'il peut comporter, la barrière ouvragée (c'est-à-dire les matériaux placés entre le colis et la roche naturelle) et le milieu géologique lui-même.

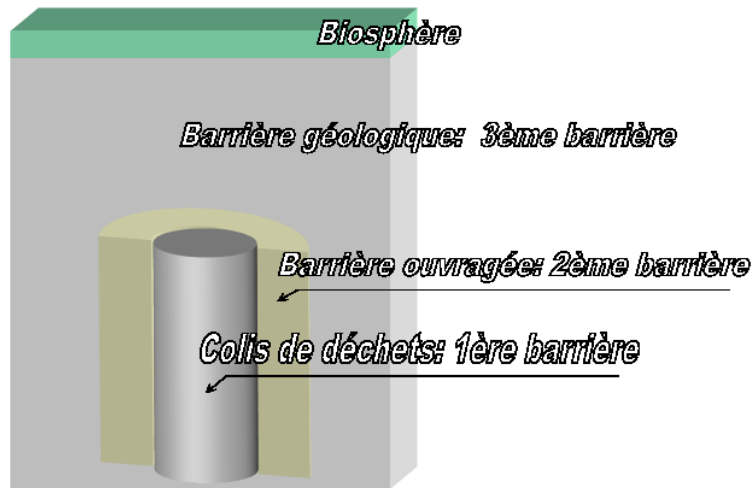


Figure 1.3 : Principe du confinement multibarrière (Andra, 2001)

Ces études ont aussi fixé un cahier des charges par rapport à un site potentiel de stockage qui serait donc une couche géologique dont les propriétés seraient les suivantes (Règle N° III.2.f, 10 juin 1991) :

- L'absence de circulation d'eau importante au sein du stockage (perméabilité et gradient hydraulique faible) ;
- Des propriétés adaptées de confinement du milieu géologique par rapport aux radioéléments ;
- Une stabilité géodynamique à long terme (glaciations, risque sismique, mouvements tectoniques envisagés sur une période de 100 000 ans) ;
- Une profondeur qui doit être suffisante pour mettre les déchets à l'abri d'agressions diverses (supérieure à 200 m de profondeur) ;
- Les propriétés mécaniques de la couche géologique doivent permettre de construire les structures de stockage ;
- L'absence de ressources rares exploitables à proximité du site.

L'Andra a conçu une architecture pour un stockage en milieu argileux (Andra, 2005). De manière très générale, un stockage géologique peut-être représenté comme un ensemble d'alvéoles qui contiennent des colis de déchets, elle-mêmes groupées en modules. L'ensemble est relié par des galeries, et l'accès depuis l'extérieur est rendu possible par des puits qui traversent les couches géologiques supérieures (figure 1.4). La barrière ouvragée sera constituée à la fois de protections pour les colis (barrière autour des colis), et de matériaux pour reconstituer la capacité de confinement du milieu géologique une fois décidée la fermeture du stockage (remblais, bouchon de scellement dans les puits et les galeries à base d'argiles de synthèse).

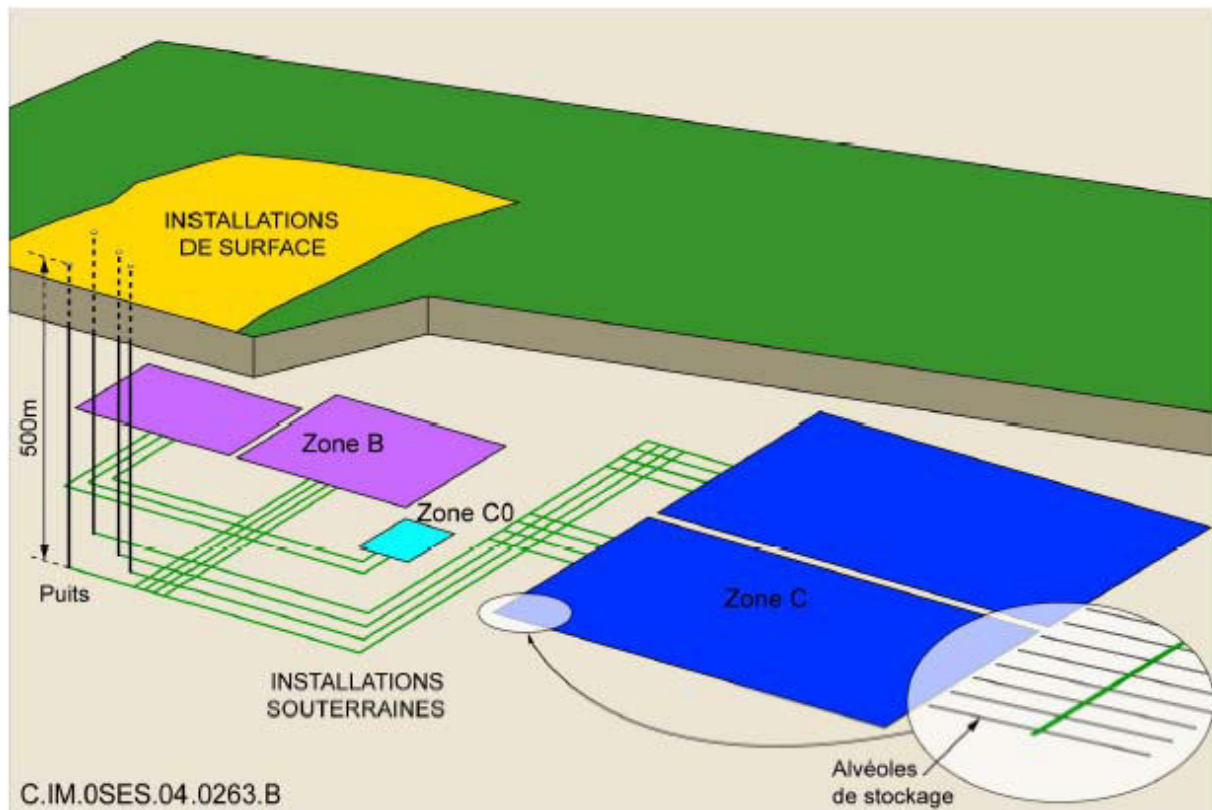


Figure 1.4 : Schéma de principe d'un stockage géologique profond (Andra, 2005)

La première étape de recherche pour la faisabilité d'un stockage géologique a consisté en une phase exploratoire en surface, qui a eu lieu entre 1994 et 1996, afin de trouver une couche géologique correspondant au cahier des charges décrit ci-dessus. En 1998, le choix s'est porté sur le site de Bure (55-Meuse) au sein de la couche géologique du Callovo-Oxfordien située entre 430 et 500 m de profondeur, soit sur 130 m d'épaisseur.

Le Callovo-Oxfordien (Jurassique) est une couche de type argileuse qui contient 30 à 55 % d'argiles, 20 à 30 % de carbonates, 20 à 35 % de quartz et de feldspaths. Sa teneur en eau est voisine de 8 % et sa perméabilité est très faible (entre $5 \cdot 10^{-14}$ et $5 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$), limitant les circulations d'eau et donc le déplacement des radionucléides potentiellement libérés par des colis de déchets radioactifs stockés. Cette faible perméabilité, associée aux faibles différences de charges hydrauliques de part et d'autre de la formation, assure des écoulements d'eau verticaux très faibles. Cette faible perméabilité est due à des pores de très petites tailles et aux interactions fluide-roche (Andra, 2005). La composition minéralogique du Callovo-Oxfordien lui confère une résistance relativement élevée pour une roche argileuse, un comportement peu déformable, endommageable à partir d'un seuil de charge, et fragile à la rupture. Cependant, sa haute teneur en matière argileuse atténue son comportement fragile, réduit sa résistance à la rupture et lui donne un comportement visqueux à long terme. La résistance à la compression simple est de l'ordre de 21 mégapascals en moyenne ce qui est comparable à la résistance de roches argileuses ayant fait l'objet de travaux souterrains importants, dans des conditions proches, tel que le tunnel autoroutier de Chamoise (Savoie) (Andra, 2005). Cela tend à montrer que la construction d'une structure de stockage y est possible. La zone choisie est éloignée des failles de la région (failles de la Marne à l'ouest, fossé de Gondrecourt-le-Château au sud-est). Hors de ces failles, aucune déformation de la couche argileuse du Callovo-Oxfordien ne semble envisageable (Andra, 2005). La grande stabilité géodynamique

du secteur explique le caractère asismique de la zone à l'échelle des temps historiques (aucun séisme d'une magnitude supérieure à 3,5 n'a été rapporté ou identifié dans le secteur).

Afin de déterminer avec plus de précisions si cette couche argileuse correspond bien à une « barrière géologique » potentielle et conformément à la règle N°III.2.f, un laboratoire a été construit au cœur de la roche entre 1999 et 2006 : le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne. Une description du laboratoire est effectuée au chapitre 1.1.2.2.2. Les premières expériences au sein du laboratoire ont pu débuter pendant la construction du laboratoire, courant 2005.

Parallèlement à la phase de reconnaissance en surface et à la construction du laboratoire souterrain, l'Andra s'est associé avec un groupement international constitué de plusieurs agences et centres de recherches (BGR, JNC, NAGRA, OFEG, SCK CEN, Cédra, Enresa, IPSN, Obayashi*) afin de porter le « projet Mont Terri » (1996). Ce projet a pour objectif de réaliser des expérimentations in situ dans le laboratoire souterrain du Mont Terri en Suisse (St-Ursanne canton du Jura). Les expériences menées dans le laboratoire souterrain du Mont Terri (chapitre 1.1.2.2.3) ont pour but de récolter des informations sur les caractéristiques géologiques, hydrogéologiques, géochimiques et géotechniques d'une roche argileuse : les argiles à Opalinus. Pour ces expériences, on a effectué au Mont Terri des forages d'une longueur maximum de 30 m, dans différentes directions, pour y réaliser toute une série de mesures. Il s'agit aussi de tester et d'évaluer des méthodes de mesure existantes et de les adapter aux roches argileuses.

Comme précisé ci-dessus, les interactions roche/eau porale ont un caractère important vis-à-vis de la perméabilité de la roche et de son pouvoir de rétention sur les radioéléments. Or, la composition de l'eau porale à l'équilibre chimique avec la formation du Callovo-Oxfordien peut être modifiée 1) par contact avec l'atmosphère lors du creusement des galeries, 2) par la présence de matériaux de confinement (barrière ouvragée). Par ailleurs, les conditions de pression et de températures peuvent être localement profondément modifiées (pression atmosphérique dans les galeries et température élevée au contact des colis de déchets radioactifs par exemple). La modélisation géochimique développée pour l'évaluation du comportement à long terme du site impose de connaître précisément la composition *initiale* de l'eau porale et de la roche.

Or, certains paramètres des modèles de l'Andra sur la composition de l'eau porale du Callovo-Oxfordien présentent des incertitudes, notamment sur les pressions partielles de gaz ($p\text{CO}_2$). Afin de lever ces incertitudes qui sont principalement dues aux modes de prélèvements de l'eau interstitielle et à leurs complexités, l'Andra a développé, à partir de 2000, **une expérimentation appelée PAC (Prélèvement pour Analyses Chimiques). C'est dans le cadre de PAC que cette thèse s'est déroulée à compter de mars 2004.**

Le chapitre 1.1.2.2.1 explicite plus en détail le programme de l'expérimentation PAC et la place qu'y occupent mes travaux de thèse. Les chapitres 1.1.2.2.2 et 1.1.2.2.3 ont pour but de

* **BGR**: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Allemagne

JNC: Japan Nuclear Cycle Development Institute, Japon

NAGRA: Société coopérative nationale pour l'entreposage de déchets radioactifs, Suisse

OFEG: Office fédéral des eaux et de la géologie/ Service géologique national, Suisse

SCK-CEN: Studiecentrum voor Kernenergie / Centre d'étude de l'énergie nucléaire, Belgique

Cédra : Société coopérative nationale pour l'entreposage de déchets radioactifs, Suisse

Enresa : Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, Espagne

IPSN : Institut de protection et de sûreté nucléaire, France

Obayashi : Obayashi Corporation, Japon

décrire plus en détail les deux laboratoires souterrains où, entre autres, l'expérimentation PAC s'est déroulée.

1.1.2.2.1. L'expérimentation Prélèvement pour Analyses Chimiques (PAC)

L'expérimentation PAC a été mise en place par l'Andra afin de réduire les incertitudes sur la composition géochimique *initiale* (dans une zone de la roche vierge de l'intervention humaine) de l'eau porale du Callovo-Oxfordien. Ces incertitudes sont surtout dues à la difficulté de prélèvements des eaux porales qui est due à la nature même du milieu : il est difficile de prélever de l'eau à partir d'un milieu peu perméable et peu humide, sans perturber le milieu ou la chimie de l'eau elle-même.

Jusqu'ici, il existait différentes méthodes afin de prélever l'eau porale (Degueldre *et al.*, 2003, Pearson *et al.*, 2003) :

- L'eau est extraite par compression de carottes ;
- Une eau synthétique équivalente est obtenue par une mise à l'équilibre d'une eau pure avec la roche ;
- L'eau est collectée in situ à partir d'un forage.

Seule la dernière méthode permet d'analyser l'eau en limitant les perturbations liées aux techniques de prélèvement. De plus, elle permet de collecter les gaz dissous ou libres sans contact avec l'atmosphère. Cependant, cette technique de prélèvement reste complexe : les échantillonnages se déroulent sur de longues périodes et il faut prendre des précautions depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse. Par exemple, quand l'eau prélevée est exposée à l'atmosphère, son pH augmente, suggérant que l'eau dégaze du CO₂ par mise à l'équilibre avec l'atmosphère.

Une méthode alternative de caractérisation de l'eau porale a été mise au point par l'équipe du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) (Gaucher *et al.*, 2002, Lassin *et al.*, 2003, Gaucher *et al.*, 2004, Gaucher *et al.*, 2006) qui consiste à prélever une carotte puis à l'isoler rapidement de l'atmosphère dans une cellule rigide et hermétique remplie d'azote, d'hélium ou d'argon. Par la suite, de multiples essais sont effectués sur ces carottes, dont les résultats, couplés à des modélisations, permettent de construire des modèles d'équilibre eau/argilite sans ajustement de paramètre.

Afin de diminuer les incertitudes dues aux prélèvements, l'Andra a conçu l'expérimentation PAC qui consiste à développer une mesure « in situ » de la géochimie de l'eau interstitielle et des gaz à partir d'un forage effectué au cœur de la roche. L'expérimentation PAC a quatre grands objectifs (Vinsot and Mettler, 2006) :

- Déterminer les concentrations et la distribution des composants chimiques de l'eau porale qui interviennent pour :
 - La rétention chimique des radioéléments ;
 - La propagation des perturbations chimiques produites par les différentes opérations effectuées pour créer un centre de stockage ;
 - La performance de la barrière géologique.
- Comparer des mesures faites sur l'eau in situ aux résultats obtenus par modélisation, afin de tester la robustesse des modèles (thermodynamiques et hydrogéochimiques) ;

- Déterminer l'origine et le temps de résidence de l'eau et des solutés présents dans le Callovo-Oxfordien ;
- S'assurer de la représentativité des mesures et analyses.

Deux systèmes expérimentaux ont été mis au point par l'Andra afin de répondre à ces objectifs :

- Le premier système, appelé « **système d'équilibration d'eau** », consiste à remplir une portion d'un forage vertical descendant avec une eau de composition chimique contrôlée. Cette composition est déterminée via les modèles géochimiques de l'Andra. Un suivi de l'évolution de la composition chimique est effectué in situ pour le pH et le potentiel redox. Des prélèvements, via un système protégé de l'atmosphère, sont prévus pour analyse chimique ex situ par un laboratoire indépendant (HydroIsotop GmbH - Allemagne).
- Le second système, appelé « **système d'équilibration de gaz** », consiste à permettre à une phase gazeuse initialement neutre (Argon) de se mettre à l'équilibre avec la formation argileuse et l'eau qu'elle contient, à l'aide d'un forage ascendant. Deux modes de suivis de l'évolution de la composition de la phase gazeuse sont prévus. D'une part, via des prélèvements ponctuels pour analyses chimiques ex situ par chromatographie phase gazeuse effectuées par le laboratoire indépendant HydroIsotop, et, d'autre part, via un suivi in situ et continu grâce à un capteur en ligne. Les buts poursuivis étant, d'une part, de déterminer la teneur en gaz dissous de l'eau porale du Callovo-Oxfordien, et, d'autre part, d'interpréter par la modélisation les mécanismes de transfert de gaz après forage.

La mise en œuvre sur le terrain de l'expérimentation PAC. a débuté en janvier 2004 dans le **laboratoire du Mont Terri** dans le cadre du projet Mont Terri. Deux forages, un pour chaque système, ont été excavés en janvier 2004, puis instrumentés en mars 2004. L'expérience relative au système d'équilibration d'eau est baptisée « **PC** » (Porewater Chemistry) et celle relative au système d'équilibration de gaz « **PC-C** » (Porewater Chemistry C : Gas-porewater equilibrium). La localisation de ces forages et de leur équipement est précisée au chapitre 1.1.2.2.3. Ces expériences ont permis la mise au point des deux systèmes et l'acquisition de données concernant l'eau porale des argiles à Opalinus.

En février 2005, deux forages ont été instrumentés dans le cadre de l'expérimentation PAC. dans la **niche expérimentale du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (- 445 m)** (voir chapitre 1.1.2.2.2). L'expérience relative au système d'équilibration d'eau est baptisée « **PAC2001** » et celle relative au système d'équilibration de gaz « **PAC2002** ». Les systèmes installés ont été améliorés suivant le retour d'expérience des expériences PC et PC-C du Mont Terri. Ces expériences ont permis l'acquisition de données concernant l'eau porale de la partie supérieure de la couche géologique du Callovo-Oxfordien (site de Bure).

En décembre 2005, deux nouveaux forages ont été instrumentés dans le cadre de l'expérimentation PAC. au **niveau principal du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (- 490 m)** (voir chapitre 1.1.2.2.2). L'expérience relative au système d'équilibration d'eau est baptisée « **PAC1001** » et celle relative au système d'équilibration de gaz « **PAC1002** ». Ces expériences ont permis l'acquisition de données concernant l'eau porale de la partie centrale de la couche géologique du Callovo-Oxfordien (site de Bure).

Cette thèse s'inscrit tout particulièrement dans le développement du « système d'équilibration de gaz » décrit ci-dessus. Nous sommes intervenus en particulier lors des expériences **PC-C (Mont Terri), PAC 2002 (-445 m site de Bure) et PAC 1002 (-490 m site de Bure)**. La conception et la mise en œuvre d'un capteur in situ et en ligne ont été introduites dans l'expérimentation PAC pour répondre à l'incertitude due au prélèvement en lui-même, mais aussi dans le but d'introduire une mesure des gaz en ligne, continue et non destructive. Le développement d'un tel capteur a fait l'objet de la majeure partie du travail de développement métrologique de cette thèse et en constitue ainsi l'un des objectifs majeurs.

Les deux chapitres suivants donnent une vue d'ensemble sur l'architecture du laboratoire de l'Andra sur le site de Bure (55) et sur le laboratoire du Mont Terri (St-Ursanne-Suisse) et précisent également la localisation des différentes expériences liées à l'expérimentation PAC dans ces laboratoires.

1.1.2.2.2. Le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (Bure France - 55)

La figure 1.5 propose un schéma descriptif de la structure du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne implanté sur le site de Bure. Le laboratoire est doté d'installations de surface (bureaux, administrations, laboratoires ateliers, accueil du public...) sur une surface de 17 hectares environs. L'accès aux installations souterraines est assuré par deux puits de 4 à 5 m de diamètre, l'un servant d'accès principal et l'autre d'issue de secours (puits auxiliaire). On observe sur cette figure plusieurs forages profonds (noté ESTxxx) depuis la surface, qui ont servi ou servent encore à des explorations depuis la surface.

À -445 m de profondeur se situe la galerie d'expérimentation, longue de 40 m, creusées et instrumentée entre novembre 2004 et mars 2005. Les expériences PAC2002 et PAC2001 y ont été installées fin février 2005.

À -490 m se situe le niveau principal du laboratoire, constitué d'un réseau de galeries de 485 m de long. Ce réseau a été creusé à partir de début 2005, s'est achevé en 2006, et a été instrumenté petit à petit. Les expériences PAC1002 et PAC1001 ont été mises en place en décembre 2005 dans la galerie 5C du laboratoire (figure 1.5).

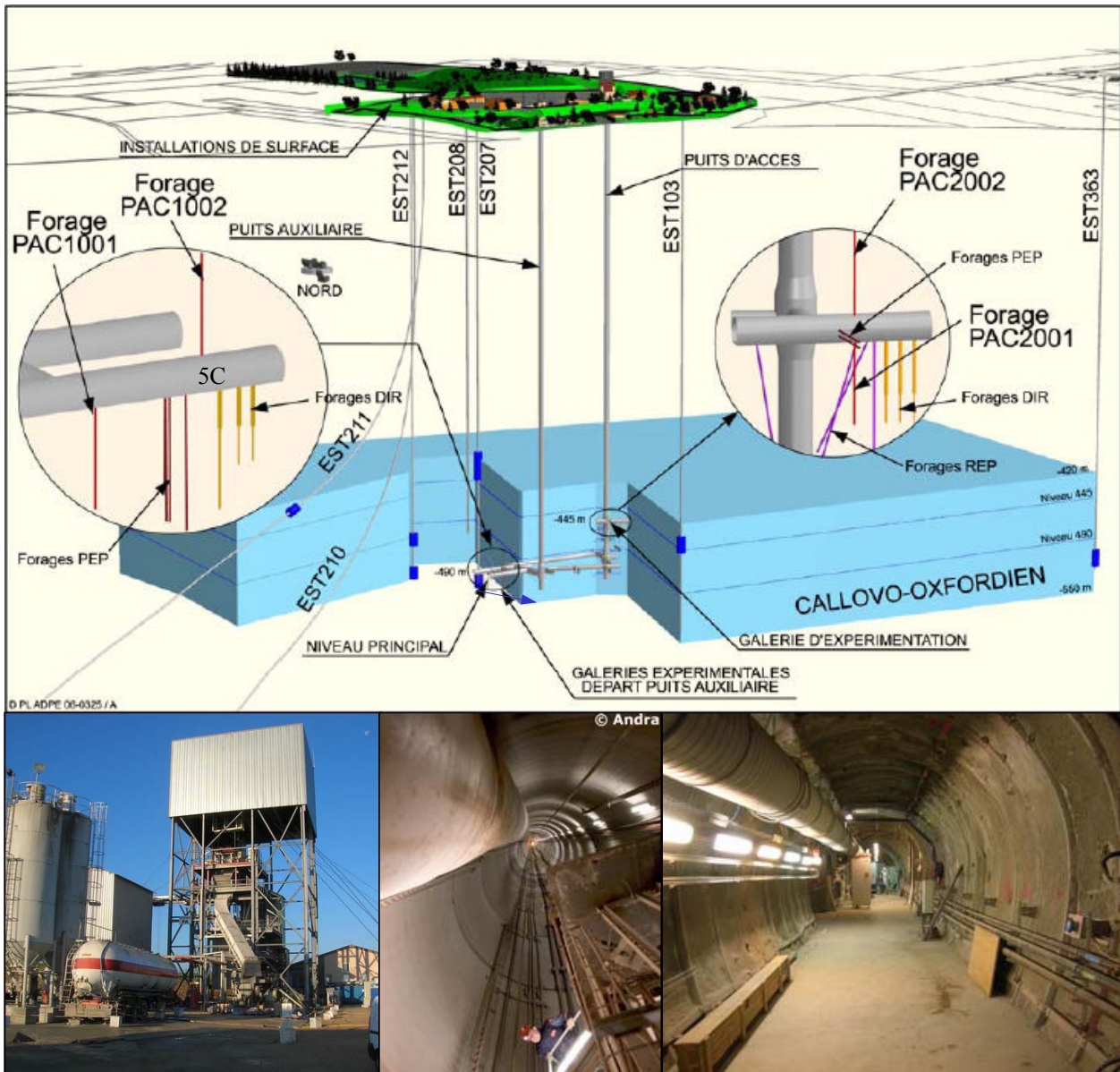


Figure 1.5 : Schéma du laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne (Vinsot and Mettler, 2006) et vue de l'accès en surface du puits principal (gauche), du puits principal (milieu) et de la galerie 5C à -490 m (à droite)

1.1.2.2.3. Le laboratoire souterrain du site du Mont Terri (St-Ursanne - Canton du Jura - Suisse)

Ce laboratoire (figure 1.6) a été construit à partir d'un tunnel de sécurité de l'autoroute A 16 (Transjurane - Suisse) recoupant les formations jurassiques calcaires et les argiles à Opalinus. Le laboratoire souterrain occupe essentiellement la partie du tunnel qui recoupe les argiles à Opalinus. Il est situé à 300 m de profondeur et à 500 m d'altitude. La première galerie de reconnaissance a été excavée en 1989. Plusieurs galeries et niches supplémentaires dédiées uniquement au laboratoire ont été également construites (longueur totale de 275 m). La niche PP (figure 1.6) accueille les expériences PC et PC-C depuis janvier 2004.

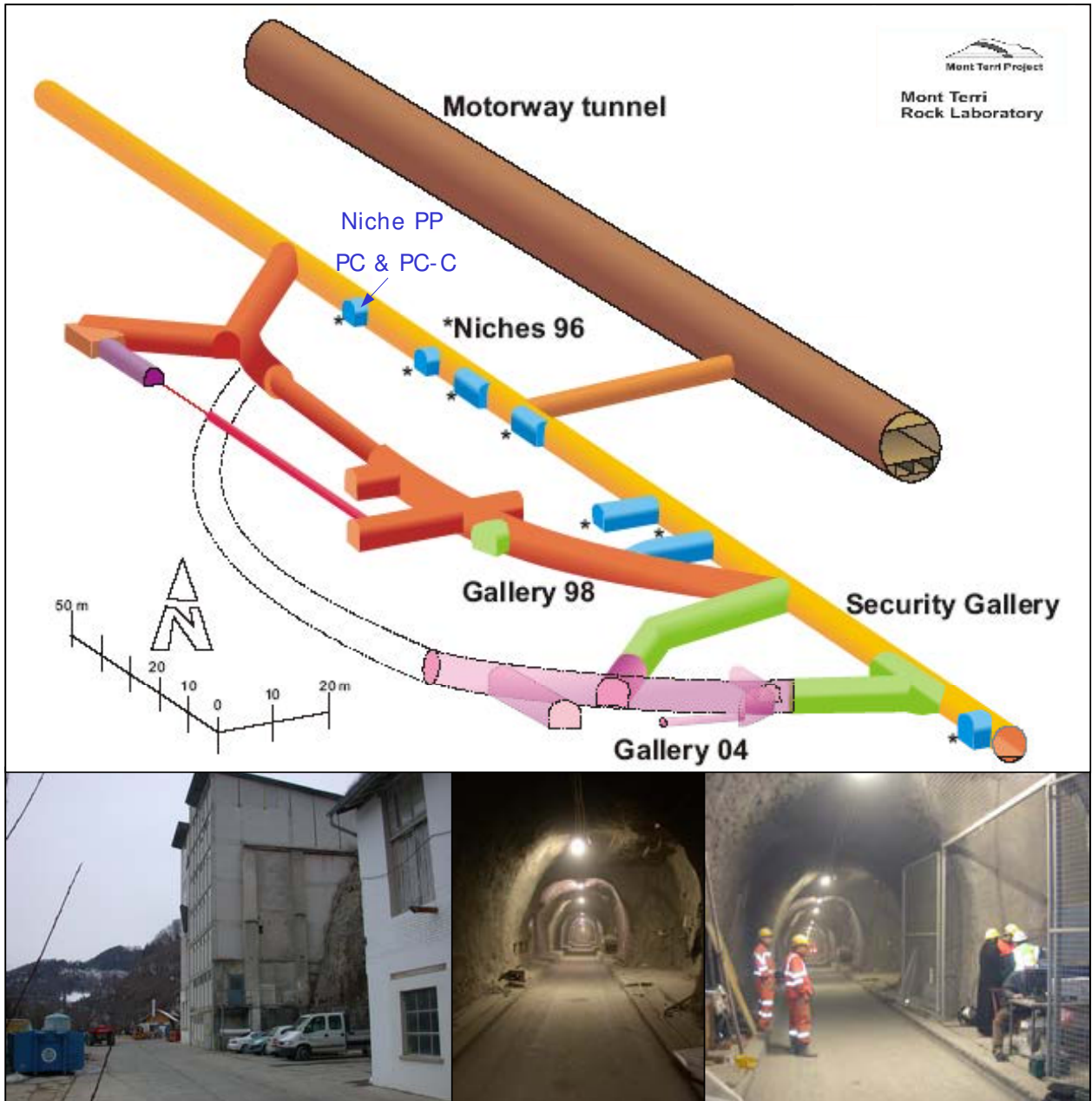


Figure 1.6 : Schéma du Laboratoire de Mt Terri (<http://www.mont-terri.ch/>) et vue des locaux administratifs du consortium du Mont Terri (à gauche), de la galerie de sécurité de l'autoroute A16 (au milieu) et de la niche PP (à droite)

1.2. ÉTAT DE L'ART SUR LA DETECTION ET LE SUIVI DES GAZ PAR CAPTEURS INFRAROUGE ET RAMAN

Actuellement, peu d'outils permettent le suivi quantitatif de la composition d'un mélange gazeux percolant au travers d'une formation argileuse saturée en eau, tant du point de vue de la nature des gaz et des pressions partielles. Par exemple, la connaissance des pressions partielles de CO₂ à l'équilibre avec la roche et son eau porale est un élément important qui permet de paramétrer les modèles d'équilibre fluide-roche. Le but de ce projet est le développement d'un capteur permettant non seulement de déterminer la nature des gaz, leurs pressions partielles (et notamment concernant le CO₂), mais aussi de les analyser en ligne, in situ et en continu (avec un pas temporel de mesure allant de la minute à la journée). Cette problématique est analogue à celle du suivi en ligne de gaz lors de procédés industriels, par exemple.

Parmi les outils de la physique, les techniques de spectroscopies moléculaires, notamment les spectroscopies infrarouges et Raman, constituent des outils de choix de par, entre autres, leurs sensibilités complémentaires au CO₂, mais aussi aux gaz organiques tels que les alcanes légers (les gaz présentant un signal fort en infrarouge présentent généralement un signal faible en Raman, et vice versa).

Ce chapitre a pour but de fournir un « état de l'art » sur la spectroscopie infrarouge, puis la spectroscopie Raman, appliquée à la détection des gaz.

a) État de l'art sur la détection des gaz par capteur infrarouge

Dans le cadre d'analyses de gaz en ligne, problématique qu'on rencontre régulièrement dans le cadre de procédés industriels, deux technologies infrarouges sont utilisées : une technologie basée sur le proche infrarouge (NIR) (Van Agthoven *et al.*, 2002), et une technologie basée sur le moyen infrarouge, en particulier par spectroscopie à Transformée de Fourier (FTIR) (Doyle, 1992). Le domaine de l'« infrarouge » correspond à des longueurs d'onde situées entre 0,7 et 1000 μm . Cet intervalle de longueur d'onde est caractéristique des énergies de vibration des molécules. Plus particulièrement, les longueurs d'onde situées entre 2,5 et 25 μm (ou 4000 à 400 cm^{-1}), le « moyen infrarouge », correspondent aux énergies de vibrations fondamentales des molécules. Dans le proche infrarouge (entre 0,7 et 2,5 μm), seules les harmoniques des vibrations fondamentales sont mesurables, ce qui induit des spectres moins définis (moins de sensibilité, bandes spectrales plus larges et se superposant souvent).

Longtemps le moyen infrarouge, malgré une réponse spectrale a priori plus intéressante, n'était pas utilisé pour les analyses de gaz en routine. En effet, les sources en moyen infrarouge sont moins puissantes que celles existant pour le proche infrarouge et les détecteurs « moyen infrarouge » sont moins sensibles à température ambiante que les détecteurs « proche infrarouge ». Ces éléments indiquent qu'une technologie à base d'un spectromètre dispersif simple n'est pas adaptée à l'utilisation du moyen infrarouge, contrairement au cas du proche infrarouge pour lequel ce système de mesures suffit. Une technologie basée sur la spectrométrie à Transformée de Fourier permet d'enregistrer en une fois une fourchette spectrale, avec un rapport signal sur bruit bien plus important que pour une spectrométrie dispersive. De plus, pour une fourchette spectrale donnée, un spectromètre à Transformée de Fourier permet une acquisition très rapide par rapport à un spectromètre dispersif, puisqu'il enregistre la totalité des points du spectre en une seule fois. A priori, la spectroscopie FTIR semble donc être un outil de choix pour l'analyse en ligne lors de procédés industriels. De

plus, les avantages de ce type de spectroscopie permettraient d'utiliser le domaine du moyen infrarouge pour les analyses.

Cependant, avant le début des années 70, les spectromètres FTIR ne servaient qu'en laboratoire : leur importante sensibilité aux vibrations et à la température ambiante n'était pas adaptée aux contraintes d'un environnement industriel. L'apparition d'interféromètres adaptés, tels que les interféromètres équipés de miroirs en coin de cube (Dalibert and Servant, 2000), a permis l'adaptation des appareils FTIR aux conditions environnementales industrielles. L'alignement d'un tel interféromètre est assuré par construction et le mouvement des miroirs qui le composent est corrigé dynamiquement à l'aide d'un laser de référence. Ces technologies permettent une grande stabilité des appareils FTIR par rapport aux vibrations mécaniques et aux variations de température.

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de référence pour la détection des gaz hétéronucléaires (CO , CO_2 , CH_4 , $\text{NH}_3\dots$). Les gaz rares (Ar , He) et diatomiques homonucléaires (O_2 , H_2 , N_2) ne sont pas détectés par infrarouge : l'analyse infrarouge des gaz s'applique particulièrement dans des domaines tels que l'analyse des mineurs dans l'atmosphère, ou les analyses chimiques qui ont pour effluent un gaz neutre (Ar , N_2).

En terme d'échantillonnage de gaz pour l'analyse des gaz par FTIR, il existe deux configurations : à chemin fermé et à chemin ouvert.

- La configuration dite « en chemin fermé » ou closed-path nécessite une cellule à gaz (gas cell) qui permet l'échantillonnage d'une portion de gaz et d'éventuellement en contrôler la pression et la température. Il en existe deux types :
 - Les cellules à chemin optique dit « court » de l'ordre de quelques centimètres. Il s'agit couramment d'un cylindre en verre ou en inox, équipé d'une entrée et d'une sortie de gaz (figure 1.7). Le rayonnement infrarouge traverse la cellule de part en part et interagit avec le gaz présent dans la cellule. Le volume de ces cellules est généralement faible.



Figure 1.7 : Photo d'un exemple de cellule à gaz à chemin optique court (20cm) : Cellule à gaz A132 Bruker (www.bruker.com). Les fenêtres d'entrée et sortie du rayonnement infrarouge sont aux extrémités du cylindre de verre. Les orifices destinés à l'introduction et à la purge des échantillons (en rouge sur la photo) ne se trouvent pas dans l'axe du trajet optique.

- Les cellules à chemin optique dit « long » (entre 1 m et plusieurs km) qu'on nomme aussi cellule White (White, 1942). Le principe réside dans l'utilisation de miroirs concaves qui reflètent le faisceau infrarouge plusieurs fois tout en

focalisant le faisceau. Le faisceau infrarouge étant un faisceau polychromatique divergent, le fait de le refocaliser à chaque réflexion évite que celui-ci ne se disperse, ce qui minimise ainsi les pertes d'énergies (figure 1.8), bien que les miroirs en absorbent une petite part à chaque réflexion. Ainsi en changeant l'orientation des miroirs il est possible d'atteindre des trajets optiques allant jusqu'à plusieurs kilomètres dans des cellules dont les volumes occupés restent compacts (de 100 mL à 100 L).

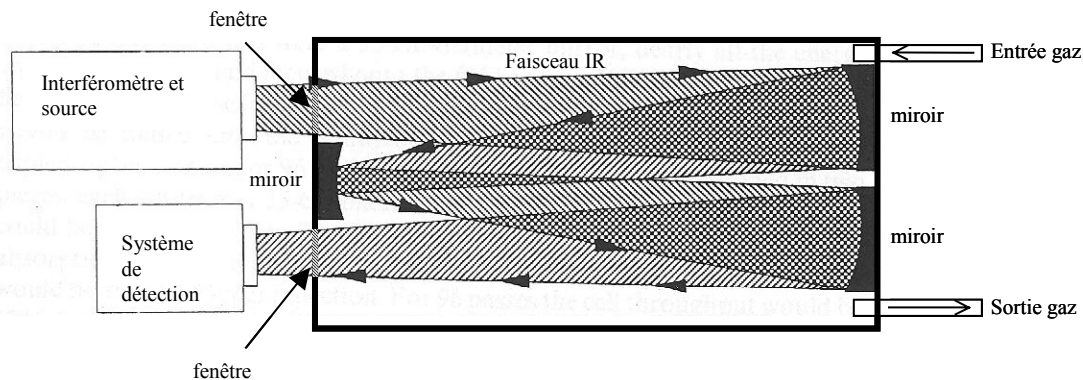


Figure 1.8 : Schéma de principe de la collection du signal infrarouge via une cellule à gaz à chemin long de type White ou multipassage. Schéma modifié extrait de Hanst, et al. 1994.

Ces deux types de cellules sont utilisés pour un grand nombre d'applications. Généralement la longueur du trajet optique est déterminée en fonction du type de gaz ou mélange de gaz à analyser : la longueur du trajet optique influe directement sur la sensibilité de la mesure. Des trajets optiques longs permettent la détection de traces avec un temps d'acquisition court. On peut utiliser ces cellules de deux façons différentes : soit intégrées à un circuit de gaz avec la possibilité d'une analyse en ligne, soit en prélevant le gaz à analyser, et, par une interface adaptée, en l'injectant dans la cellule préalablement vidée. On les utilise dans le cadre du suivi des produits volatils de combustions (Hall *et al.*, 1991, Doyle, 1992, Stenger and Meyer, 1992, Griffith, 1996, Jaakkola *et al.*, 1998) et dans les suivis en ligne de procédés industriels ou d'analyses en laboratoire, pour rechercher les impuretés dans des gaz inorganiques ou surveiller les réactions chimiques (Doyle, 1992, Hakuli *et al.*, 1995). Par exemple, une équipe de chercheurs espagnols a mis au point un montage permettant de vaporiser par chauffage un échantillon liquide. La phase gazeuse résultante est entraînée par un gaz vecteur neutre vers une très petite cellule (100 ml pour 3,2 m de trajet) couplée à un spectromètre FTIR. L'analyse se fait en flux dynamique et ils ont pu ainsi mesurer l'éthanol dans le sang, déterminer les carbonates présents dans de l'eau, ou effectuer du contrôle qualité sur des solvants de peintures (Lopez-Anreus *et al.*, 1995, Perez-Ponce *et al.*, 1996, Lopez-Anreus *et al.*, 1998, Perez-Ponce *et al.*, 1998). Une autre importante thématique pour laquelle les cellules à gaz à long chemin optique sont utilisées est le contrôle des gaz atmosphériques. Soit la cellule est laissée simplement ouverte à l'atmosphère, soit, plus couramment, les gaz atmosphériques sont aspirés par une pompe. On peut mesurer des flux ou seulement des concentrations selon les objectifs. On applique cette méthode couplée à des techniques météorologiques (mesures de pression, température, vent, humidité, etc.) pour mesurer les flux de gaz (NH_3 , le NO_2 , le CO_2 , le CH_4) lors d'échange avec le sol (Griffith, 1996, Esler *et al.*, 2000, Griffith and Galle, 2000, Galle *et al.*, 2001, Griffith *et al.*, 2002). L'analyse des

gaz via une cellule à gaz est aussi utilisée pour déterminer le rapport isotopique C^{12}/C^{13} du CO_2 dans l'air expiré par un homme (Esler *et al.*, 2000b, Mohn *et al.*, 2007) ou pour suivre les échanges de gaz d'un écosystème sur le terrain (Griffith, 1996).

- La configuration dite « en chemin ouvert » ou Open-path (OP-FTIR). Cette technique est très couramment utilisée pour le monitoring des gaz atmosphériques.

En effet, soit en utilisant une source artificielle infrarouge (Griffith, 1996, Oppenheimer *et al.*, 1998, Muller *et al.*, 1999, Oppenheimer *et al.*, 2002), soit en utilisant une source infrarouge naturelle, par exemple le soleil (Griffith, 1996, Oppenheimer *et al.*, 1998, Rinsland *et al.*, 1999) (figure 1.10), il est possible, en couplant un télescope à un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (figure 1.9), de suivre l'évolution de la pollution au-dessus d'une ville ou d'analyser le panache de fumée d'un volcan. Dans les deux cas, il s'agit de pointer le système de détection vers la source de rayonnement infrarouge et d'enregistrer le spectre des molécules vibrant sous l'influx énergétique de cette source. Les chemins optiques sont longs : ils peuvent aller de la centaine de mètres à plusieurs kilomètres en fonction de l'étude réalisée.



Figure 1.9 : Quelques photos d'un OP-FTIR (<http://www.midac.com/amphotos.htm>)

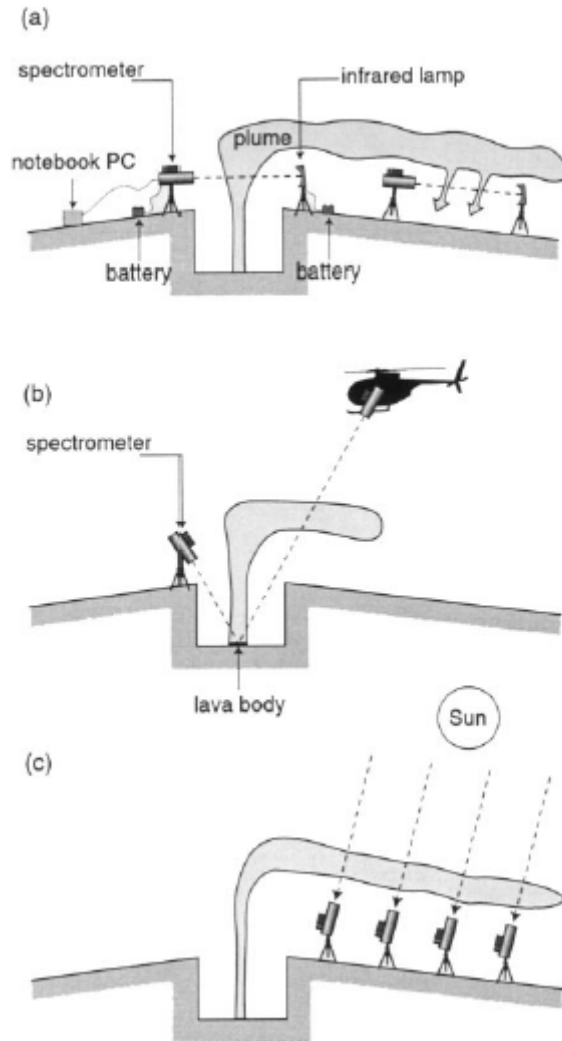


Figure 1.10 : Schéma des différentes configurations utilisées pour l'analyse des fumerolles des volcans. A) suivi en plaçant le télescope d'une part du cratère et la source artificielle d'autre part, ou suivi des retombées de fumées sous le vent. B) utilisation de la lave comme source naturelle infrarouge. C) Utilisation du soleil comme source naturelle de rayonnement IR. Ces deux derniers cas sont des techniques dites passives. (Oppenheimer, et al. 1998)

Compte tenu de cet état de l'art, nous avons choisi d'utiliser un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier oeuvrant dans le moyen infrarouge et équipé d'une cellule à gaz (configuration en chemin fermé) comme instrument afin de déterminer la nature et les pressions partielles des gaz issus d'un forage. Cependant, il a fallu adapter cette technique aux conditions particulières du travail en laboratoire souterrain. Cet aspect du développement est détaillé dans ce manuscrit (chapitre 3).

b. État de l'art sur la détection des gaz par capteur Raman

La spectrométrie Raman est une technique d'analyse moléculaire pouvant être appliquée à l'étude des solides, des gaz et des liquides. Elle est basée sur l'interaction entre la lumière et la matière. Le phénomène de diffusion Raman fut découvert par Chandrasekhra Venkata Raman qui reçut le prix Nobel de Physique en 1930 et lui donna son nom. L'effet Raman est la diffusion de lumière décalée en fréquence de part et d'autre de la fréquence de la lumière monochromatique incidente. Son intensité est très faible (10^{-6} à 10^{-9} fois plus faible que la raie Rayleigh) et sa longueur d'onde est caractéristique des vibrations des molécules. Cette spectroscopie est une spectroscopie complémentaire de l'Infrarouge : en examinant les spectres obtenus par ces deux spectroscopies pour une molécule donnée, il est possible d'en déduire sa configuration spatiale (symétries). L'effet Raman étant de très faible intensité, son développement a pris son essor avec le développement des sources de lumières laser, dans les années 60, qui sont des sources de lumière cohérentes et monochromatiques puissantes, qui se sont révélées particulièrement efficaces pour générer l'effet Raman de façon détectable. Le développement de la spectrométrie Raman avait également un autre frein : la durée d'enregistrement d'un spectre. Le développement de l'informatique et des détecteurs CCD (qui permettent la collection simultanée d'un ensemble de longueurs d'onde) y a remédié, faisant passer la durée d'enregistrement d'un spectre de l'ordre de l'heure (voire de plusieurs jours) à celui de la minute, voire de la seconde.

L'analyse des gaz par spectroscopie Raman reste cependant peu développée. À basse pression, l'intensité du phénomène Raman est très faible. L'analyse des gaz à haute pression est cependant accessible. On la rencontre classiquement pour l'analyse des inclusions fluides (qui contiennent parfois une phase gazeuse sous haute pression) dans les minéraux des roches, effectuée grâce au couplage d'un spectromètre Raman à un microscope (Schiel and Richter, 1987, Dubessy *et al.*, 1989, Seitz *et al.*, 1993, Seitz *et al.*, 1996, Burke, 2001). On la rencontre également dans le suivi de procédés qui mettent en jeu des gaz à hautes pressions, telles que les procédés de production de gaz naturels. Les gaz sont prélevés dans une cellule adaptée (supportant une pression totale de 150 bars) puis scellée. Elle est ensuite emportée au laboratoire, puis adaptée au banc optique Raman. Une telle cellule comporte une partie transparente au laser et au signal Raman (en saphir) qui permet une analyse directe des gaz qu'elle contient (Brunsgaard Hansen *et al.*, 2001). Pour les phases gazeuses à pression ambiante ou en dépression, deux axes de recherches technologiques ont été et sont encore explorés dont le but est d'augmenter l'intensité de l'effet Raman pour de telles phases. L'un de ces axes de recherches repose sur la spectroscopie Raman linéaire, classique, qui consiste à travailler sur la partie du spectre Raman le plus intense et dont la réponse est linéaire en fonction de la concentration (Stokes). L'Institut de la Structure de la Matière de Madrid (Espagne) a permis récemment (1997) une avancée remarquable par la construction d'un spectromètre et d'une cellule à gaz spécifiques. Ils ont montré qu'il est possible d'analyser de faibles pressions partielles de gaz (10^{-6} bars) et d'étudier les isotopes du carbone et de l'oxygène (Tejeda *et al.*, 1997). Les pressions totales varient dans cette configuration de la pression atmosphérique à quelques dizaines de millibars pour les gaz purs. Outre l'acquisition de spectres pour des études fondamentales (Avila *et al.*, 1999, Schrotter, 2003), cette technique peut être utilisée pour l'analyse de la combustion par exemple (Fernández *et al.*, 2006). Pour arriver à de tels résultats, le laser utilisé dans ce montage est puissant (entre 2 W et 9 W).

L'autre axe de recherches visant à augmenter le signal Raman des gaz, s'appuie sur les spectroscopies Raman non linéaires. L'effet Raman linéaire consiste en l'étude du premier

ordre de la polarisation d'un échantillon par le champ électrique du faisceau laser incident (un spectre Raman est l'expression d'un changement de polarisation de la molécule). L'effet Raman non linéaire met en jeu les termes d'ordres secondaires du champ électrique du faisceau laser incident (Borman, 1982). Ces termes du second ordre n'apparaissent que pour des champs électriques puissants. Dans ce cas, la réponse Raman est non linéaire en fonction de la concentration. Il existe plusieurs techniques d'analyses basées sur l'effet Raman non linéaire (Borman, 1982), la plus développée étant la spectroscopie Raman Anti-Stokes cohérente (CARS). Cette technique consiste à combiner une source laser fixe et une source laser variable dont la fréquence reste supérieure à celle du laser fixe. Le signal Raman non linéaire prend la forme d'un faisceau cohérent polychromatique intense (environ 10^6 fois plus intense qu'un signal Raman linéaire), qui permet la collection complète du signal Raman. Dans le cas du signal Raman linéaire, seule une partie du signal peut être collecté, car celui-ci est émis dans toutes les directions de l'espace (Borman, 1982). Cette technique est utilisée dans diverses applications concernant les gaz, mais se retrouvent beaucoup dans l'étude des gaz de combustions (Oki *et al.*, 1999, Chen *et al.*, 2002, Chaussard *et al.*, 2004, Lavorel *et al.*, 2004).

Compte tenu de cet état de l'art, nous avons décidé de développer un prototype expérimental à base de spectroscopie Raman linéaire, inspiré des travaux de l'Institut de la Structure de la Matière de Madrid. Le choix et le développement du dispositif et la conception d'une cellule à gaz sur mesure sont détaillés chapitre 4.

1.3. ORIENTATION DE L'ETUDE

Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre d'une réflexion générale entreprise afin de mieux comprendre l'origine, le stockage et le transfert des gaz présents dans les formations argileuses susceptibles d'être utilisées pour le confinement des déchets ultimes.

Les recherches se sont déroulées autour de deux grands axes :

- Un axe métrologie essentiellement dédié au développement, à la mise en place et à l'optimisation de capteurs analytiques de type spectroscopique sur le terrain. Une part importante du travail a été consacrée à la détermination de lois mathématiques permettant la transformation du signal obtenu en données quantitatives de pressions partielles de gaz, notamment pour la spectroscopie infrarouge.
- Un axe modélisation qui a permis, à partir notamment des courbes de transferts de méthane ainsi obtenues d'en déduire les mécanismes de transfert de ce gaz au sein de la formation argileuse considérée. Cette partie des travaux nous a permis d'émettre un certain nombre de conclusions concernant les mécanismes de transfert du CO_2 .

Afin de présenter ces recherches, ce manuscrit est divisé en cinq parties :

➤ **Partie A : Introduction et Rappels**

Dans le chapitre 1, nous présentons le contexte général lié au stockage géologique profond des déchets radioactifs ultimes (chapitre 1.1). Nous faisons le point sur l'état de l'art relatif aux techniques d'analyses spectroscopiques des gaz (infrarouge et Raman) (chapitre 1.2). Le

chapitre 1.3 consiste en une revue de l'orientation de l'étude et de l'architecture de ce manuscrit.

Dans le chapitre 2, nous donnons au lecteur les différents éléments fondamentaux relatifs aux spectroscopies infrarouges et Raman, d'un point de vue théorique, pour une meilleure compréhension de la problématique d'analyse des gaz par capteur optique. Cette étude est focalisée sur trois gaz (CO_2 , CH_4 , et N_2).

➤ *Partie B : Métrologie*

Dans le chapitre 3, nous présentons le dispositif expérimental global (capteur, forage et dispositif de circulation de gaz) permettant le monitoring par capteur infrarouge du CO_2 et du CH_4 issus d'un forage au sein de la formation argileuse. Une étude détaillée du processus de choix du capteur infrarouge et de son adaptation aux conditions environnementales d'un laboratoire souterrain est effectuée au chapitre 3.1. Nous précisons les environnements spécifiques mis en place au laboratoire du Mont Terri (PC-C) et au laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (PAC2002 et PAC1002) (chapitre 3.2 et 3.3).

Le chapitre 4 est essentiellement consacré à la description du développement du prototype expérimental d'analyse des gaz (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , N_2) par spectroscopie Raman. Nous présentons également son environnement spécifique tel que mis en place pour l'expérience PAC1002 (Laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne).

➤ *Partie C : Analyses*

La partie C est consacrée à la recherche et à la définition des lois mathématiques de transformation du signal infrarouge (chapitre 5) et du signal Raman (chapitre 6) en données quantitatives de pressions partielles (p_{CO_2} , p_{CH_4} et p_{N_2} , $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ le cas échéant).

➤ *Partie D : Mesures et Interprétations*

Cette partie rassemble l'ensemble des courbes de transferts de CO_2 et de CH_4 issues des différentes expériences mises en place sur le site du Mont Terri (PC-C) (chapitre 7) et de Bure (PAC2002 et PAC1002) (chapitre 8). Dans chacun des cas, les courbes de transfert des gaz sont interprétées et comparées en terme de transferts des gaz. Enfin, une synthèse (chapitre 9) comparant les formations des deux sites et les résultats obtenus au cours de ce travail de recherche est exposée, dans laquelle l'origine des alcanes dissous dans les deux formations est discutée.

➤ *Partie E : Conclusions et Perspectives*

Enfin, la partie E réunit les conclusions et perspectives de cette étude (chapitre 10).

2. ÉLÉMENTS FONDAMENTAUX ET INSTRUMENTAUX SUR LES SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES INFRAROUGES ET RAMAN : APPLICATION A L'ETUDE DES GAZ

Les spectroscopies moléculaires sont le résultat d'une interaction rayonnement-matière. Selon la fréquence de la radiation incidente et selon le type d'interaction rayonnement-matière la molécule peut :

- Emettre ou absorber la radiation : ce qui est à l'origine des émissions et absorptions infrarouges ;
- Diffuser la radiation : ce qui est le cas dans la diffusion Rayleigh ou Raman.

Étant donné que les processus engagés dans les spectroscopies infrarouges et Raman sont différents, on comprend que le traitement et l'interprétation des spectres en sont, par nature, différents. Cependant, dans les deux cas, le faisceau incident entraîne des changements d'état énergétique des molécules : celles-ci se mettent à vibrer différemment et à tourner plus ou moins vite. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption infrarouge, ce changement d'état doit s'accompagner d'une variation du moment dipolaire de la molécule pour qu'un spectre puisse être mesuré. Dans le cas de la spectroscopie Raman, ce changement d'état doit s'accompagner d'une variation de la polarisabilité de la molécule pour qu'un spectre Raman puisse exister.

Dans un premier temps, ce chapitre abordera la quantification des mouvements des molécules libres. Puis, l'expression des transitions d'états énergétiques sur les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge et Raman sera détaillée et expliquée. Dans un second temps, le principe fondamental des deux types de capteurs dédiés à l'analyse des gaz par spectroscopie vibrationnelle rencontrés au cours de cette étude sera décrit. Enfin, les spectres des molécules, tels qu'ils ont été acquis au cours de ce travail, seront commentés.

2.1. MOUVEMENTS DES MOLECULES EN PHASE GAZEUSE

Une molécule en phase gazeuse est libre de ses mouvements. Si on considère une molécule composée de N atomes, chacun de ces atomes a 3 degrés de liberté dans l'espace. La molécule dans son ensemble a donc $3N$ degrés de liberté. D'une façon générale, parmi ces $3N$ degrés de liberté, 3 correspondent à une translation de la molécule entière selon l'un des 3 axes de l'espace (x , y , z), et 3 autres correspondent à une rotation de la molécule autour de ces mêmes axes. Les autres degrés de liberté (soit $3N-6$), dont le nombre augmente drastiquement avec le nombre d'atomes composant la molécule, correspondent à des mouvements de vibrations des atomes : les atomes bougent les uns par rapport aux autres, modifiant la longueur des liaisons chimiques de la molécule (vibrations d'élongations) ou les angles que ces liaisons forment entre elles, déformant la molécule par rapport à sa forme « au repos » (vibrations de déformations). Les molécules linéaires, qui possèdent un axe de symétrie (telles que les molécules diatomiques), ne possèdent que deux modes de rotation. L'axe de symétrie des molécules linéaires constitue un premier axe de rotation (interne) ; le second axe de rotation sera perpendiculaire au premier. Les molécules linéaires possèdent donc $3N-5$ modes de vibration.

Les spectres obtenus par les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman découlent directement des transitions énergétiques dues à des changements de mode vibrationnel.

Cependant, dans le cas de l'étude de molécules en phase gazeuse, rien n'empêche les molécules de subir également des rotations. En phase gazeuse, les molécules subissent donc simultanément deux types de mouvements : les vibrations et les rotations. Et chaque changement d'état, qu'il soit dû à un changement de mode vibrationnel ou à un changement de vitesse de rotation ou les deux simultanément, entraîne un signal qui sera visible sous certaines conditions (citées ci-avant) sur les spectres infrarouges et Raman. Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier les niveaux énergétiques possibles de vibrations, de rotations puis le couplage des deux pour le cas d'une molécule diatomique. Il sera également expliqué comment étendre ces modèles aux molécules polyatomiques. Puis, les règles de sélection qui conditionnent l'apparition d'un signal Raman ou infrarouge lors d'une transition énergétique seront décrites.

Les édifices moléculaires sont schématiquement assimilables à des masses ponctuelles (noyau atomique, la masse de l'atome y étant concentrée) reliées par des ressorts (les liaisons chimiques). Nous utiliserons ce type de modèle dans le texte qui va suivre. Les informations contenues dans ce chapitre proviennent de plusieurs sources bibliographiques (Herzberg, 1945, 1950, Gilbert, 1963, Wojtkowiak and Chabanel, 1977, Atkins, 1978, Barbillat *et al.*, 1999, Dalibart and Servant, 2000).

2.1.1. Détermination des énergies de vibrations : cas idéal de la molécule diatomique.

Le modèle le plus simple pouvant représenter la vibration d'une molécule diatomique est l'oscillateur harmonique. On considère que les deux atomes sont des masses ponctuelles m_1 et m_2 (kg), reliées par un ressort pourvu d'une constante de raideur k (N.m^{-1}). Plus la liaison entre les deux atomes est forte, plus la constante de raideur est importante (une simple liaison est moins forte qu'une double liaison). Dans le cas de l'oscillateur harmonique, on considère simplement que la force exercée sur les atomes croît proportionnellement à la distance qui les sépare de leurs positions à l'équilibre. La fréquence ν_0 de vibration propre, s'écrit alors :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.1)$$

Où :

ν_0 : fréquence de vibration propre (Hz)

μ : masse réduite de la molécule (kg). Cas de la molécule diatomique : $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

On constate que la fréquence propre de vibration de la molécule diatomique dépend des masses des deux atomes, et de la constante de raideur k , qui dépend de la nature de la liaison chimique (covalente, métallique...).

Le traitement quantique du modèle de l'oscillateur harmonique établit que l'énergie vibrationnelle E_v est discrète et dépend d'un nombre quantifié v , qu'on nomme « nombre quantique de vibration » :

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.2)$$

Où :

h : constante de Planck $h=6.62606896 \text{ J.s}$

ν_0 : fréquence de vibration propre (Hz)

v : nombre quantique de vibration pouvant prendre des valeurs discrètes $v=0, 1, 2, \dots$

D'après ce modèle, une molécule diatomique devrait avoir une énergie potentielle vibrationnelle identique à celle d'un oscillateur harmonique. Or, l'élongation d'une liaison chimique est limitée : au-delà d'une certaine distance, la liaison casse. Cela correspond à un seuil énergétique (trop d'énergie absorbée peut casser la liaison) nommé « énergie de dissociation ». Si on décrit les vibrations des molécules selon le modèle de l'oscillateur anharmonique, l'énergie de dissociation des molécules peut être prise en compte. Le résultat de la mécanique quantique appliqué à l'oscillateur anharmonique donne le résultat suivant pour l'énergie de vibration :

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + h\nu_0 y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.3)$$

Avec

$x_e, y_e \dots$: constantes d'anharmonicité beaucoup plus petites que l'unité avec $x_e > y_e > z_e \dots$

En pratique, les deux premiers termes de cette équation suffisent à décrire les vibrations des molécules. On constate qu'à l'état dit « fondamental » ($v=0$), la molécule vibre toujours.

La figure 2.1 représente les courbes de l'énergie potentielle harmonique et anharmonique d'une molécule diatomique en fonction de la distance internucléaire. Ces courbes sont le résultat de la mécanique quantique appliquée aux deux modèles. Les niveaux possibles d'énergie vibrationnelle (discrète) sont représentés par des lignes horizontales. L'intersection de ces lignes horizontales avec l'enveloppe de la courbe représente les élongations minimales et maximales de la liaison pour chaque niveau d'énergie. Sur la partie de la figure 2.1 représentant le modèle anharmonique, on constate l'apparition du seuil d'énergie (ou énergie de dissociation), ce qui prouve que le modèle anharmonique s'approche bien de la réalité. On constate également que les niveaux d'énergie vibrationnelle ne sont pas équidistants pour le modèle anharmonique, contrairement au modèle harmonique.

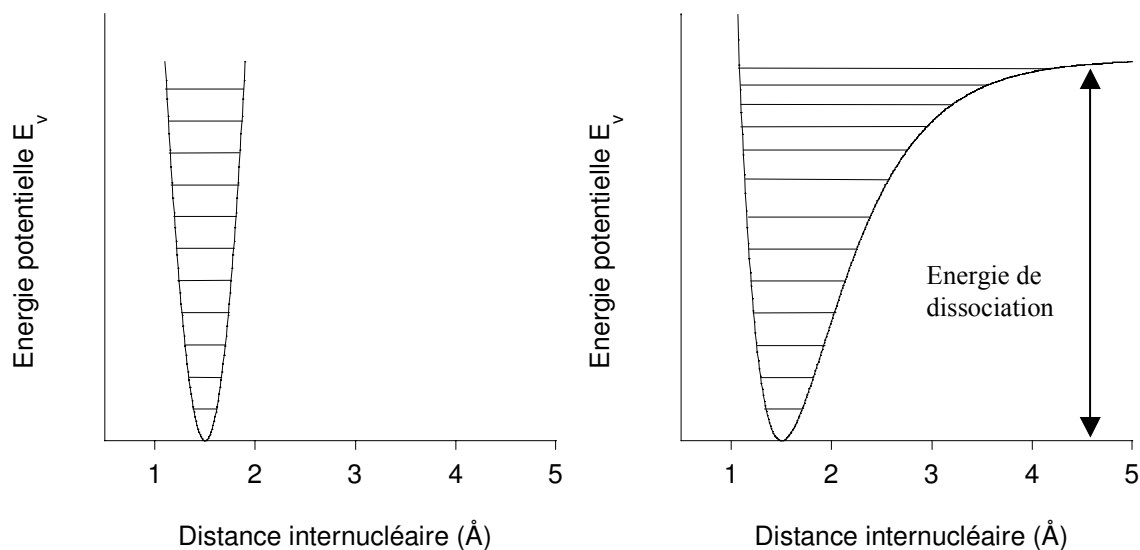


Figure 2.1 : Courbe de potentiel harmonique (à gauche) et anharmonique (à droite) d'une molécule diatomique.

2.1.2. Détermination des énergies de rotations : cas idéal de la molécule diatomique

Le modèle qui permet, dans une première approximation, de décrire les rotations des molécules diatomiques, est le modèle du rotateur rigide. Selon ce modèle, chacun des deux atomes de masse m_1 et m_2 (kg) est supposé réduit à un point matériel. On pose également que les deux atomes sont liés de façon rigide et qu'ils vont tourner autour du barycentre de « l'altère » qu'ils forment.

La solution de l'équation de Schrödinger appliquée à ce modèle donne l'expression suivante pour l'énergie rotationnelle E_{rot} :

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1) \quad (2.4)$$

Où

h : constante de Planck $h=6,62606896 \text{ J.s}$

J : nombre quantique de rotation (nombre entier sans unité)

μ : la masse réduite de la molécule (kg)

r : la distance internucléaire (m)

μr^2 : moment d'inertie d'une molécule diatomique (kg.m^2)

J est le nombre quantique de rotation qui peut prendre les valeurs $J = 0, 1, 2, \dots$. De façon parallèle au modèle de l'oscillateur harmonique, l'énergie rotationnelle ne peut prendre que certaines valeurs que le nombre J quantifie. Plus la valeur de J augmente, plus la vitesse de rotation de la molécule croît.

Par convention, on écrit également l'énergie de rotation de la façon suivante :

$$E_{rot} = hc B J(J+1) \quad (2.5)$$

Où

$$B : \text{constante de rotation de la molécule } B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2}$$

Le terme $BJ(J+1)$ a pour dimension un nombre d'onde (équation 2.9).

Le diagramme de niveaux d'énergie de la molécule en rotation apparaît comme une série de lignes horizontales représentant les niveaux possibles. Ces niveaux permis d'énergie correspondent aux valeurs $J = 0, 1, 2, \dots$ Ils s'écartent de plus en plus les uns des autres puisque l'énergie varie suivant une loi quadratique en fonction de la longueur de la liaison r .

Cependant, la représentation de la rotation de la molécule diatomique par le rotateur rigide n'est pas tout à fait exacte, puisque les liaisons chimiques d'une molécule ne sont pas rigides. Il faut tenir compte de la force centrifuge (modèle du rotateur non rigide). Cette dernière est susceptible d'augmenter la distance réelle entre les deux atomes et, par conséquent, diminuer la constante de rotation B .

En conséquence, les niveaux d'énergie de rotation seront un petit peu plus rapprochés que les niveaux prévus initialement :

$$E_{rot} = hc \left(BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \right) \quad (2.6)$$

D est la constante de distorsion centrifuge dont la valeur numérique est approximativement ou au plus égale à $10^{-4} B$.

2.1.3. Mouvements réels des molécules diatomiques en phase gazeuse : couplage vibration-rotation

Le modèle le plus simple pouvant représenter simultanément la rotation et la vibration d'une molécule diatomique autour de son centre de masse est celui de l'oscillateur anharmonique tournant (ou rotateur vibrant). Un tel oscillateur est défini comme un point de masse μ (masse réduite) tournant à une distance r d'un axe de rotation fixe. Cette distance r n'est pas constante, mais oscille autour d'une valeur r_e appelée position d'équilibre (figure 2.2). Cette oscillation est due à une force de rappel proportionnelle au déplacement par rapport à cette position d'équilibre.

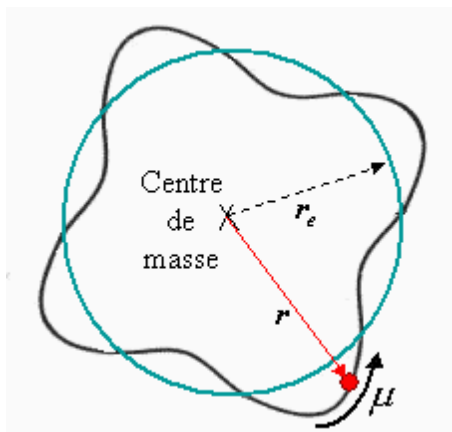


Figure 2.2 : Modèle mécanique d'une molécule en vibration et en rotation (http://wwwens.uqac.ca/chimie/Chimie_theorique/).

L'énergie d'un oscillateur tournant est donnée par la somme des énergies associées à chacun des deux mouvements, soit :

$$E = E_{\text{rot}} + E_v \quad (2.7)$$

Les niveaux d'énergie sont reliés simultanément aux nombres quantiques v et J , qui sont associés respectivement à la vibration et à la rotation.

En règle générale, une molécule possédera les deux mouvements à la fois. On peut admettre, en première approximation, que ces deux mouvements sont indépendants l'un de l'autre. Cette simplification permet de supposer que les états d'énergie du système sont simplement la superposition des états d'énergie correspondant à la rotation et à la vibration.

Supposons tout d'abord la molécule à l'état fondamental de vibration $v = 0$. Si elle ne tourne pas, son énergie cinétique de rotation est nulle et correspond donc au niveau de rotation $J = 0$. L'énergie totale est celle du niveau de vibration fondamental $v = 0$. Tout en étant dans l'état fondamental, les molécules peuvent être dans différents états rotationnels ($J = 1, 2, 3, \dots$). Ce raisonnement peut se faire pour les autres niveaux de vibration $v = 1, 2, 3, \dots$. Chaque niveau de vibration se trouve décomposé en une série de niveaux de rotation (figure 2.3).

Quantitativement, l'énergie d'un niveau caractérisé par les nombres quantiques v et J sera donnée par la combinaison des équations 2.3 et 2.6 (première approximation) :

$$E = E_v + E_{\text{rot}} = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + hc \left(BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \right) \quad (2.8)$$

Les mouvements de rotation et de vibration ont été traités indépendamment (et le seront dans la suite de ce texte). En réalité, il existe des relations entre ces mouvements. Par exemple, il existe un phénomène appelé interaction vibration-rotation qui entraîne que l'énergie de rotation change en fonction du nombre quantique de vibration. De plus, les constantes de rotation comme la distorsion centrifuge peuvent également être reliées mathématiquement à la fréquence de vibration.

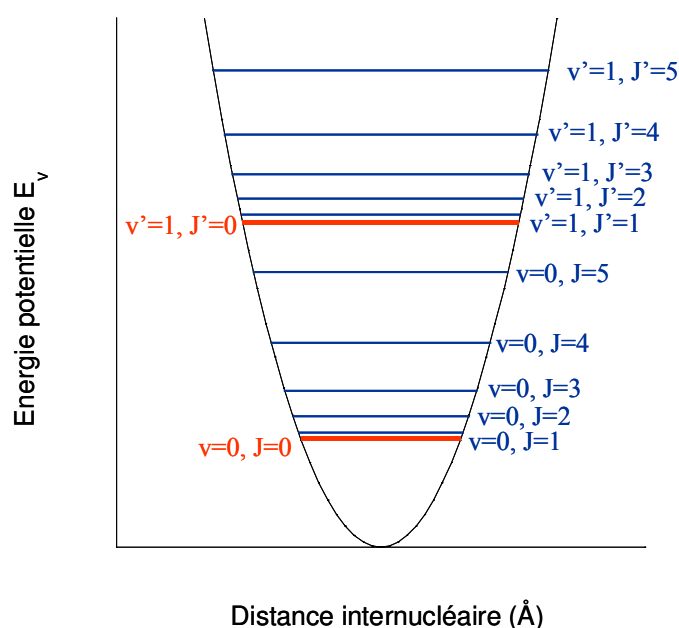


Figure 2.3 : Courbe de potentiel du modèle du rotateur vibrant.

2.1.3.1. Spectre d'absorption dans le moyen infrarouge.

Une liaison moléculaire peut être caractérisée par son moment dipolaire électrique, grandeur vectorielle qui dépend de la longueur de la liaison et de la répartition des charges aux extrémités de la liaison. L'oscillation de ce moment dipolaire est une condition nécessaire à l'absorption d'un photon infrarouge (résultat de l'électromagnétisme classique) et donc à l'existence du spectre d'absorption infrarouge. Si le mouvement d'une molécule n'entraîne pas de changement de son moment dipolaire (le moment dipolaire n'est pas forcément permanent), l'émission ou l'absorption d'un photon par la molécule ne sont pas possibles.

a) Spectres des molécules diatomiques :

Les molécules diatomiques (CO , NO , N_2 ...) possèdent un seul mode de vibration. Les molécules diatomiques homonucléaires (O_2 , N_2 , H_2 ...) sont inactives en infrarouge, car leurs moments dipolaires restent nuls (et ne peuvent donc varier) lors de la vibration. Les vibrations des molécules diatomiques hétéronucléaires (CO , NO ...) sont actives en infrarouge, car elles entraînent la variation de la longueur de la liaison interatomique des molécules ce qui induit une oscillation de leurs moments dipolaires.

Étant donné que l'énergie de vibration d'une molécule est quantifiée, elle ne peut prendre que des valeurs discrètes (équation 2.3). Les spectres infrarouges sont obtenus grâce à un faisceau infrarouge polychromatique interagissant avec la molécule. Celle-ci peut absorber uniquement les photons dont l'énergie correspond à l'énergie nécessaire pour effectuer une transition entre deux niveaux d'énergie vibrationnelle de la molécule, qui sont désignés par leurs nombres quantiques de vibration v' et v'' . On notera $E_v(v' \rightarrow v'')$ l'énergie de transition entre deux niveaux vibrationnels v' et v'' de la molécule qui s'écrit en s'appuyant sur la relation 2.3 :

$$E_v(v' \rightarrow v'') = E_v(v'') - E_v(v') = h\nu_0 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 x_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left(h\nu_0 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 x_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right) \quad (2.9)$$

Le faisceau infrarouge résiduel comprendra des lacunes aux énergies correspondantes et sera caractéristique de la molécule ayant interagi avec lui. Les énergies nécessaires aux transitions de modes vibrationnels sont de l'ordre de l'énergie du moyen-infrarouge.

À température ambiante, la majorité des molécules sont à l'état fondamental ($v' = 0$), c'est pourquoi on considérera uniquement les transitions dont le niveau d'énergie d'origine (v') est le niveau fondamental. Les transitions énergétiques permises lors d'une absorption sont décrites par les règles de sélection suivantes :

- $\Delta v = +1$ ($v'=0 \rightarrow v''=1$) est appelé transition fondamentale. La transition fondamentale donne naissance à une bande fondamentale sur le spectre infrarouge.
- $\Delta v = +2, 3, \dots$ sont appelées respectivement transitions harmoniques d'ordre 2, 3... Ces transitions donnent naissance aux différentes harmoniques sur le spectre. Les harmoniques sont des transitions moins probables que la transition fondamentale, ce qui implique qu'elles soient moins intenses que la bande fondamentale sur les spectres infrarouges. Plus l'ordre de la transition augmente, moins elle est probable et moins sa contribution sur le spectre est importante.

L'équation 2.8 établit que, lorsque la molécule est entièrement libre de ces mouvements, l'énergie totale de la molécule est également discrétisée par le nombre quantique de rotation. C'est pourquoi chaque transition vibrationnelle active en infrarouge verra son spectre décomposé en une série de transitions rotationnelles. Il s'agira de spectres de vibration-rotation. Les transitions énergétiques s'écrivent en première approximation comme suit (équation 2.8) :

$$\begin{aligned} E(v' \rightarrow v'', J' \rightarrow J'') &= E_v(v'') - E_v(v') + E_{rot}(J'') - E_{rot}(J') \\ E(v' \rightarrow v'', J' \rightarrow J'') &= h\nu_0 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 x_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + hc \left(B J''(J''+1) - D J''^2 (J''+1)^2 \right) \\ &\quad - \left(h\nu_0 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 x_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + hc \left(B J'(J'+1) - D J'^2 (J'+1)^2 \right) \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Aux règles de sélection précédentes s'ajoute donc la règle suivante :

- $\Delta J = \pm 1$

Contrairement aux transitions vibrationnelles, les transitions rotationnelles n'ont pas de niveau d'origine préférentiel (J') : les molécules peuvent changer de niveau vibrationnel tout en i) augmentant leur vitesse de rotation ($\Delta J = +1$) ii) diminuant leur vitesse de rotation ($\Delta J = -1$).

Un spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique hétéronucléaire se présente donc comme sur la figure 2.4. En abscisse, les énergies sont notées en nombre d'onde qui est une unité commode pour les énergies situées dans le moyen infrarouge. Les nombres d'onde sont notés ν (cm^{-1}) et sont définis par l'expression suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{E}{hc} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.11)$$

Où :

E : l'énergie du photon (J)

λ : longueur d'onde (m)

h : constante de Planck $h=6.62606896 \text{ J.s}$

c : vitesse de la lumière $c= 299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1}$

On constate sur la figure 2.4 qu'il y a plusieurs raies caractéristiques disposées en deux groupes distincts qu'on nomme couramment « branche pauvre » et « branche riche ». Chaque ligne spectrale qui les compose est caractéristique d'une transition de mode de vibration-rotation.

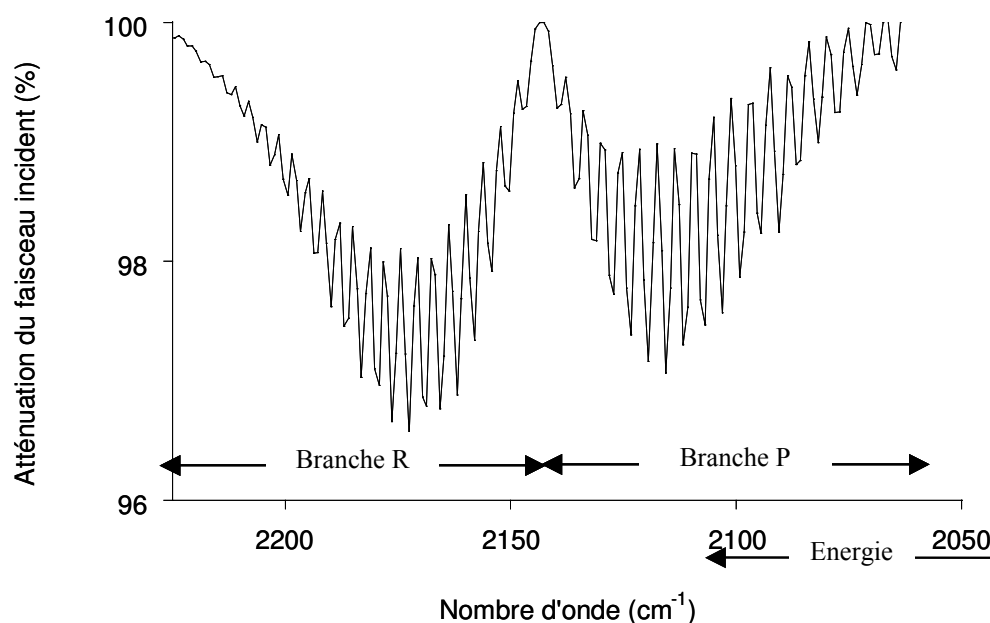


Figure 2.4 : Spectre de vibration-rotation du CO résolution 2cm^{-1} trajet optique et concentration inconnus.

La structure de la branche pauvre, dite « P », correspond aux rotations $\Delta J = -1$ (diminution de la vitesse de rotation). La structure de la branche dite « R », la branche riche, correspond aux rotations $\Delta J = +1$ (augmentation de la vitesse de rotation). La branche P et la branche R sont toutes les deux la manifestation du même changement de mode vibrationnel : elles sont centrées à la fréquence de ce changement de mode ($\nu=0 \rightarrow \nu=1$). Chacune des lignes qui constituent les branches R et P représente un changement de mode rotationnel de la molécule simultanément au changement de mode vibrationnel. La figure 2.5 met en évidence, de façon schématique, les énergies de chaque ligne des bandes R et P par des flèches dont les longueurs représentent les énergies de transition nécessaires pour passer d'un mode de vibration-rotation à un autre. On constate que les plus petites énergies se situent dans la branche pauvre, ce qui explique pourquoi elle se situe vers les nombres d'onde les plus petits. Sur la figure 2.4, on constate que les lignes de vibration-rotation s'éloignent les unes des autres à mesure que l'énergie diminue. Cela s'explique par les différences des énergies de chaque transition telles qu'on les observe en comparant les longueurs relatives des flèches sur la figure 2.5. On

constate sur la figure 2.4 que la branche R est composée de lignes spectrales globalement plus intenses que celles de la branche P. L'intensité de chaque raie correspond directement à la concentration des molécules qui ont subi la transition énergétique correspondante en absorbant un photon dont l'énergie est égale à l'énergie de transition. C'est la température ambiante qui gouverne la répartition des populations entre chaque raie. Si la température change, la répartition des populations change également ce qui entraîne le changement des intensités relatives des lignes spectrales.

b) Molécules polyatomiques :

Les spectres de vibration-rotation des molécules polyatomiques sont plus complexes. En effet, si le principe général reste le même que pour les molécules diatomiques, le traitement mathématique associé devient nettement plus complexe.

Une molécule polyatomique peut être considérée comme un certain nombre de masses ponctuelles réunies par des ressorts. Si un tel système reçoit de l'énergie, il exécutera un mouvement compliqué et généralement répétitif de vibration. Au début de ce chapitre, il était annoncé qu'une molécule à $3N$ atomes a $3N-6$ modes de vibration (ou $3N-5$ selon la symétrie de la molécule). Pour décrire les modes de vibration d'une molécule, on utilise des coordonnées internes et adaptées à la symétrie de la molécule considérée : les modes de vibration ainsi décrits sont appelés « modes normaux de vibration ». Les modes normaux décrivent les vibrations de la molécule par des mouvements synchrones et mutuellement indépendants des groupes d'atomes qui la composent. De plus, chaque mode normal est indépendant des autres modes normaux.

Ainsi, chaque mode normal peut être considéré comme un rotateur vibrant (tel que décrit au chapitre 2.1.3) indépendant des autres dont la masse réduite correspond aux groupements d'atomes qui se déplacent lors de la vibration.

En étudiant la conformation spatiale d'une molécule, il est possible, sans calcul, de connaître les modes normaux de vibration d'une molécule. Cela est simple pour les molécules de petite taille, mais devient vite complexe avec l'augmentation du nombre d'atomes. Il existe une théorie mathématique, la théorie des groupes de symétrie, qui a permis de formaliser cette recherche des modes normaux de vibration et dont les résultats ont pris la forme des « tables de caractères » qui permettent pour chaque molécule, de la plus complexe à la plus simple, de retrouver les modes de vibration normaux (ou propres). On peut également en déduire quelles seront les transitions vibrationnelles actives en infrarouge, c'est-à-dire qui mettent en jeu des vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule (tous les modes normaux d'une molécule ne sont pas forcément actifs en infrarouge). Ces tables se trouvent facilement dans la littérature (Herzberg, 1950, Atkins, 1978).

À chaque mode normal x de vibration de la molécule, on peut associer un nombre quantique de vibration v_x . Chaque mode normal est traité de façon analogue à la molécule diatomique. Il en est de même pour le calcul quantique des énergies de transition dont découlent les spectres de vibration. La première condition pour qu'un mode de vibration v_x soit actif en infrarouge est la variation du moment dipolaire total de la molécule. Le moment dipolaire totale de la molécule est la somme des moments dipolaires des liaisons de la molécule. Pour chacun de ces modes de vibration propres, la molécule peut se trouver à l'état fondamental ($v_x=0$) ou dans un état excité ($v_x=1, 2, 3$). Certaines transitions mettent en jeu plusieurs modes de

vibration simultanés : ce sont des combinaisons, dont l'énergie est la somme des énergies de vibrations qui les composent (voir exemple de la molécule H₂O ci-dessous). Conventionnellement, les fréquences (nombre d'onde) des bandes fondamentales sont respectivement indiquées par la lettre ν_x , dont l'indice x correspond au mode propre de vibration excité lors de la transition énergétique considérée.

Dans le cas de l'observation de molécules en phase gazeuse, celles-ci présenteront également des spectres de vibration-rotation. De même que précédemment, le modèle de la molécule diatomique peut s'étendre aux molécules polyatomiques. Traités par la mécanique quantique, les niveaux d'énergie de rotation possibles sont déduits. L'équation 2.5 s'écrit alors plus généralement :

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \tag{2.12}$$

Où

h : constante de Planck $h=6,62606896 \text{ J.s}$

J : nombre quantique de rotation (nombre entier sans unité)

I : moment d'inertie de la molécule qui dépend de sa géométrie (kg.m^2)

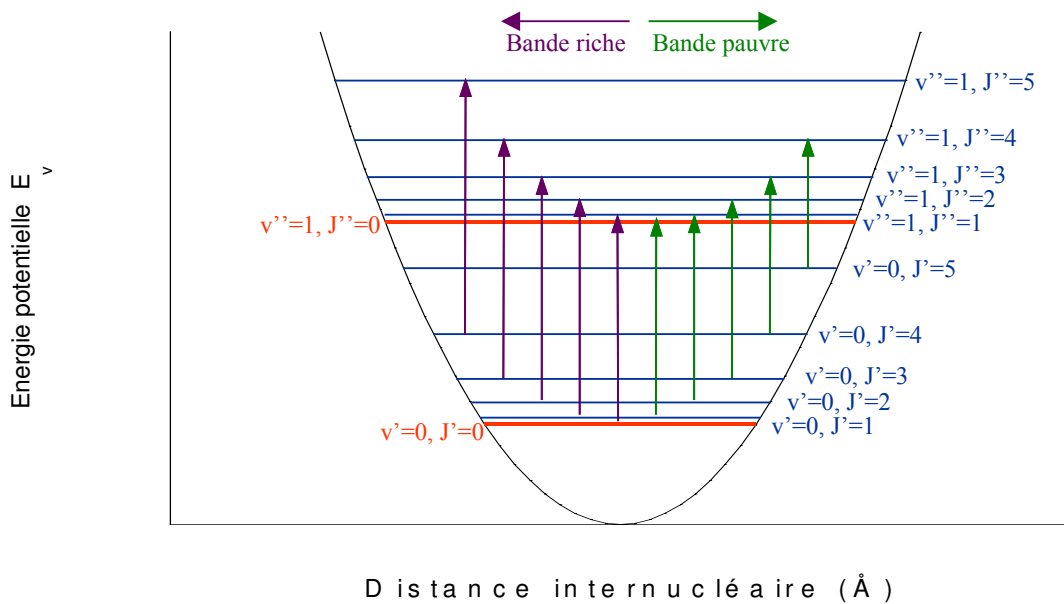


Figure 2.5 : Représentation schématique de la courbe de potentiel du modèle du rotateur vibrant avec mise en évidence des énergies nécessaires pour changer d'un état de vibration-rotation à l'autre dans le cas de la bande P en vert ($J' \rightarrow J''=J'-1$) et bande R en violet ($J' \rightarrow J''=J'+1$). Sur les spectres, les positions de chaque raie peuvent être retrouvées grâce à cette figure : la longueur de chaque flèche correspond à l'énergie nécessaire pour changer d'état énergétique. La molécule ne peut absorber que les photons dont les énergies correspondent à l'une de celles représentées par les flèches. Comme la population d'un type de molécule peut initialement présenter chacun des états rotationnels, toutes les transitions rotationnelles sont représentées sur les spectres.

Les niveaux d'énergie ont la même disposition que pour les molécules diatomiques. Cependant, avec l'augmentation du nombre d'atomes et l'accroissement de la longueur des molécules, le moment d'inertie s'accroît (il dépend de la masse réduite), ce qui se traduit par

une diminution de la constante de rotation B. Plus la molécule est lourde, plus les niveaux de rotation sont donc rapprochés.

La nécessaire variation du moment dipolaire, lors d'une transition, se traduit par une règle de sélection qui est encore $\Delta J = \pm 1$. Dans certains cas particulier de symétries, la transition $\Delta J = 0$ est autorisée également (branche Q) : un exemple sera détaillé au chapitre 2.4.2.

Exemple : H₂O

La molécule d'eau possède 3 atomes, donc 3 modes de vibration nommés ν_1 , ν_2 , ν_3 auxquels correspondent les nombres quantiques de vibrations ν_1 , ν_2 , ν_3 . La molécule sera dans son état vibrationnel fondamental lorsque :

$$\nu_1=0, \nu_2=0, \nu_3=0$$

Pour abrégé l'écriture, nous écrivons simplement le triplet 0,0,0 pour représenter l'état fondamental. Pour les autres états, nous utiliserons la notation ν_1, ν_2, ν_3 en remplaçant les nombres quantiques par leurs valeurs respectives.

Lorsqu'un seul des nombres quantiques ν_1, ν_2, ν_3 change d'état, on observe une bande de vibration dite « fondamentale » sur le spectre, telle que :

3656,65 cm⁻¹ : transition 0,0,0 → 1,0,0 (excitation du mode ν_1) ;

1 595,0 cm⁻¹ : transition 0,0,0 → 0,1,0 (excitation du mode ν_2) ;

3 755,8 cm⁻¹ : transition 0,0,0 → 0,0,1 (excitation du mode ν_3) ;

Par convention, les fréquences (nombre d'onde) des bandes fondamentales sont directement notées ν_x , qui correspond au mode propre de vibration qui est mis en jeu.

On observe aussi des bandes dites de combinaisons, qui engagent deux vibrations simultanées, par exemple :

5 332,0 cm⁻¹ : transition 0,0,0 → 0,1,1 (aussi nommé $\nu_1 + \nu_2$)

L'énergie de la molécule dans le niveau 0,1,1 est la somme des énergies dans les niveaux 0,0,1 et 0,1,0. La fréquence observée pour la transition faisant passer la molécule du niveau (0,0,0) au niveau (0,1,1) exprimée en nombres d'onde est la somme des deux autres fréquences (5332,0 ≈ 1595,0+3755,8). La nomenclature $\nu_1 + \nu_2$ s'y rapporte directement

On peut également observer des harmoniques des modes vibrationnels, par exemple :

3191,0 cm⁻¹ : transition 0,0,0 → 0,2,0 (aussi nommé $2\nu_2$)

L'énergie de la molécule dans le niveau 0,2,0 est le double de l'énergie du niveau 0,1,0. La fréquence observée pour la transition faisant passer la molécule du niveau (0,0,0) au niveau (0,2,0) exprimée en nombre d'onde est donc 1 595,0 x 2=3191,0 cm⁻¹. La nomenclature $2\nu_2$ s'y rapporte directement.

Seuls les modes normaux et les combinaisons simples de modes normaux sont observés.

c) Isotopie

Les isotopes d'une molécule, ayant une géométrie commune, possèdent les mêmes modes normaux de vibration. La théorie exposée précédemment précise que les niveaux de vibration d'une molécule dépendent de la masse réduite des atomes mis en jeux par le mode

vibrationnel considéré. Selon le mode de vibration considéré, les niveaux d'énergie possibles et les énergies de transition ne sont pas forcément identiques d'un isotope à l'autre.

Les expressions 2.1, 2.2 et 2.4 mettent en évidence l'importance de l'effet de masse dans les calculs d'énergies vibrationnelles et rotationnelles des molécules diatomiques, importance qui s'étend naturellement aux molécules ayant un nombre d'atomes plus important.

En considérant le cas simple du modèle harmonique, on peut écrire l'énergie de transition vibrationnelle en simplifiant l'équation 2.9. En considérant également l'équation 2.1, on obtient :

$$E_v(v' \rightarrow v'') = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v'' - v') \quad (2.13)$$

Prenons l'exemple du mode normal de vibration ν_3 du CO_2 (détaillé au chapitre 2.4.1), mode de vibration caractérisé par une déformation d'angle qui fait intervenir tous les atomes de la molécule. Comme expliqué précédemment, ce mode normal est considéré comme un vibreur indépendant des autres. La masse réduite considérée est celle de tous les atomes qui sont mis en action par la vibration. Nous considérerons la transition fondamentale ($v' = 0$ et $v'' = 1$).

On suppose que la constante de raideur qui caractérise les liaisons n'est pas sensible aux substitutions isotopiques. Ainsi, si on prend en considération le $^{12}\text{CO}_2$ et son isotope le plus abondant le $^{13}\text{CO}_2$, on peut écrire, à partir de l'équation 2.13, l'expression suivante :

$$\left(\frac{E_v^{13\text{CO}_2}(0 \rightarrow 1)}{E_v^{12\text{CO}_2}(0 \rightarrow 1)} \right)^2 = \frac{\mu(^{12}\text{CO}_2)}{\mu(^{13}\text{CO}_2)} \quad (2.14)$$

Où :

$E_v^{13\text{CO}_2}$: énergie de transition vibrationnelle de la molécule de $^{13}\text{CO}_2$ (J)

$E_v^{12\text{CO}_2}$: énergie de transition vibrationnelle de la molécule de $^{12}\text{CO}_2$ (J)

$\mu(^{13}\text{CO}_2)$: masse réduite du $^{13}\text{CO}_2$

$\mu(^{12}\text{CO}_2)$: masse réduite du $^{12}\text{CO}_2$

En substituant l'équation 2.11 dans l'équation 2.14, on peut écrire :

$$\left(\frac{\nu_v^{-13\text{CO}_2}(0 \rightarrow 1)}{\nu_v^{-12\text{CO}_2}(0 \rightarrow 1)} \right)^2 = \frac{\mu(^{12}\text{CO}_2)}{\mu(^{13}\text{CO}_2)} \quad (2.15)$$

Où :

$\nu_v^{-13\text{CO}_2}(0 \rightarrow 1)$: énergie de transition vibrationnelle de la molécule de $^{13}\text{CO}_2$ (cm^{-1})

$\nu_v^{-12\text{CO}_2}(0 \rightarrow 1)$: énergie de transition vibrationnelle de la molécule de $^{12}\text{CO}_2$ (cm^{-1})

D'après la littérature (Herzberg, 1945), l'énergie de transition vibrationnelle de la molécule de $^{12}\text{CO}_2$ correspond à une fréquence de 2349 cm^{-1} . Si on applique l'équation 2.15, on obtient une énergie de transition vibrationnelle de la molécule de $^{13}\text{CO}_2$ de l'ordre de 2282 cm^{-1} , soit un décalage de 67 cm^{-1} vers les basses énergies. Un tel écart est suffisamment important pour être observé (chapitre 2.4.1.1).

Concernant les rotations des molécules, considérons la constante de rotation B. Nous avons vu précédemment que plus le moment d'inertie s'accroît plus la constante de rotation B

diminue, ce qui se traduit par des niveaux de rotation plus rapprochés. Le moment d'inertie est proportionnel à la masse ce qui entraîne que les lignes spectrales de vibration-rotation du $^{13}\text{CO}_2$ présentent des écarts plus fins que celles du $^{12}\text{CO}_2$.

L'exemple du CO_2 peut être étendu à toutes les molécules.

2.1.3.2. Spectre de diffusion Raman

L'effet Raman résulte de la diffusion par les molécules d'une onde lumineuse. Il existe deux types de diffusion :

- La diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Dans ce cas, la fréquence du rayonnement réémis est la même que la lumière incidente avant diffusion. L'intensité de l'onde lumineuse diffusée est inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la longueur d'onde la lumière incidente (loi de Rayleigh).
- La diffusion inélastique ou diffusion Raman : La lumière émise a subi alors un changement de fréquence situé entre 2 et 4200 cm^{-1} qui correspond à un changement d'état vibrationnel ou rotationnel ou les deux. L'intensité de la l'onde lumineuse est 10^{-6} à 10^{-9} fois plus faible que la raie Rayleigh.

La diffusion inélastique peut avoir lieu dans deux cas :

- L'interaction a lieu entre le faisceau et une molécule qui vibre dans son état fondamental. Lors de l'interaction, une part de l'énergie du photon va se transmettre à la molécule qui passe dans un état excité. Le photon diffusé a donc perdu une petite partie de son énergie et aura une fréquence inférieure à celle de la lumière incidente, d'une valeur correspondant à une transition énergétique possible de la molécule. Il s'agit de la diffusion Raman Stokes.
- L'interaction a lieu entre le faisceau et une molécule excitée par une interaction préalable (comme l'excitation thermique par exemple). Le transfert d'énergie est en faveur du photon diffusé qui aura alors une énergie supérieure à celle du photon incident. La molécule passe alors dans un état plus stable. Il s'agit de la diffusion Raman anti-Stokes.

Dans les deux cas, la molécule a changé d'état vibrationnel et, éventuellement, rotationnel. Les spectres Raman sont obtenus en général grâce à un système de collection dispersif de la lumière diffusée par l'échantillon, ici un mélange gazeux (il existe des spectromètres à transformée de Fourier). Les photons diffusés sont donc collectés, quel que soit le mode de diffusion engagé. Leurs énergies dépendent directement de la longueur d'onde de la source (celle-ci est un laser monochromatique voir chapitre 1.2) et, également, dans le cas des diffusions Raman, des énergies des transitions énergétiques subies par les molécules. En somme, les spectres Raman présentent 3 domaines :

- La raie Rayleigh, très intense, dont l'énergie correspond à celle du laser ;
- Le domaine Stokes, dont les énergies sont légèrement plus faibles que la raie Rayleigh ;
- Le domaine anti-Stokes dont les énergies sont légèrement plus importantes que la raie Rayleigh.

Les spectres Raman ont conventionnellement une unité particulière en abscisse : il s'agit des nombres d'onde relatifs. Cette grandeur est égale à l'écart entre la longueur d'onde des raies Raman Stokes ou anti-Stokes et la raie Rayleigh. Cette unité particulière permet la comparaison des positions des raies Raman entre elles indépendamment de la longueur d'onde de l'excitatrice. Le domaine Stokes est le plus intense des deux domaines, car les molécules à l'état fondamental sont largement plus nombreuses que les molécules excitées à température ambiante. C'est pourquoi il est utilisé préférentiellement. Il est facile de comparer les spectres Raman aux spectres infrarouges : ils se présentent en nombre d'onde dont les fréquences sont de l'ordre des énergies de transition de mode de vibration des molécules.

Comme pour la spectroscopie infrarouge, il existe des conditions nécessaires pour voir apparaître une raie Raman en réponse à l'excitation. Pour l'infrarouge, une transition énergétique apparaît s'il y a variation du moment dipolaire de la molécule. Dans le cas de l'effet Raman, il s'agit d'une variation de la polarisabilité de la molécule. La polarisabilité d'une molécule est caractérisée par la forme de son nuage électronique.

a) Spectres des molécules diatomiques :

Une molécule diatomique a un seul mode normal de vibration. Qu'elle soit homonucléaire ou non, la forme du nuage électronique varie lors de la vibration et, par conséquent, sa polarisabilité. Contrairement à l'infrarouge, une molécule diatomique homonucléaire aura un spectre Raman. Les règles de sélection permettant l'obtention d'un spectre de vibration Raman sont les suivantes :

- $\Delta v = +1$ pour le domaine Stokes ;
- $\Delta v = -1$ pour le domaine anti-Stokes.

Les transitions d'énergie vibrationnelle se calculent selon l'équation 2.9. Dans le cas d'un échantillon gazeux, les molécules subissent à la fois des rotations et des vibrations. Les spectres Raman présentent donc également une structure en vibrations-rotations, dont l'allure ressemble fortement à celle des spectres de vibrations-rotations infrarouges. Simplement, il faut toujours que la polarisabilité de la molécule change lors de la transition énergétique pour être visible en Raman. Cela induit les règles de sélection suivantes :

- $\Delta J = 0, \pm 2$

Cette règle est due au fait qu'une molécule diatomique en rotation soumise à un champ électrique voit son nuage électronique reprendre sa forme initiale à chaque demi-tour qu'elle effectue (voir figure 2.6).

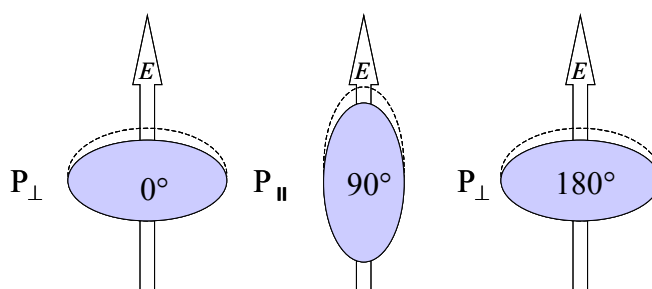


Figure 2.6 : Illustration de la polarisabilité d'une molécule diatomique en rotation soumise à un champ électromagnétique E . La déformation du nuage électronique induite par le champ électromagnétique revient à sa forme originale (0°) après une rotation de 180° (figure inspirée de la figure 17.8 (Atkins, 1978)).

Il y aura donc une raie dont la position correspond exactement à l'énergie de transition de la vibration considérée, car sans changement de mode de rotation : on l'appelle la branche Q ($\Delta J = 0$). Comme en infrarouge, deux ensembles de lignes spectrales apparaîtront de part et d'autre de la position de l'énergie de transition de la vibration, dont les profils se comparent aux branches P et R en infrarouge. Il s'agira ici de la branche O ($\Delta J = -2$) et de la branche S ($\Delta J = +2$). Cependant, les raies sont deux fois plus éloignées les unes des autres ($\Delta J = \pm 2$). La figure 2.7 montre le spectre de la molécule d'oxygène de l'air. On voit clairement apparaître la branche Q et les branches O et S.

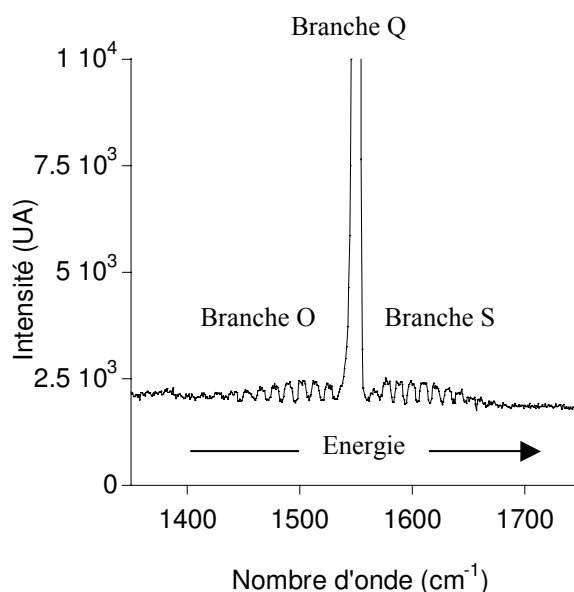


Figure 2.7 : Spectre Raman de l'oxygène de l'air à température et pression ambiante, temps d'accumulation de 100 s. Ce spectre met en évidence la branche Q (ici tronquée, car beaucoup plus intense que les autres contributions) et les branches O et S dues aux transitions de mode de rotation de l'oxygène, molécule diatomique homonucléaire.

b) Spectres des molécules polyatomiques :

De la même façon que pour les molécules diatomiques, pour qu'un spectre Raman existe, il faut que le mode normal de vibration de la molécule fasse varier la polarisabilité de la molécule. La théorie des groupes, évoquée précédemment, permet également, par une étude de la géométrie de la molécule, de prévoir les modes normaux qui seront actifs en Raman. Les règles de sélection de la molécule diatomique s'étendent aux molécules polyatomiques. Les spectres de vibration-rotation Raman d'un mode normal d'une molécule polyatomique actif en Raman présentent le même type de profil (OQS) qu'une molécule diatomique.

2.2. LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Ce chapitre a pour but d'apporter des éléments permettant d'appréhender la problématique de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les informations contenues dans ce chapitre proviennent de deux sources bibliographiques (Barrès, 1990, Dalibart and Servant, 2000).

2.2.1. Principe général du spectromètre IRTF

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) comporte :

- Une source infrarouge polychromatique ;
- Un interféromètre de Michelson ;
- Un porte-échantillon ;
- Un détecteur.

Le principe du spectromètre infrarouge est schématisé figure 2.8. La source infrarouge (S) émet un faisceau divergent polychromatique infrarouge. Via un ensemble de miroirs spécifiques, le faisceau est rendu parallèle avant de pénétrer l'interféromètre de Michelson. Un interféromètre de Michelson est constitué de deux miroirs plans perpendiculaires dont l'un est fixe et l'autre mobile. Une lame semi-réfléchissante, appelée séparatrice, inclinée à 45° par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident est placée au cœur du montage. Lorsque la radiation frappe la séparatrice, il est séparé en deux ondes : une est réfléchi vers le miroir fixe, l'autre est transmise vers le miroir mobile. Les miroirs réfléchissent à leur tour les ondes qui retournent vers la séparatrice. Chacun d'eux est à nouveau dédoublé en un faisceau transmis et un faisceau réfléchi. L'intensité de chaque radiation qui arrive au détecteur ou qui retourne vers la source dépend de la différence de trajet effectué par les deux faisceaux. Si les deux miroirs sont à égale distance de la séparatrice, les chemins optiques suivis par les deux faisceaux sont identiques et ils émergent en phase. Si, par contre, le miroir mobile est translaté de x , le chemin optique de ce trajet augmente de $2x$ et les deux faisceaux sont plus ou moins déphasés. Avant d'arriver au détecteur, via un autre jeu de miroirs, le rayonnement ainsi transformé interagit avec l'échantillon.

Comme la spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption, l'atténuation du rayonnement traversant l'échantillon (dans le cas où il est homogène) d'épaisseur l s'exprime :

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp(-K.l) \quad (2.16)$$

Où :

I_t : intensité du rayon transmis

I_0 : intensité du rayonnement incident

K : coefficient d'absorption de l'échantillon qui dépend de la longueur d'onde

La loi de Bouguer-Beer-Lambert définit l'absorbance A qui est une unité arbitraire qu'on peut relier, dans certaines conditions, à la concentration de façon linéaire, ce qui peut faciliter les analyses (dans cette étude les spectres infrarouges seront toujours présentés avec l'absorbance en axe des ordonnées) :

$$A(\nu) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon(\nu) l c \quad (2.17)$$

Où :

ε : coefficient d'absorption molaire de l'échantillon considéré ($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c : concentration molaire de l'échantillon ($\text{mol} \cdot L^{-1}$)

ν : nombre d'onde (cm^{-1})

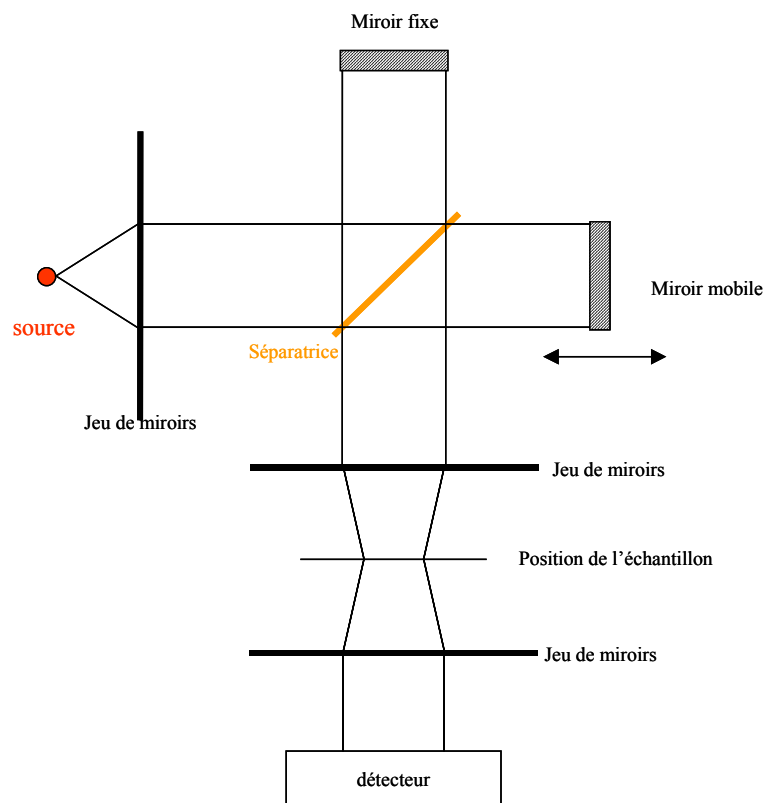


Figure 2.8 : Principe d'un spectromètre à transformée de Fourier (Dalibart, et al. 2000).

Les spectres infrarouges sont acquis en trois étapes majeures :

- L'acquisition du spectre de référence (I_0) : cela est effectué en l'absence d'échantillon, mais en présence du porte-échantillon éventuel ;
- L'acquisition du spectre de l'échantillon (I_t) ;
- Le calcul point par point de l'absorbance comme le décrit l'équation 2.17.

Les différentes parties ci-après ont pour but de décrire la problématique et les différents paramètres instrumentaux et mathématiques qui entrent en jeu dans l'acquisition d'un spectre par IRTF.

2.2.2. L'interférogramme

L'interféromètre de Michelson module le signal incident I de la source infrarouge. L'intensité W du signal résultant, en fonction du déplacement x du miroir mobile porte le nom d'interférogramme. Dans tous les cas, la radiation W parvenant au détecteur s'exprime en fonction du déplacement x du miroir mobile par :

$$W(x) = I(\nu)[1 + \cos(2\pi\nu x)] = I(\nu) + I(\nu)\cos(2\pi\nu x) = I(\nu) + V(x) \quad (2.18)$$

Le premier terme de l'interférogramme correspond à l'intensité du flux lumineux indépendant du déplacement x du miroir mobile. Le second terme, $V(x)$, correspond à la partie modulée du signal.

Dans le cas de la source infinie ($-\infty < \nu < +\infty$), ce signal peut s'écrire :

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu)\cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (2.19)$$

Le spectre est obtenu par transformée de Fourier de l'interférogramme :

$$I(\nu) = 2 \int_0^{+\infty} V(x)\cos(2\pi\nu x) dx \quad (2.20)$$

2.2.3. Résolution spectrale

La relation précédente nécessiterait une intégration de 0 à $-\infty$. Cependant, le déplacement du miroir mobile est fini, limité par une valeur de part et d'autre de la position centrale. La contrainte imposée par le retard maximal d du miroir mobile revient à multiplier l'interférogramme par une fonction rectangle $R(x)$ (figure 2.9a) :

$$\begin{aligned} R(x) &= 1 \text{ pour } -a \leq x \leq a \\ R(x) &= 0 \text{ pour } x > |a| \end{aligned} \quad (2.21)$$

Dans ce cas, l'équation 2.20 devient :

$$I(\nu) = 2 \int_0^{+\infty} V(x)R(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (2.22)$$

Or la transformée de Fourier (TF) du produit de deux fonctions est égale au produit de convolution de la TF de chaque fonction. La TF de $I(x)$ est le spectre réel tandis que celle de $R(x)$ est donnée par :

$$f(\nu) = 2a \operatorname{sinc}(2\pi\nu a) \quad (2.23)$$

La fonction $f(\nu)$ est représentée sur la figure 2.9a. Elle s'annule pour les $\nu = \pm n/2a$ et est centrée en $\nu = 0$. Ceci montre que deux bandes séparées par $1/a \text{ cm}^{-1}$ seront complètement résolues.

La résolution d'un spectromètre peut être définie de plusieurs manières dont :

- La largeur à mi-hauteur utilisée pour les spectromètres dispersifs.
- Le critère de Rayleigh qui se définit de la façon suivante : deux bandes adjacentes sont tout juste distinguées si le maximum de l'une correspond à la première valeur nulle de sa voisine.

Concrètement le parcours maximum que peut parcourir le miroir mobile du spectromètre définit la résolution maximum du spectromètre. Par exemple, pour une résolution de 2 cm^{-1} , le miroir se déplace de 0,5 cm. Pour une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ le miroir doit se déplacer de 2 cm. Cela induit que plus le spectromètre a une haute résolution plus son miroir doit se déplacer sur de grandes distances, ce qui augmente le temps d'acquisition et l'espace occupé par l'interféromètre.

La résolution a un impact important sur les spectres de vibration-rotation acquis en infrarouge : la largeur espaçant les lignes de rotations est souvent de l'ordre des résolutions des spectromètres commerciaux. Cela induit une définition incomplète des bandes de rotations.

2.2.4. Fonctions d'apodisation

Les spectres calculés peuvent faire apparaître des « pieds » (lobes) à la base des bandes. Ceux-ci proviennent de la nature de la fonction « sinus cardinal », transformée de Fourier de la fonction rectangle, qui convolue le spectre théorique. Ces pieds constituent des « artefacts numériques ». Pour limiter ce désagrément, on peut employer une fonction de pondération moins « brutale » que la fonction rectangle dont la TF ne comportera pas de « pieds ». Par exemple, la fonction triangle $T(\delta)$ qui possède une transformée de Fourier sans lobes négatifs $\operatorname{sinc}^2(1/\sigma)$ sera utilisée. Les fonctions d'apodisation (retirer les pieds) les plus couramment utilisées sont :

- L'apodisation triangulaire (figure 2.9b) ;
- L'apodisation Happ-Genzel (figure 2.9c) ;
- L'apodisation Blackman-Harris (figure. 2.9d).

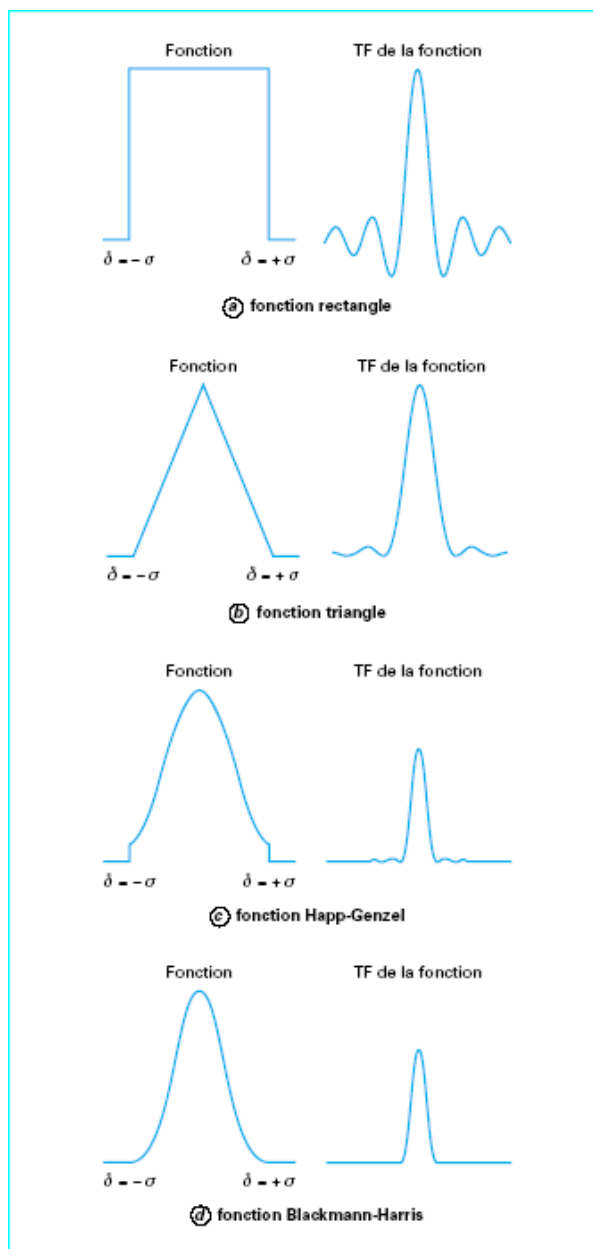


Figure 2.9 : Fonctions d'apodisation et transformées de Fourier correspondantes (Dalibert, et al. 2000).

2.2.5. Correction de phase

L'interférogramme a été supposé parfaitement symétrique. En fait, il est presque toujours asymétrique.

Ces déformations ont quatre origines principales :

- L'asymétrie de la séparatrice ;
- Un retard optique variable avec la fréquence ;
- L'échantillonnage asymétrique par rapport au 0 (le 0 peut ne pas correspondre à un point échantillonné de l'interférogramme) ;

- Le retard de phase du détecteur et de l'électronique (rarement le même pour toutes les fréquences).

Si on fait apparaître le terme de phase ($x-\varepsilon$), alors l'expression 2.19 devient :

$$V(x)=2\int_0^{+\infty}I(\nu)\cos(2\pi\nu(x-\varepsilon))d\nu \quad (2.24)$$

Comme $\cos(a+b) = \cos a \cdot \cos b + \sin a \cdot \sin b$, l'erreur de phase fait apparaître une composante sinus dans l'interférogramme.

Ces erreurs doivent être minimisées, mais sont rarement nulles. Elles sont en général prises en compte en utilisant une correction dite « fonction de phase » $F(\nu)$. La méthode de correction la plus utilisée, appelée méthode de Mertz, consiste à déterminer la fonction $F(\nu)$ à partir d'une transformée de Fourier complexe de l'interférogramme et à corriger le spectre.

2.2.6. Zérofilling – résolution graphique

Le Zérofilling est une procédure qui consiste à ajouter artificiellement un certain nombre de zéros aux N points de l'interférogramme de façon à augmenter sa taille et obtenir un plus grand nombre de points par spectre après le calcul de la TF (Griffiths, 1975). Il s'agit d'une interpolation par TF (figure 2.10). Le Zérofilling augmente le temps de calcul en fonction de son importance. Plus les spectres enregistrés seront de haute résolution plus il devra être élevé pour obtenir un nombre de points suffisant. Cela permet d'augmenter artificiellement la résolution graphique des spectres obtenus. Par exemple, pour une résolution spectrale de 2 cm^{-1} et un Zérofilling de 2, la résolution graphique sera de 1 cm^{-1} sur le spectre. L'effet du Zérofilling permet de distinguer, le cas échéant, des détails qui seraient indistincts sans cette procédure.

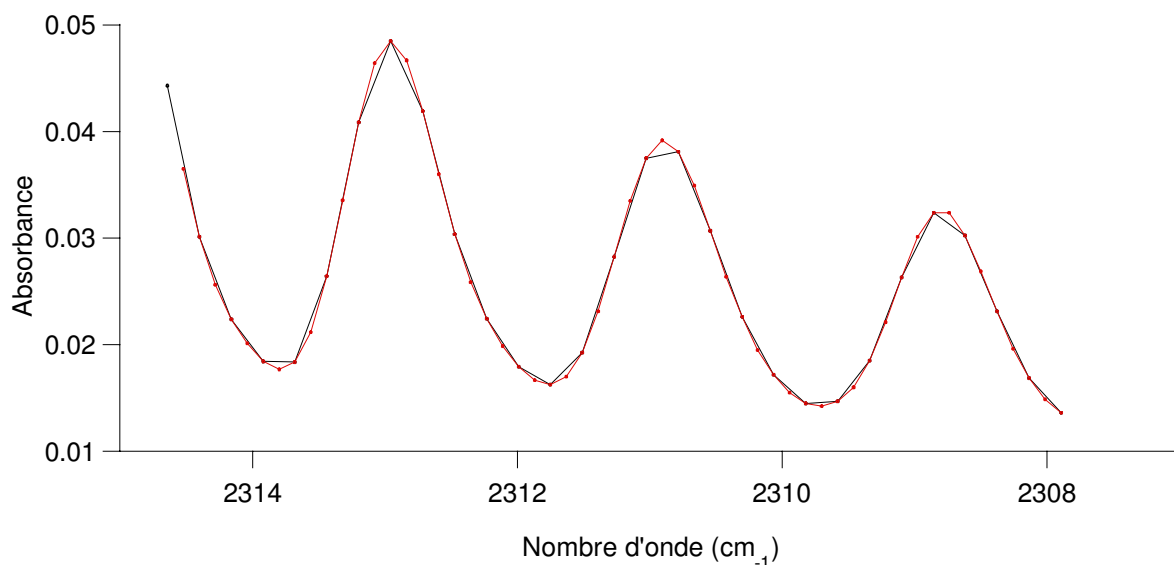


Figure 2.10 : Mise en évidence de l'effet du Zérofilling : Spectre du CO_2 entre 2307 et 2315 cm^{-1} effectué avec une résolution instrumentale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ et un Zérofilling de 1 (noir) et un Zérofilling de 4 (rouge).

2.2.7. Avantages de la spectrométrie à transformée de Fourier

La spectrométrie à Transformée de Fourier présente les avantages suivants.

- Une grande rapidité d'enregistrement des spectres avec un rapport signal sur bruit important (Avantage de Fellgett ou multiplexage)
- L'obtention de spectre même avec une faible source d'énergie, comme dans le cas de l'acquisition de spectres d'émission (ex : le soleil est la source infrarouge) (avantage de Jacquinot) ou par microscopie.
- La résolution est constante sur tout le spectre au contraire d'un spectromètre dispersif.

Le spectromètre infrarouge utilisé lors de cet étude est un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier. Ses caractéristiques et les paramètres de mesures choisis pour cette étude font l'objet du chapitre 3.1.

2.3. LA SPECTROMETRIE RAMAN

Le but de ce chapitre est d'apporter des éléments théoriques permettant d'appréhender la problématique de la spectroscopie Raman linéaire, dans le cas particulier de cette étude (voir chapitre 4). Le banc optique Raman utilisé lors de cette étude comporte un laser, un porte-échantillon (cellule à gaz) et un système de collection. Le signal Raman est collecté selon un axe perpendiculaire à celui de l'onde incidente ou par rétrodiffusion. Le système de collection est basé sur un spectromètre dispersif de type Czerny-Turner couplé à un détecteur CCD. Le choix d'un tel montage est également décrit au chapitre 4.

2.3.1. Principe général du banc optique Raman

La figure 2.11 représente un schéma du principe d'un banc optique Raman, doté d'une collection du signal à 90°. La source lumineuse (un laser) est focalisée sur l'échantillon grâce à une lentille convergente. L'échantillon, ici un mélange gazeux, excité par la lumière incidente, émet à son tour de la lumière avec une longueur d'onde différente du laser et d'intensité beaucoup plus faible dans toutes les directions. Une partie du faisceau diffusé est collectée grâce à un objectif. Celui-ci est placé selon un axe perpendiculaire à celui de l'onde incidente (ce choix de géométrie est expliqué au chapitre 4) et de façon à ce que son foyer principal objet soit confondu avec le point de focalisation du laser. La lumière ainsi collectée se présentera sous forme d'un faisceau parallèle en sortie de l'objectif (celui-ci se comporte comme un collimateur). Une lentille convergente permet ensuite de focaliser le faisceau parallèle vers la fente d'entrée du système dispersif, un spectromètre Raman de type Czerny-Turner. Celui-ci couplé à un détecteur (caméra CCD), permet d'acquérir le spectre Raman grâce à un traitement informatique des données.

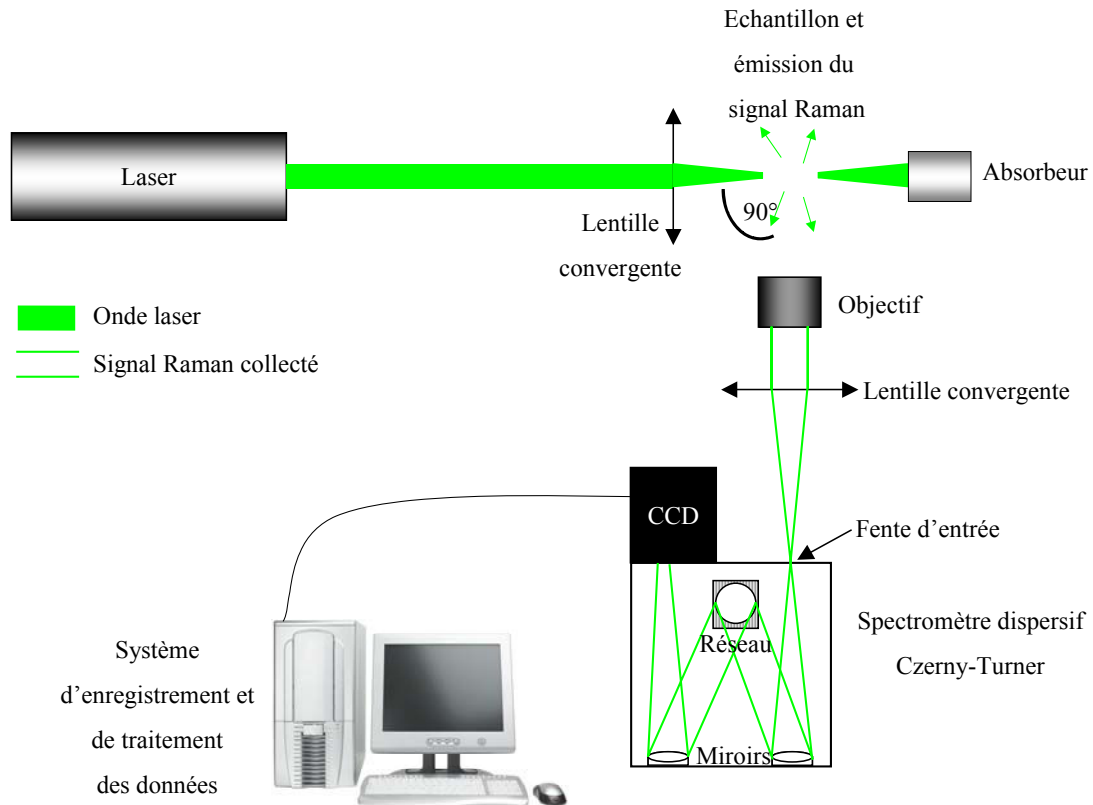


Figure 2.11 : Schéma de principe du banc optique Raman avec collection à 90°.

2.3.2. Principe d'un spectromètre dispersif Raman Czerny-Turner et paramètres instrumentaux

Le principe de collection du signal est précisé par la figure 2.12. La lumière diffusée par l'échantillon excité est collectée par un objectif combiné à une lentille convergente (chapitre 2.3.1). Le faisceau est focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre Raman Czerny-Turner. La fente est située au point focal du premier miroir collimateur. Un tel spectromètre est composé de deux miroirs collimateurs et d'un réseau optique interférentiel (Lerner and Thevenon, 1988) qui pivote autour d'un axe. Le faisceau parallèle polychromatique frappe le réseau avec un angle i_a . Le réseau, qui est réfléchissant, diffracte le faisceau polychromatique et renvoie le faisceau dispersé vers un autre miroir collimateur. Celui-ci focalise les faisceaux sur la partie sensible du détecteur. L'angle de diffraction i_b dépend de la longueur d'onde.

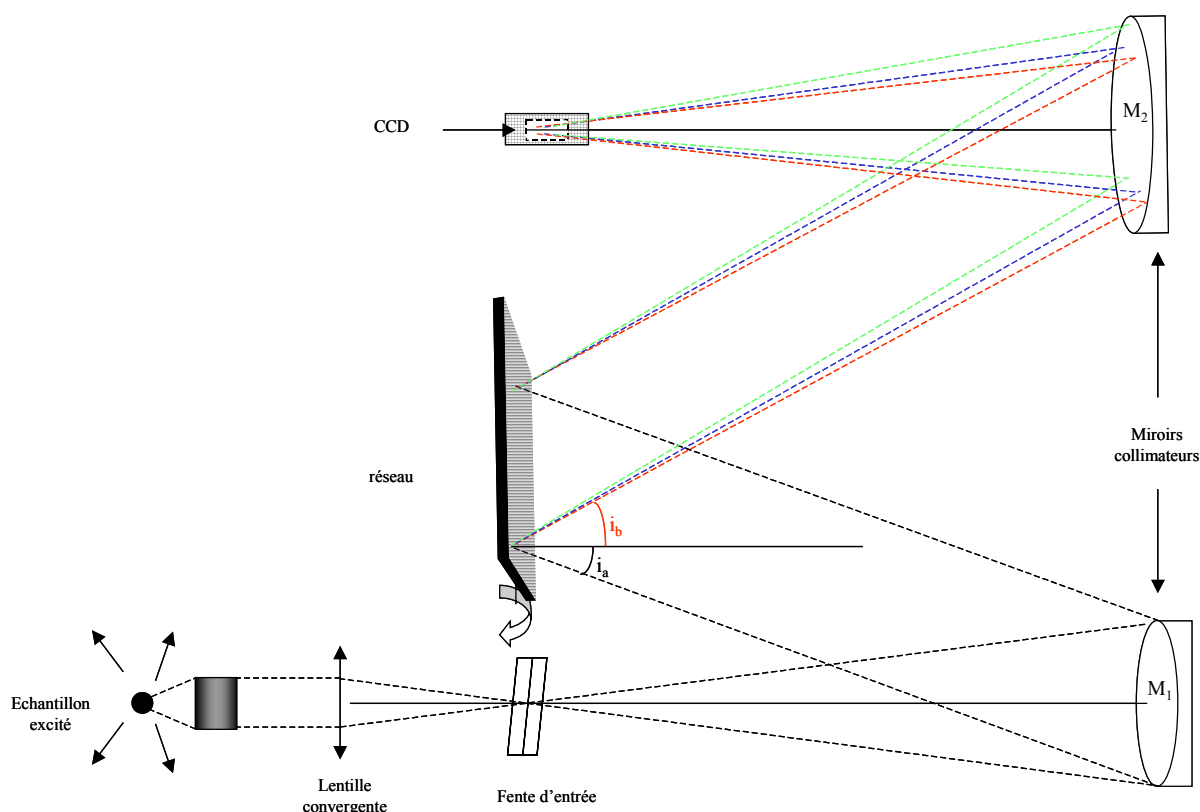


Figure 2.12 : Schéma de principe d'un spectromètre Czerny-Turner, système dispersif constitué de deux miroirs collimateurs et d'un réseau. Ce dernier peut tourner sur son axe afin de sélectionner des plages de longueurs d'onde et les séparer.

Les paramètres suivants sont fondamentaux lorsqu'il s'agit d'expliquer l'allure des spectres enregistrés par un spectromètre (Lerner and Thevenon, 1988, Bouchareine, 1994, Barbillat *et al.*, 1999) :

- **Fonction d'appareil :**

Dans le cas d'une source de lumière monochromatique idéale d'une longueur d'onde λ_0 , la réponse du spectromètre idéal est une ligne spectrale ponctuelle qu'on peut décrire par la distribution de Dirac $\delta(\lambda - \lambda_0)$ centrée en λ_0 sur le spectre. Dans le cas d'un spectromètre réel, la réponse de l'instrument à une source de lumière monochromatique se présente sous la forme d'un profil lorentzien plus ou moins symétrique dont le maximum est situé en λ_0 avec une largeur à mi-hauteur de taille finie. Dans le cas du spectromètre Czerny-Turner décrit par la figure 2.12, la forme de ce pic, qu'on décrit grâce à la fonction d'appareil $f_{app}(\lambda)$, est caractéristique de plusieurs paramètres :

- la largeur de la fente d'entrée (plus la fente est fine, plus la largeur à mi-hauteur du pic obtenu sur le spectre est fine) ;
- la largeur d'un pixel de la caméra CCD ;
- la qualité des composants optiques du système et leur alignement ;
- les phénomènes de diffraction éventuellement engendrés par une largeur fine de la fente d'entrée.

La fonction d'appareil $f_{app}(\lambda)$ se définit telle que :

$$S_{\text{spectromètre}}^{\lambda} = S_{\text{réel}}^{\lambda} \otimes f_{\text{app}}(\lambda) \quad (2.25)$$

Où :

$S_{\text{spectromètre}}^{\lambda}$: réponse spectrale du spectromètre en fonction de la longueur d'onde (spectre enregistré)

$S_{\text{réel}}^{\lambda}$: spectre réel de la source en fonction de la longueur d'onde

- **Limite de résolution et pouvoir de résolution :**

La largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil constitue conventionnellement la limite de résolution du spectromètre. Deux lignes spectrales d'égales intensités sont considérées séparées lorsque la distance $\Delta\lambda$ qui les sépare est telle que le maximum de l'une d'entre elles coïncide avec le premier minimum de l'autre (critère de Rayleigh). La forme des raies, décrite par la fonction d'appareil, joue un rôle prépondérant, sur la valeur de la limite de résolution. Le pouvoir de résolution est une autre façon d'exprimer la limite de résolution, mais sans dimension. Le pouvoir de résolution R s'exprime tel que :

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.26)$$

Où

λ : longueur d'onde considérée (nm)

$\Delta\lambda$: différence de longueur d'onde entre deux lignes spectrales adjacentes d'intensité comparable (nm).

On peut montrer que dans le cas d'un spectromètre à réseau Czerny-Turner, le pouvoir de résolution R s'exprime (Lerner and Thevenon, 1988) :

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = k N \quad (2.27)$$

Où :

k : ordre de diffraction

N : le nombre de traits éclairés du réseau

L'équation fondamentale qui décrit un réseau s'écrit :

$$\sin i_a + \sin i_b = k n \lambda \quad (2.28)$$

Où :

i_a et i_b : angle incident (a) et angle de diffraction (b) (figure 2.12)

n : densité de traits du réseau par unité de longueur (ici nombre de traits/nm)

En combinant l'expression 2.27 et 2.28, on obtient :

$$R = k N = L \frac{\sin i_a + \sin i_b}{\lambda} \quad (2.29)$$

Où :

L : la largeur du réseau éclairée (nm) $L = N/n$

La formule 2.29 montre que le pouvoir de résolution théorique du réseau dépend de la longueur d'onde, de la largeur illuminée du réseau et de la géométrie d'utilisation (angle d'incidence).

L'un des facteurs limitants du pouvoir de résolution est la largeur de la fente d'entrée. Si celle-ci est trop fine ou trop peu éclairée, des phénomènes de diffraction non négligeables peuvent apparaître et modifier la fonction d'appareil et donc le pouvoir de résolution.

- **Luminosité :**

La quantité d'énergie lumineuse disponible pour l'utilisation dépend d'une part de l'énergie du faisceau issu de la source lumineuse traversant la fente, et d'autre part de la « largeur » du faisceau divergent qui se réfléchit sur le miroir M_1 (figure 2.12). Lorsque la surface de la fente est très petite, la quantité de lumière disponible est alors proche de zéro. Pourtant, nous avons vu que plus la fente est petite, plus la limite de résolution (et donc le pouvoir de résolution) est importante. Le choix de la taille de la fente est donc un compromis entre luminosité et pouvoir de résolution. La largeur du faisceau divergent qui se reflète sur le miroir M_1 est déterminée par la largeur de la fente et par la focale de la lentille convergente qui focalise le faisceau sur la fente d'entrée. Cette focale détermine l'angle d'ouverture du faisceau et donc la taille de la surface du miroir M_1 et du réseau qui sera illuminée. La focale nécessaire à l'entrée d'un spectromètre Czerny-Turner fait partie des spécifications de l'appareil et dépend de sa géométrie (taille et focales des miroirs et taille et densité du réseau). La qualité et l'alignement des différents éléments optiques externes et internes au spectromètre jouent également sur la luminosité d'un dispositif.

2.3.3. Réponse du détecteur CCD

Un capteur CCD est constitué d'un grand nombre d'électrodes disposées en grille sur un substrat semi-conducteur. L'électrode photovoltaïque transforme le photon reçu en électrons qui sont ensuite collectés. Le nombre d'électrons collectés est proportionnel à la quantité de lumière reçue.

Trois paramètres sont importants concernant la réponse d'un capteur CCD :

- Sa linéarité : domaine d'intensité pour lequel le nombre d'électrons collectés est strictement proportionnel au nombre de photons reçus. Au-delà de ce domaine, on atteint le seuil de saturation à partir duquel il n'y a plus proportionnalité entre intensité du signal et concentration.
- L'uniformité : sur toute la surface du détecteur (une plaque 2D), les électrodes répondent de la même façon.
- La réponse spectrale : comme tout capteur optique, le CCD a une sensibilité qui dépend de la longueur d'onde. Cette réponse varie en fonction de la caméra et se présente sous forme de courbe en cloche. L'idéal est de choisir la caméra en fonction de l'application prévue pour se trouver dans un domaine spectral où la réponse du

CCD est linéaire. Connaître la réponse d'un CCD est nécessaire pour effectuer une analyse quantitative. Dans les spectromètres actuels, la réponse du CCD fait partie de la fonction d'appareil.

Le spectromètre Raman développé dans cette étude est basé sur le principe d'un spectromètre à réseau Czerny-Turner équipé d'une caméra CCD. Les spécifications et les paramètres de mesures choisis pour cette étude font l'objet du chapitre 4.1.

2.4. ÉTUDES DES SPECTRES DES GAZ MAJEURS DES FORMATIONS GEOLOGIQUES (CO_2 , CH_4 , N_2)

Ce chapitre a pour but de décrire et d'expliquer l'allure des spectres obtenus en spectroscopie infrarouge et Raman dans le cas des différentes molécules étudiées au cours du travail de thèse : le CO_2 et le CH_4 dans le cadre de l'acquisition des données par spectroscopie infrarouge et le CO_2 , le CH_4 , C_2H_6 et le N_2 dans le cadre de la spectroscopie Raman. Dans le cas des spectres infrarouges, seules les transitions énergétiques dites fondamentales seront traitées. Dans le cas des spectres Raman, seul le domaine Stokes des spectres sera exploité.

2.4.1. La molécule de dioxyde de carbone

La molécule de CO_2 est une molécule linéaire possédant trois atomes reliés par des doubles liaisons (figure 2.13). (système de symétrie $D_{\infty h}$)

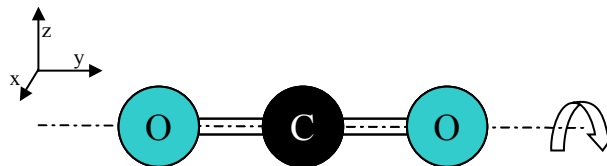


Figure 2.13 : Schéma de la molécule de CO_2 et mise en évidence de son axe de rotation interne (trait pointillé avec flèche).

Au chapitre 2.1, nous avons vu qu'une telle molécule présente $3N-5$ modes de vibration propres (N représente le nombre d'atomes de la molécule), soit, dans ce cas, quatre modes de vibration. La figure 2.14 illustre les modes de vibration du CO_2 et met en évidence parmi ces différents modes ceux qui font apparaître un moment dipolaire électrique.

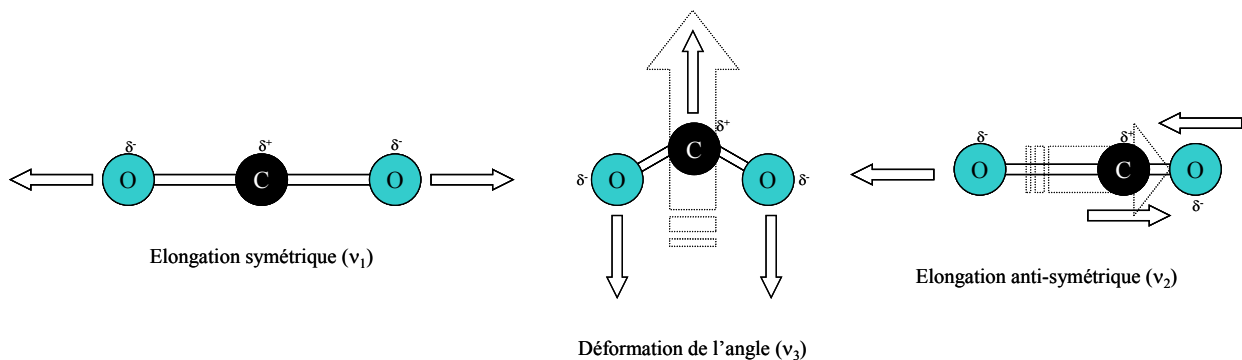


Figure 2.14 : Illustration des différents modes de vibration du CO_2 et mise en évidence des modes de vibration faisant apparaître un moment dipolaire électrique (flèche pointillée).

La figure 2.14 ne montre que trois modes de vibration, au lieu des quatre modes prévus par la théorie. Cela est dû encore une fois à la géométrie linéaire de la molécule : comme la molécule possède un axe de rotation interne, la déformation d'angle peut avoir lieu dans les deux directions perpendiculaires à cet axe avec la même énergie. Il y a deux déformations d'angles prévues dans la théorie, une dans le plan perpendiculaire à l'axe y et une dans celui perpendiculaire à l'axe z (figure 2.13), mais elles sont complètement symétriques en terme d'énergie. On dit ce mode de vibration doublement dégénéré : leurs spectres sont indissociables et parfaitement confondus.

L'apport d'énergie nécessaire à la molécule pour effectuer une transition fondamentale correspond aux fréquences des maxima des spectres IR et Raman. Par convention, chaque fréquence est indiquée :

- l'élongation symétrique $\nu_1 = 1340 \text{ cm}^{-1}$
- l'élongation antisymétrique $\nu_2 = 667,3 \text{ cm}^{-1}$
- la déformation d'angle $\nu_3 = 2349,3 \text{ cm}^{-1}$

2.4.1.1. Étude du spectre infrarouge

Comme le prévoit la théorie, la transition énergétique ν_1 (élongation symétrique) n'apparaît pas sur le spectre infrarouge de la molécule de CO_2 . Le moment dipolaire de la molécule ne varie pas lors de ce changement de niveau vibrationnel : il reste nul (figure 2.14). Seules les transitions vibrationnelles ν_2 et ν_3 peuvent apparaître sur les spectres infrarouges. Dans notre étude, pour des raisons techniques qui seront expliquées au chapitre 3.1, les spectres ne peuvent être acquis qu'à partir de la fréquence 1000 cm^{-1} . Ce qui explique que notre étude se soit focalisée sur la bande fondamentale du CO_2 ν_3 , la plus intense. Notre spectromètre (décrit au chapitre 3.1) nous permet d'enregistrer des spectres jusqu'à des fréquences supérieures à 4000 cm^{-1} . Dans le domaine spectral allant de 1000 à 4000 cm^{-1} , il y a d'autres bandes spectrales (combinaisons) attribuées au CO_2 . Une bande correspond à la combinaison des niveaux fondamentaux ν_1 et ν_3 , la fréquence en est la somme des deux à 3690 cm^{-1} environ. Une autre bande est la combinaison de l'harmonique d'ordre 2 de la fréquence ν_2 et de la fréquence ν_3 , soit une fréquence totale de 3683 cm^{-1} . Les fréquences de ces deux contributions relevées sur les spectres sont cependant égales à 3714 et 3611 cm^{-1} . Cet écart est dû à un effet de résonance de Fermi (voir chapitre 2.4.1.2) (Herzberg, 1945). Compte tenu de leur faible intensité due à leur faible probabilité, et de leur fréquence superposée au spectre de la vapeur d'eau, très complexe dans cette région, cette étude ne tiendra pas compte de ces harmoniques. La figure 2.15, issue de la littérature, présente un spectre du CO_2 sur une zone spectrale large de 200 cm^{-1} centrée autour de 2300 cm^{-1} . On constate sur ce spectre deux familles de lignes spectrales rotationnelles présentant un profil de branche P et R. L'une de ces familles (traits pleins) est centrée en $2349,5 \text{ cm}^{-1}$: ce spectre de vibration-rotation correspond bien à la déformation d'angle du CO_2 tel que prévu par la théorie. Cependant, le calcul de la théorie ne tient compte que de l'isotope principal du CO_2 , le $^{12}\text{CO}_2$ (99 % du CO_2 dans l'air).

Dans le cas de la déformation d'angle (figure 2.14), les trois atomes de la molécule de CO_2 sont mis en jeu. Par conséquent, la masse réduite considérée sera différente pour les différents isotopes du CO_2 subissant ce mode vibrationnel. La seconde famille visible sur la figure 2.15 (trait pointillé) est attribuée à l'isotope majeur du $^{12}\text{CO}_2$, le $^{13}\text{CO}_2$ (1 % du CO_2 dans l'air). La différence de masse réduite entre ces deux isotopes entraîne un décalage de 67 cm^{-1} vers les basses énergies de la bande fondamentale ν_3 du $^{13}\text{CO}_2$ par rapport à celle du $^{12}\text{CO}_2$ (chapitre 2.1.3.1).

La figure 2.16 présente un spectre infrarouge d'un échantillon de CO_2 dilué dans de l'argon sur la même gamme spectrale que la figure 2.15. Ce spectre a été acquis avec le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier et les paramètres retenus (décrit au chapitre 3.1) lors de notre étude. On constate que les lignes spectrales rotationnelles prévues par la théorie (visibles sur la figure 2.15), ne sont pas visibles sur la figure 2.16 : seule l'enveloppe qu'elles dessinent est visible. Cela est dû à la résolution spectrale choisie de 2 cm^{-1} . Pour résoudre les bandes de rotations du CO_2 , il aurait fallu une résolution spectrale de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, résolution non accessible avec le spectromètre choisi. Cependant, comme nous le verrons dans la suite de ce document, travailler à des résolutions qui ne permettent pas de résoudre les lignes spectrales rotationnelles n'empêche pas la quantification même si la loi de Bouguer-Beer-Lambert n'est pas strictement respectée.

Sur la figure 2.16, trois contributions sont donc visibles. La contribution située entre 2390 et $2349,5 \text{ cm}^{-1}$, correspond à la branche R du $^{12}\text{CO}_2$. Celle située entre 2282 et 2230 cm^{-1} correspond principalement à la branche P du $^{13}\text{CO}_2$ et la contribution entre 2282 et 2349 cm^{-1} est le résultat de la superposition de la branche P du $^{12}\text{CO}_2$ et de la branche R du $^{13}\text{CO}_2$ (selon la figure 2.15). On constate que la contribution située entre 2282 et 2349 cm^{-1} présente des épaulements contrairement aux deux autres contributions. Nous attribuons ces épaulements principalement au fait que les lignes spectrales de rotation du $^{12}\text{CO}_2$ se présentent comme des Lorentziennes (voir chapitre 2.3) dont les sommets s'éloignent les uns des autres avec la diminution de l'énergie (voir chapitre 2.1). Comme elles sont très proches les unes des autres, il est possible que leurs pieds de bande se recouvrent, faisant apparaître un spectre dont l'absorbance, entre chaque bande de rotation, ne passe plus par zéro (Hanst and Hanst, 1994). Cela est illustré par la figure 2.17. A priori, la présence de la branche R du $^{13}\text{CO}_2$ aurait également un impact, bien que minime, sur l'allure de ces épaulements.

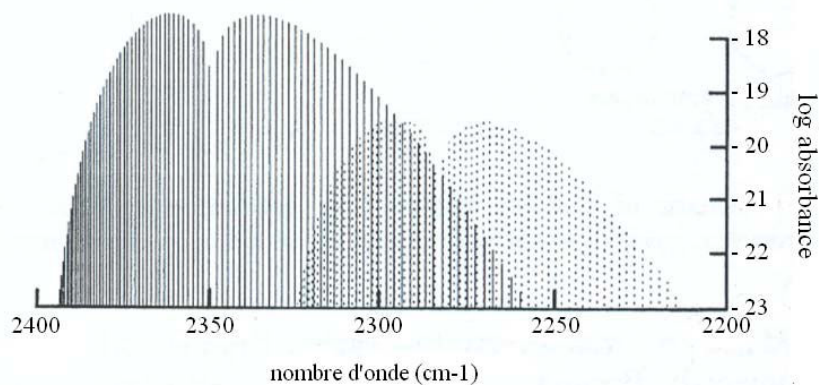


Figure 2.15 : Représentation des logarithmes des absorbances intégrées des bandes de vibration-rotation du $^{13}\text{CO}_2$ (lignes pointillées) et du $^{12}\text{CO}_2$ (lignes pleines) pour un échantillon de CO_2 dont le rapport isotopique de concentration est de 1 % de $^{13}\text{CO}_2$ (Becker et al., 1992).

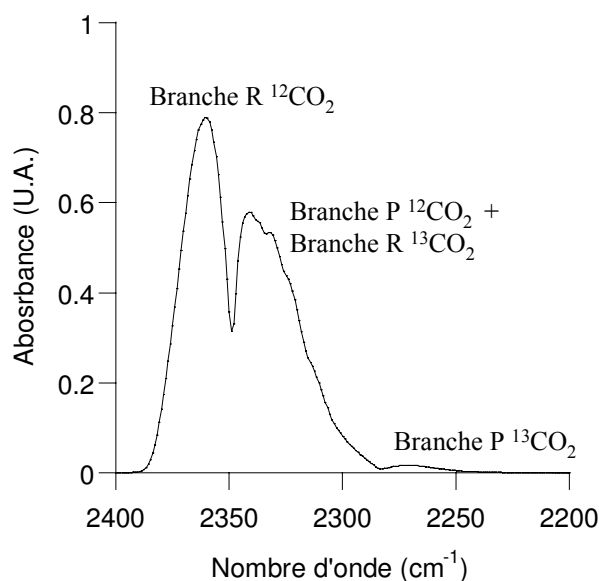


Figure 2.16 : Spectre infrarouge de la vibration fondamentale ν_3 du CO_2 avec comme résolution spectrale 2 cm^{-1} , concentration 250 ppm, pression totale 900 mbar, trajet optique 4,8 m.

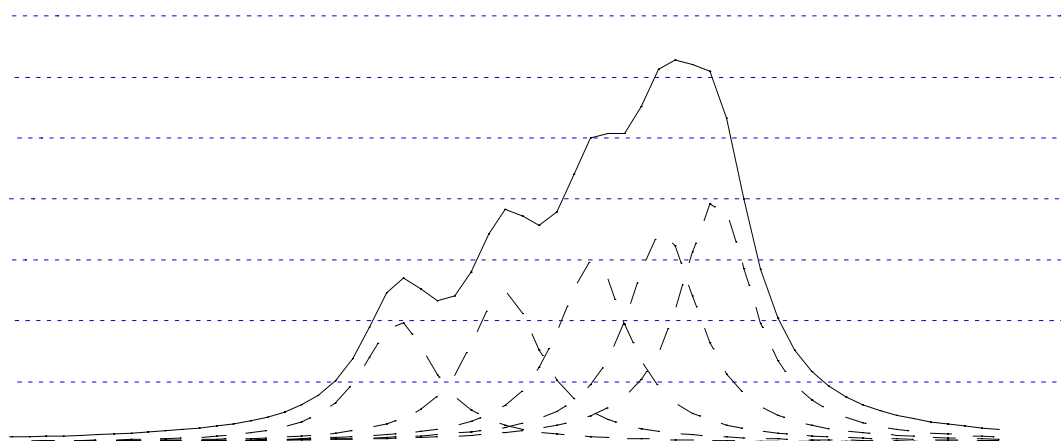


Figure 2.17 : Illustration de l'effet de recouvrement de pied de bande rotationnelle. 5 bandes de rotations théoriques (pointillés), dont les pieds de bandes se chevauchent font apparaître un spectre résultant (trait plein) qui est l'addition exacte point par point des intensités).

2.4.1.2. Étude du spectre Raman

Pour une molécule présentant un centre de symétrie comme c'est le cas ici, l'un des résultats de la théorie des groupes est le suivant : les vibrations qui ne changent pas la symétrie de la molécule par son centre de symétrie sont actives en Raman et inactives en infrarouge, et vice versa (règle d'exclusion mutuelle). Ceci explique pourquoi en Raman, la théorie des groupes prévoit une seule bande qui correspond à l'élongation symétrique ν_1 . Cependant, le spectre du CO_2 présenté figure 2.18, montre la présence de deux bandes intenses aux alentours de 1340 cm^{-1} . Elles sont dues à une résonance de Fermi. Une résonance de Fermi peut exister entre deux modes de vibration lorsque leurs énergies de transition vibrationnelle sont proches. C'est effectivement le cas ici pour le mode de vibration ν_1 (1340 cm^{-1}) et le mode $2\nu_2$ ($667.3 \times 2 =$

1334 cm^{-1}). Le mode actif en Raman (ν_1) permet à la molécule d'absorber une quantité d'énergie de l'ordre de 1340 cm^{-1} . Comme les deux modes précités sont très proches en termes d'énergie de transition, les deux modes peuvent être excités, indifféremment, par l'absorption de cette quantité d'énergie. On dit qu'ils sont alors en résonance de Fermi : un doublet de transitions apparaît sur le spectre, qui ne peut être attribué clairement à l'un ou l'autre mode. Chacun des membres du doublet est l'expression de l'excitation des deux modes ($\nu_1 + 2\nu_2$) et leur position ne correspond pas exactement à celles prédites par le calcul : respectivement 1285.5 et 1388.3 cm^{-1} sur la figure 2.18.

On voit également sur la figure 2.18 deux petites bandes situées de part et d'autre du doublet de Fermi $\nu_1 + 2\nu_2$ (1264 cm^{-1} et 1409 cm^{-1}) : ce sont des bandes chaudes, qui sont la manifestation de transitions vibrationnelles à partir d'un état excité 0,1,0 (contrairement aux transitions fondamentales qui ont pour mode vibrationnel initial le mode 0,0,0). La nomenclature des transitions énergétiques mises en jeu est inscrite sur la figure 2.18 (issues de Herzberg 1953).

On constate sur la figure 2.18 que les différentes contributions ne présentent pas le profil attendu (branche S, O et Q). En réalité, seule la branche Q est visible sur ces spectres compte tenu de la faible concentration en CO_2 . Les branches S et O (Tejeda *et al.*, 1997) possèdent des intensités trop petites pour être observées avec notre dispositif.

On observe également une faible contribution à 1370 cm^{-1} , attribuée au $^{13}\text{CO}_2$ (Tejeda *et al.*, 1997). L'allure du spectre du $^{13}\text{CO}_2$ est théoriquement semblable à celui du $^{12}\text{CO}_2$ (même doublet de Fermi), mais il est légèrement décalé vers les basses énergies par rapport à celui du $^{12}\text{CO}_2$, pour les mêmes raisons qu'invoquées pour les spectres de vibration infrarouges. Sur le spectre présenté figure 2.18, on observe uniquement la contribution de plus haute énergie du doublet prévu par la théorie. Cette contribution est trop faiblement intense pour être étudiée quantitativement.

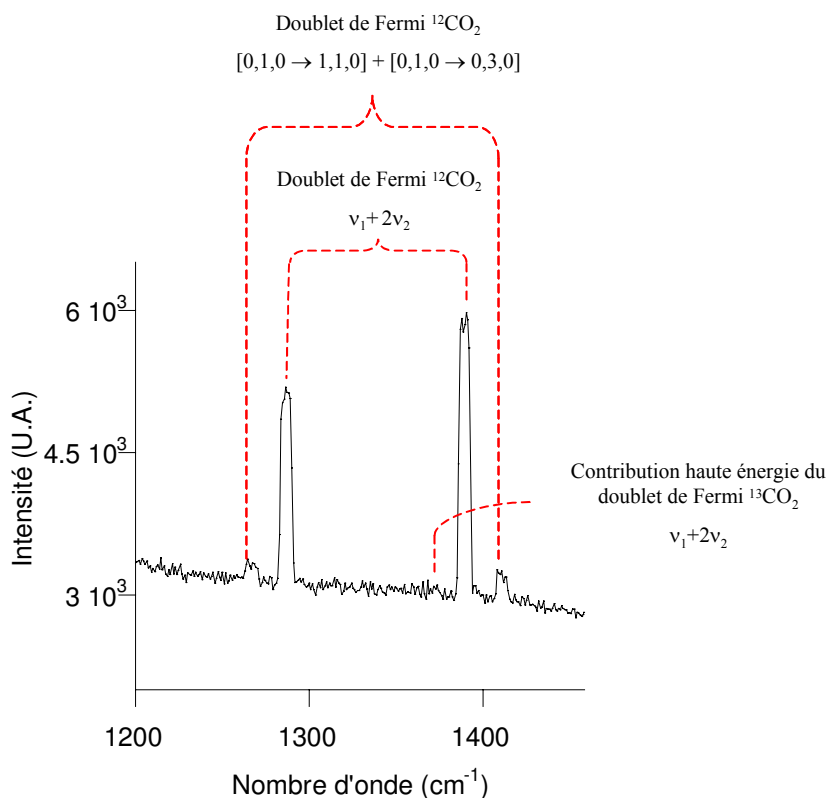


Figure 2.18 : Spectre Raman du CO_2 mettant en évidence le doublet de Fermi $\nu_1 + 2\nu_2$ et les bandes chaudes (concentration 1 % pression totale 1290 mbar, accumulation de 30 s).

2.4.2. La molécule de méthane

La molécule du méthane est pentaatomique (figure 2.19) et possède beaucoup d'éléments de symétrie, mais pas de centre de symétrie (T_d). Les atomes d'hydrogène occupent les sommets d'un tétraèdre régulier et l'atome de carbone en occupe le centre. Elle possède neuf modes normaux de vibration. Cependant, ses éléments de symétrie font qu'il n'existe que quatre fréquences y correspondant, dont une totalement symétrique ν_1 , une doublement dégénérée également symétrique et deux autres triplement dégénérées non symétriques.

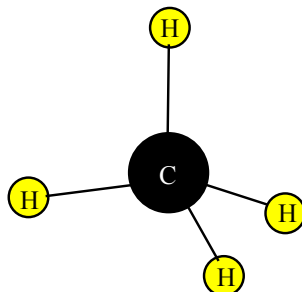


Figure 2.19 : Représentation schématique de la molécule de méthane.

2.4.2.1. Étude du spectre infrarouge

Selon la théorie des groupes, seuls les 2 modes triplement dégénérés sont actifs en infrarouge à 3018 cm^{-1} (ν_3) et 1306 cm^{-1} (ν_4). La figure 2.20 présente le spectre de la molécule de méthane pour la transition fondamentale ν_3 .

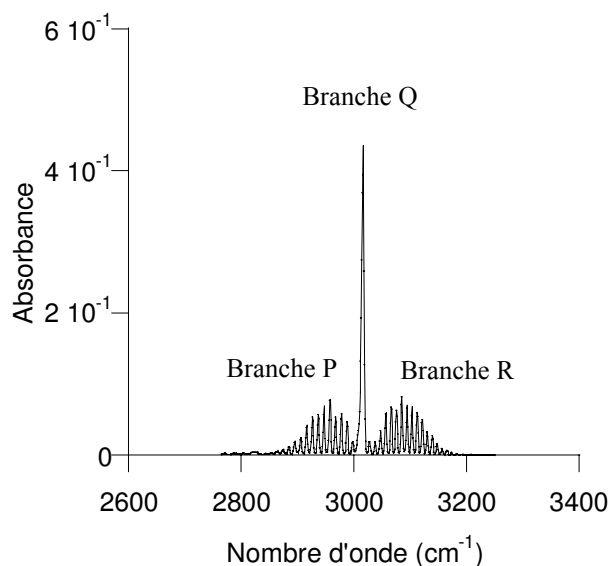


Figure 2.20 : Spectre infrarouge du méthane, résolution 2 cm^{-1} , concentration 785 ppm , pression totale 1260 mbar , trajet optique $0,8 \text{ m}$.

On constate d'une part que les bandes de rotations semblent être résolues, et qu'en plus de présenter le profil classique de bande R et P, une contribution très intense apparaît. Cela est dû à la géométrie particulière de la molécule qu'on peut qualifier de sphérique : l'atome de carbone occupe le centre d'une sphère imaginaire, et les atomes d'hydrogène sont, à l'équilibre, sur la périphérie d'une sphère de rayon R.

Par rapport aux molécules diatomiques, les règles de sélection sont modifiées :

- $\Delta J = 0, \pm 1$

Plus précisément :

- $\Delta J = -1$ donne la branche P
- Lorsque $\Delta J = 0$, on obtient la branche Q
- $\Delta J = +1$ donne la branche R

En vibration-rotation, le spectre obtenu sera donc semblable à celui obtenu avec le rotateur rigide à ceci près que, pour la valeur $\Delta J = 0$, on obtient une raie unique qui est en fait la superposition des transitions $J' \rightarrow J$ ($0' \rightarrow 0, 1' \rightarrow 1, 2' \rightarrow 2, 3' \rightarrow 3, \dots$). Il faut noter que chacune des transitions de la branche Q a la même énergie si on s'appuie sur la première approximation de la théorie (chapitre 2.1). Sur le spectre, la superposition de ces raies produit une raie unique plus intense que n'importe quelle autre raie. Le spectre semble être complètement résolu : ce n'est pourtant pas le cas, car, lorsqu'on analyse le même échantillon

avec une résolution spectrale plus importante, des structures plus fines apparaissent non seulement au niveau de la branche Q, mais également pour chacune des lignes rotationnelles des bandes R et P. La théorie décrite au chapitre 2.1 est une approximation du premier ordre des transitions énergétiques de vibration-rotation. Dans une étude plus fouillée, l'anharmonicité et la dépendance de la constante de rotation B à l'état vibrationnel de la molécule, explique ces structures complexes. De plus, dans ce cas aussi, les isotopes du CH_4 peuvent avoir un impact sur l'allure du spectre.

La figure 2.21 présente un spectre d'un mélange d'alcane légers (les proportions sont ceux du mélange B2 voir chapitre 4). On observe toujours les transitions rotationnelles du CH_4 , mais la branche P a une ligne de base déformée par les manifestations de transitions vibrationnelles du C_2H_6 , C_3H_8 et C_4H_{10} . Ces transitions ont des énergies très proches et sont souvent superposées, ce qui rend difficile l'identification des alcanes.

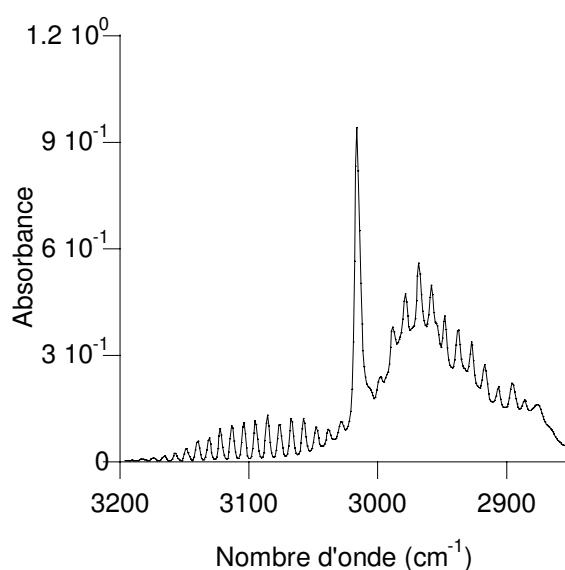


Figure 2.21 : Spectre infrarouge d'un mélange d'alcane comprenant CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 et C_4H_{10} (les proportions sont celles du mélange de gaz B2 dont les valeurs sont reportées chapitre 4) pour une pression totale de 1260 mbar et un trajet optique de 4 m.

2.4.2.2. Étude du spectre Raman

En Raman, toutes les transitions fondamentales de la molécule de CH_4 sont actives, mais trois sont observées seulement. Dans notre étude, nous nous sommes concentrés sur les transitions les plus intenses : la transition symétrique ν_1 située à $2914,2 \text{ cm}^{-1}$ et la transition triplement dégénérée ν_3 située vers 3020 cm^{-1} . À noter que cette dernière transition fondamentale est également active en infrarouge : la molécule n'a pas de centre de symétrie donc l'exclusion mutuelle n'a pas lieu.

Le spectre présenté en figure 2.22 a été acquis à partir d'un mélange d'alcane contenant 4 alcanes légers. Dans la suite de cette étude, nous nous concentrerons sur l'étude du méthane et de l'éthane. Les contributions des autres alcanes sont annotées ici à titre indicatif.

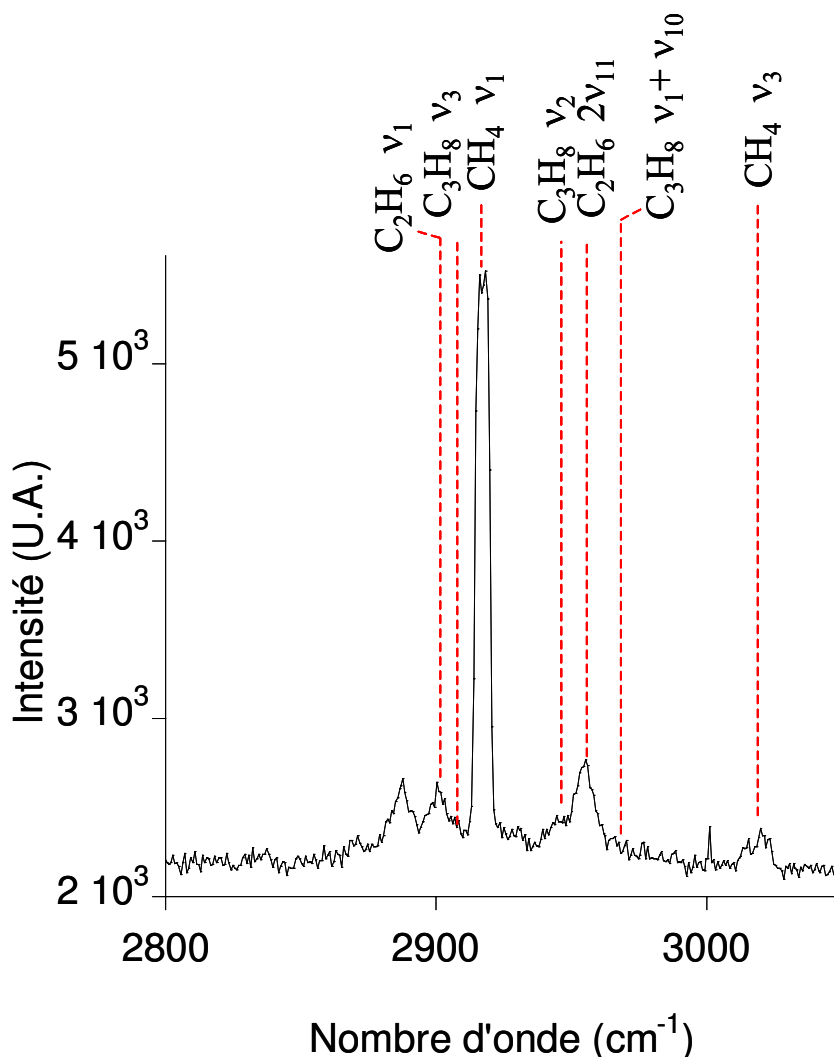


Figure 2.22 : Spectre Raman d'un mélange d'alcane comprenant CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 et C_4H_{10} (les proportions sont celles du mélange de gaz B1 dont les valeurs sont reportées chapitre 4) pour une pression totale de 1290 mbar, et un temps d'acquisition de 30 s. Pour le C_2H_6 , les transitions ν_1 et $2\nu_{11}$ correspondent respectivement à une déformation des liaisons C-H de la molécule et à une harmonique d'ordre 2 d'une déformation du groupement méthyle. Pour le C_3H_8 , les transitions ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_{10} correspondent respectivement à une élongation d'une liaison C-H dans un groupement méthylène, à une élongation non symétrique d'une liaison C-H d'un groupe méthyle, à une élongation symétrique d'une liaison C-H du groupement méthyle, à une élongation non symétrique d'une liaison C-H d'un groupe méthyle, mais dans une autre direction que la transition ν_2 .

2.4.3. La molécule de diazote (spectre Raman)

La molécule de diazote est une molécule diatomique homonucléaire. Comme prévu par la théorie décrite au chapitre 2.1, elle ne présente pas de spectre infrarouge. Elle possède un seul mode normal de vibration (ν_1). Seules cette transition et ses harmoniques peuvent apparaître sur un spectre Raman. Dans cette étude, nous nous concentrerons sur la transition fondamentale, qui a une réponse très intense en Raman à 2330 cm^{-1} . La figure 2.23 représente un spectre de l'azote mesuré pour une concentration de 31 % à une pression totale de 1290 mbar. Le profil du spectre de l'azote présente les trois branches prévues dans la théorie (O S et Q).

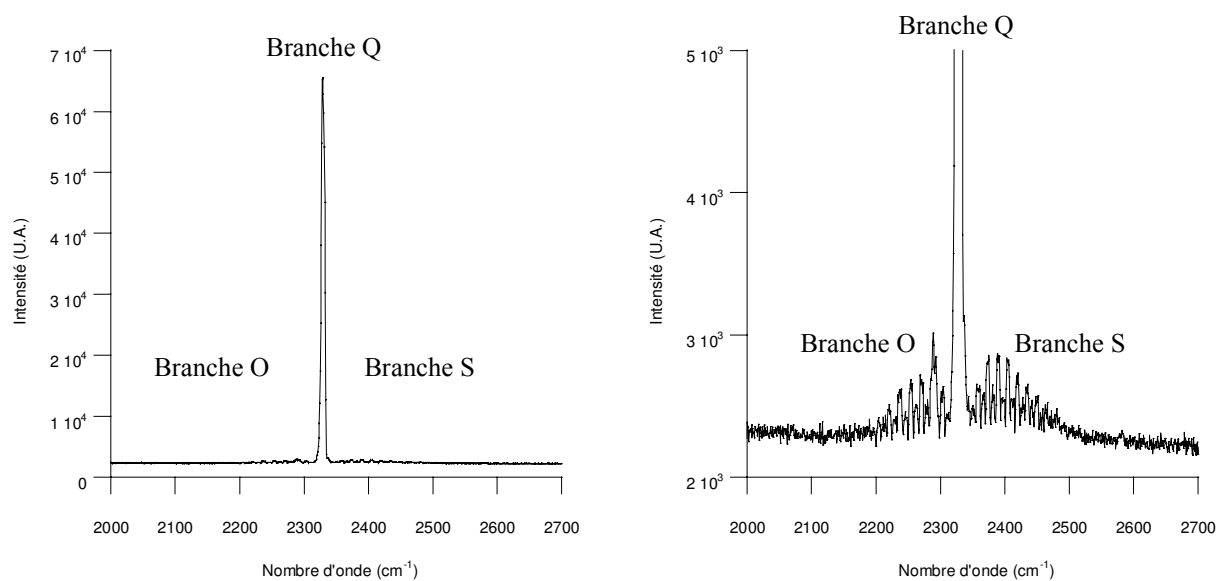


Figure 2.23 : Spectre Raman de l'azote pour une concentration de 31 % à une pression totale de 1290 mbar et pour un temps d'acquisition de 30 s. Un agrandissement du pied de bande est proposé à droite.

Partie B : Métrologie

3. DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME D'ANALYSE IN SITU ET EN CONTINU DES GAZ (CO₂ ET CH₄) PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Dans un premier temps, ce chapitre a pour but de décrire le capteur infrarouge choisi et développé dans le cadre de cette étude. Les raisons de ces choix et leurs conséquences sont explicitées dans le chapitre 3.1. Dans un second temps, le dispositif expérimental global de chaque forage étudié est décrit. Trois forages ont été instrumentés au cours de cette étude :

- un forage dans le laboratoire du Mont Terri : expérience PC-C (chapitre 3.2)
- un forage dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne dans la niche d'expérimentation à -445 m : expérience PAC2002 (chapitre 3.3.1)
- un forage dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne dans une galerie expérimentale du niveau principal à -490 m : expérience PAC1002 (chapitre 3.3.2)

A chaque forage a été dédiée une campagne de mesure dont les durées sont reportées figure 3.1. Le détail de chaque campagne sera décrit pour chaque expérience.

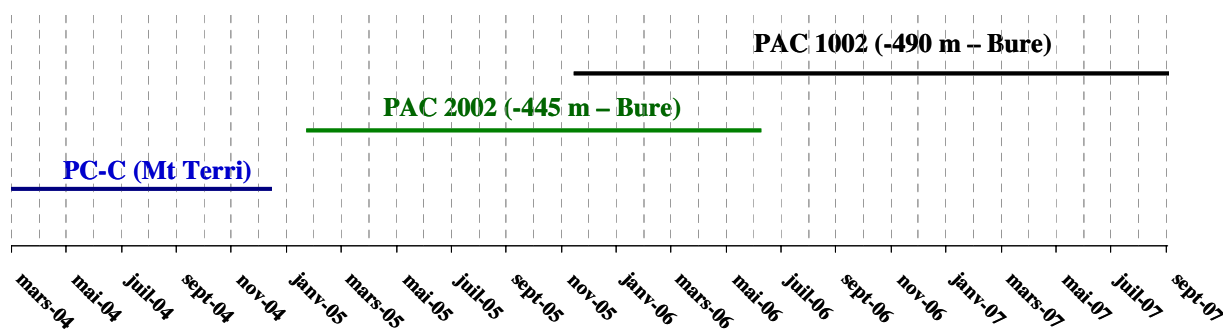


Figure 3.1 : Chronologie générale des campagnes de mesures (2004-2007).

3.1. CHOIX DU CAPTEUR INFRAROUGE ET PROBLEMATIQUE INDUITE

Le chapitre 2 a permis de mettre en lumière les processus physiques et instrumentaux qui sont à l'origine des spectres d'absorption infrarouge. Le faisceau infrarouge interagit avec toutes les molécules qu'il rencontre, sauf dans le cas où les molécules sont diatomiques homonucléaires.

Le présent sous-chapitre 3.1 est présenté sous forme d'un article inséré ci-dessous, qui sera soumis au « Journal of Environmental Monitoring ».

Il a pour but de présenter le capteur infrarouge choisi pour cette étude et d'expliquer les raisons de ce choix et la problématique qui en découle. L'état de l'art concernant la spectroscopie infrarouge appliqué à la détection des gaz (chapitre 1.2) a donné au lecteur une vue d'ensemble sur les configurations possibles. Pour cette étude, nous avons choisie la configuration en chemin fermé : un spectromètre à transformée de Fourier (chapitre 2.2) TENSOR 27 provenant de la société Bruker équipé d'une cellule à gaz A 136/2-L (Bruker). La cellule est mise en ligne afin de suivre l'évolution des gaz issus du forage.

L'environnement que constitue un laboratoire souterrain, impose des conditions particulières. Par exemple, il n'a pas été possible de purger à l'air sec le spectromètre (cette pratique est

courante dans les laboratoires). En conséquence, une partie du faisceau infrarouge du spectromètre interagit avec l'atmosphère. Cela induit que le spectre obtenu est affecté par deux sources : le gaz présent dans la cellule et le gaz présent dans l'atmosphère. Cela a un impact particulier en ce qui concerne la mesure de CO₂, qui fait partie des gaz libérés par la roche pendant l'expérience. Ce chapitre présente également une étude qui vise à extraire des spectres la donnée qui concerne le CO₂ présent dans la cellule. Cette étude s'appuie en particulier sur un dispositif spécifique : un second compartiment, partageant source infrarouge et interféromètre avec celui équipé de la cellule à gaz, a été également installé. Ce compartiment vise à suivre les gaz atmosphériques dont le CO₂ : sa configuration est en chemin ouvert, sur un court trajet optique. En résumé, le dispositif choisi (figure 3.8) se compose :

- D'un compartiment, appelé « compartiment interne » équipé d'une cellule à gaz en ligne ;
- D'un compartiment, appelé « compartiment externe », en chemin ouvert.

Dans l'article ci-dessous, il est plusieurs fois fait référence à l'article « Infrared quantitative approach for gas (CO₂ and CH₄) determination in rock formation » (Cailteau *et al.*, in preparation). Cet article constitue le cœur du chapitre 5 de ce document.

New procedure for in situ on line gas monitoring in underground laboratory using IR sensor

Cristelle CAILTEAU^{a,b,d}, Jacques PIRONON^a, Philippe DE DONATO^b, Agnès VINSOT^c,
Christophe GARNIER^{a,b}, Odile. BARRES^b

^a G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, BP 239, 54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^b Laboratoire Environnement et Minéralurgie, Nancy-University UMR 7569, CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, BP 40, F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^c Andra, Laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne, Route Départementale 960, 55290 Bure, France

^d Andra, 1-7, rue Jean-Monnet, 92298 Châtenay-Malabry, France

Abstract

The underground research laboratory (URL) of the French National Agency for Radioactive Waste Management (ANDRA) located at Bure (Paris basin) is equipped to in situ characterize the composition and migration mechanisms of dissolved gases in the porewater of the Callovo-oxfordian argillaceous host rocks, through vertical boreholes. We report the process leading to the choice of a IR-sensor approach which aims to quantify on-line the partial pressures of unknown amounts of organic gases diluting in a carrier gas (argon) and coming from boreholes. Experimental parameters were chosen to conserve a short time of measurements (30 s). The choice of the IR-sensor design is strongly influenced by non-favourable measurement conditions (non-purged spectrometer) imposed by URL: all spectra are disturb by atmospheric CO₂ and moisture contribution. The IR-captor is composed by two compartments and is based on low resolution gas-phase FT-IR spectroscopy. One allows to monitor online evolution of gases (internal compartment) through a variable optical path gas cell linked to the dedicated borehole layout and the other one allows to monitor atmospheric CO₂ (external compartment) through a short open path configuration. A method allowing full elimination of atmospheric CO₂ contribution in the borehole infrared gas spectra is presented. The principle of this method is based on a multiple-layer system approach for constant temperature and is strongly dependant of the calibration step because of deviation from the Beer-Lambert law imposed by the low resolution and integration method. 0.2 mbar.m to 4 mbar.m CO₂ partial pressure range was explored with bulk pressure varying between 900 to 1300 mbar with optical path length varying between 0.8 and 4 m.

Introduction

Sedimentary rocks, among which the argillaceous rocks, contain various gases (CO_2 , alkanes, H_2 , O_2 , N_2 , H_2S , SO_2 , COS , NH_3 , noble gases) from organic and inorganic origins. They appear in vapour or supercritical phase and dissolved in the pore water according to their concentrations and the conditions of total pressures and temperatures. Organic gases result from the process of diagenesis of dead organic matter trapped during the sedimentation. Alkanes and CO_2 are the most common gases in sedimentary rocks sometimes in association with H_2S and N_2 ¹. CO_2 is issued from biotic-abiotic decay of organic matter and bacterial fermentation. CH_4 is mainly due to thermal or bacterial degradation of organic matter. Methane thermogenesis leads to the generation of large amounts of heavier gas molecules (C_2 , C_3 , C_4 , C_5) whereas bacterial methanogenesis does not produce any other alkanes^{2, 3}. The nature and partial pressure of dissolved gases influence the geochemistry of pore water, and then texture and mineralogy of the rock by chemical interactions. Carbonaceous clay formations with organics matter are the main gas source rocks in sedimentary basins.

These argillaceous media are also considered as potential host rocks for deep geological storage for high-level and long-lived intermediate-level radioactive wastes^{4, 5}. Clay formations contain interstitial water in pores but present low permeability, limiting the radionuclide mobility. However, retention properties of clay formations are connected to the chemistry of the interstitial water^{6, 7}. Water sampling in argillaceous media is difficult and modifies porewater chemistry, mainly by exposure to the atmosphere (pH and Eh increase, for example). Two types of sampling methods have been developed by ex situ gas collection using argillite core in outgassing cells⁸ or by in situ gas sampling from a borehole drilled under N_2 atmosphere into the clay formation⁹. The knowledge of nature, partial pressure and mechanisms of gas transfer is essential to predict the behaviour of radionuclides in deep geological waste storages¹⁰.

The underground research laboratory (URL) in Bure (North-East of France) built by the French National Agency for Radioactive Waste Management (ANDRA) has the objective to study the feasibility of deep repository in Callovo-Oxfordian host rock of the Paris Basin. The URL is composed of two experimental drifts, one at depth of 445 m and the main one at depth of 490 m from the surface (figure 1). These two galleries are equipped to characterise *in situ* the geochemical and physical properties of the host rock. The study of the composition and migration mechanisms of dissolved gases in the Callovo-Oxfordian porewater is realised

through a gas-equilibration test. Two short vertical boreholes dedicated have been drilled in 2005, in each experimental drifts of the URL (figure 3.1.1)^{9, 11-13}.

Several in situ gas analysers have been developed to monitor atmospheric trace species and pollutant (CO₂, CH₄, N₂O, CO...). The most spreads for CO₂ measurement are based on non-dispersive infrared spectroscopy (NDIR). The precision can be as good as 0.01 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ in air standard composition for a punctually measurement and 0.003% for hourly measurement¹⁴. Resolution Fourier transform spectroscopy of 1 cm^{-1} allowed simultaneous analysis of all these gases, with experimental precision of 0.04 % for 360 ppmv of CO₂, 0.05 % for 1700 ppmv of CH₄, 0.5 % for 50 ppmv of CO and 0.1 % for 310 ppmv of N₂O¹⁵. To reach such precision, an optical path length of 22 m and 256-scan spectra are used. Non-optical techniques are also used for CO₂, CH₄, N₂O, CO (etc..) such as mass spectroscopy or gas chromatography¹⁶ both requiring extraction and preconditioning of samples and specific sensors coupled with. Their precisions achieve 0.02% for CO₂ (360 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$), 0.2 % for CH₄ (1700 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹⁷, 0.1% for N₂O (300 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹⁸ and 1% for CO (100 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹⁹.

The aim of this study is to develop a new metrological procedure based on IR sensors to follow on-line the CO₂ and alkane emissions from the Callovo-Oxfordian clay formation into the experimental URL. Experimental conditions forbidden the purge by dry air of IR sensor and the measured CO₂ signal intensity should vary between 0 to several times the CO₂ signal intensity of the atmosphere. The measurement of CO₂ requires specific analytical procedure that is discussed in this paper.

Technical requirements

Sensor choosing for the on-line analysis of a quasi-unknown gas mixture, and in an underground laboratory turns out a complex process. Several key-parameters have to be considered (figure 3.1.2). The first stage consists to make a choice for an appropriate technique for gas analysis, responding to three important requirements: i) accurate analyses are needed because gas concentrations will vary from 0 with time, ii) the technique must not be sensitive to argon (which represents the main constituent of the gas mixture) iii) the technique must be sensitive to CO₂ and the main organic (light alkanes) gases present in the porewater of the Callovo-oxfordian formation. The non-sensitivity to monoatomic gases and the high sensitivity to CO₂ and alkanes lead us to retain the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) as a well adapted technique. Infrared spectroscopy is a vibrational

spectroscopy frequently used for the analysis of natural gases such as CO₂ and light alkanes^{15, 20, 21}. Mid-IR range includes all C-H, C=O et C=C vibration frequencies²² with precision which can go up to the ppb in certain conditions^{23, 24}. Furthermore, a Fourier transformed infrared spectrometer can be equipped with a variable long path White cell^{25, 26}. Such a cell presents two advantages: i) it is adaptable in term of sensitivity with the use of a variable optical path which can be chosen in function of the response of the detector, ii) such a cell can be linked to a circuit of gas collection and allows on-line and flux analyses^{22, 27, 28}. The requirement of high sensitivity for CO₂ and alkanes and the variation of partial gas pressure during experiment impose the use of a FT-IR spectrometer working in the mid infrared range linked to a gas cell with a variable optical path.

However, the location of the spectrometer in an experimental drift can induce specific adaptations: for security reason, working in a restricted area such a gallery of the URL implies no use of gas tanks or compressors. Consequently, the FT-IR spectrometer must work without atmospheric purge, as usually for such type of equipment. The use of an open system has two main consequences: the first is the non-control of the relative moisture into the device. The conventionally used KBr optical windows that can be deteriorated if it is not protected from the humidity, must be replaced by “water resisting” CaF₂ windows for long-term analyses. This material has for inconvenience to cut the infrared range below 800 cm⁻¹. The second problem is from the interference of atmospheric gases on the spectra, water vapour and carbon dioxide. As the infrared beam passes not only through the gas cell containing the gas mixture of the borehole, but also through the atmosphere, the signal received by the detector will both include gas mixture from the borehole and atmospheric gases. Figure 3.1.3 describes this phenomenon in three steps. From IR source to gas cell entrance (figure 3.1.3 step 1), the IR beam crosses the atmosphere. Into the gas cell the IR beam crosses the gas mixture from the borehole (figure 3.1.3 step 2), and , finally, it crosses again the atmosphere from the gas cell to the detector (figure 3.1.3 step 3). In order to take into account this superimposition of signals, a second spectrometer only dedicated to the monitoring of atmospheric gases is coupled, sharing the same source and interferometer with the first spectrometer.

In conclusion analytical and in situ requirements imply to work with a double compartment low resolution Fourier transform infrared spectrometer (TENSOR 27 from BRUKER). The first compartment, called internal compartment, is equipped with the multipass gas cell (Variable long path gas cell A 136/2-L BRUKER) connected to the circuit of gas collection. The optical path length of this gas cell can vary from 0.8 m to 8 m and its volume is 2 L. The

second compartment, called external compartment, is dedicated to the monitoring of the atmosphere and acts as an open path system working in active mode.

The figure 3.1.4 presents the global layout of the experimental device used in the URL. The equipment is divided in three elements: part A corresponds to the vertical ascending borehole of 15 m in length. It is equipped by a completion divided in two main zones. The first zone is a hollow cylinder of 10 m in length by which gas and water lines and temperature and pressure transducers cross the borehole up to element B. The cylinder plugging is obtained by using two packers at the extremities and resin in contact with the clay formation. The second zone corresponds to the last 5 metres and constitutes the test interval for gas collection. At a distance of 10 m from the gallery, the test interval is considered to be located into a rock formation that is not perturbed by the digging of the gallery. The lines crossing the completion are 2 lines of gas circulation (injection and extraction), several lines of pressures and temperature measurements and an independent line for pumping water (not represented on figure 3.1.4). Element B represents the module for gas circulation and gas sampling which is a complete equipment designed by Solexperts and located in the gallery next to the borehole²⁹. A low flow pump (20 ml/min) allows gas circulation without contact with the atmosphere. Several cells from 25 to 50 ml permits gas sampling without pressure change into the gas lines. Element C is the IR sensor concept described above. We note that both compartments of the TENSOR 27 double compartment Fourier transform spectrometer shares the same infrared source and the same interferometer, while detectors are different. We shall note that the geometry of this optical bench implies that the length of the optical path crossing atmosphere is different in each compartment.

The experiment consists in filling a borehole interval with argon at a pressure close to 1.3 bar, and to follow the evolution of the composition of the gas mixture by exchange with the host rock. All conditions are thinking to avoid rock oxidation and microbiological perturbation in the borehole and the gas circuit (dry-drilled with nitrogen, aseptic tool and total pressure kept over 1 bar). At the same time, a water sampling module pumps the water which is flowing from the rock because of the hydraulic pressure difference between the rock and the interval (40 bar to 1.3 bar). This module allows analysis of water and, then, guarantees the interval remains free of liquid water.

There is no temperature variation into the clay formation (20°C). Temperature of the gas mixture collected from the borehole is considered to be constant even if rare temperature increases to 30°C are observed into the gallery. The pressure in the gas circuit varies, because

of the leaks in the circuit (about 1 mbar per day). Pressure in the gas cell and bulk atmospheric pressure are recorded during each experiment. All the spectra are made with a spectral resolution of 1 cm^{-1} (instrumental resolution of 2 cm^{-1} and zero-fill factor of 2), which guarantees a good signal to noise ratio and which gives a high time resolution of the measurements, with a Blackman-Harris apodization function and a Mertz-type phase correction. The spectra are scanned 10 times allowing a very short time of measurement (30 s). Each measurement is composed by 2 single-beam spectra which are stored in a computer: one coming from the internal compartment and one coming from the external compartment, recorded one after the other. Conversions to absorbance are made using two synthetically generated reference spectra, one by each compartment. This synthetic reference spectrum is obtained from a single beam recorded with the gas cell under vacuum for the internal compartment and from a single beam into the atmosphere for the external compartment. In the two single beams, the contribution of CO_2 is artificially deleted by straight-line generation.

Analytical development

This section aims to explain how the spectra recorded in the two compartments are coupled to obtain quantitative CO_2 data from borehole.

Because of the presence of CaF_2 windows, the efficient infrared spectral range is limited to 1000 cm^{-1} , preventing the detection of the bending vibration of CO_2 at 667 cm^{-1} . By consequence the asymmetric stretching vibration band ν_3 at 2349 cm^{-1} will be the only fundamental vibration detected for CO_2 . With a 2 cm^{-1} instrumental resolution, the spectrum of CO_2 ν_3 band is not well defined because of the molecular inherent line-width of CO_2 (0.1 cm^{-1}).

The first step on our study was a calibration of the quantitative CO_2 analysis using standard gas mixtures provided by MESSER. The procedure is detailed in Cailteau *et al.* (in preparation)³⁰. The CO_2 whole ν_3 band between 2220 and 2400 cm^{-1} is integrated using an univariate method. The results obtained from our laboratory calibration show significant deviation from the Beer-Lambert law, mainly caused by the low spectral resolution of 2 cm^{-1} . To model the evolution of the CO_2 band integrated area in relation with CO_2 partial pressure, we used third degree polynom relation between measured integrated area and absolute P_{CO_2} ³¹. Because of the bulk pressure variations caused by gas circulation module adjustments or leakages, the calibration step was made with several bulk pressure conditions. The results

show that the CO₂ band integrated area also depends on the bulk pressure conditions of spectra acquisition³². For one CO₂ concentration diluted in argon, the area of the band changes with the bulk pressure applied to the mixture according to a non-linear law. The CO₂ band area double dependence (bulk pressure and partial pressure) was modelled and the following relation was obtained :

$$f_p(A) = l \cdot p_{CO_2} \quad (1)$$

p_{CO_2} is the partial pressure of the CO₂ (mbar), l is the optical path length (m), f_p is the polynomial function of third degree depending on the total pressure P along the optical path, and A is the CO₂ band integrated area. Accordingly of the equation 1, the unity of $f_p(A)$ is a partial pressure of the absorber (i.e. CO₂) multiplied by the optical path length ratio (mbar.m).

The second step on our study was to develop the specific analytical procedure required by measurement of CO₂ with experimental conditions forbidding the purge by dry air of IR sensor. Within the framework of the study of atmospheric gases by open path infrared configuration, we applied the experimental approach developed by Plass³³ (1965). He simulated in laboratory continually varying values of pressure, temperature and absorber concentration along an optical path in atmosphere considering infrared radiation passes through a series of cells in series. Every cell has an independently customizable bulk pressure, temperature and absorber concentration (i.e. CO₂ in our case) which simulate atmospheric variable conditions. Each cell represent one layer of a multi-layer atmospheric system. In our work, we suggest assimilating the unpurged spectrometer to a multi-layer system for which the temperature variation will be neglected.

The optical path crossing the atmosphere (dashed line, step 1 and 3 on figure 3.1.3) constitutes one layer (layer α). The optical path crossing the gas cell (complete line, step 2 on figure 3.1.3) constitutes a second layer (layer β). The layer α bulk pressure is atmospheric pressure and CO₂ concentration is atmospheric CO₂ concentration. The partial pressure of CO₂ of layer α is noted $p_{CO_2}^\alpha$. The optical path length l_α of the layer α is not known. The layer β bulk pressure is gas cell pressure and CO₂ concentration is the gas cell CO₂ concentration. The optical path length l_β of the layer β is the optical path length of the cell. The partial pressure of CO₂ of layer β is $p_{CO_2}^\beta$. In summary, a not purged spectrometer equipped with a gas cell is comparable to a double-layer system.

The second spectrometer, which is only dedicated to the monitoring of atmospheric gases, is coupled with the spectrometer equipped with the gas cell. It can be comparable to a one-layer system (Layer α') with an absorber concentration and a bulk pressure equal to the layer α ones, because the bulk pressure and CO_2 concentration are assumed constant around the two compartments of the spectrometer. The optical path length $l_{\alpha'}$ of the layer α' is not accurately known. A priori, the only difference between layer α and layer α' is the optical path length crossing them.

The upper part of figure 3.1.5 shows representation of the two compartments with their own optical paths into the atmosphere (dashed line) and into the cell (complete line) in a simple case: the gas cell is empty, so the layer β bulk pressure and concentration absorber are null. The internal compartment is then comparable to a one-layer system which is only composed by the layer α . The lower part of figure 3.1.5 shows the CO_2 ν_3 band spectra recorded in corresponding conditions for each layer. A_{α} and $A_{\alpha'}$ are the integrated areas (Absorbance) of CO_2 contribution coming from the atmosphere in the internal (layer α) and the external compartment (layer α') respectively. A difference of intensity between the two recorded spectra is observed, which proves a difference of optical path length between the layer α and α' . CO_2 partial pressures in the layer α and α' are then equivalent:

$$p_{\text{CO}_2}^{\alpha} = p_{\text{CO}_2}^{\alpha'} \quad (2)$$

where $p_{\text{CO}_2}^{\alpha}$ and $p_{\text{CO}_2}^{\alpha'}$ correspond respectively to the atmospheric CO_2 partial pressure in the layer α and α' . By combining equations 1 and 2, we obtain:

$$\frac{f_{\text{Patm}}(A_{\alpha})}{f_{\text{Patm}}(A_{\alpha'})} = \frac{l_{\alpha}}{l_{\alpha'}} = k \quad (3)$$

where l_{α} and $l_{\alpha'}$ are the optical path lengths crossing the atmosphere for the internal (layer α) and external (layer α') compartment respectively, P_{atm} is the atmospheric pressure. k is the optical atmospheric path length ratio.

Equation 3 is the expression of the relation that links the two compartment signals. Interpretation of data requires to know the optical atmospheric path length ratio k . In this purpose, we developed the experiment described figure 3.1.5 in the URL. During 16 days, the gas cell was maintained in vacuum conditions thanks to a vacuum pump. The atmospheric pressure and CO_2 spectra which allow to obtain A_{α} and $A_{\alpha'}$ values were once recorded per hour except during a little period for technical reason. The figure 3.1.6 shows evolution of

atmospheric pressure, $f_{\text{Patm}}(A_{\alpha})$ and $f_{\text{Patm}}(A_{\alpha'})$ values and k ratio. We observed that the bulk atmospheric pressure varies between 1 and 1.05 bar (figure 3.1.6a). The $f_{\text{Patm}}(A_{\alpha})$ and $f_{\text{Patm}}(A_{\alpha'})$, which represent CO₂ partial pressure evolution expressed in mbar.m, follow the same evolution, but their values are highly different (figure 3.1.6b and 3.1.6c). The systematic difference is explicated by the difference between l_{α} and $l_{\alpha'}$. The ratio k , as expected, is a constant estimated at 0.716 with a standard deviation of 0.0047 (figure 3.1.6d).

In order to study the double-layer atmospheric system described below, experiments in surface laboratory to simulate the experimental conditions in URL were leaded. Same equipment was used. The gas cell can be empty or filled by standard gas mixtures (from MESSER). Bulk pressures in the cell and in the atmosphere are recorded.

The principle of the surface laboratory experiment is summarized on the upper part of the figure 3.1.7. In the case of figure 3.1.7, the gas cell is filled of standard gas mixture containing argon with 750 ppmv of CO₂ ($p_{\text{CO}_2}^{\beta}=0.825$ mbar) with a pressure of 1.1 bar. The optical path length l_{β} in the cell is fixed at 1.6 m. The internal compartment is then comparable to a double-layer system which is composed by the layer α and β . The bulk pressure involved on layer α is atmospheric bulk pressure P_{atm} (983 mbar) and the bulk pressure involved on layer β is gas cell pressure P_{cell} (1.1 bar). The external compartment is a one-layer system (layer α') with a bulk pressure equivalent to layer α ($P_{\text{atm}} = 983$ mbar).

The lower part of figure 3.1.7 shows the CO₂ ν_3 band spectra recorded in corresponding conditions for the two compartments compartment. $A_{\alpha\beta}$ and $A_{\alpha'}$ are the integrated areas (Absorbance) of CO₂ contribution coming from the internal (both layer α and β) and the external compartment (layer α') respectively. The integrated intensity $A_{\alpha\beta}$ of the CO₂ stretching band from the IR spectrum recorded in the internal compartment is higher than in the previous case (figure 3.1.5) where the cell was empty, because of the presence of the partial pressure $p_{\text{CO}_2}^{\beta}$ of CO₂ in the cell.

Plass³³ modelled the multi-layer system (i.e. j cells in series) by a virtual homogeneous one-layer system associated with a bulk pressure P_h , a temperature T_h , an amount of absorbing gas u_h and an optical path length l_h . The signal received by the detector corresponds to the signal produced by a virtual homogeneous one-layer system (i.e. from all the j cells in series). In the case of the integration of a non-well defined and non opaque band and if the temperature in the cells is constant, Plass gives the following simple relation :

$$u_h = \sum_j u_j \quad (4a)$$

$$\text{with } u_j = \rho_j \cdot l_j \quad (4b)$$

u_j , ρ_j and l_j are respectively the mass absorbing gas per unit area³⁴, the density of absorbing gas and optical path length of j^{th} cell in series. This relation allows to link the virtual homogeneous one-layer system with the model of j cells in series.

In our case, the mass absorbing gas (CO_2) per unit area u and $f_p(A)$ are reliable by the following relation, when law of ideal gases and relation 1 are considered:

$$u = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot M_m}{RT} \cdot l = f_p(A) \cdot \frac{M_m}{RT} \quad (5)$$

where p_{CO_2} is the partial pressure of CO_2 along the optical path l and M_m its molar mass. R is the Riedberg constant and T is the temperature (K). P is the bulk pressure all along the optical path l and A is the CO_2 band integrated area. Relation 5 shows that $f_p(A)$ and u are proportional.

In the case of our double-layer system (layer α and layer β), u_h is noted $u_{\alpha\beta}$ and the relation 4a can be written f:

$$u_{\alpha\beta} = u_\alpha + u_\beta \quad (6)$$

where u_α refers to layer α which is associated with atmospheric bulk pressure P_{atm} , atmospheric partial pressure of CO_2 $p_{\text{CO}_2}^\alpha$ and the unknown optical path length crossing the atmosphere in the internal compartment l_α . u_β refers to layer β , which is associated with gas cell bulk pressure P , partial pressure of CO_2 $p_{\text{CO}_2}^\beta$ in the cell and the cell optical path length l_β .

By combining relation 5 and 6, we obtain:

$$f_{P_{\alpha\beta}}(A_{\alpha\beta}) = f_{P_{\text{atm}}}(A_\alpha) + f_{P_{\text{cell}}}(A_\beta) \quad (7)$$

where $P_{\alpha\beta}$ is the ‘‘average’’ pressure of the bulk double-layer system (layer α and layer β). For the rest of this work, we will assume the bulk pressure $P_{\alpha\beta}$ of the bulk signal received by detector from the internal compartment is the average of P_{cell} and P_{atm} :

$$P_{\alpha\beta} = \frac{P_{\text{cell}} + P_{\text{atm}}}{2} \quad (8)$$

The final objective of the procedure is to determine $p_{\text{CO}_2}^{\beta}$, the partial pressure of CO₂ in the gas cell. In relation 7, $f_{\text{Pcell}}(A_{\beta})$ (i.e. u_{β}) is the partial pressure $p_{\text{CO}_2}^{\beta}$ of CO₂ in the layer β balanced by the optical path length l_{β} in the cell. Calculation of $p_{\text{CO}_2}^{\beta}$ is summarized by the algorithm on figure 3.1.8. $A_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha'}$, P_{atm} and P_{cell} represent the measured values. The first step consist into determine the polynomial coefficients of the polynomial functions $f_{\text{P}\alpha\beta}$ and $f_{\text{P}\alpha'}$. The second step consists to determine the values of $f_{\text{P}\alpha\beta}(A_{\alpha\beta})$ and $f_{\text{P}\alpha'}(A_{\alpha'})$. The A_{α} value is unknown, but can be determine using relation 3 that links $f_{\text{P}\alpha\beta}(A_{\alpha\beta})$ and $f_{\text{P}\alpha'}(A_{\alpha'})$. $f_{\text{P}\alpha'}(A_{\alpha'})$ is the atmospheric partial pressure seen by the external compartment. Relation 7 becomes:

$$f_{\text{P}\alpha\beta}(A_{\alpha\beta}) = k \cdot f_{\text{P}\alpha'}(A_{\alpha'}) + f_{\text{Pcell}}(A_{\beta}) \quad (9)$$

The final step is to determine the partial pressure of CO₂ ($p_{\text{CO}_2}^{\beta}$) in the cell dividing $f_{\text{Pcell}}(A_{\beta})$ values by optical path length in the cell (l_{β}).

The principle of experiment described figure 3.1.7 was validated by using gas cell were filled with standard gas mixtures, with known bulk pressure and known optical path length. The atmospheric bulk pressure are bordered 983 mbar. Gas mixtures concentrations are certified with a relative uncertainties of 2% and bulk pressures are measured with an accuracy of ± 4 mbar. Every measurement consists of CO₂ spectra recording from internal and external compartment which allows calculation of $A_{\alpha\beta}$ and $A_{\alpha'}$ values, coupled with bulk pressure in the cell and atmospheric pressure (P_{atm} and P_{cell}). Four standard gas mixtures containing different amount of CO₂ (from 250 ppm to 0.31 % and rest is argon), bulk pressures (1 to 1.3 bar) and optical path length in the cell (0.8 m, 1.6 m, 2.4 m and 4 m) were used (Table 3.1.1). Partial pressures of CO₂ of standard gas mixture, determined from bulk pressure in the cell and CO₂ concentration of the standard gas are between 0.25 and 3.4 mbar. The results of the algorithm of calculation are reported figure 3.1.9 and in table 3.1.1. The data and the variability reported in table 3.1.1 are obtained from three different measurements. We compare the results obtained by the algorithm of calculation with partial pressures of CO₂ of standard gas mixtures. The results obtained by the algorithm of calculation are in good agreement with the standard partial pressure of CO₂.

The result of algorithm of calculation is strongly dependent on the calibration model given with a mean absolute relative error of 1.66 % and maximal relative error of ± 3 % over 0.5 mbar.m³⁰ and the accuracy of pressure measurements. Here, calculations are considered valid over 0.5 mbar.m, because under this limit, relative error of the calibration model increases up

to +13 %. The performance of this algorithm of calculation depends on the amount of present CO₂ in the cell. If amount of CO₂ is closed to 0.5 mbar.m , it is suggested to increase the optical path length in the cell to optically concentrate CO₂ amount.

Conclusion

CO₂ in rock formation is one of the major natural gases, generated by organic matter decomposition by bacterial or thermal processes and mainly controlled by water-rock interaction in the case of carbonate rocks. The measurement of CO₂ emitted by rocks requires several considerations: the most important is the presence of atmospheric CO₂ that is present everywhere in surface as in gallery conditions when non-purged equipments are recommended. For such conditions, we developed an original procedure based on FT-IR analysis using a spectrometer with two compartments sharing the same source and interferometer. The first one is connected to a borehole through a variable optical path gas cell and the second one is open to the atmosphere. Such system is considered as double-layer equipment. The bulk signal recorded by the IR sensor comes from two contributions: atmospheric and borehole CO₂. An algorithm of calculation allows extracting borehole CO₂ expressed in terms of absolute partial pressure. The results of this procedure are limited by experimental calibration accuracy and limit of detection of the device. Limit of detection can be increased by the use of gas cells with higher path lengths in order to improve the signal/background ratio. Automatic spectra recording coupled with calculation procedure permits on-line measurements of partial pressures of CO₂ and associated gases over long periods (several years). It can be applied in the case of geochemical description of rock formation acting as host rocks for nuclear waste disposals as in the case of ANDRA experiments or to monitoring of CO₂ geological storage for baseline acquisition (before injection), control during the injection period or post-injection survey. It requires parallel acquisitions of atmospheric and gas cell pressures and temperature variations.

Acknowledgments

This work was supported by ANDRA. Experiments in surface laboratory were acquired at Nancy University (LEM laboratory).

Table 3.1.1: experimental conditions and results of the in laboratory experiment. Known partial pressures of CO₂ are determined from bulk pressure in the cell and CO₂ concentration of the corresponding standard gas mixture.

Gas mixture	CO ₂ (%)	Optical path length in the cell l_p (m)	Bulk pressure in gas cell P_{cell} (bar)	Known partial pressure of CO ₂ in the cell (mbar)	Calculated partial pressure $p^{b}_{CO_2}$ (mbar) \pm measured variability
1	0.31	0.8	1	3.1	3.060 \pm 0.002
			1.1	3.41	3.370 \pm 0.006
2	0.125	0.8	1	1.25	1.250 \pm 0.009
			1.1	1.375	1.360 \pm 0.008
			1.2	1.5	1.52 \pm 0.01
			1.3	1.625	1.68 \pm 0.01
		1.6	1	1.25	1.239 \pm 0.002
			1.1	1.375	1.379 \pm 0.014
			1.2	1.5	1.522 \pm 0.02
			1.3	0.75	0.763 \pm 0.007
3	0.075	0.8	1.1	0.825	0.829 \pm 0.002
			1.2	0.9	0.889 \pm 0.009
			1.3	0.975	0.984 \pm 0.006
			1	0.75	0.767 \pm 0.004
		1.6	1.1	0.825	0.840 \pm 0.004
			1.2	0.9	0.935 \pm 0.004
			1.3	0.975	1.048 \pm 0.003
			1	0.25	0.245 \pm 0.003
4	0.025	2.4	1.1	0.275	0.263 \pm 0.001
			1.2	0.3	0.284 \pm 0.002
			1.3	0.325	0.310 \pm 0.004
			1	0.25	0.247 \pm 0.001
		4	1.1	0.275	0.269 \pm 0.001
			1.2	0.3	0.300 \pm 0.002
			1.3	0.325	0.332 \pm 0.001
			1	0.25	0.247 \pm 0.001

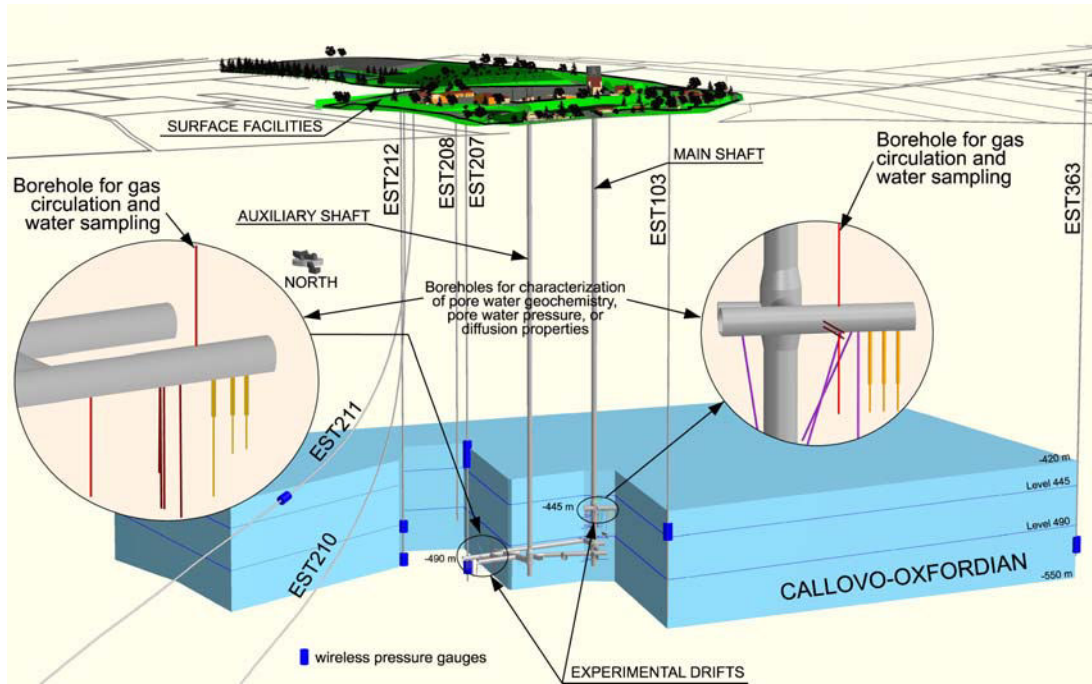


Figure 3.1.1 : Layout of ANDRA underground laboratory in Bure (France) and position of the two boreholes for gas circulation and water sampling from Vinsot and Mettler 2007

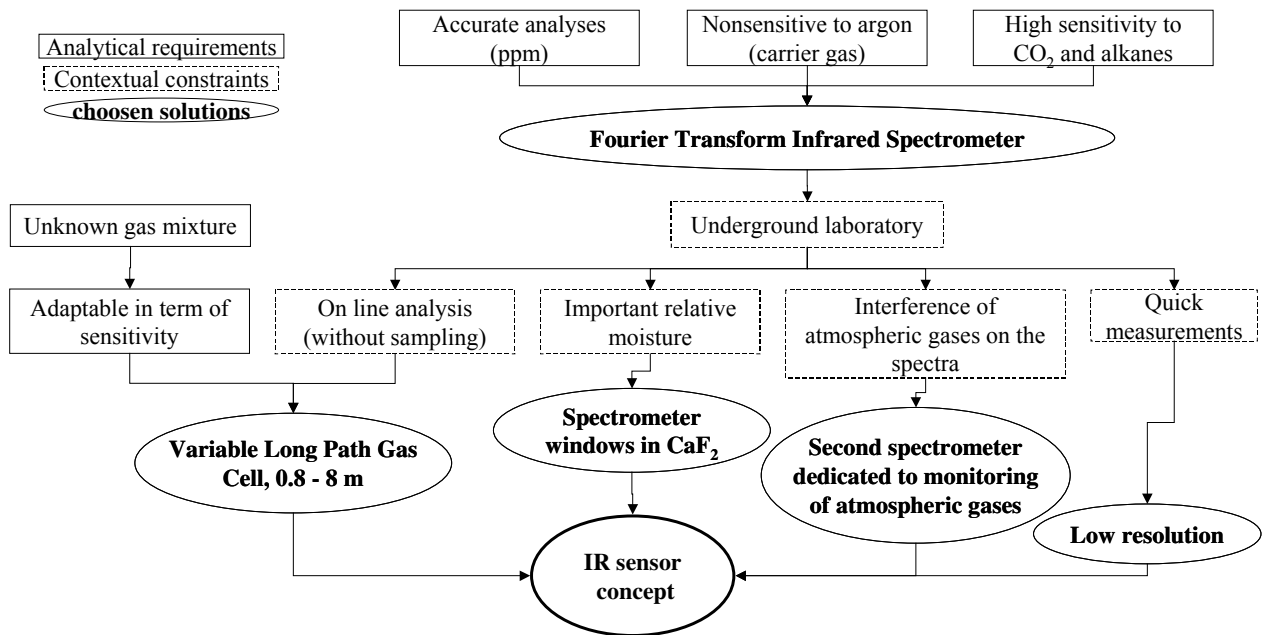


Figure 3.1.2: Specifications diagram for IR Sensor evaluation

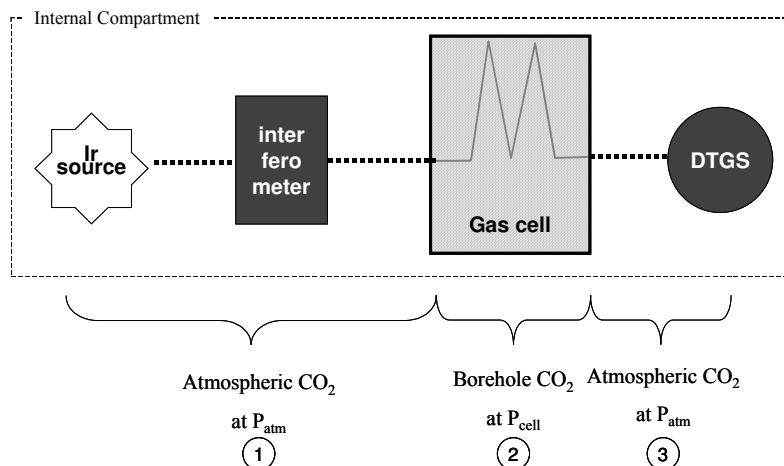
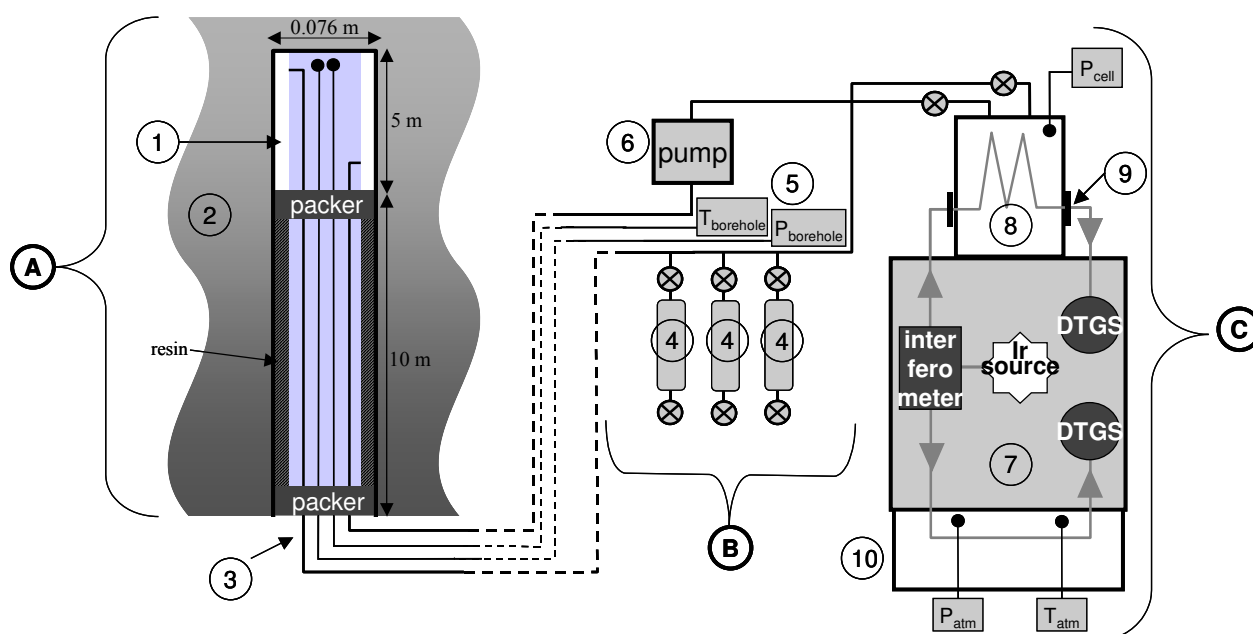


Figure 3.1.3: Evidence of atmospheric CO₂ contribution (part 1 and 3) and superimposed borehole CO₂ (part 2) in the bulk Infrared signal coming from internal compartment.



A Borehole and Completion

1. Open section of the borehole for gas collection
2. Clay formation
3. Lines linked to external module for Gas circulation and sampling and PT measurements

B External module for gas circulation and sampling

4. Sampling cells
5. Temperature and pressure Sensors
6. Pump for gas circulation inclosed circuit

C IR sensor concept

7. Double compartment Fourier transform infrared spectrometer
8. Internal compartment equipped with a multipass gas cell for specific borehole gas analysis
9. CaF₂ Windows
10. External compartment for atmospheric gas analysis

Figure 3.1.4: Layout of the experimental device used in underground laboratory (URL) A: sectional drawing of the borehole and completion, B and C: layout of device for sampling and online analyses

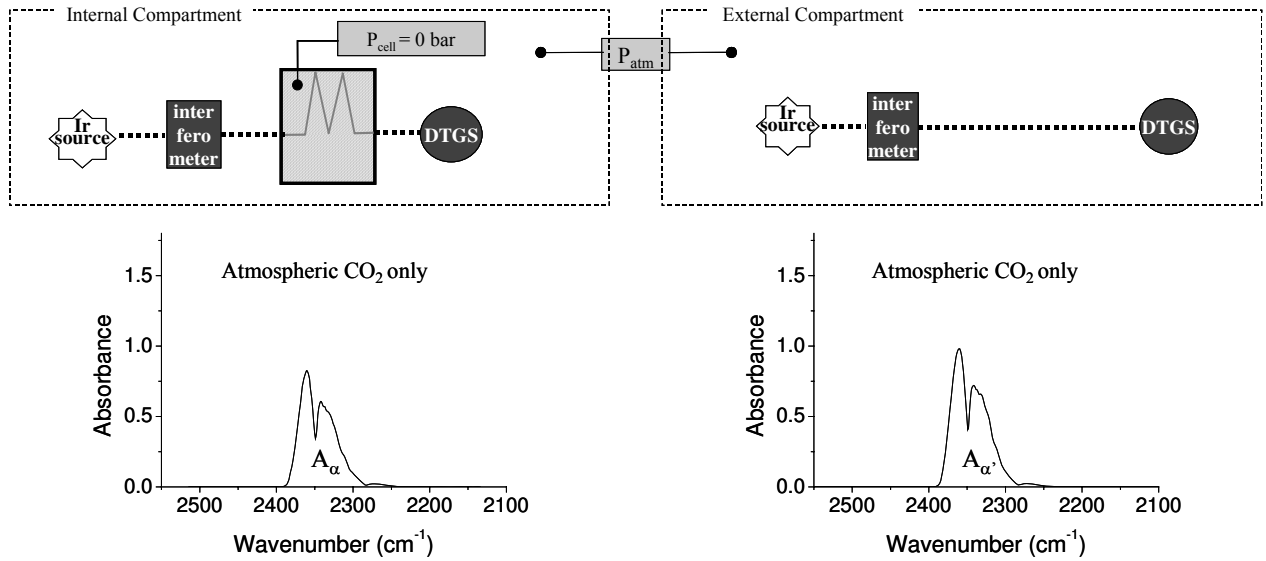


Figure 3.1.5: determination of optical path ratio (k) between external and internal compartment. The upper part of the figure shows the principle of experiment. Gas cell is empty and each compartment is considered as a single-layer system with a bulk pressure P_{atm} and the same partial pressure of CO₂. The only difference of the layer α (internal compartment) and the layer α' (external compartment), is the difference of optical path length l_{α} and $l_{\alpha'}$ crossing the atmosphere (dashed line).

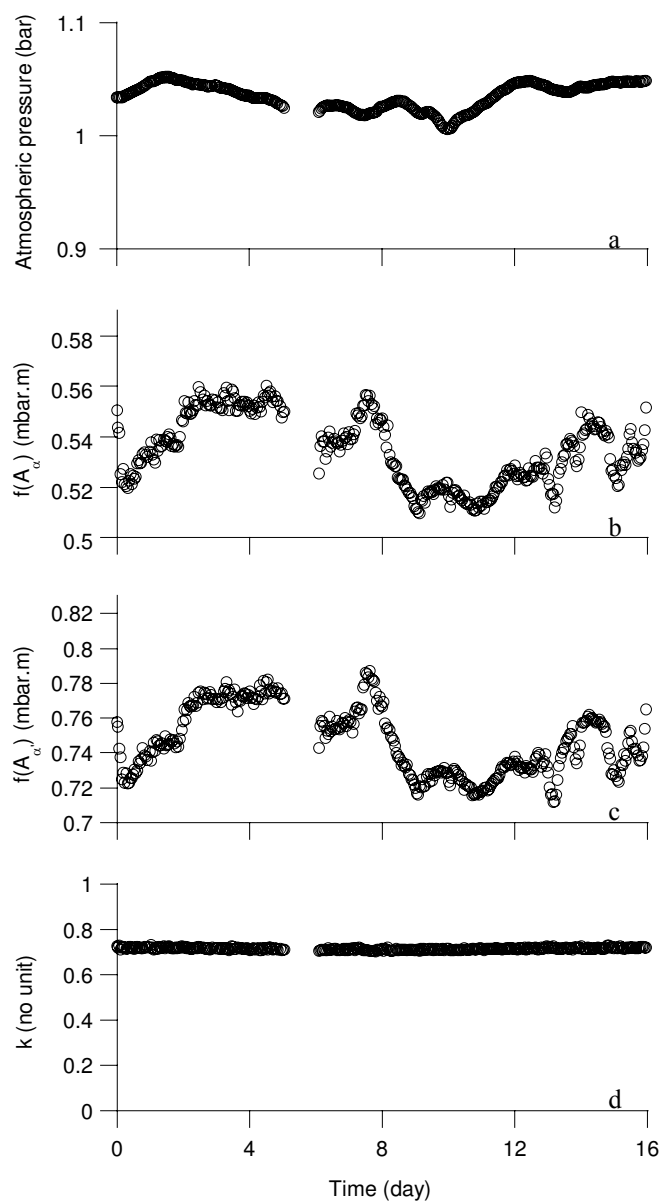


Figure 3.1.6 : Evolution of bulk atmospheric pressure (a), $f_{Patm}(A_\omega)$ (b) and $f_{Patm}(A_\alpha)$ (c) values and k ratio (d) between 11/28/2006 and 12/14/2006 in ANDRA underground laboratory in Bure (- 490m). $f_{Patm}(A_\omega)$ and $f_{Patm}(A_\alpha)$ represent p^{CO_2} and p^{CO_2} values balanced respectively by l_ω and l_α optical path length. The reproducible difference between p^{CO_2} and p^{CO_2} values is only explained by the difference between optical path length l_ω and l_α

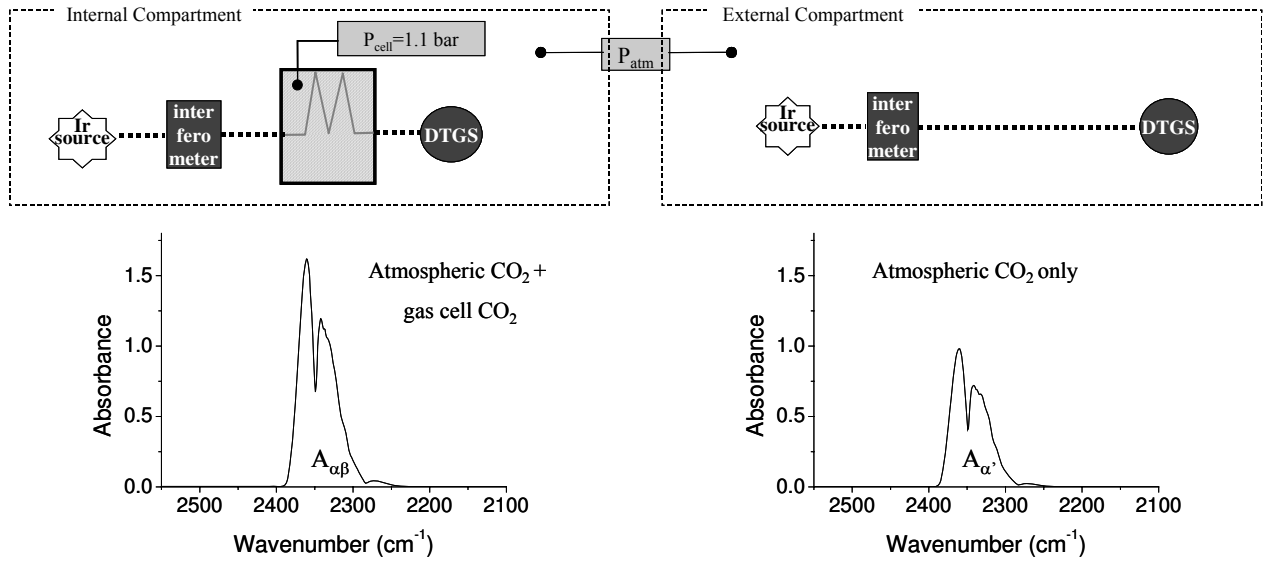


Figure 3.1.7: Upper part of the figure describe the surface laboratory experiments simulating analysis conditions in underground laboratory: gas cell is filled with standard gas mixture with a known bulk cell pressure P_{cell} and the two compartments are not purged. For this example, $P_{cell} = 1.1$ bar, standard gas mixture contains argon with 750 ppmv of CO_2 ($p_{CO_2}^\beta = 0.825$ mbar) and the optical path length l_β in the cell is 1.6 m. The bulk atmospheric pressure P_{atm} is 983 mbar. The lower part of the figure shows the corresponding spectra recorded by the two compartments.

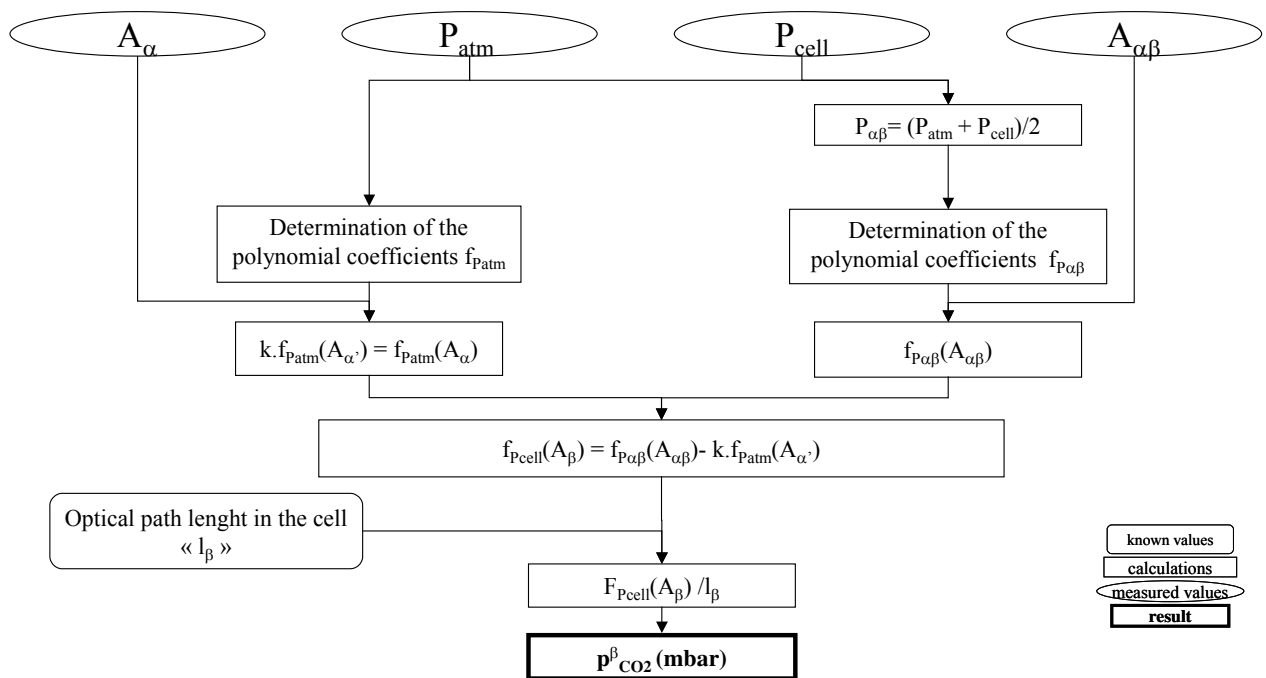


Figure 3.1.8: Algorithm of calculation used for absolute determination of partial pressure of CO_2 in the gas cell.

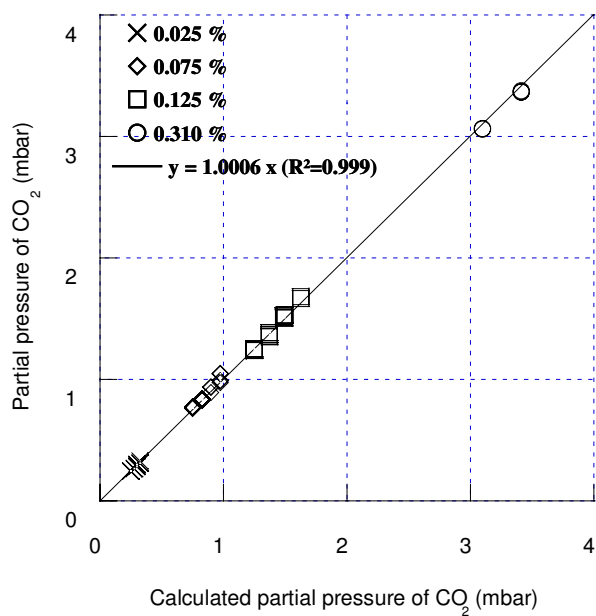


Figure 3.1.9: Calculated partial pressures of CO₂ obtained by calculation method vs. known partial pressures of CO₂ for standard gas mixtures. Experimental conditions and data are reported Table 3.1.1.

Bibliography

- 1 J. M. Hunt, *Petroleum Geochemistry and Geology Second Edition.*, W. H. Freeman & Co, New York, 1996, pp. 743.
- 2 A. Prinzhofer and A. Battani, *Oil and Gas Science and Technology*, 2003, **58**, 299.
- 3 J.-P. Girard, C. Fléhoc and E. Gaucher, *Selected Papers from the 5th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry, Heron Island, Great Barrier Reef, Australia, 26-30 May 2003*, 2005, **20**, 713.
- 4 ANDRA, *Dossier 2005 Argile Synthesis: Evaluation of the feasibility of a geological repository in an argillaceous formation*, 2005
- 5 M. Thury, *C.R. Physique*, 2002, **3**, 923.
- 6 C. Degueldre, A. Scholtis, A. Laube, M. Turrero and B. Thomas, *Applied Geochemistry*, 2003, **18**, 55.
- 7 E. Gaucher, P. Blanc, F. Bardot, G. Braibant, S. Buschaert, C. Crouzet, A. Gautier, J. Girard, E. Jacquot, A. Lassin, G. Negrel, C. Tournassat, A. Vinsot and S. Altmann, *Comptes Rendus Geosciences*, 2006, **338**, 917.
- 8 A. Lassin, E. Gaucher and C. Crouzet, in *In Pearson, F.J et al. (2003): Mont Terri Project - Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory*, ed. FOWG, 2003, pp. 255.
- 9 A. Vinsot, S. Mettler and S. Wechner, *Physic and Chemistry of the Earth*, 2008, **in press**.
- 10 P. Marschall, S. Horseman and T. Gimmi, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 2005, **60**, 121.
- 11 J. Delay, A. Vinsot, J. M. Krieguer, H. Rebours and G. Armand, *Physics and Chemistry of the Earth*, 2007, 32 (1-7), 2
- 12 A. Vinsot and S. Mettler, *Callovo-Oxfordian Pore Water Geochemical Characterization - PAC Experiment*, rapport ANDRA, D RP ALS 07 0008, 2007
- 13 A. Vinsot, C. A. J. Appelo, C. Cailteau, S. Wechner, J. Pironon, P. De Donato, P. De Cannière, S. Mettler, P. Wersin and H.-E. Gäbler, *Physic and Chemistry of the Earth*, 2008, **accepted**.
- 14 W. D. Komhyr, T. B. Harris, L. S. Waterman, J. F. S. Chin and K. W. Thoning, *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*, 1989, **94**, 8533.
- 15 M. B. Esler, D. W. T. Griffith, S. R. Wilson and L. P. Steele, *Analytical Chemistry*, 2000, **72**, 206.
- 16 D. Helmig, *Journal of Chromatography A*, 1999, **843**, 129.
- 17 L. P. Steele, P. J. Fraser, R. A. Rasmussen, M. A. K. Khalil, T. J. Conway, A. J. Crawford, R. H. Gammon, K. A. Masarie and K. W. Thoning, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1987, **5**, 125.
- 18 R. Prinn, D. Cunnold, R. Rasmussen, P. Simmonds, F. Alyea, A. Crawford, P. Fraser and R. Rosen, *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*, 1990, **95**, 18369.
- 19 P. C. Novelli, J. W. Elkins and L. P. Steele, *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*, 1991, **96**, 13109.
- 20 D. W. T. Griffith, R. Leuning, O. T. Denmead and I. M. Jamie, *Atmospheric Environment*, 2002, **36**, 1833.
- 21 M. Grutter, *Atmosfera*, 2003, **16**, 1.
- 22 W. M. Doyle, *Process Control and Quality*, 1992, **2**, 11.
- 23 C. P. Rinsland, A. Goldman, F. J. Murcray, T. M. Stephen, N. S. Pougatchev, J. Fishman, S. J. David, R. D. Blatherwick, P. C. Novelli, N. B. Jones and B. J. Connor, *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 1999, **104**, 18667.
- 24 D. W. T. Griffith, *Applied Spectroscopy*, 1996, **50**, 59.
- 25 J. U. White, *Journal of the Optical Society of America*, 1942, **32**, 285.

- 26 P. L. Hanst and S. T. Hanst, in *In: Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, ed. M. W. Sigrist, 1994, pp. 335.
- 27 A. Hakuli, A. Kytokivi, E. L. Lakomaa and O. Krause, *Analytical Chemistry*, 1995, **67**, 1881.
- 28 E. Lopez-Anreus, S. Garrigues and M. De La Guardia, *Analytica Chimica Acta*, 1995, **308**, 28.
- 29 Solexperts, *Rapport d'installation - Instrumentation hydrogéologique après creusement de la niche*, rapport ANDRA, D.RP.SOP.05.0007, 2005
- 30 C. Cailteau, P. De Donato, J. Pironon, A. Vinsot, C. Garnier and O. Barrès, (*submitted to Analytical Chemistry*), in preparation.
- 31 J. Bak and A. Larsen, *Applied Spectroscopy*, 1995, **49**, 437.
- 32 M. J. Hall, D. Lucas and C. P. Koshland, *Environmental Science & Technology*, 1991, **25**, 260.
- 33 G. N. Plass, *Applied optics*, 1965, **4**, 69.
- 34 J. A. Jamieson, R. H. McFee and G. N. Plass, *Infrared Physics and Engineering*, McGraw Hill Publishing Company, 1963, pp. 688.

3.2. LE CAPTEUR IR ET SON ENVIRONNEMENT AU LABORATOIRE SOUTERRAIN DU MONT TERRI (SUISSE) : EXPERIENCE PC-C

De mars à décembre 2004, l'Andra a conduit l'expérience PC-C située dans la niche PP du laboratoire souterrain de Mont Terri. Cette expérimentation a été soutenue financièrement par l'Andra et par plusieurs partenaires du « projet Mont Terri » : BGR (Allemagne), NAGRA (Suisse) et SCK-CEN (Belgique). Ce montage expérimental est le premier essai effectué dans le but de mettre en place un « système d'équilibration de gaz » (voir chapitre 1.1.2.4). Parallèlement, un montage expérimental concernant le « système d'équilibration d'eau », nommé PC, a été développé. Ce chapitre a pour but de décrire le montage de PC-C et son environnement (le laboratoire). À noter que, de la mise en place à l'exploitation du montage expérimental, un grand principe préside à chacune des actions engagées : la préservation de la roche et du mélange gazeux. D'une part, il s'agit de maintenir la pression totale supérieure à celle de l'atmosphère dans le forage et le circuit, préservant ainsi l'ensemble des entrées d'oxygène de l'atmosphère. En effet, une entrée d'oxygène entraînerait des changements géochimiques tels que l'oxydation de la pyrite présente dans la formation (Descostes *et al.*, 2002). D'autre part, il s'agit aussi d'éviter les contaminations microbiologiques par des manipulations adaptées (ports de gants, aseptisation du matériel). Chaque campagne de mesure est découpée en cycles de mesures. Les protocoles précédant et entrecoupant chaque cycle sont décrits également dans cette partie. Les différents schémas d'expérience présentés dans ce chapitre sont tirés du rapport Mont Terri Project TN2004-35 (Vinsot *et al.*, 2006)

3.2.1. Description du site et du forage

Le forage et l'équipement du forage ont été installés dans une excavation de la galerie principale du laboratoire : la niche PP (figure 1.6 chapitre 1.1.1.2.3). La figure 3.2 est une photo de la galerie de sécurité de l'autoroute qui constitue la galerie principale du laboratoire. Les conditions de travail sont typiquement celles d'un chantier (humidité, poussière due aux excavations de forages, gaz d'échappement des véhicules) et la température peut présenter des variations importantes, car celles-ci sont proches des conditions climatiques extérieures. La figure 3.3 présente une photo du forage pendant son excavation, sur laquelle on observe la foreuse en action. On constate sur cette figure que le forage est incliné à 30° par rapport à la verticale. Cette inclinaison a été choisie pour que le forage soit perpendiculaire à l'orientation de la couche argileuse étudiée. En effet, les argiles à Opalinus présentent un pendage marqué au niveau du laboratoire du Mont Terri (figure 7.1).

Le forage fait 15,2 m de long au total et a un diamètre de 101 mm (Vinsot *et al.*, 2006). L'Andra a développé un protocole spécifique d'excavation pour les forages dédiés à la mesure in situ de l'expérimentation PAC : les neuf premiers mètres sont forés à l'air et les six derniers mètres sont forés sous flux d'azote pour protéger la dernière partie du forage du contact de l'atmosphère. Par la suite, les cinq derniers mètres du forage constituent la partie du forage où seront prélevés les fluides.

3.2.2. Description des différents éléments d'instrumentation de l'expérimentation.

L'instrumentation de l'expérimentation se subdivise en plusieurs grands ensembles qui sont décrits ci-après :

- L'instrumentation propre et interne du forage (équipement du forage) ;
- Le module de circulation et de prélèvement de gaz (qui se situe dans la niche PP) ;

- L'analyseur en ligne (capteur infrarouge), dont le choix a été décrit au chapitre 3.1 ;
- Le module de prélèvement d'eau qui assure non seulement le prélèvement d'eau qui s'écoule du forage, mais aussi, la préservation de l'ennoyage.



Figure 3.2 : Vue de la galerie de sécurité d'autoroute qui fait office de galerie principale du laboratoire souterrain du Mont Terri (mars 2004).

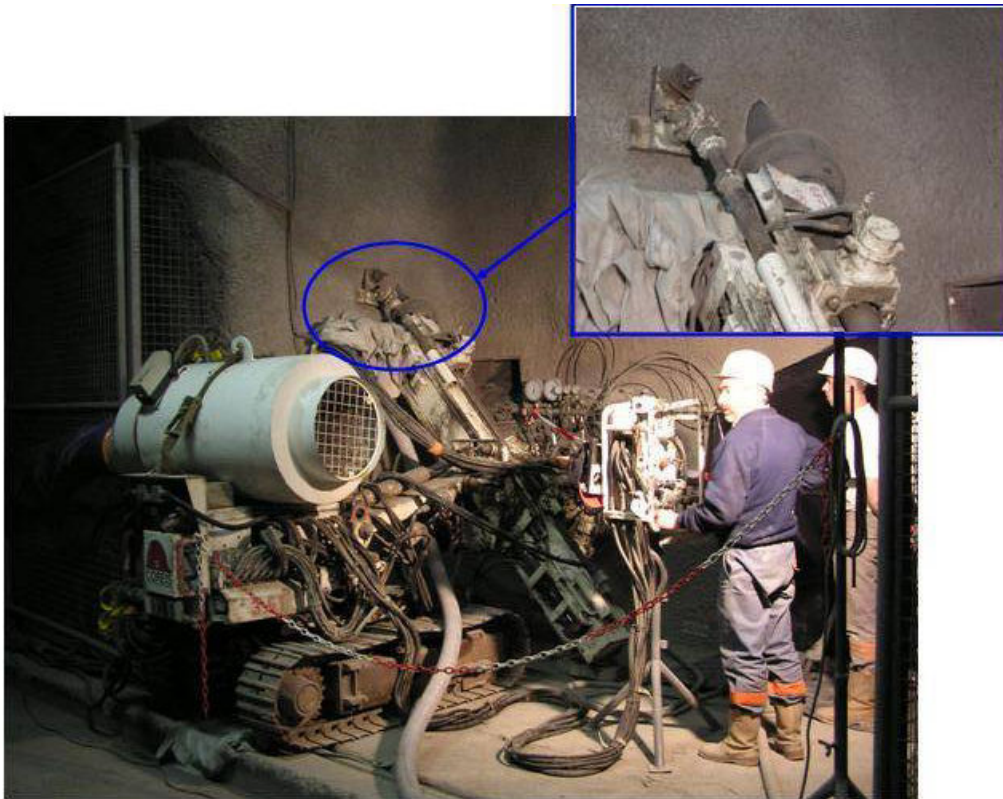


Figure 3.3 : Vue du forage de l'expérience PC-C pendant son excavation (février 2004).

3.2.2.1. Équipement du forage

L'instrumentation interne du forage, encore appelée « complétion », est constituée de plusieurs éléments : un cylindre creux, de diamètre inférieur à celui du forage, contient les lignes de circulations de gaz, les lignes dédiées au système de prélèvement d'eau et les lignes dédiées aux capteurs de pressions et température (figure 3.4).



Figure 3.4 : Vue du cylindre creux contenant les lignes du forage (PC-C – Mont Terri).

Le cylindre creux est en plusieurs parties et est introduit peu à peu dans le forage. L'atmosphère en est chassée par un flux d'azote. Au final, le forage se présente tel que sur la figure 3.5. Le cylindre comble en majeure partie le forage. Les cinq derniers mètres du forage sont isolés de l'atmosphère de façon définitive par de la résine, qui est disposée entre les parois du forage et le cylindre creux sur les dix premiers mètres du forage. Des « packers », qui sont des dispositifs gonflables annulaires de scellement, sont préalablement placés à 0 m et à 10 m du pied du forage afin de contenir la résine, qui, dans le cas contraire, se déverserait non seulement dans la zone de collection du forage (aussi appelée « intervalle »), mais aussi à l'extérieur du forage. Le design de la complétion a été effectué par la société Solexperts.

Chaque ligne a un accès vers la partie laissée libre de l'intervalle. Chaque accès est protégé par un filtre en céramique (screen) afin d'éviter que les poussières ne puissent les obturer. On constate sur la figure 3.5 que les lignes de circulations de gaz (en vert) se présentent à deux hauteurs différentes et diamétralement opposées sur le cylindre creux. Cette configuration a été choisie pour optimiser l'homogénéisation du mélange de gaz, qui circulera en circuit fermé. La ligne de prélèvement d'eau se situe à la base de l'intervalle, alors que la ligne la plus basse de circulation de gaz se trouve 30 cm au dessus. Cela a pour but de préserver la ligne de gaz en cas d'arrivée d'eau : le système de prélèvement d'eau sera réglé afin d'éviter que la surface de l'eau accumulée au fond du forage ne pénètre dans la ligne basse de circulation de gaz.

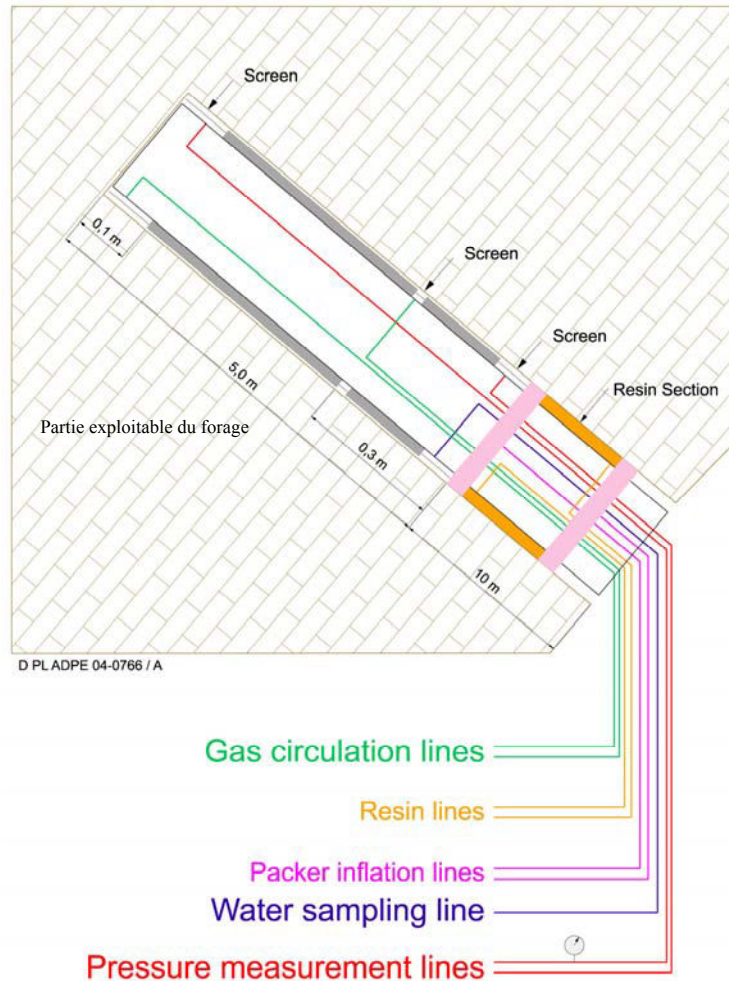


Figure 3.5 : Schéma et configuration de la complétion du forage (PC-C – Mont Terri)

3.2.2.2. Module de circulation et de prélèvement de gaz

Les lignes de circulation de gaz sont connectées à un système de circulation et de prélèvement de gaz dont le schéma est présenté figure 3.6.

Le mélange de gaz (en provenance du forage) circule dans les différents éléments du module selon le circuit suivant :

- Un premier fluxmètre (gas flowmeter), dont le but est de mesurer et d'asservir le flux de circulation de gaz ;
- Un réservoir (tank) à volume variable (de 0 à 5 l). Ce système est un système de sécurité, car il permet d'adapter le volume total du circuit pour ajuster la pression totale et peut servir également comme volume tampon pour permettre une meilleure homogénéisation du mélange gazeux ;
- Un second fluxmètre (gas flowmeter), dont le but est le même que le premier ;
- Une pompe de circulation de gaz (circulation pump), dont le débit est fixé à 20 ml/min grâce aux deux fluxmètres ;
- L'analyseur en ligne (gas spectrometer) qui a pour but d'effectuer une analyse in situ du gaz sans perturbation de celui-ci ;
- Les ampoules de prélèvement (isobars samplers), en nombre limité, qui sont installées en série et équipées d'un système permettant à un utilisateur de prélever une partie du

mélange de gaz les traversant sans perturber la pression totale du circuit ni provoquer de fuite. Il n'est pas possible de réintroduire une ampoule sans diluer le mélange de gaz ou de modifier la pression du gaz ;

- Retour vers l'intervalle (interval).

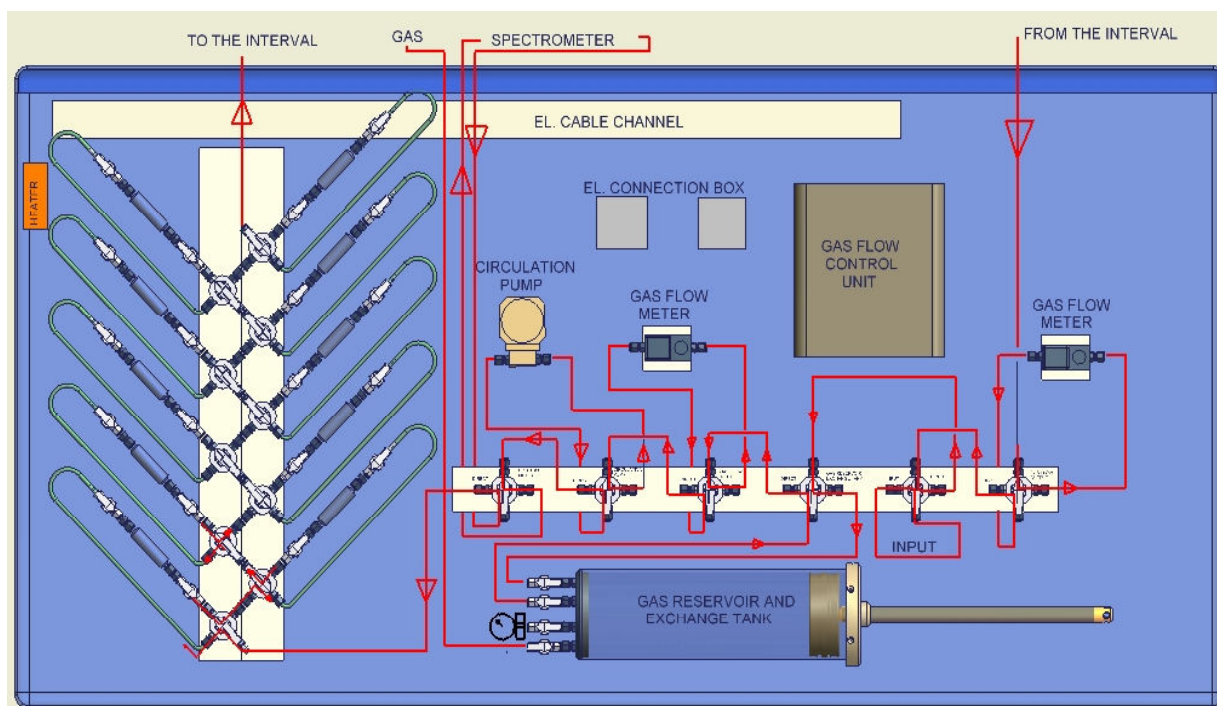


Figure 3.6 : Schéma du module de circulation et de prélèvement de gaz de l'expérience PC-C (Mont Terri).

Isobar samplers

Le design du module de circulation a été effectué également par la société Solexperts. Chaque élément du circuit peut être à tout moment isolé du reste du circuit sans perturber la pression totale ni la circulation de gaz (le circuit n'est pas coupé) grâce à six vannes à quatre entrées, dont une seule entrée et une seule sortie sont actives en même temps.

Avant connexion avec les lignes issues du forage de circulation de gaz, ce module et tous les éléments qui le composent sont également remplis d'argon. La figure 3.7 montre une photo du module de circulation de gaz dans son environnement de la niche PP du laboratoire souterrain du Mont Terri.



Figure 3.7 : Vue du module de circulation de gaz de l'expérience PC-C au laboratoire du Mont Terri.

3.2.2.3. L'analyseur en ligne

Le détecteur en ligne qui est relié au système de circulation de gaz est un détecteur optique de spectromètre infrarouge à transformée de Fourier décrit au chapitre 3.1. Pour rappel, il s'agit d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier TENSOR 27 de la société Bruker, non purgé. Ce spectromètre a deux compartiments, dont l'un est équipé d'une cellule à gaz de type White dont le chemin optique peut varier de 80 cm à 8 m de long. La cellule est reliée au module de circulation de gaz grâce à une connexion Viton/Swagelok. L'autre compartiment est laissé tel quel afin de permettre la mesure du signal de la pression partielle de CO_2 atmosphérique qui sera soustrait au signal du compartiment intérieur afin d'obtenir la pression partielle de CO_2 dans le mélange de gaz provenant du forage (chapitre 3.1). La figure 3.8 présente une vue du spectromètre dans son environnement, dans la niche PP du laboratoire du Mont Terri.

Le capteur n'est pas purgé pour des raisons de faisabilité. Il fonctionne à l'air libre dans des conditions d'humidité, de température et de propreté peu adaptées à ce type d'appareil. Ce mode de fonctionnement a imposé une démarche spécifique visant à discriminer le signal du CO_2 du forage de celui du CO_2 atmosphérique présent dans la galerie.



Figure 3.8 : Vue du capteur IR en ligne développé dans cette étude dans son environnement du laboratoire du Mont Terri (expérience PC-C).

Le 31 août 2004, un caisson visant à protéger le capteur de la poussière et, dans une moindre mesure, de l'humidité et des changements de température, a été installé (figure 3.9).



Figure 3.9 : Vue du capteur IR en ligne installé dans un caisson de protection au laboratoire du Mont Terri (expérience PC-C).

3.2.2.4. Le module de prélèvement d'eau

Comme précisé au chapitre 3.2.2.1, le forage est équipé de lignes dédiées au module de prélèvement d'eau. Celui-ci a été développé par la société Métromesures et consiste en un système pouvant prélever de l'eau à débit très faible sans altérer la pression totale dans le circuit. Une des lignes permet donc de prélever l'eau stagnant au fond du forage sans qu'elle entre en contact avec l'atmosphère. Le système permet également la mesure du pH et du potentiel Eh de l'eau ainsi prélevée. Ce système renseigne sur le niveau d'eau dans le forage grâce à deux capteurs de pression absolue connecté au dispositif par deux lignes en tête et en pied de l'intervalle. Grâce à un étalonnage, la différence de pression donne la hauteur de la colonne d'eau en se basant sur la non-compressibilité de l'eau. Le système de prélèvement constitué d'une seringue dont le piston est motorisé et contrôlé pour permettre des débits de prélèvements très faibles. La seringue pleine est soit vidée dans le dispositif permettant l'analyse du pH et tu potentiel Eh, soit retirée, puis envoyée pour analyse. La figure 3.10 décrit le système de façon schématique.

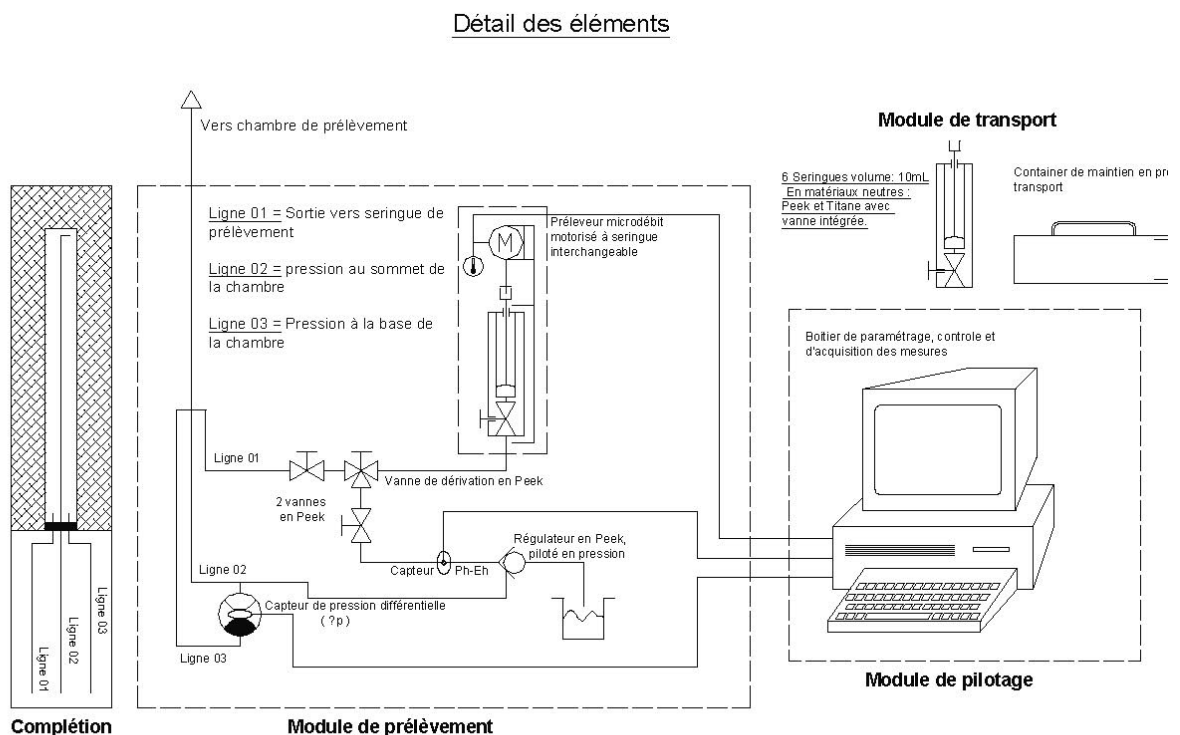


Figure 3.10 : Vue schématique du module de prélèvement d'eau adapté à l'expérience PC-C (Mont Terri).

3.2.3. Historique de l'expérience PC-C : les différents cycles de mesures

Le forage a été excavé, équipé et rempli d'argon du 19 au 24 février 2004. Le 5 mars 2004, le module de circulation de gaz a été connecté et les mesures en lignes ont débuté. Elles se sont déroulées en 3 cycles (figure 3.11). Le premier cycle s'est déroulé du 5 mars au 8 avril 2004. Le second cycle s'est déroulé du 8 avril au 12 octobre 2004. Le dernier et troisième cycle s'est déroulé du 12 octobre au 22 décembre 2004. Entre chaque cycle, le circuit et le forage

ont été balayés avec de l'argon pur jusqu'à disparition des traces des gaz issus de la formation.

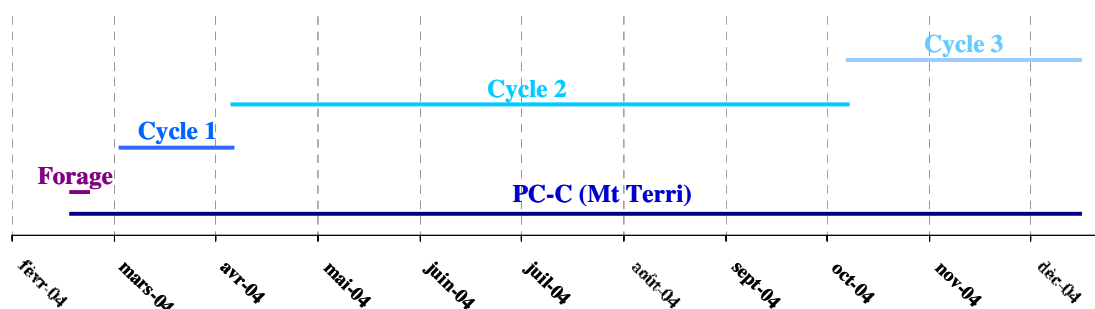


Figure 3.11 : Chronologie des trois cycles de mesures de l'expérience PC-C du site du Mont Terri (février à décembre 2004).

Le premier cycle de mesure a permis des vérifications techniques. Peu de mesures en ligne ont été effectuées, car les systèmes de communication et les outils d'automatisation étaient en cours de mise en place (chapitre 3.4). Le second et le troisième cycle de mesure ont constitué les deux premiers essais de mesure en continu en ligne. Divers facteurs, tels que des coupures de communications et des problèmes techniques variés ont jalonné les deux premiers cycles. Le troisième cycle de mesure a été le premier essai dont les conditions expérimentales stables ont permis des mesures dont les critères correspondent à ceux nécessaires pour effectuer une quantification.

3.3. LE CAPTEUR IR ET SON ENVIRONNEMENT AU LABORATOIRE SOUTERRAIN DE MEUSE/Haute-MARNE (BURE – 55) : LES EXPERIENCES PAC1002 ET PAC2002.

3.3.1. Description du site.

À compter de février 2005, les expérimentations de terrain ont débuté dans le laboratoire de l'Andra de Meuse/Haute-Marne, près de Bure dans la Meuse (France). Deux forages ont pu y être instrumentés. L'un dans la niche d'expérimentation à -445 m (février 2005) et l'autre dans la galerie 5C du niveau principal à -490 m (novembre 2005). La figure 1.5 (chapitre 1.1.2.2.2) précise la position des deux forages dans les galeries qui leur correspondent, ainsi que celle des forages dédiés à l'expérimentation d'équilibrage d'eau, PAC1001 et PAC2001. Les figures 3.12 et 3.13 présentent respectivement i) une photo de la niche d'expérimentation et de l'équipement de PAC2002 et ii) une photo de la galerie 5C et de l'équipement de PAC1002.



Figure 3.12 : Vue de la zone dédiée à l'expérience PAC2002 dans la niche d'expérimentation à -445 m du laboratoire souterrain de l'Andra.



Figure 3.13 : Vue de la zone dédiée à l'expérience PAC1002 dans galerie 5C au niveau principal (-490 m) du laboratoire souterrain de l'Andra.

3.3.2. Expérience PAC2002

3.3.2.1. Description du concept global de l'expérience PAC2002 - retour de l'expérience PC-C (Mont Terri - Suisse)

La majeure partie de l'instrumentation de surface a été transférée à Bure en février 2005 afin d'équiper l'expérience PAC2002. Quelques modifications ont été apportées au concept global par retour d'expérience.

- Équipement interne du forage

Pour l'expérience PAC2002, l'orientation du forage n'est plus inclinée par rapport à la verticale : le forage de PAC2002 est ascendant vertical, mesure 15 m de long et possède un diamètre de 76,3 mm (Vinsot and Mettler, 2007). Cette orientation a été choisie, car la stratification des marnes du Callovo-Oxfordien est horizontale, le forage est donc aussi perpendiculaire à ce faciès. La technique d'excavation reste la même que pour PC-C. Une nouvelle complétion, dont le concept a été modifié en fonction du retour d'expérience de PC-C a été conçue par Solexperts. Le cylindre creux de la complétion est complètement englobé dans une crépine en céramique poreuse à 30 %. Cette crépine se présente en modules de 30 cm chacun (section A-A figure 3.14) et sont reliés les uns aux autres par des anneaux en téflon percés de plusieurs orifices (section B-B figure 3.14). Cet ensemble de protection réserve donc un passage pour le mélange de gaz en cas de colmatage complet ou partiel du forage. Dans le cas d'un colmatage complet, le gaz pourrait circuler dans la crépine et passer d'un module de crépine à l'autre via les orifices des anneaux de téflons, tout en continuant à s'équilibrer avec la formation. Le cylindre creux entouré de sa crépine a un diamètre total de 70 mm. Un autre changement par rapport à la complétion de l'expérience PC-C est à noter : le nombre de capteurs de pression de gaz a été doublé.

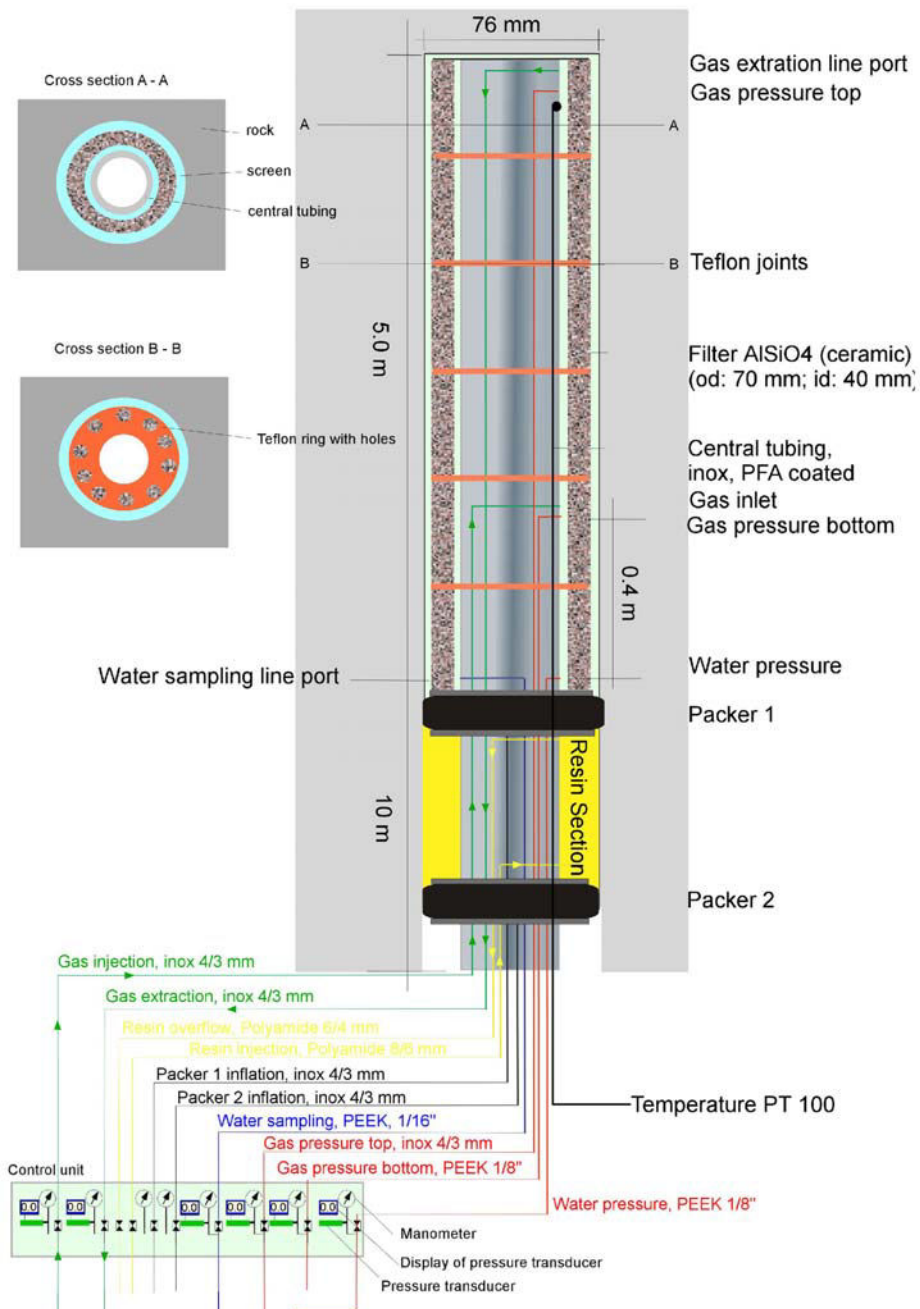


Figure 3.14 : Schéma de la complétion du forage de l'expérience PAC2002 (-445 m – laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne).

Le forage de PAC2002 a été excavé et équipé par sa complétion le 21 janvier 2005. La complétion (avec la crépine poreuse à 30 %) a été préalablement nettoyée à l'alcool. Cela a malencontreusement abouti à l'apport d'une quantité inconnue d'alcool dans le forage, car piégé dans la porosité de la crépine. Une tentative d'extraction de cet alcool, par le biais d'un balayage en circuit ouvert avec l'argon sous une pression de l'ordre de 1,5 bar a été effectuée du 21 janvier 2004 au 3 février 2005. Malgré la présence d'une quantité résiduelle non négligeable d'alcool dans la crépine, l'intervalle a été fermé et les mesures ont commencé.

- Module de circulation et de prélèvement de gaz

Le module de circulation de gaz décrit au chapitre 3.2.2.2. a été transféré depuis le laboratoire du Mont Terri (expérience PC-C).

- Analyseur IR en ligne

Le capteur IR en ligne est celui qui était utilisé lors de la campagne de mesure de l'expérience PC-C. À noter qu'une révision et un nettoyage ont été effectués par le constructeur (Bruker) en janvier 2005.

- Module de prélèvement d'eau

Le module de prélèvement d'eau du Mont Terri été transféré depuis le laboratoire du Mont Terri (expérience PC-C - chapitre 3.2.2.4).

3.3.2.2. Historique de l'expérience : les différents cycles de mesure

Comme précisé précédemment, le forage a été excavé le 21 janvier 2005 et définitivement fermé le 3 février 2005. La campagne de mesure de cette expérience s'est déroulée en deux cycles dont les durées sont reportées sur la figure 3.15. Le cycle 1 s'est déroulé du 3 février 2005 au 10 mai 2005, soit sur une durée de 95 jours. Le cycle 2 de mesure IR s'est déroulé du 11 mai 2005 au 23 mai 2006 (377 jours). Entre le cycle 1 et le cycle 2, le forage et le circuit de circulation de gaz ont vu leur mélange de gaz remplacé par de l'argon pur.

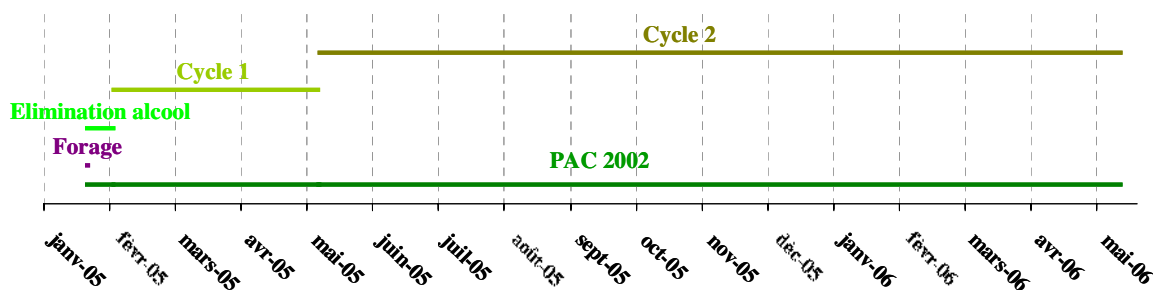


Figure 3.15 : Chronologie des 2 cycles de la campagne de mesure de l'expérience PAC2002 du laboratoire de Meuse/Haute-Marne.

3.3.3. Expérience PAC1002

3.3.3.1. Description du concept global de l'expérience PAC1002 - retour de l'expérience PAC2002

Un nouvel équipement a été mis en place pour l'expérience PAC1002. Les expériences PAC1002 et PAC2002 ont été conduites, pendant un temps, en parallèle. Le principe global reste le même que pour PAC2002. Quelques apports techniques ont été effectués en conséquence du retour d'expérience de PAC2002.

- Équipement interne du forage

Le design du forage et de sa complétion est identique à celui utilisé pour l'expérience PAC2002 (voir chapitre 3.3.2.1).

- Module de circulation et de prélèvement de gaz

Le design du module de circulation de gaz et de prélèvement a été revu par Solexperts. Il présente une architecture verticale et se situe dans une armoire (figure 3.16). Le principe reste le même que celui indiqué sur le schéma de la figure 3.6. Ces modifications ont été apportées afin d'éviter, lors d'un ennoyage accidentel des lignes de circulations de gaz (événement qui s'est produit lors du cycle 1 de l'expérience PAC2002), que l'eau ne parvienne jusqu'au capteur en ligne ou jusqu'à la pompe de circulation de gaz par gravité.

- Analyseur IR en ligne

Le même modèle de capteur IR TENSOR 27 @Bruker équipé d'une cellule à gaz à chemin optique pouvant varier de 0,8 m à 8 m (Bruker) a été dédié au suivi de l'évolution du mélange de gaz issus du forage de PAC1002.

- Module de prélèvement d'eau

Le module de prélèvement d'eau installé pour l'expérience PAC1002 a été développé et installé selon le principe indiqué figure 3.10 (Métromesures). Il s'agit d'un modèle identique à celui installé pour PC-C et PAC2002.



Figure 3.16 : Vue du module de circulation et de prélèvement de gaz dédié à l'expérience PAC1002 au niveau principal du laboratoire de Meuse/Haute-Marne (-490 m).

3.3.3.2. Historique de l'expérience : les différents cycles de mesure

Le forage a été excavé et instrumenté le 30 novembre 2005. Il est resté fermé sans circulation de gaz et sans mesures en ligne jusqu'au 10 mars 2006 pour des raisons techniques. La campagne de mesure en ligne a débuté le 10 mars 2006. Un premier cycle de mesure a été effectué jusqu'au 30 octobre 2006, soit 234 jours (figure 3.17). Un second cycle de mesure a été effectué sur quelques semaines à compter 27 juin 2007, jusqu'au 15 octobre 2007 (110 jours). Le cycle 1 a été stoppé à cause des fuites présentées par la cellule à gaz infrarouge. Le cycle 2 a été effectué pour permettre des mesures au capteur Raman en parallèle avec celles du spectromètre infrarouge.

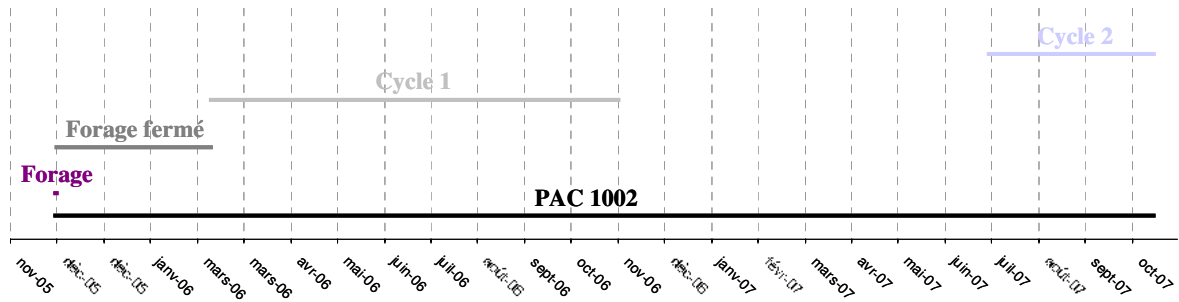


Figure 3.17 : Chronologie des deux cycles de la campagne de mesure de l'expérience PAC1002 du laboratoire de Meuse/Haute-Marne.

3.4. COMMUNICATION ET PROGRAMMATION

Un accès sécurisé aux ressources informatiques de l'Andra par Internet a été mise en place pour permettre le contrôle-commande des postes d'acquisition des spectromètres et la gestion des mesures à distance en continu du capteur IR. Cet accès sécurisé a permis au LEM (laboratoire Environnement et Minéralurgie – UMR 7569 à Vandoeuvre-les-Nancy) d'accéder au réseau informatique du S.A.G.D. (Système d'Acquisition et de Gestion des Données) sur le Laboratoire Souterrain de Meuse/Haute-Marne et sur le laboratoire du Mont Terri puis d'élaborer des macro-commandes sur le logiciel OPUS (BRUKER, 1997 - 2002) pour automatiser les mesures sur les ordinateurs en charge de l'acquisition.

Un schéma de fonctionnement de cet accès sécurisé est présenté figure 3.18.

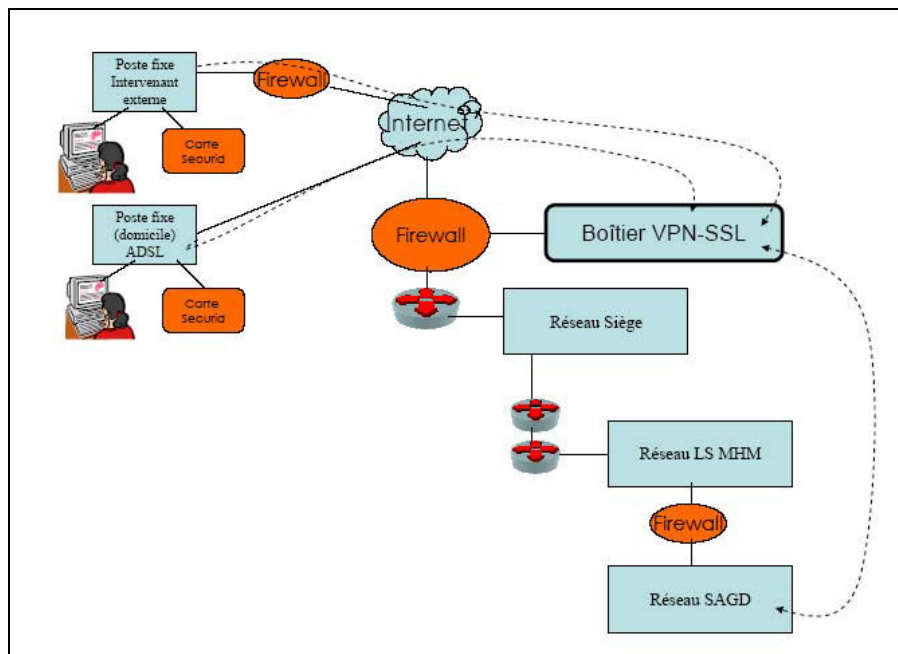


Figure 3.18 : Schéma de fonctionnement de l'accès sécurisé aux ressources informatiques de l'Andra

3.4.1. Communications

Les moyens de communication entre le laboratoire d'accueil (LEM) et les deux laboratoires souterrains sont les suivants :

3.4.1.1. Cas du laboratoire du Mont Terri (St-Ursanne Suisse)

L'ordinateur contrôlant le spectromètre sur le site du Mont Terri a été connecté au réseau Informatique IP du S.A.G.D. du Laboratoire du Mont-Terri et équipé d'un logiciel de contrôle-commande type Symantec pcAnywhere « élève » qui permet une prise en main sécurisée à distance de l'ordinateur via un login/password pour l'accès aux données. Un ordinateur localisé au LEM, a été équipé d'un client VPN (Cisco) qui permet un accès sécurisé via internet au réseau informatique du laboratoire du Mont Terri et d'un logiciel Symantec pcAnywhere « maître » qui permet de prendre le contrôle de l'ordinateur distant. Grâce à ce système, il est non seulement possible de récupérer des données, mais aussi de piloter le spectromètre avec le logiciel OPUS et de lancer et/ou paramétrer à distance l'acquisition des données.

3.4.1.2. Cas du site du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne

Deux ordinateurs connectés au réseau informatique IP du S.A.G.D. sont dédiés au contrôle des spectromètres installés en galerie -445 m et -490 m : un ordinateur en surface dans lequel sont stockés les spectres et qui sert aux mesures journalières (pour des facilités d'accès en cas de problème logiciel ou de connexion) et un en profondeur, physiquement proche du spectromètre, pour les interventions *in situ*. Le spectromètre est lui-même équipé d'une carte Ethernet type SNMP-Web ce qui permet de le connecter au réseau informatique IP du S.A.G.D. et d'accéder à son firmware sans passer par un ordinateur particulier. Les communications entre le logiciel OPUS et le spectromètre sont donc gérées par le réseau informatique du S.A.G.D. (ce qui permet l'attribution de 2 ordinateurs dédiés) contrairement au cas du site du Mont Terri, où les informations passaient par un câble USB.

Le paramétrage du système de prise en main à distance via PcAnywhere « élève » et « maître » est resté le même que pour les communications avec le laboratoire du Mont Terri.

L'accès distant aux ressources informatiques du S.A.G.D. a évolué comme suit :

- Jusqu'en octobre 2006, pour accéder au réseau interne du laboratoire souterrain, il fallait un modem téléphonique standard ou RNIS. L'accès au réseau informatique était géré par un système d'authentification par login/password avec call-back (le serveur d'authentification rappelle l'utilisateur à un numéro de téléphone qui a été paramétré auparavant si les login/password renseignés sont corrects). Une fois la communication établie avec le réseau informatique IP du S.A.G.D., l'ordinateur distant peut accéder aux ordinateurs et aux spectromètres infrarouges avec une prise en main à distance via PcAnywhere « maître ».
- À compter d'octobre 2006, le service scientifique du Laboratoire Souterrain de l'Andra a mis à notre disposition un système nécessitant un accès Internet ADSL. Grâce à une passerelle et un système SecurID (par la société RSA Security), nous avons eu la possibilité de nous connecter au réseau informatique Andra du Laboratoire Souterrain de Meuse/Haute-Marne à partir de n'importe quel ordinateur,

facilitant ainsi encore le suivi à distance. Un système SecurID est un système d'authentification forte d'un individu. Il fonctionne sur le principe du mode *One Time Password* ou *OTP* sur la base d'un secret partagé (SEED). La majorité des authentifieurs SecurID affiche un code à six chiffres chaque minute via un afficheur à cristaux liquide. Ce code constitue une partie du code, l'identifiant et le reste du code sont détenus par l'utilisateur.

3.4.2. Programmation du logiciel OPUS

Le logiciel OPUS (BRUKER 1997 - 2002) comprend deux possibilités de programmation, de personnalisation, par l'utilisateur : un système de macro-commandes orienté principalement sur les commandes particulières à OPUS et un système de script (langage VB-script) permettant de faire des interfaces utilisateur et d'utiliser également les commandes OPUS. Les commandes OPUS permettent de contrôler les spectromètres (effectuer la mesure, changer de compartiment actif de mesure) et de traiter les spectres (soustraction de spectre, intégration des pics...).

Après une période de compréhension du logiciel, de son langage et de sa structure et analyse du besoin, un protocole d'automatisation des mesures a été mis en place.

Le protocole créé permet via une interface graphique (figure 3.18) de choisir des dates horaires de début et fin de mesure ainsi qu'un intervalle entre chacune d'entre elles. L'intervalle peut être choisi d'une durée de cinq minutes minimum à plusieurs heures.

Une mesure n'est valable que si deux spectres sont enregistrés : un spectre à partir du compartiment intérieur (gaz de la cellule à gaz + atmosphère) et un spectre du compartiment extérieur (atmosphère). Une mesure s'effectue en plusieurs étapes :

- Mesure de spectre « simple faisceau » dans le compartiment intérieur ;
- Calcul du spectre simple faisceau en utilisant la référence « artificielle » pour un trajet optique correspondant (donnée introduite dans le programme par l'utilisateur via une autre interface graphique) ;
- Mesure de spectre « simple faisceau » dans le compartiment extérieur ;
- Calcul du spectre en absorbance en utilisant la référence « artificielle » du compartiment extérieur ;
- Enregistrement des spectres sous le nom.../Année-mois/annéemoisjour.xx (xx étant un nombre incrémenté automatiquement)

Dans le cadre du traitement de données (intégrations des aires des pics, corrections de lignes de bases, etc.), l'automatisation est couramment utilisée, compte tenu du grand nombre de données. Nous effectuons des tests préalablement afin de déterminer si le traitement analytique automatique est judicieusement choisi. Pour cela, un petit nombre de spectres choisis aléatoirement parmi ceux acquis pendant la campagne de mesure étudiée est traité individuellement et manuellement. Puis les mêmes spectres sont analysés par routine automatisée qui reproduit les mêmes étapes de manipulation. Le protocole automatisé est validé dans le cas d'un écart inférieur à l'erreur de mesure.

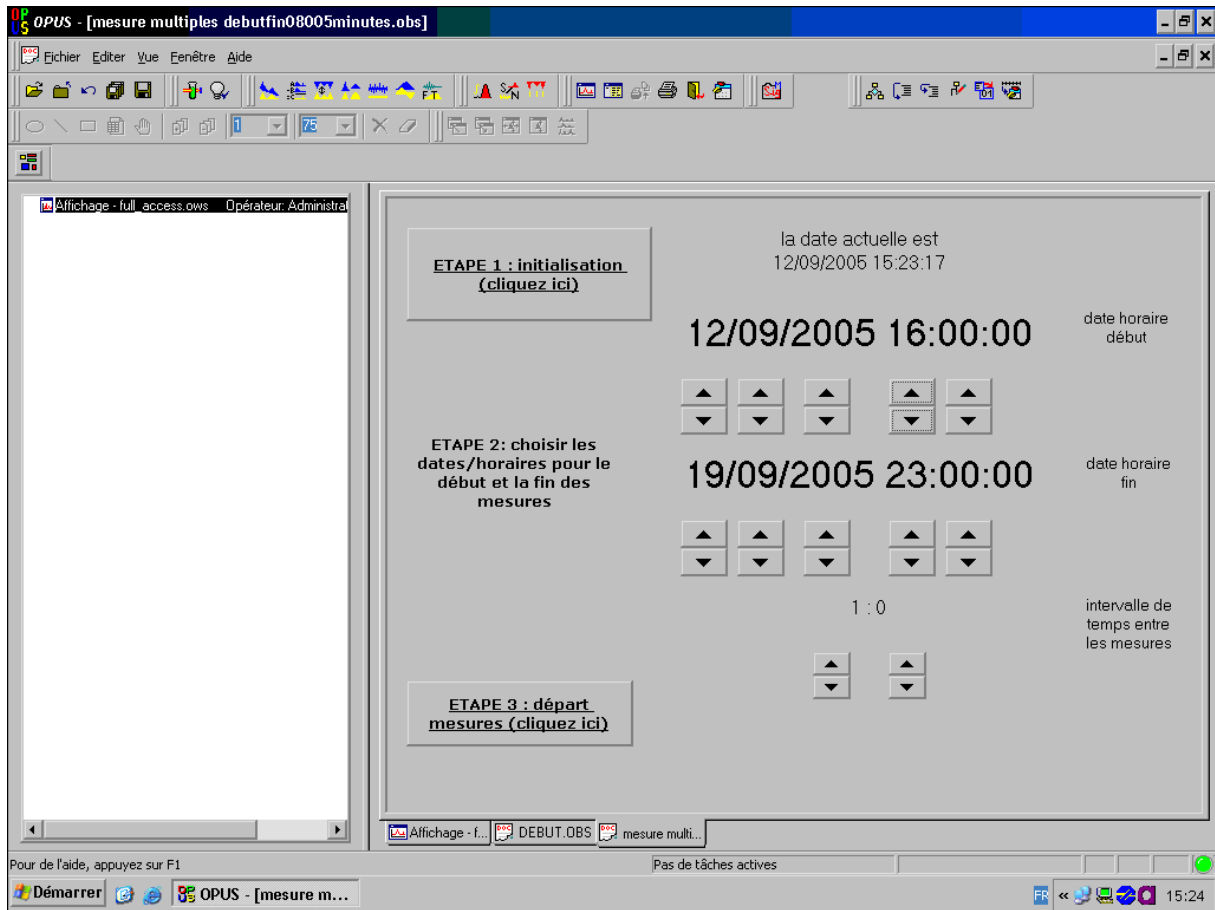


Figure 3.19 : Interface graphique développée pour la programmation des mesures déportées des spectres infrarouges

4. DEVELOPPEMENT D'UN PROTOTYPE EXPERIMENTAL VISANT A L'ANALYSE IN SITU ET EN CONTINU DES GAZ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN (CO₂, CH₄, C₂H₆ ET N₂)

Comme précisée au chapitre 1.2, l'analyse des gaz à pression ambiante par spectrométrie Raman est peu développée. A priori, quand ce projet a débuté, aucun système d'analyse de gaz en continu à pression atmosphérique n'avait fait l'objet de communications. Cependant, l'Institut de la Structure de la Matière de Madrid (Espagne) a montré le potentiel remarquable de cette technique pour l'analyse de faibles pressions partielles de gaz (10^{-6} bars) et l'étude des isotopes du carbone et de l'oxygène (Tejeda *et al.*, 1997) si les paramètres optiques sont optimisés. Il est ressorti des études préalables menées au CREGU-G2R (laboratoire Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques - UMR 7566 CNRS – Vandoeuvre les Nancy) que la mesure des gaz par spectrométrie Raman nécessite un banc optique spécifique constitué d'un laser de forte puissance, d'une cellule à gaz et d'un spectrographe très lumineux. Cet ensemble compose le banc optique Raman (chapitre 2.3). Le CREGU-G2R possède une grande expérience de l'analyse par spectrométrie Raman des gaz inclus dans les inclusions fluides des minéraux ou issus de réacteurs expérimentaux. Le CREGU-G2R ne possédant pas le matériel nécessaire pour la mesure des faibles pressions partielles de gaz ($<10^{-1}$ bar), un banc optique innovant et financé par l'Andra a été mis au point au laboratoire en novembre 2005, puis sur le site du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (-490 m), au niveau de l'expérience PAC1002 en décembre 2005.

Seule la réalisation d'un dispositif hautement lumineux et à très faible taux de lumière parasite, dédié à l'analyse des gaz à faibles pressions, peut nous permettre d'atteindre l'objectif de l'expérience PAC1002, c'est-à-dire mesurer des pressions partielles de gaz telles que celle du CO₂ et celle du CH₄ estimées à $5 \cdot 10^{-3}$ bar suite aux analyses in situ infrarouge effectué sur le site du Mont Terri (PC-C). La spectrométrie Raman est complémentaire de la spectrométrie infrarouge. Cette dernière n'est pas sensible aux gaz moléculaires monoatomiques symétriques (N₂, H₂, O₂) alors qu'elle est très sensible au CO₂ et assez sensible aux alcanes (mais avec un fort recouvrement des bandes). La spectrométrie Raman sera sensible aux gaz dont les molécules sont monoatomiques (N₂, H₂, O₂), sera beaucoup moins sensible au CO₂ que l'infrarouge et discriminera bien les alcanes (pas de recouvrement de bandes). Elle permettra également la quantification de l'eau qui est très difficile en infrarouge. De plus, le principe de collection du signal est différent : en infrarouge, on mesure l'absorption d'énergie par les molécules de gaz tout au long du trajet optique par transmission, alors qu'en Raman, on analyse la lumière diffusée au point de focalisation du laser. Par conséquent, les spectres Raman ne seront pas perturbés par les gaz atmosphériques à la différence des spectres obtenus par infrarouge.

Dans ce chapitre, les composants choisis pour ce prototype de banc optique Raman de mesure de gaz en continu in situ et à pression totale quasi ambiante (de l'ordre du bar) seront décrits, puis la cellule à gaz Raman, d'une conception originale et sur mesure sera présentée. Ensuite, l'environnement in situ du banc optique sera décrit ainsi qu'un historique résumé du développement. Enfin, les modes de communication permettant les mesures d'un lieu déporté pour ce cas précis seront explicités.

4.1. LES ELEMENTS DU BANC OPTIQUE RAMAN

Comme expliqué au chapitre 2.3, un banc optique Raman se compose généralement :

- D'un laser
- D'un porte-échantillon sur lequel le laser est focalisé grâce à une lentille
- D'un système de collection du signal Raman
- D'un système dispersif muni d'un détecteur

Dans notre cas, le choix s'est porté sur :

- a. **Un laser** solide (Nd :YVO₄) de 2W de puissance MILLENNIA PRO 2sJ, de longueur d'onde 532 nm, refroidi par air (en 220V, <6A, 50Hz), équipé d'une interface RS-232 permettant le contrôle et le suivi à distance de la puissance (figure 4.1).
- b. **Une cellule à gaz** de conception originale décrite au chapitre 4.2.
- c. **Une lentille de focalisation** du signal collecté (focale = 300 mm) qui concentre le signal sur la fente d'entrée du spectrographe (figure 4.2).
- d. **Un spectromètre** Jobin-Yvon (comme décrit chapitre 2.3) pilotable à distance par PC via Ethernet, avec une fente d'entrée de 100 µm environ, un réseau permettant une dispersion de la lumière sur 2000 cm⁻¹ environ et une résolution spectrale d'environ 4 cm⁻¹ (FHR640-1MS spectromètre Czerny-Turner de 640 mm de focale), équipé d'un détecteur CCD refroidi par effet thermoélectrique renforcé (-70 °C) de 1024x256 pixels (CCD Symphony Open Electrode) ainsi que d'un réseau mobile. Il est également équipé d'une diode laser rouge qui permet de visualiser le chemin inverse effectué par le signal dans le spectrographe (figure 4.4).
- e. **Un mangeur de faisceau** (PL15 de chez Newport) qui est un dispositif permettant d'absorber le laser en sortie de cellule (figure 4.2).

L'agencement des différents éléments (géométrie à collection à 90°) est présenté schématiquement figure 4.3 et photographiquement figure 4.4.

Il existe dans le commerce des lasers plus puissants que celui choisi. Un tel laser aurait mieux répondu au critère de luminosité imposée par la mesure des gaz à pression totale ambiante. Cependant, les systèmes de refroidissements des lasers plus puissants (un circuit d'eau par exemple) ne conviennent pas aux conditions de travail d'un laboratoire souterrain, où les interventions humaines sont réduites. Le laser Millénia Pro présente une puissance parmi les plus importantes pour les lasers refroidit par circulation d'air, c'est pourquoi il a été choisi.

Obtenir un signal Raman d'un tel système est tributaire d'un alignement très fin des différentes parties. Les étapes nécessaires à un alignement complet de ce système sont explicitées en annexe A.

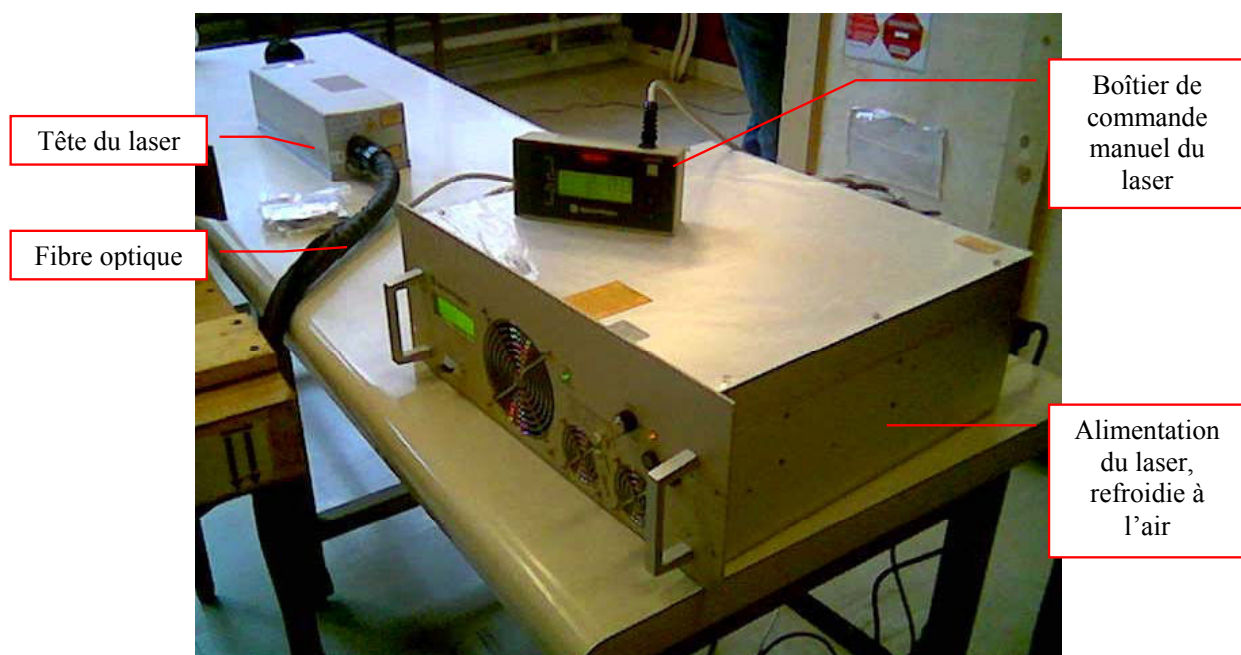


Figure 4.1 : Module laser (MILLENNIA PRO 2sJ) constitué de l'alimentation, de la fibre optique et de la tête laser.

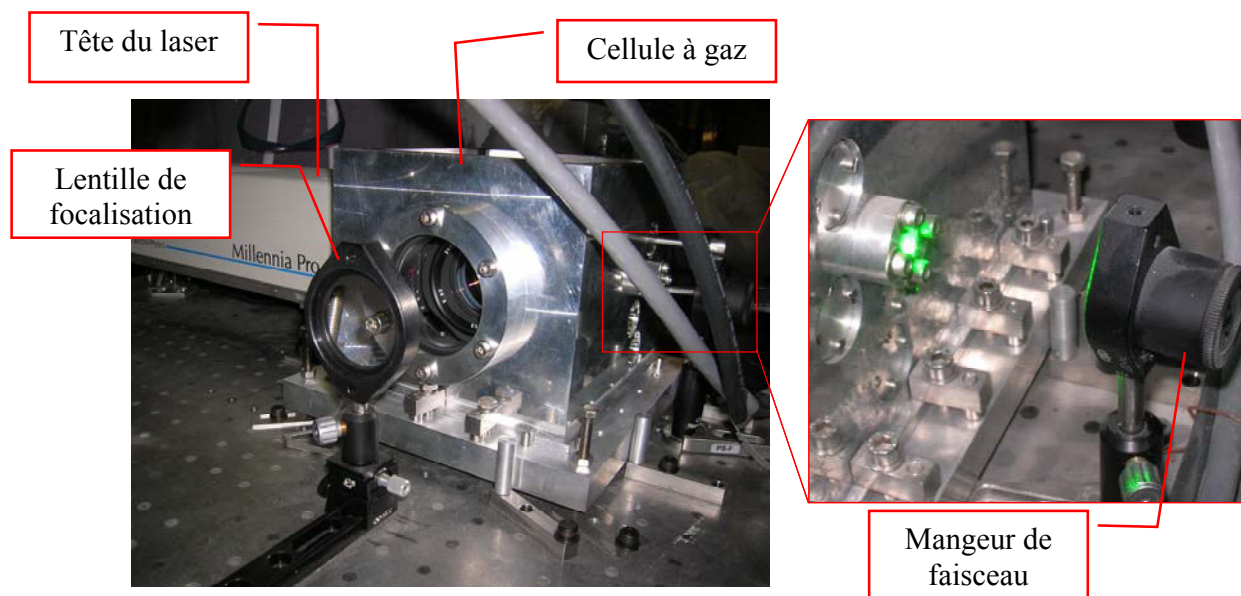


Figure 4.2 : Vues de la lentille de focalisation en sortie de cellule à gaz Raman et du mangeur de faisceau (PAC1002 - laboratoire de Meuse/Haute-Marne -490 m).

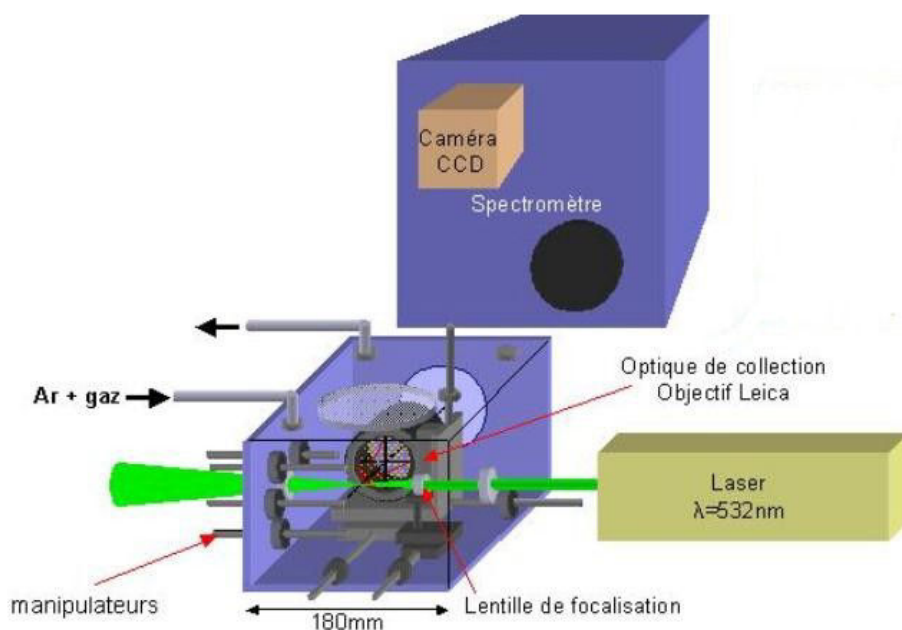


Figure 4.3 : Schéma du banc optique du spectromètre Raman.

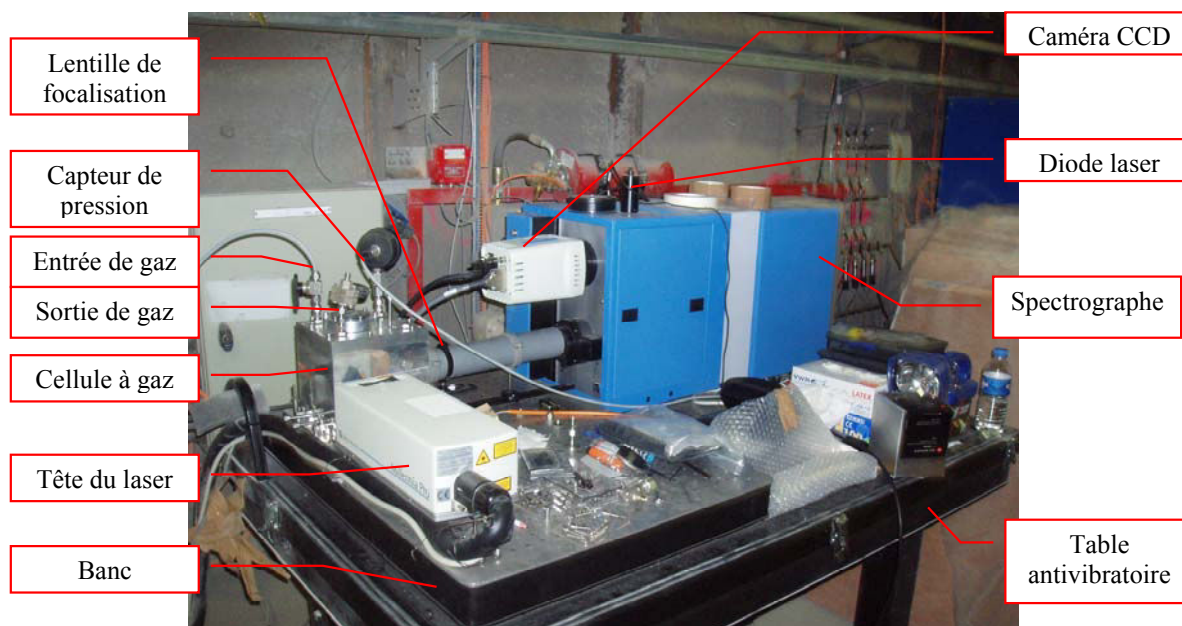


Figure 4.4 : Vue du spectromètre Raman installé dans la galerie 5C du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (PAC1002 -490 m).

4.2. CONCEPTION DE LA CELLULE A GAZ RAMAN

Comme le banc optique est composé de pièces provenant de divers fournisseurs et qu'il n'existait pas de cellule à gaz Raman commerciale au début du projet, la cellule a été conçue sur mesure par notre équipe. Son agencement interne est directement inspiré des travaux de l'Institut de la Structure de la Matière de Madrid.

La figure 4.5 donne un aperçu de l'agencement de la cellule. L'objectif choisi est un objectif Leica Noctilux-M d'une ouverture de 50 mm et d'une grande ouverture numérique ($f/1$). La cellule comporte 4 hublots en K7B (verre) :

- Un hublot d'entrée du laser et un hublot de sortie de 12mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur qui sont traités antireflet pour une longueur d'onde de 532 nm ;
- Un hublot de collection du signal d'un diamètre de 76,2 mm et d'une épaisseur de 12 mm, traité antireflet pour une longueur d'onde de 532 nm ;
- Un hublot d'observation d'un diamètre de 76,2 mm et d'une épaisseur de 12mm intégré dans le couvercle (figure 4.6).

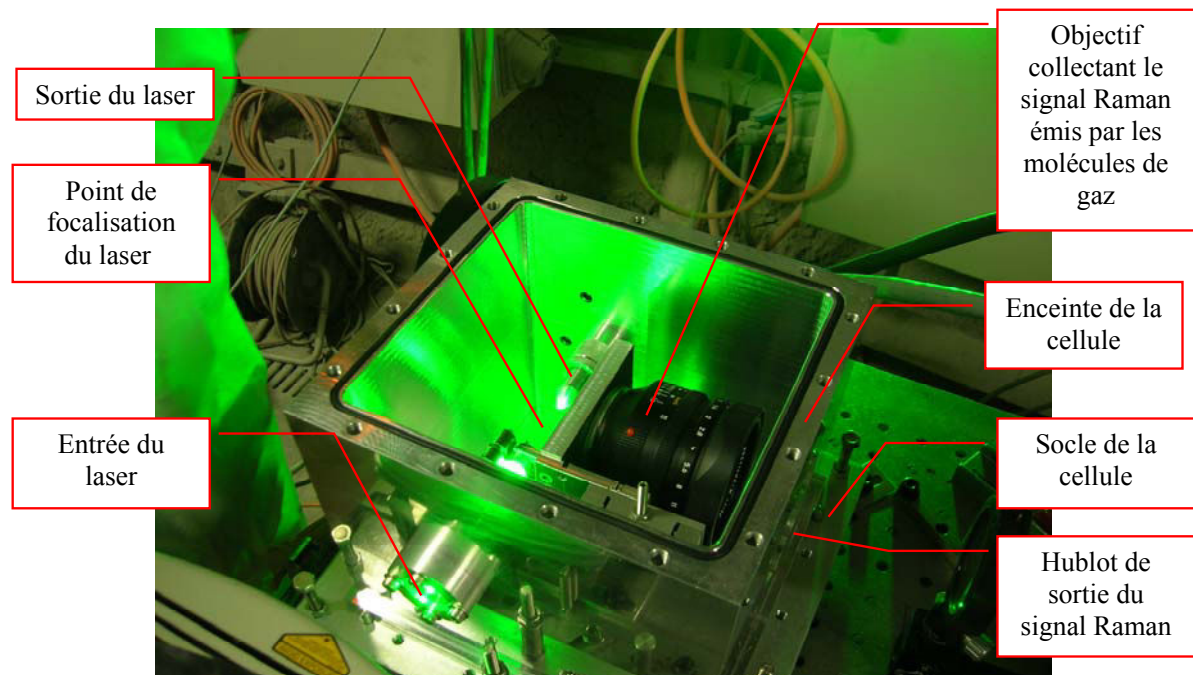


Figure 4.5 : Vue de l'intérieur de la cellule à gaz Raman (PAC1002 - laboratoire de Meuse/Haute-Marne –490 m).

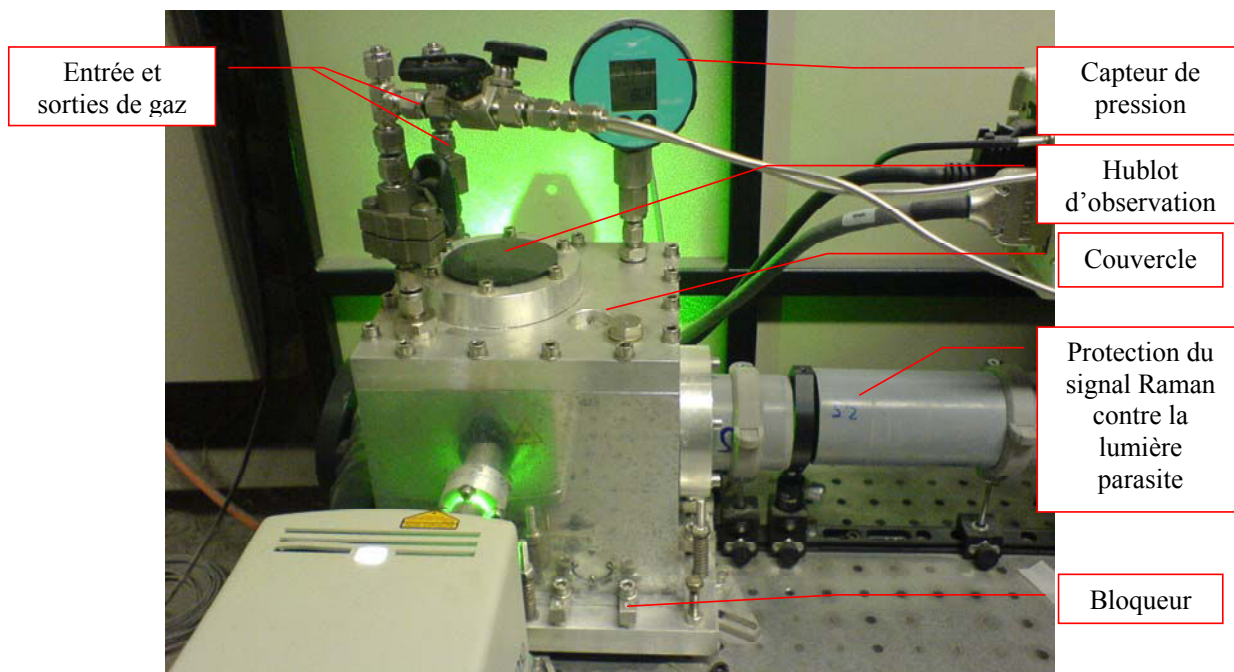


Figure 4.6 : Vue de la cellule à gaz Raman en cours d'analyse (PAC1002 - laboratoire de Meuse/Haute-Marne –490 m).

Le corps de la cellule est composé de trois éléments distincts : le socle qui constitue également un plan trépied, l'enceinte (figure 4.5) et le couvercle (figure 4.6). Les différentes parties ont été usinées sur mesure selon les plans de M. Pascal Robert (ingénieur d'étude au G2R) et assemblée grâce à des bloqueurs usinés sur mesure également et grâce à des vis. L'étanchéité de la cellule est, dans l'ensemble, assurée par des joints Vitons. L'entrée et la sortie de gaz comportent des raccords Swagelok (6 mm).

L'alignement des optiques internes à la cellule à gaz Raman constitue une étape délicate qui nécessite l'ouverture de la cellule et son exposition à l'atmosphère. Ce réglage est également décrit en annexe A.

4.3. COUPLAGE INFRAROUGE/RAMAN : LE BANC OPTIQUE RAMAN DANS SON ENVIRONNEMENT (PAC1002)

Dès décembre 2005, le banc optique Raman a été installé au niveau principal du laboratoire de Meuse/Haute-Marne. La cellule à gaz Raman a été adaptée pour s'intégrer au système de circulation de gaz, en série avec la cellule IR. L'environnement du spectromètre est donc le même que celui du spectre infrarouge décrit au chapitre 3.3.3. Sur la figure 4.4 qui montre le spectromètre tel qu'il est en cours de réglage, on peut constater que le banc optique a pour support une table antisismique dont le but est de préserver le banc optique des vibrations occasionnées par d'éventuels travaux à proximité du banc optique. La figure 4.7 représente une vue de la zone PAC1002 en cours d'analyse. On constate que la totalité du banc optique Raman se situe dans une enceinte climatisée. Cette enceinte a été installée pour limiter les écarts de températures d'une part, et éviter que celle-ci ne dépasse la température maximum de fonctionnement de la caméra CCD (dont la plage de fonctionnement s'étend entre 20 et 30°C). La température du laboratoire souterrain étant dépendante de la température extérieure, il arrive que la température, en temps de canicule par exemple, dépasse les 30°C en raison du

système d'aération. Cette enceinte permet aussi de protéger le signal Raman de la lumière ambiante car il est acquis dans le domaine du visible.



Figure 4.7 : Vue de la zone PAC1002 constituée du banc optique Raman, de l'armoire informatique Raman, du capteur IR et du module de circulation et de prélèvement de gaz (laboratoire de Meuse/Haute-Marne -490 m).

4.3.1. Historique du développement du prototype

Le développement du prototype de banc optique Raman a débuté dans les locaux du G2R-CREGU en novembre 2005 (calibrage en position, prise en main du logiciel et tests de performance). Il s'est poursuivi in situ, dans le laboratoire de Meuse/Haute-Marne dès décembre 2005. La conception et l'ajustement de la cellule en terme de tenue de pression notamment ont permis son installation en juin 2006. En juin 2006, la température ambiante dans le laboratoire souterrain, dépassant les 30°C, a entraîné la fabrication et l'installation de l'enceinte climatisée (figure 4.7). La régularisation thermique permet d'accroître la stabilité physique des composants du prototype. Cette enceinte a été opérationnelle en novembre 2006. De novembre 2006 à mai 2007, plusieurs avaries ont été subies par différents éléments du banc optique, ne permettant pas d'effectuer des mesures (notamment une avarie du laser entraînant son renvoi aux USA d'une durée de quatre mois). Entre temps, les mesures infrarouges ont été stoppées car la cellule à gaz infrarouge présentait une fuite. Pour éviter une entrée d'oxygène dans le circuit, la cellule IR a été mise hors circuit. Le 27 juin 2006, un nouveau cycle de mesure a été mis en route afin d'effectuer des mesures Raman et IR en simultanée. Pour ce faire, de l'argon pur a été ajouté au circuit : contrairement aux autres campagnes de mesures, ce second cycle n'a pas été précédé par un remplacement complet du mélange de gaz présent dans le forage. Seuls le système de circulation de gaz et les deux cellules de mesures in situ ont été remplis d'argon. Quand le système de circulation de gaz et le forage ont été reconnectés, le mélange de gaz présent dans le forage a été dilué par l'argon présent dans le circuit. Cet apport d'argon pur dans le circuit a été mis à profit pour

compenser l'effet de la fuite de la cellule IR sur la pression totale du circuit et du forage. Le cycle 2 (figure 4.8) a donc permis d'effectuer quelques mesures Raman en ligne (exploités au chapitre 8.2), mais pas en continu. En effet, durant cette période, de nombreuses coupures de courant ont eu lieu dans le laboratoire souterrain, interrompant les mesures. Les mesures Raman ont été stoppées en août 2007 suite à une perte du signal Raman (-90 %). Cette perte est due à l'apparition d'une condensation sur le hublot de collection du signal Raman, dont la raison est imputée à la climatisation réglée à une température trop basse et au point chaud généré par le laser.

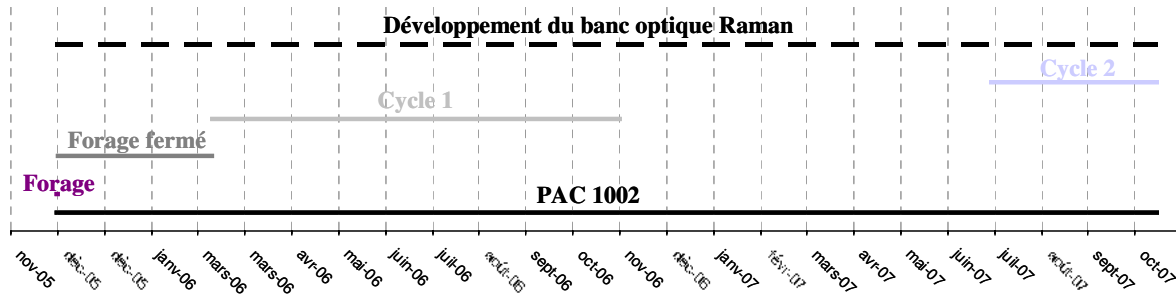


Figure 4.8 : Chronologie de l'expérience PAC1002 et mise en évidence de la durée du développement du banc optique Raman.

4.3.2. Communication et Programme

Deux des éléments du banc optique nécessitent un contrôle lors des mesures : le spectromètre Raman et le laser.

Dans le cas du spectromètre, le logiciel SynerJY Spectroscopic Application Software fourni par le constructeur Jobin-Yvon (qui est un logiciel développé sur la base du logiciel Origin7.0) permet non seulement de contrôler la position du réseau, mais aussi d'acquérir les spectres avec la caméra CCD. La caméra CCD et le spectromètre sont deux systèmes indépendants : la caméra CCD est reliée à l'ordinateur par l'intermédiaire d'une interface Ethernet et le spectromètre est relié à l'ordinateur via une connexion de type RS232. Par conséquent, l'ordinateur de contrôle du spectromètre doit se trouver à proximité du spectromètre, c'est-à-dire dans la galerie -490 m du laboratoire souterrain (figures 4.7 et 4.9). Pour le contrôler à distance, le logiciel PCAnywhere est utilisé comme pour le spectromètre infrarouge (chapitre 3.4.1.2.) via le réseau informatique IP du SAGD.

Le laser a pour interface principale une commande manuelle liée à l'ordinateur via une interface RS232. Grâce au logiciel HyperTerminal (Microsoft), le service scientifique du laboratoire souterrain de l'Andra a permis en août 2007, un contrôle simple du laser, via le même ordinateur que celui contrôlant le spectromètre Raman. Le logiciel Hyperterminal permet de commander l'allumage, l'extinction et la puissance de laser et permet également un suivi sommaire de cette puissance, via une interface de type « caractère ». Cela nous a permis de ne plus laisser le laser constamment allumer, augmentant ainsi sa durée de vie potentielle.



Figure 4.9 : Vue de la galerie multi-expérimentale à - 490 m.

Partie C : Analyses

5. ANALYSE QUANTITATIVE DES GAZ PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Ce chapitre a pour objectif de présenter la méthode analytique développée au cours de cette étude permettant, à partir des spectres obtenus par spectroscopie infrarouge, d'obtenir des valeurs quantitatives de pressions partielles de CO₂ et de CH₄.

Le présent chapitre se présente sous forme d'un article inséré ci-dessous, qui sera soumis au journal « Analytical Chemistry ». Dans cet article, il est fait référence à un article dont le titre est « New procedure for in situ gas analysis in gallery from geological clay formation using IR sensor » (Cailteau *et al.* in preparation), qui fait l'objet du sous-chapitre 3.1 de ce document.

Infrared quantitative approach for gas (CO₂ and CH₄) partial pressure determination in sedimentary rock formation.

C. Cailteau^{a,b,d}, Ph. de Donato^a, J. Pironon^b, A. Vinsot^c, C. Garnier^{a,b} and O. Barres^a

^a Nancy-University - Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569, , CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, BP 40, F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^b Nancy-University - G2R, CNRS, CREGU, BP 239, 54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^c Andra, Laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne, Route Départementale 960, 55290 Bure, France

^d Andra, 1–7, rue Jean-Monnet, 92298 Châtenay-Malabry, France

Submitted to Analytical Chemistry

Abstract

Area of the different ν_3 bands of CO₂ (2400 - 2220 cm⁻¹) and CH₄ (Q-branch 3022 and 3002 cm⁻¹) have been calculated using a peak integration method. It has been shown that the relation between the integrated area and the partial pressure for CH₄ and CO₂ does not follow Beer Lambert's law and is also dependant of the bulk pressure. A non linear continuous calibration model has been developed for a range of bulk pressure from 0.9 to 1.4 bar, giving only one relation for each gas between the partial pressure and both integrated area and bulk pressure. Explored partial pressure ranges are between 0.2 – 4 mbar.m for CO₂ and 0.3 - 12 mbar.m for CH₄. Maximal relative prediction errors of the models are ± 3 % for partial pressure over 0.5 mbar.m for the two gases. Below 0.5 mbar.m relative errors increase until 13 % for CO₂ and -7 % for CH₄. The mean absolute relative error is about 1.66 % for CO₂ partial pressure determination and about 1,37 % for CH₄ partial pressure determination.

Introduction

One of an important environmental objective for future generation is depending on our capacity in sustainable managing our wastes taking into consideration the respect of global ecosystems¹. Radioactive wastes management plays a major role in earth environmental preservation. In this way, argillaceous media are anticipated as host rock for deep geological for high-level level radioactive wastes^{2,3}. However, the porewater chemistry, which forces the rocks confining properties, is often difficult to determine^{4,5}. In particular, determination of gas concentration in equilibrium with argillaceous pore water is of first importance to adjust hydro-geochemical models [PHREEQC⁶, CHESS/HYTEC⁷, TOUGHREACT⁸...] for understanding fluid rock interaction mechanisms^{9,10}. Quantitative data on gas fraction have been obtained on ex-situ samples using Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry

(GC-MS) on gases outgassed from cores¹¹⁻¹³. However, in natural environment, Hanst and Hanst (1994) have pointed out that mid-infrared sensors became a useful spectrometry technique to in-situ analyse gases in natural medium. Potentialities of infrared sensors have been firstly demonstrated for atmospheric gas analyses. For example, gases such as CO₂, CH₄, NO_x have been analysed in open-path configuration¹⁴⁻¹⁷ or in closed-path configuration¹⁶⁻²⁰. In closed-path configuration, specific gas cell devices are used for monitoring processes^{21, 22}. In all the cases, difficulty yields in the transformation of gas infrared signal to accurate absolute quantitative data. FT-IR approach requires high spectral resolution ($< 1 \text{ cm}^{-1}$), long time measurements and liquid cooled nitrogen detector in order to obtain significant signal to noise ratio (SNR) for sensitive quantitative gas analysis. Such parameters are unavailable in non-laboratory environment. The use of low resolution ($> 1 \text{ cm}^{-1}$) allows i) to enhance SNR, ii) to decrease time measurement, iii) to use conventional detectors and iii) to considerably enlarge the spectral range²³. In low-resolution gas-phase FT-IR spectroscopy, absorbance evolution with gas concentration (Beer Lambert's law) is not linear, limiting accurate quantitative analyses. For instrumental resolution between 2 and 16 cm^{-1} , Bak and al. (1995) and Jaakkola and al. (1997) demonstrated that calibration curves $y = f(C)$ (where y is the infrared absorbance and C the gas concentration) are mainly under a polynomial form. Recently, the French National Agency for Radioactive Waste Management (ANDRA) has developed a completion for gas collection from clay rock formations^{24, 25}. The experimental approach is based on a borehole device equipped with a specific gas circulation module and connected to a mid infrared sensor using a multi-pass gas analyser cell²⁶. For the first time, the authors have in-situ (-500 m depth) continuously monitored transfer of CO₂ and CH₄ in the pore water of the clay formation of Callovo-Oxfordian level (COX) of the eastern part of Paris Basin (Meuse/Haute Marne Underground Research Laboratory).

The purpose of this article is to establish the mathematical laws allowing the transformation of IR absorbance of CO₂ and CH₄ into quantitative data expressed in concentration (ppm) or in partial pressure (mbar). Calibration of the infrared experiments have been conducted using different reference gas mixtures (CO₂, light alkanes, H₂O and N₂) of known ratios. A peculiar attention has been focussed on the dependence of calibration curves to the bulk pressure. Infrared calibration curves of CO₂ and CH₄ have been established in laboratory environment but can be applied in environmental monitoring. More generally, continuous in-situ monitoring constitutes a real technical and scientific challenge which can be extended to most environmental monitoring²⁷.

Experimental section

IR device: FT-IR spectrometer and gas analysis cell

A schematic of the instrument used for recording calibration spectra is presented figure 5.1. It consists on a Fourier transformed infrared spectrometer (Bruker, IFS 55) equipped with a non cooled DTGS detector and a ZnSe beamsplitter. The optical bench is purged with dry air free of CO₂. System is controlled by OPUS software and the recording parameters are:

- Spectral range: 5500-1000 cm⁻¹,
- Accumulation: 10 scans,
- Effective spectral resolution of 1 cm⁻¹ (instrumental spectral resolution : 2 cm⁻¹ and Zero filling : 2),
- Apodization : Blackman-Harris type,
- Phase correction: Mertz type.

The spectrometer is connected to variable long path gas cell (A 136/2-L Bruker) having a bulk volume of 2L²⁸. Gas cell is equipped with CaF₂ optical windows. Such specific windows are useful for long-term applications which not allow purge with dry air, i.e. underground laboratory condition, because moisture can damage conventionally ZnSe optical windows²⁶. In consequences, the lower limit of the spectral range is 1000 cm⁻¹. The optical path in the cell can be manually adjusted trough a micrometer screw in the range 0.8 m to 8 m with a length increment of 0.8 m. The gas cell is equipped with a pressure sensor from Boc Edwards with a pressure range from 1 to 2000 mbar and accuracy about ± 4 mbar. The cell is provided with an entrance valve and an exit valve. The entrance valve is connected to the reference gas sample. The exit valve is connected with a vacuum pump from Pfeiffer that allows evacuating the gas in order to reach a bulk pressure of 0.1 mbar. The connections are assured by Swagelok fittings. All the measurements are made at a constant room temperature (22°C).

Gas reference samples

Reference gas mixture are supplied by Messer France S.A.S.. Gas sample are packaged in over pressed cylinders and certified with a relative uncertainties of 2 %. Six different gas mixtures have been used for the CO₂ calibration: five binary mixtures CO₂/argon with five CO₂ concentrations (250 ppmv, 750 ppmv, 1000 ppmv, 1250 ppmv, 3100 ppmv) and one sevenfold mixture containing 3200 ppmv of CO₂, 410 ppmv of CH₄, 120 ppmv of C₂H₆, 60 ppmv of C₃H₈, 30 ppmv of C₄H₁₀ and N₂, and rest is Argon. This sevenfold gas mixture

was chosen according to the composition of the gas mixture foreseen by ANDRA in the COX formation. Two gas mixtures have been used for CH₄ calibration : one binary mixture CH₄/argon with 785 ppm of CH₄, and the same sevenfold gas mixture as CO₂. All the gas composition data are summarized in table 5.1.

Gas dilution method : optical dilution

To increase the number of gas mixture references, the optical dilution method has been applied. Indeed the Beer-Lambert law predicts that the absorbance is proportional to the concentration multiplied by the optical path length. Thus, a decrease of the optical path has the same effect than a decrease of the concentration in equal proportion²⁹. Furthermore, even in the case of the non respect of the linearity of Beer-Lambert law, this property is respected. All the quantitative data are expressed either in “ppm.m” or in “mbar.m” also called “partial pressure” in the rest of the paper.

Operating mode

The experimental procedure is the following:

- i) An optical path length of the gas cell is manually fixed using the micrometer screw,
- ii) The gas cell is purged twice with the gas calibration sample in order to eliminate residual gas traces,
- iii) The gas cell is empty and a single-beam reference spectrum is recorded,
- iv) The gas cell is filled with the same calibration sample used for step ii at a pressure of 900 mbar. A single-beam sample spectrum is recorded.
- v) The optical path length is increased by 0.8 m in order to increase the concentration by optical dilution.

The procedure ii to iv is repeated for all the different optical path lengths of the gas cell. The same operation is repeated for 26 different bulk pressures from 900 to 1400 mbar each 20 mbar. For each gas calibration sample, the procedure is repeated.

For each measurement, partial pressure of CO₂ and CH₄ is calculated taking into account the measured bulk pressure and the initial composition of the reference gas sample (table 5.1). The relative uncertainty of the known partial pressures is about 2.5 %.

Results and discussion

Figure 5.2 shows typical IR profile in the range 3200 – 2000 cm⁻¹ of the sevenfold gas calibration sample (gas mixture 1). For CO₂, only the fundamental ν_3 band centred at 2349 cm⁻¹ corresponding mainly to the PR profile has been considered, because $2\nu_2 + \nu_3$ and $\nu_1 + \nu_3$ contributions (3714 and 3611 cm⁻¹) are superimposed with strong contributions of H₂O. The fundamental ν_2 band at 667 cm⁻¹ is out of the spectral range. With a low effective spectral resolution of 1 cm⁻¹, the resolution of CO₂ ν_3 band is not good. In the case of CH₄ (figure 5.2), the band (ν_3) located at 3018 cm⁻¹ has been investigated. The other fundamental band (ν_4) located at 1306 cm⁻¹ will not be presented in this paper because water contributions are superimposed. On contrary with CO₂, the two fundamental bands of CH₄ are closed to be well-resolved presenting a clear PQR profile. It must be noticed that in the case of gas mixtures, CH₄ ν_3 band can be overlapped in the range of 3020 and 2850 cm⁻¹ by superimposition of others alkanes contributions (C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀).

Area of the different ν_3 bands of CO₂ and CH₄ have been calculated using a peak integration method of the OPUS software³⁰. In the case of CO₂, the whole band is integrated between 2400 and 2220 cm⁻¹. The result of integration method is stored and called integrated area A_{CO_2} of CO₂. In the case of CH₄, only the Q-branch is integrated between 3022 and 3002 cm⁻¹ noticed A_{CH_4} . Only the Q-branch is integrated because of its high intensity and weak superimposition with other alkane contributions. A_{CH_4} and A_{CO_2} are presented in arbitrary unit (A.U.).

A curve of calibration is obtained by grouping together the measurements made at the ten different optical path for a fixed bulk pressure. Figure 5.3 presents one of the calibration curves for CO₂ (ν_3 band at 2349 cm⁻¹) and CH₄ (ν_3 band at 3018 cm⁻¹) for a bulk pressure of 1.2 bar. The results are presented in partial pressure versus the integrated area. The high values of the integrated area A_{CO_2} and A_{CH_4} are limited by the non linearity of the detector for A_{CO_2} higher than 100 A.U. and A_{CH_4} higher to 11 A.U.. Results (figure 5.3) show clearly a non-linear dependence of measured absorbance and partial pressure data both for CO₂ and CH₄. As explained before, derivation from the linearity (Beer-Lambert law) can be mainly awarded to the low effective spectral resolution (1 cm⁻¹) compared to the molecular line width

of the measured gases (0.1 cm^{-1})^{23, 31}. The two different curves in figure 5.3 have been fitted by different mathematical laws. Best fits are obtained using polynomial relations of third order $f(A_x)$ (figure 5.3)³¹:

$$p_x = f(A_x) = \sum_{i=1}^3 k_{i,x} \cdot A_x^i \quad (1)$$

where:

- x represents the considered gas (CO_2 or CH_4),
- p_x represents the partial pressure of the considered gas x ,
- A_x is the integrated area for the considered gas x according to the below specifications,
- i is an integer representing the i th order of the fitting constant or polynomial coefficient $k_{i,x}$
- A_x^i is A_x in the power i ,

Regression coefficients are equal to 0.9989 and 0.9997 for CH_4 and CO_2 respectively.

Figure 5.4 illustrates in 2D-projection the impact of bulk pressure (P_{tot}) (1, 1.1, 1.2 and 1.3 bar) on the non-linear dependence of measured integrated area data with partial pressure. An important result is that both for CO_2 and CH_4 , polynomial relation of third order is conserved, only the different coefficients of the polynomial equation varied. Table 5.2 contains the coefficients k_{i,CH_4} of fitting curves obtained for CH_4 . Table 5.3 contains the coefficients k_{i,CO_2} of fitting curves for CO_2 . Figure 5.5 shows the pseudo-3D discontinuous representation of all the 26 fitting curves (one by studied bulk pressure) determined in our study for CH_4 (a) and CO_2 (b). Every fitting curves presented in figure 5.5 are described by the relation 1. We observed on figure 5.5a, that the CH_4 curve corresponding to 1.18 bar bulk pressure, seems to present a different curvature from the other curves, especially from the curves corresponding to 1.2 and 1.16 bar bulk pressures. The origin of this difference can be explained by the uncertainty of measurement.

At this stage, it can be possible to determine the partial pressures of CO_2 and CH_4 from the measured integrated area, but only when the bulk pressure of the gas mixture strictly corresponds to one of that studied in laboratory environment. However, within the framework of our study concerning gas mixtures in environment conditions, the bulk pressure is not enslaved and varies continuously. Next step of our experimentation consists in establishing mathematical law allowing extrapolation of these calibration curves whatever a continuous

variation of the bulk pressure. Figure 5.6 exhibits the evolution of the $k_{i,x}$ coefficients according to the bulk pressure (P_{tot}) for the calibration curves of CH_4 (a) and CO_2 (b) respectively. It can be noticed that there are relations governing the evolution of every $k_{i,x}$ coefficient according with bulk pressure. In first hypothesis, it has been assumed that polynomial function of second or third order could perform this relation. The figure 5.6 shows both the evolution of $k_{i,x}$ coefficient for CH_4 and CO_2 as a function of the bulk pressure and the best polynomial fit, taking into account that this polynomial relation only depends on bulk pressure. The coefficients of the CH_4 curve corresponding to 1.18 bulk pressure are not taken into account (figure 5.6a). The $k_{i,x}$ coefficient evolution with bulk pressure can be written according to the following general formula:

$$k_{i,x} = \sum_{j=1}^n \alpha_{j,x} \cdot P_{tot}^j + \alpha_{0,x} \quad (2)$$

where:

- x represents the considered gas (CO_2 or CH_4),
- $k_{i,x}$ are the polynomial coefficient of the i^{th} order for considered gas x (CO_2 or CH_4),
- j is an indice which varies between 1 and n,
- n is the degree of the polynomial function and is equal to 2 or 3,
- P_{tot}^j is the value of the bulk (total) pressure in the power j,
- $\alpha_{j,x}$ are fitting constants of the j^{th} order for the considered gas x (CO_2 or CH_4). This fitting constant allowed to described bulk pressure dependence of the $k_{i,x}$ coefficient,
- $\alpha_{0,x}$ is 0 order fitting constant.
- A_x^i is the integrated area A for the considered gas x in the power i.

The $\alpha_{j,x}$ coefficients are presented in table 5.4 for CH_4 and in table 5.5 for CO_2 . The relation 2 allows us to predict the polynomial coefficient $k_{i,x}$ in a continuous domain of bulk pressure from 0.9 to 1.4 bar. By combining relation 1 and 2, it is possible to obtain a two-dimensional non linear interpolation of the calibration curves :

$$p_x = f_{P_{tot}}(A_x) = \sum_{i=1}^3 \left(\sum_{j=1}^n \alpha_{j,x} \cdot P_{tot}^j + \alpha_{0,x} \right) \cdot A_x^i \quad (3)$$

where:

- x represents the considered gas (CO_2 or CH_4),
- i and j are independent indices,

- $f_{P_{tot}}(A_x)$ is the representation of the dependence of p_x (partial pressure of CO₂ or CH₄) in P_{tot} and integrated area A of the considered gas x ,
- $\alpha_{j,x}$ are fitting constants of the j^{th} order for the considered gas x (CO₂ or CH₄), which allows to described bulk pressure dependence of the $k_{i,x}$ coefficient,
- $\alpha_{0,x}$ is 0 order fitting constant for the considered gas x ,
- P_{tot}^j is the value of the bulk pressure in the power j ,

The relation 3 describes a pseudo-3D surface which is represented on figure 5.7a for CH₄ and 7b for CO₂., This surface can be considered as a continuous representation of the double dependence of integrated peak area or absorbance in function of partial pressure (or concentration) and bulk pressure.

The validation of our prediction model described by the relation 3 is illustrated for CH₄ on figure 5.8 and for CO₂ figure 5.9. This validation step consists in the comparison of the measured partial pressure coupling the pressure sensor data and known concentration with those calculated from infrared measurements using relation 3. In the case of CH₄ (figure 5.8), data coming from spectra acquired with 1.18 bar bulk pressure, which are not taking into account for the 3D-model determination, are taking into account in the validation step. Parts a of figure 5.8 and 5.9 are the representations of the partial pressure obtained by the relation 3 model (calculated partial pressures) versus the known partial pressures of CH₄ and CO₂ respectively. Experimental data have been fitted by a linear regression. Better will be calibration model closer to 1 will be the slope of the fitting curve. The slope for CH₄ and CO₂ are respectively equal to 0.9995 and 0.998. This clearly indicates that correlation between the known partial pressures of CH₄ and CO₂ and the partial pressure of the considered gas obtained by the relation 3 model is very good. Parts b of figure 5.8 and 5.9 represent the relative error of the partial pressure prediction versus the absolute partial pressure for CH₄ and CO₂ respectively. The relative error of the prediction model is calculated for each experiment point represented in figures 5.8a and 5.9a by the following relation :

$$Relative\ error\ \% = \frac{p_x(calculated) - p_x(known)}{p_x(known)} \times 100 \quad (4)$$

where:

- p_x (known) represents the partial pressures of the considered gas x , coupling the pressure sensor data and known concentration of reference mixture,

- p_x (calculated) represents the partial pressure of the considered gas x calculated from infrared measurements using relation 3.

In the two cases of CH_4 and CO_2 (figure 5.8b and 5.9b), the relative error of the prediction model is evaluated at $\pm 3\%$. Below a partial pressure of 0.5 mbar.m, the relative error evolution shows :

- p_{CO_2} is overestimated by 3D-model of CO_2 . Relative error is between 0 and 13 %,
- p_{CH_4} is overestimated by 3D-model of CH_4 . Relative error is between 0 and – 7 %.

This is the mean absolute relative error (rMAE):

$$rMAE = \frac{1}{N_x} \sum_1^{N_x} \left(\frac{|p_x(\text{known}) - p_x(\text{calculated})|}{p_x(\text{calculated})} \right) \quad (5)$$

where N_x is the number of data points for the considered gas x ($N_{\text{CO}_2} = 642$ and $N_{\text{CH}_4} = 544$)

The rMAE is about 1.66 % for p_{CO_2} and about 1,37 % for p_{CH_4} .

Conclusion

Analysis of natural gases of the field in the form of absolute partial pressure requires the use of low resolution FT-IR spectrometry as one of the most powerful techniques. Calibration in laboratory shows that band intensity in the mid-IR range does not linearly increase with partial pressure. On the other hand, we quantified the effect of the bulk pressure between 900 and 1400 mbar. The increase of bulk pressure induces a decrease of the partial pressure estimate. The mean absolute relative errors are about 1.66 % and 1,37 % for partial pressure determination of CO_2 and CH_4 respectively whatever the absorption coefficient is. Such deviation confirm the ability of FT-IR spectroscopy for on-line analysis for simultaneous gas measurement ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$). Presence of water vapour is probably one of the main limitation of this process. Bending vibrations of water are superimposed to bending vibration of CH_4 and stretching vibration can mask the contribution band of CO_2 . The presence of isotopic CO_2 species with spectral contribution superimposed to the ν_3 stretching vibration of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ create a slight perturbation of the estimate of CO_2 partial pressure. The role of the greenhouse gases in the climate regulation greatly justify development of on line and in-situ gas measurements at the interfaces of the atmosphere-biosphere-geosphere systems. Control of

gas emission from rock formation dedicated to nuclear waste deposits is also a key action to characterize the complex gas-mineral-organic matter association in low permeability rocks and to predict gas evolution induced anthropic activity. Quantification and monitoring of gas production from tight gas reservoir will be probably a great challenge for petroleum and gas industry in the next future. It will require performant tools for long term survey. Low resolution FT-IR spectroscopy can be one of the applied efficient tools in condition to take into account the deviation from the Beer-Lambert law and calibration parameter determined in this work.

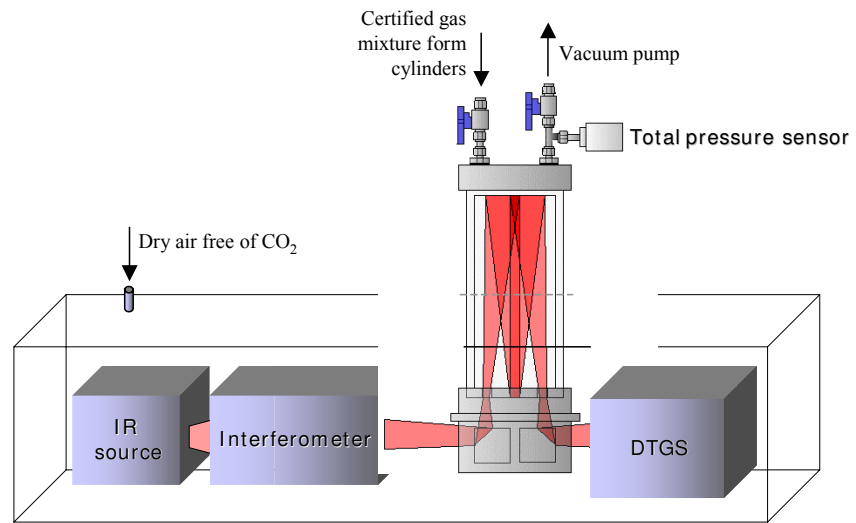


Figure 5.1: schema of the experimental device

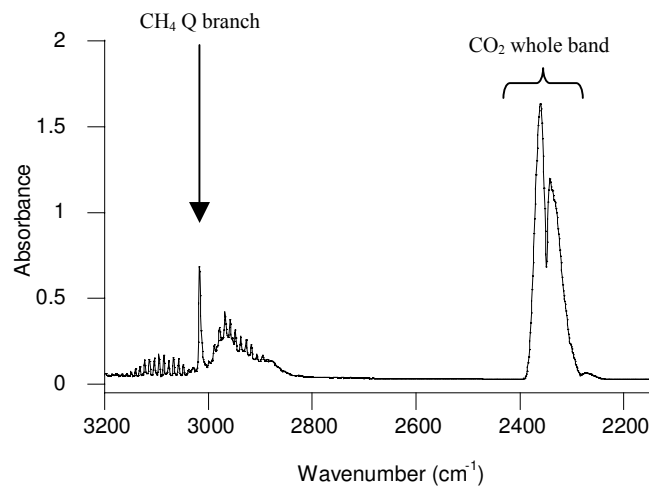


Figure 5.2: Example of typical infrared profile of the reference gas mixture n°1 (table 5.1)

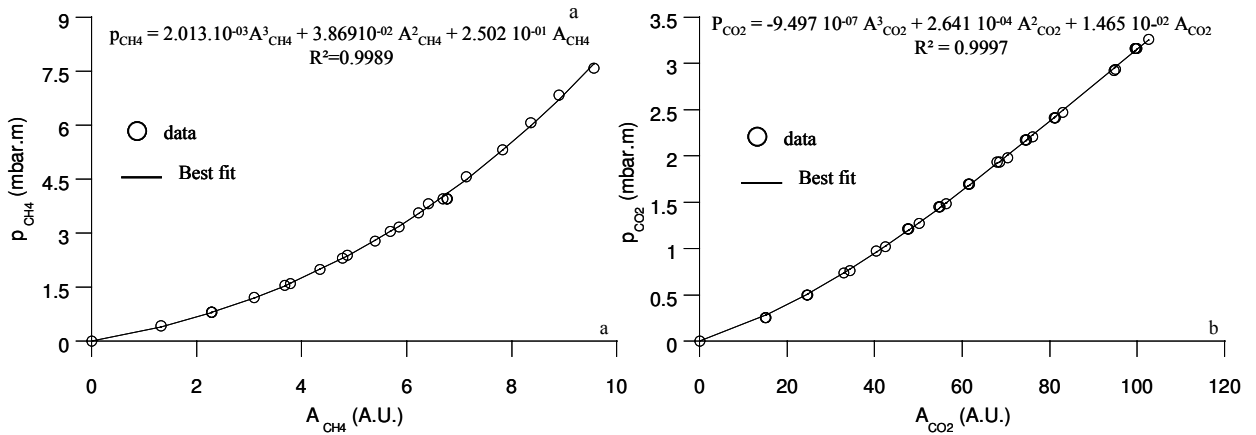


Figure 5.3: evidence of non-linearity of the relation between the integrated area A and the partial pressure p for CH₄ (a) and CO₂ (b). Measurements are made with a bulk pressure of 1.2 bar.

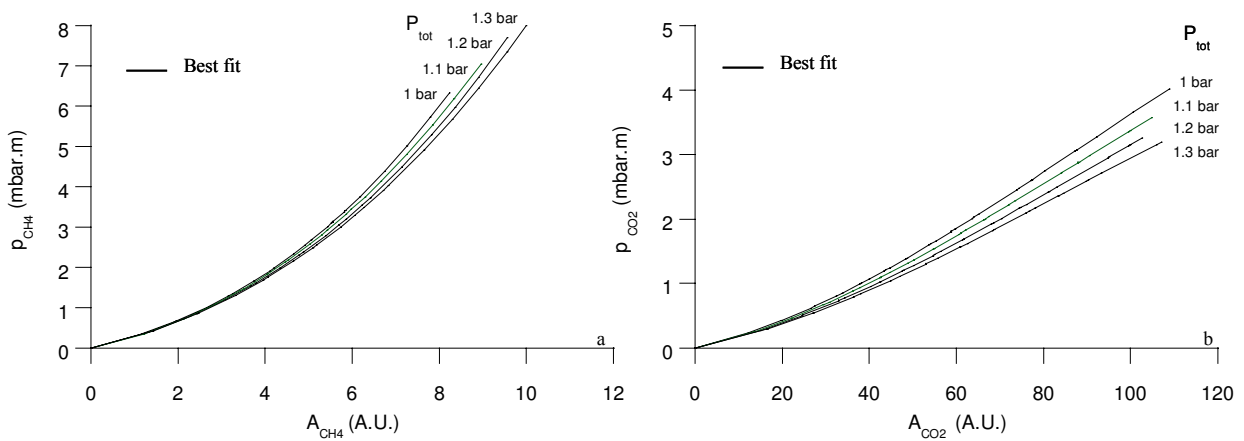


Figure 5.4: Evidence of the effect of the bulk pressure P_{tot} on the relation between the areas of CH₄ Q branch (a) and CO₂ band (b) and partial pressures. Fitting curves represent data obtained at different bulk pressures (P_{tot} =1 bar, 1.1 bar, 1.2 bar, 1.3 bar).

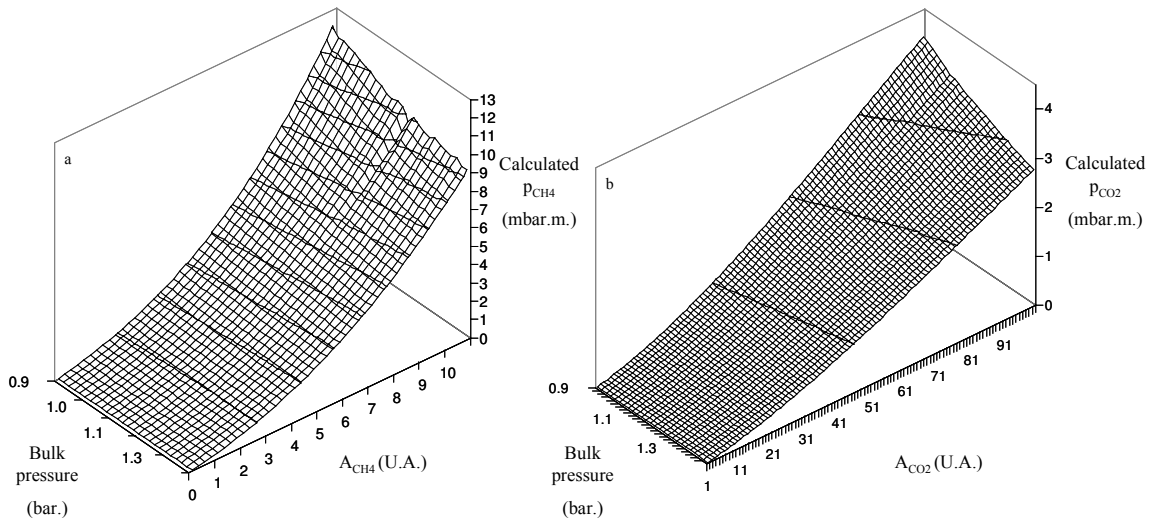


Figure 5.5: 3D-representation of the 26 calibration curves, one by studied bulk pressure from 0.9 to 1.4 bar for CH_4 (a) and CO_2 (b).

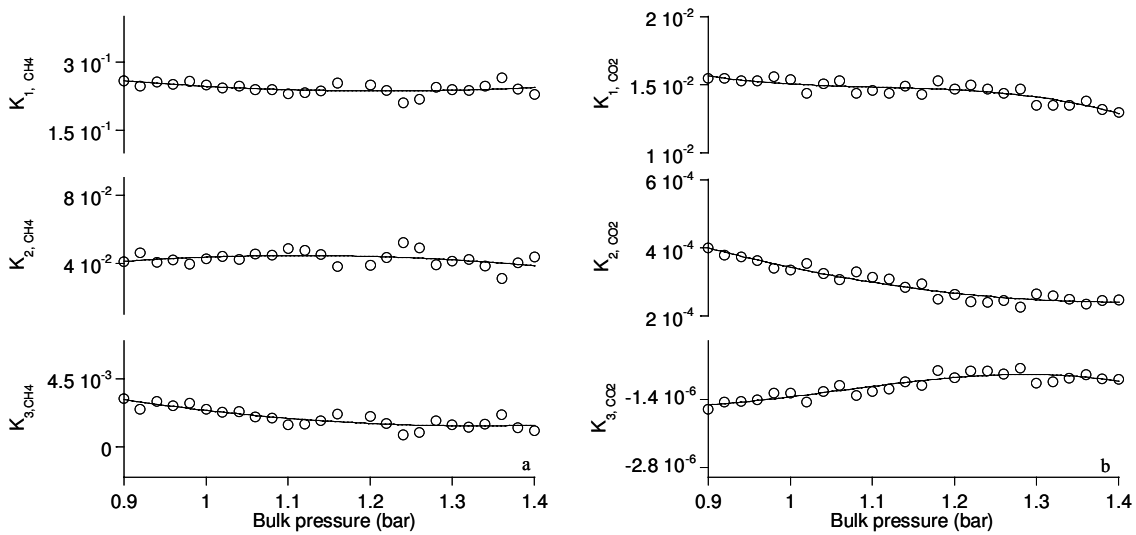


Figure 5.6: Dependence of the polynomial coefficients k_{i,CO_2} and k_{i,CH_4} of calibration of CH_4 (a) and CO_2 (b) according to the bulk pressure. Representation of the best fit allowing to describe this dependence (the fits coefficients meets itself in the table 5.4 for the CH_4 and table 5.5 for the CO_2)

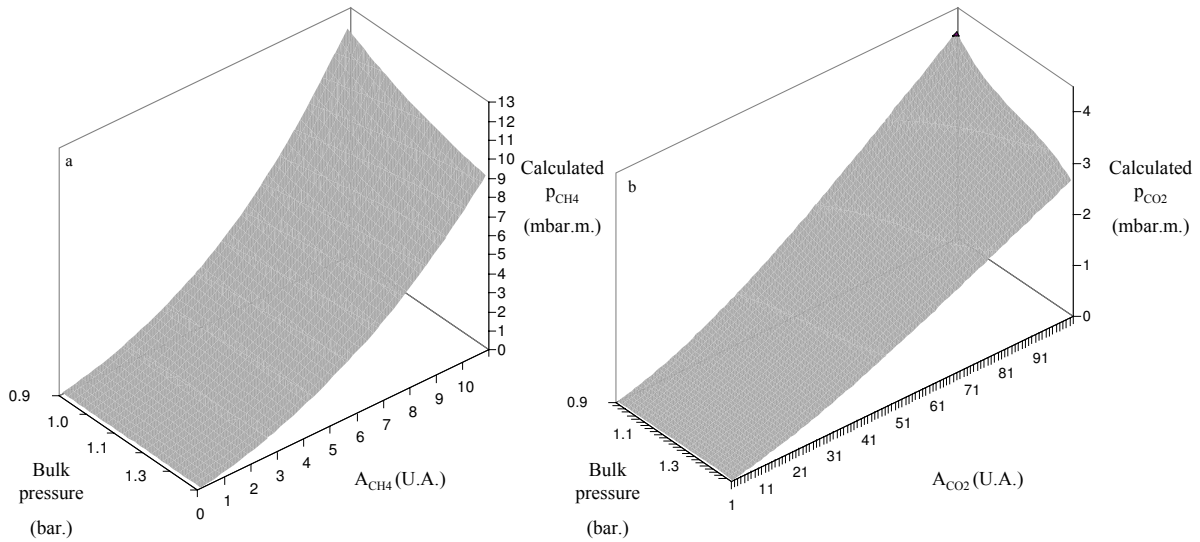


Figure 5.7: 3D-representation of the prediction model described by relation 3 (see text). The predicted domain is a continuous domain for bulk pressure from 0.9 to 1.4 bar for CH_4 (a) and CO_2 (b). The prediction model is obtained by a two-dimensional non linear interpolation of the calibration curves presented figure 5.

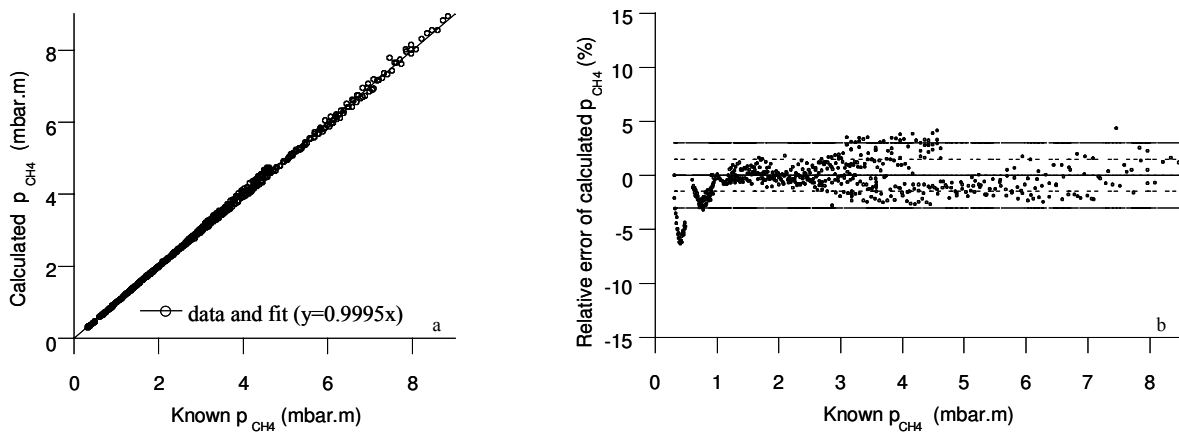


Figure 5.8: (a) Calculated partial pressure of CH_4 (mbar.m) vs known partial pressure of CH_4 (mbar.m) coupling the pressure sensor data and known concentration of reference mixture. Data are obtained from 0.9 bar to 1.4 bar bulk pressure are presented. (b) representation of relative error of the calculated partial pressure of CH_4 vs known partial pressure of CH_4 (mbar.m).

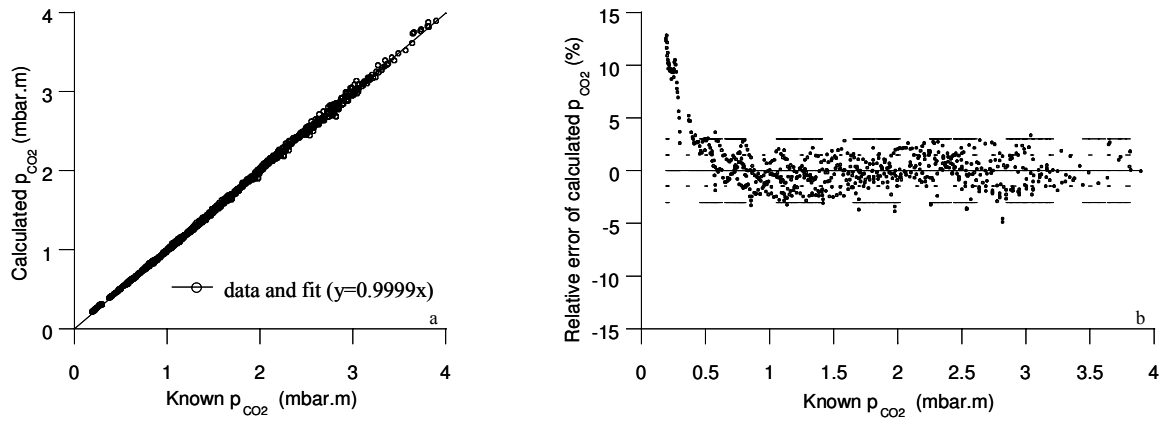


Figure 5.9: (a) Calculated partial pressure of CO₂ (mbar.m) vs known partial pressure of CO₂ (mbar.m) coupling the pressure sensor data and known concentration of reference mixture. Data are obtained from 0.9 bar to 1.4 bar bulk pressure are presented. (b) representation of relative error of the calculated partial pressure of CO₂ vs known partial pressure of CO₂ (mbar.m).

Table 5.1: Compositions of the seven reference gas mixtures used for calibration of CO_2 and CH_4 .

Gas mixture	CO_2 (ppm)	CH_4 (ppm)	C_2H_6 (ppm)	C_3H_8 (ppm)	n- C_4H_{10} (ppm)	N_2 (ppm)	Argon
1	3200	410	120	60	30	30.2	rest
2	-	785	-	-	-	-	rest
3	250	-	-	-	-	-	rest
4	750	-	-	-	-	-	rest
5	1000	-	-	-	-	-	rest
6	1250	-	-	-	-	-	rest
7	3100	-	-	-	-	-	rest

Table 5.2 : Coefficients of third order polynomial fitting curves for CH_4

Bulk pressure (bar)	K_{1,CH_4}	K_{2,CH_4}	K_{3,CH_4}
0.9	2.59E-01	4.09E-02	3.23E-03
0.92	2.47E-01	4.63E-02	2.50E-03
0.94	2.57E-01	4.05E-02	3.00E-03
0.96	2.52E-01	4.19E-02	2.74E-03
0.98	2.58E-01	3.95E-02	2.89E-03
1	2.50E-01	4.25E-02	2.51E-03
1.02	2.43E-01	4.41E-02	2.29E-03
1.04	2.48E-01	4.24E-02	2.35E-03
1.06	2.39E-01	4.56E-02	1.98E-03
1.08	2.40E-01	4.49E-02	1.92E-03
1.1	2.30E-01	4.88E-02	1.49E-03
1.12	2.33E-01	4.76E-02	1.51E-03
1.14	2.37E-01	4.51E-02	1.77E-03
1.16	2.54E-01	3.81E-02	2.19E-03
1.2	2.50E-01	3.87E-02	2.01E-03
1.22	2.38E-01	4.32E-02	1.55E-03
1.24	2.11E-01	5.21E-02	8.27E-04
1.26	2.18E-01	4.91E-02	9.49E-04
1.28	2.45E-01	3.93E-02	1.75E-03
1.3	2.39E-01	4.13E-02	1.47E-03
1.32	2.38E-01	4.23E-02	1.31E-03
1.34	2.47E-01	3.85E-02	1.53E-03
1.36	2.66E-01	3.11E-02	2.14E-03
1.38	2.41E-01	4.03E-02	1.29E-03
1.4	2.29E-01	4.38E-02	1.07E-03

Table 5.3 : Coefficients of third order polynomial fitting curves for CO₂

Bulk pressure (bar)	K _{1,CO2}	K _{2,CO2}	K _{3,CO2}
0.9	1.55E-02	4.01E-04	-1.5990E-06
0.92	1.55E-02	3.80E-04	-1.4470E-06
0.94	1.53E-02	3.74E-04	-1.4390E-06
0.96	1.53E-02	3.63E-04	-1.3980E-06
0.98	1.56E-02	3.41E-04	-1.2690E-06
1	1.54E-02	3.36E-04	-1.2650E-06
1.02	1.44E-02	3.55E-04	-1.4510E-06
1.04	1.51E-02	3.24E-04	-1.2280E-06
1.06	1.53E-02	3.08E-04	-1.1130E-06
1.08	1.44E-02	3.30E-04	-1.3180E-06
1.1	1.46E-02	3.14E-04	-1.2280E-06
1.12	1.44E-02	3.09E-04	-1.1850E-06
1.14	1.49E-02	2.84E-04	-1.0380E-06
1.16	1.43E-02	2.94E-04	-1.1120E-06
1.18	1.53E-02	2.49E-04	-8.0410E-07
1.2	1.47E-02	2.64E-04	-9.4970E-07
1.22	1.50E-02	2.42E-04	-8.1160E-07
1.24	1.47E-02	2.41E-04	-8.1630E-07
1.26	1.44E-02	2.46E-04	-8.7890E-07
1.28	1.47E-02	2.27E-04	-7.4990E-07
1.3	1.35E-02	2.65E-04	-1.0530E-06
1.32	1.35E-02	2.59E-04	-1.0300E-06
1.34	1.35E-02	2.49E-04	-9.6530E-07
1.36	1.38E-02	2.36E-04	-8.8630E-07
1.38	1.32E-02	2.46E-04	-9.6820E-07
1.4	1.30E-02	2.47E-04	-9.8930E-07

Table 5.4 : $\alpha_{j,x}$ coefficients of relation 2 for CH₄

	$\alpha_{2,CH4}$	$\alpha_{1,CH4}$	$\alpha_{0,CH4}$
K _{3,CH4} (P _{tot})	9.4008E-03	-2.4999E-02	1.8023E-02
K _{2,CH4} (P _{tot})	-7.5738E-02	1.6900E-01	-4.9780E-02
K _{1,CH4} (P _{tot})	2.2479E-01	-5.4718E-01	5.6941E-01

Table 5.5 : $\alpha_{j,x}$ coefficients of relation 2 for CO₂

	$\alpha_{3,CO2}$	$\alpha_{2,CO2}$	$\alpha_{1,CO2}$	$\alpha_{0,CO2}$
K _{3,CO2} (P _{tot})	-1.4065E-05	4.4721E-05	-4.5207E-05	1.3205E-05
K _{2,CO2} (P _{tot})		6.3162E-04	-1.7704E-03	1.4819E-03
K _{1,CO2} (P _{tot})	-5.5591E-02	1.8434E-01	-2.0536E-01	9.1656E-02

Bibliography

- (1) Watson, R. T. *Journal of Environmental Monitoring* **2008**, *10*, 288.
- (2) Andra Dossier 2005 Argile: *Evaluation of the feasibility of a geological repository in an argillaceous formation*, 2005.
- (3) Thury, M. *C.R. Physique* **2002**, *3*, 923-933.
- (4) Leroy, P.; Revil, A.; Altmann, S.; Tournassat, C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, *71*, 1087-1097.
- (5) Bradbury, M. H.; Baeyens, B. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1998**, *62*, 783-795.
- (6) Parkhurst, D. L.; Appelo, C. A. J. *User's guide to PHREEQC (vers. 2) - a computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations, Report 99/4259*, 1999, pp 312.
- (7) Van der Lee, J.; De Windt, L. *CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Users Manual, N°LHM/RD/02/13 Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France*, 2002, pp 116.
- (8) Xu, T.; Sonnenthal, E.; Spycher, N.; Pruess, K. **2006**, *32*, 145.
- (9) De Windt, L.; Badreddine, R.; Lagneau, V. *First International Conference on Engineering for Waste Treatment: Beneficial Use of Waste and By-Products (WasteEng2005)* **2007**, *139*, 529.
- (10) Montarnal, P.; Mügler, C.; Colin, J.; Descostes, M.; Dimier, A.; Jacquot, E. *Clay in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement - Part 1* **2007**, *32*, 507.
- (11) Degueldre, C.; Scholtis, A.; Laube, A.; Turrero, M.; Thomas, B. *Applied Geochemistry* **2003**, *18*, 55.
- (12) Pearson, F. J.; Arcos, D.; Bath, A.; Boisson, J.-Y.; Fernández, A. M.; Gäbler, H.-E.; Gaucher, E.; Gautschi, A.; Griffault, L.; Hernán, P.; Waber, H. N. *Mont Terri Project - Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory; Rapports de l'OFEGReport, Série Géologie n°5*, 2003, pp 317.
- (13) Girard, J.-P.; Fléhoc, C.; Gaucher, E. *Selected Papers from the 5th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry, Heron Island, Great Barrier Reef, Australia, 26-30 May 2003* **2005**, *20*, 713.
- (14) Oppenheimer, C.; Francis, P.; Burton, M.; Maciejewski, A. J. H.; Boardman, L. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **1998**, *67*, 505.
- (15) Muller, U.; Heise, H. M.; Mosebach, H.; Gartner, A. G.; Hausler, T. *Field analytical chemistry and technology* **1999**, *3*, 141-159.
- (16) Griffith, D. W. T. *Applied Spectroscopy* **1996**, *50*, 59-70.
- (17) Hanst, P. L.; Hanst, S. T. In *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*; Sigrist, M. W., Ed., 1994; Vol. 127, pp 335 - 470.
- (18) Esler, M. B.; Griffith, D. W. T.; Wilson, S. R.; Steele, L. P. *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 206-215.
- (19) Galle, B.; Samuelsson, J.; Svensson, B. H.; Borjesson, G. *Environmental Science & Technology* **2001**, *35*, 21-25.
- (20) Grutter, M. *Atmosfera* **2003**, *16*, 1.
- (21) Doyle, W. M. *Process Control and Quality* **1992**, *2*, 11.
- (22) Hakuli, A.; Kytokivi, A.; Lakomaa, E. L.; Krause, O. *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 1881-1886.
- (23) Jaakkola, P.; Tate, J. D.; Paakkunainen, M.; Kauppinen, J.; Saarinen, P. *Applied Spectroscopy* **1997**, *51*, 1159 - 1169.
- (24) Vinsot, A.; Mettler, S.; Wechner, S. *Physic and Chemistry of the Earth* **2008**, in press.

- (25) Vinsot, A.; Appelo, C. A. J.; Cailteau, C.; Wechner, S.; Pironon, J.; De Donato, P.; De Cannière, P.; Mettler, S.; Wersin, P.; Gäbler, H.-E. *Physic and Chemistry of the Earth* **2008**, *accepted*.
- (26) Cailteau, C.; de Donato, P.; Vinsot, A.; Pironon, J.; Garnier, C.; Barrès, O. (*submitted to Journal of Environmental Monitoring*) **in preparation**.
- (27) Bourgeois, W.; Romain, A. C.; Nicolas, J.; Stuetz, R. M. *Journal Of Environmental Monitoring* **2003**, *5*, 852-860.
- (28) White, J. U. *Journal of the Optical Society of America* **1942**, *32*, 285.
- (29) Hall, M. J.; Lucas, D.; Koshland, C. P. *Environmental Science & Technology* **1991**, *25*, 260-267.
- (30) Stenger, H. G.; Meyer, E. C. *Energy & Fuels* **1992**, *6*, 277-286.
- (31) Bak, J.; Larsen, A. *Applied Spectroscopy* **1995**, *49*, 437-443.

6. ANALYSE QUANTITATIVE DES GAZ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.

L'analyse des spectres Raman de gaz nécessite deux types de calibrages : un calibrage en longueur d'onde et un calibrage de l'intensité pour une approche quantitative ou semi-quantitative.

Afin de pouvoir étudier tous les gaz potentiellement présents dans le mélange de gaz issu du forage, les spectres Raman sont acquis entre 554 et 700 nm, soit entre 737,8 et 4502 cm^{-1} pour une longueur d'onde excitatrice de 532 nm. Le spectromètre FHR 640 a été conçu pour fonctionner dans le visible et son unité effective de fonctionnement est le nanomètre. Tous les calibrages et spectres ont donc été acquis en nanomètres, puis, quand cela est nécessaire, convertis en nombres d'onde relatifs (cm^{-1}).

Compte tenu de la largeur du capteur CCD et des spécifications de l'appareil, cet intervalle de mesure est couvert par cinq spectres distincts d'une largeur d'un peu plus de 30 nm qui se chevauchent sur environ 0,3 nm (soit dix pixels). Dans ce cas, le logiciel SynerJY concatène les différents spectres et effectue un calcul automatique qui permet d'ajuster les profils de lignes de base des spectres entre eux. Les bornes et les centres des fenêtres spectrales des différents spectres sont précisés dans le tableau 6.1 et sont convertis en nombres d'onde relatifs dans le tableau 6.2. Les zones de recouvrement ont été choisies pour ne présenter aucun signal Raman. Cela garantit, d'une part, que le calcul visant à ajuster les lignes de bases ne soit pas faussé par un tel signal et, d'autre part, qu'un signal émanant d'un gaz ne soit pas affecté par ce calcul. Tous les spectres Raman présentés dans ce document ont été acquis en respectant cette configuration spectrale. La largeur de la fente d'entrée a été fixée à 0,2 mm et la puissance du laser à 1,99 W.

Tableau 6.1 : Spécifications des différentes fenêtres spectrales exprimées en nm d'un spectre Raman acquis avec le spectromètre FHR640 équipé d'un réseau de 2400 traits/mm. La fenêtre spectrale couvre 30 nm et les spectres se chevauchent sur 0,3 nm.

N° de la fenêtre	Centre de la fenêtre (nm)	Borne 1 (nm)	Borne 2 (nm)
1	568,81	553,596	583,817
2	598,574	583,523	613,411
3	628,002	613,122	642,665
4	657,084	642,378	671,567
5	685,812	671,283	700,11

Tableau 6.2 : Spécifications des différentes fenêtres spectrales exprimées en cm^{-1} d'un spectre Raman acquis avec le spectromètre FHR640 équipé d'un réseau de 2400 traits/mm.

N° de la fenêtre	Centre de la fenêtre (cm^{-1})	Borne 1 (cm^{-1})	Borne 2 (cm^{-1})
1	1207,78	724,63	1659,68
2	2081,97	1651,05	2486,06
3	2864,82	2478,37	3228,13
4	3569,59	3221,18	3897,79
5	4207,08	3891,49	4504,87

6.1. CALIBRAGE EN LONGUEUR D'ONDE : APPROCHE QUALITATIVE

La réponse en longueur d'onde du spectromètre doit être calibrée. Elle assure l'attribution des pics aux espèces moléculaires analysées. La réponse doit être stable dans le temps, linéaire et reproductible. Dans le cas contraire, une correction peut être appliquée.

Pour effectuer un calibrage en longueur d'onde, on utilise une (ou plusieurs) lampe de références (argon, mercure) qui émet un grand nombre de raies connues (Kim *et al.*, 1986) (figure 6.1). Les spectres sont effectués plusieurs fois avec des temps de comptage plus ou moins longs en respectant les fenêtres spectrales décrites dans le tableau 6.1. Une fois les positions des raies repérées, elles sont comparées à celles de la littérature (Kim *et al.*, 1986). Le calibrage en longueur d'onde a été effectué dans l'unité effective du spectromètre, c'est-à-dire le nanomètre.

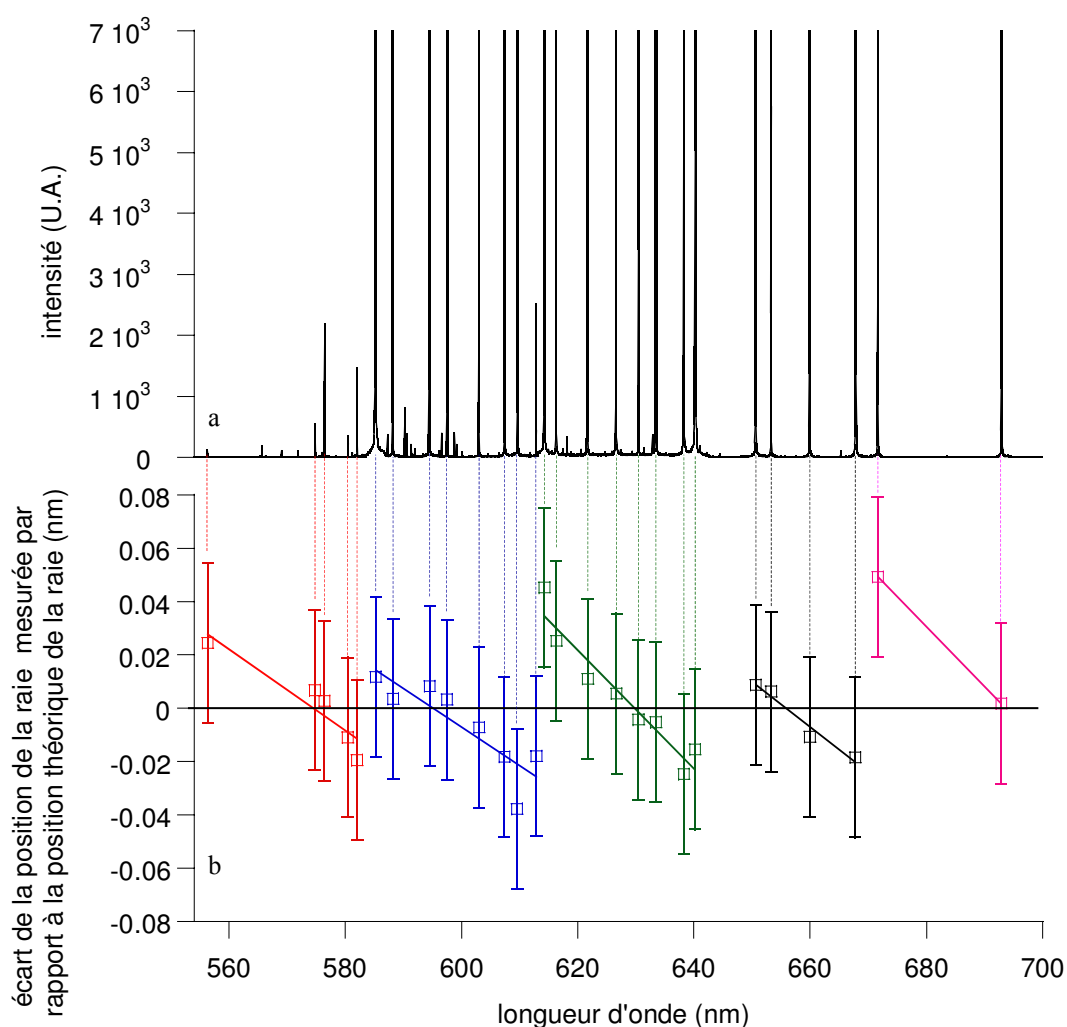


Figure 6.1 : Exemple de calibrage en longueur d'onde : a) Spectre de la lampe Néon utilisée pour le calibrage en longueur d'onde du spectromètre Raman. b) Chaque position de raie mesurable de la lampe à Néon de la figure a est reporté figure b. L'axe des ordonnées donne l'écart de la longueur d'onde mesurée par rapport à la longueur d'onde théorique de chaque raie (un écart nul signifie que la position de la raie correspond exactement à celle prévue par la théorie). Chaque couleur représente les raies situées dans une fenêtre spectrale particulière (rouge n° 1, bleu n° 2, vert n° 3, noir n° 4, rose n° 5). La barre d'erreur représente l'incertitude liée au pouvoir de résolution de la caméra CCD (soit ± 0.03 nm).

Le résultat du test de répétabilité avec la lampe à Néon et la lampe à Mercure est reporté figure 6.1. On constate une déviation des positions qui suit la même tendance pour chaque fenêtre spectrale. Les écarts de longueur d'onde constatés des raies mesurées par rapport aux raies théoriques varient de $-0,03$ à $+0,03$ nm (en général). Un tel écart correspond au pouvoir de résolution de la caméra CCD ($0,03$ nm). Cette déviation est donc suffisamment faible pour qu'aucune correction ne soit effectuée sur les spectres.

6.2. CALIBRAGE DE L'INTENSITE : APPROCHE QUANTITATIVE

En théorie, la concentration d'une espèce moléculaire est proportionnelle à l'intensité du signal Raman. Cependant, l'approche quantitative d'un mélange de gaz répond à un certain nombre de règles.

6.2.1. Approche théorique

L'intensité diffusée dépend :

- De la puissance du faisceau laser incident ;
- De la section efficace de diffusion de l'espèce considérée (elle représente la mesure de la quantité de lumière diffusée intégrée un élément d'angle solide de l'échantillon considéré qui correspond également à la probabilité d'interaction d'une particule avec le laser) ;
- De la concentration de l'espèce qui diffuse ;
- Du temps de comptage ;
- Du spectromètre (fonction d'appareil – chapitre 2.3) et de la largeur de la fente d'entrée.

Afin de maximiser le rapport signal sur bruit, les spectres Raman sont accumulés. Le spectre se présente habituellement en nombres d'onde relatifs (cm^{-1}) en abscisse et en unité arbitraire (UA) en ordonnée. L'unité arbitraire est représentative du nombre de photons reçus par le détecteur pendant le temps d'accumulation (ou temps de comptage). On comprend que l'intensité d'un pic sera directement proportionnelle au temps de comptage des spectres.

L'intensité est caractérisée par l'aire intégrée du pic I_{gaz} . Dans ce cas, l'intensité I_{gaz} s'exprime en unité arbitraire multipliée par un nombre d'ondes ($\text{UA} \cdot \text{cm}^{-1}$). Pour permettre une analyse quantitative quelque soit le temps de comptage, les valeurs obtenues pour l'intensité sont divisées par le temps de comptage effectif pour chaque spectre ($\text{UA} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). D'une façon générale, on peut donc écrire la relation suivante qui relie l'intensité d'un pic sur un spectre Raman au nombre de molécules qui interagissent avec le laser (Dubessy *et al.*, 1989) :

$$I_{\text{gaz}} = \frac{N_{\text{gaz}}}{V} \times \sigma_{\text{gaz}} \times \Omega \times W_{\text{laser}} \times f_{\text{app}} \quad (6.1)$$

Où :

I_{gaz} : aire du pic (branche Q uniquement) pour un gaz en particulier divisée par le temps d'accumulation du spectre (UA.s⁻¹.cm⁻¹).

N_{gaz} : nombre de molécules du gaz dans l'échantillon dans le volume V (L) excité.

σ_{gaz} : section efficace relative (barn), grandeur physique correspondant à la probabilité d'interaction d'un photon avec un niveau de vibration qui est spécifique à chaque gaz et qui est relative à la longueur d'onde du laser.

Ω : angle solide qui sera ici l'angle solide entier 4π (stéradian).

W_{laser} : puissance du laser (W).

f_{app} : fonction dite d'appareil qui est spécifique à l'ensemble de l'appareil, de sa configuration et des optiques et qui dépend de la longueur d'onde considérée (unité arbitraire).

V : volume considéré (L).

Nous avons choisi de regrouper l'ensemble des paramètres relatifs au gaz considéré et à l'appareil. L'équation 6.1 devient :

$$I_{\text{gaz}} = \frac{N_{\text{gaz}}}{V} \times \alpha_{\text{gaz}} \quad (6.2)$$

Où :

$$\alpha_{\text{gaz}} = \sigma_{\text{gaz}} \times \Omega \times W_{\text{laser}} \times f_{\text{app}} \quad (6.3)$$

Où :

α_{gaz} : facteur de proportionnalité dépendant du gaz considéré et de l'appareil (stéradian.W.barn).

À moins d'approcher de la saturation du détecteur, α_{gaz} est constant. Les courbes de calibrages se présentent donc sous forme de droites, α_{gaz} représentant leurs pentes.

Si on applique la loi des gaz parfaits à un mélange de gaz idéal pour une température constante, on peut écrire :

$$\frac{N_{\text{gaz}}}{V} = \frac{p_{\text{gaz}} N_A}{RT} \quad (6.4)$$

Où :

p_{gaz} : pression partielle du gaz considéré (mbar).

N_A : nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

R : constante des gaz parfaits $R=0.083145 \text{ bar.l.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

T : température (K).

Un autre résultat de la loi des gaz parfaits exprime la pression partielle telle que :

$$p_{\text{gaz}} = X_{\text{gaz}} P_{\text{tot}} \quad (6.5)$$

Où :

X_{gaz} représente la fraction molaire, qui dans le cas des gaz parfaits est considérée égale à la fraction volumique (sans unité)

P_{tot} : pression totale (mbar) dans le volume V

En injectant les relations 6.4 et 6.5 dans la relation 6.2, on obtient :

$$I_{\text{gaz}} = \frac{X_{\text{gaz}} P_{\text{tot}} N_A}{RT} \times \alpha_{\text{gaz}} \quad (6.6)$$

Nous avons choisi de faire apparaître un second facteur α'_{gaz} tel que :

$$\alpha'_{\text{gaz}} = \frac{N_A}{RT} \times \alpha_{\text{gaz}} \quad (6.7)$$

L'expression 6.6 combinée à l'expression 6.7 devient :

$$I_{\text{pic}} = X_{\text{gaz}} \times P_{\text{tot}} \times \alpha'_{\text{gaz}} \quad (6.8)$$

L'expression 6.8 est directement utilisable dans le cadre de nos expériences puisqu'elle fait apparaître la fraction molaire. La certification des mélanges de gaz étalons (voir chapitre 6.2.2.1) est donnée en fraction molaire. Les courbes de calibrages se présentent également comme des droites dont les coefficients directeurs sont donnés par α'_{gaz} . Dans le chapitre 6.2.2.2, une évaluation de la fonction d'appareil f_{app} sera effectuée pour chaque composé en s'appuyant sur des valeurs de sections efficaces de la littérature.

6.2.2. Application au CO_2 , CH_4 , C_2H_6 et à N_2 mesurés par le spectromètre Raman du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne

6.2.2.1. Mode opératoire

Le calibrage en intensité a été réalisé à l'aide de deux mélanges de gaz étalon certifiés par MESSER S.A. (France) décrit dans le tableau 6.3. Ces deux mélanges sont considérés comme représentatifs du mélange de gaz attendu provenant du forage. Ces mélanges de gaz sont secs contrairement à celui de la formation, et ne permettent donc pas le calibrage du signal de la vapeur d'eau. La quantité de C_3H_8 et de C_4H_{10} dans le mélange est trop peu importante pour permettre l'établissement d'une droite de calibrage.

Tableau 6.3 : Compositions des deux mélanges de gaz étalon utilisés lors du calibrage en intensité du spectromètre Raman.

gaz	Mélange n°1 (%mol)	Mélange n°2 (%mol)
C ₄ H ₁₀	0,016	0,003
C ₃ H ₈	0,03	0,006
C ₂ H ₆	0,056	0,012
CH ₄	0,189	0,041
CO ₂	1	0,32
N ₂	31	0,302
Ar	67,709	99,316

Les mesures dédiées au calibrage du dispositif sont directement effectuées à l'aide du dispositif et de la cellule développés pour le suivi des gaz (chapitre 4). Cela est nécessaire, car le dispositif et la cellule interviennent dans la fonction d'appareil f_{app} (équation 6.1 à 6.8). Le calibrage a été effectué dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne, dans les conditions de températures de fonctionnement de juin 2007 (25°C). La puissance du laser a été fixée à 1,99 W. Cette puissance correspond à la puissance maximale de fonctionnement du laser qui sera également choisie pour le suivi des gaz issus du forage.

Les différentes étapes du protocole de mesure pour le calibrage sont les suivantes :

- Faire le vide dans la cellule ;
- Remplir la cellule sous 1,3 bar d'Argon ;
- Faire à nouveau le vide dans la cellule ;
- Remplir la cellule sous 1,3 bar d'Argon ;
- Faire à nouveau le vide dans la cellule ;
- Introduire l'échantillon étalon. Faire en sorte que la pression totale dans la cellule à gaz Raman s'approche le plus possible de la pression du gaz dans le circuit de collection du mélange de gaz du forage.

La succession de plusieurs remplissages/vidages de la cellule vise à éliminer au maximum les gaz atmosphériques adsorbés sur les différents éléments internes de la cellule.

La figure 6.2 représente un spectre du mélange de gaz étalon n°1 pour un temps de comptage de 30 s et la figure 6.3 un spectre du mélange de gaz étalon n°2 pour un temps de comptage de 100 s. Sur ces deux spectres, la contribution des différents composés des deux mélanges étalons est observée :

- CO₂ : entre 1250 et 1410 cm⁻¹ (le chapitre 2.4.1.2 discute le spectre détaillé du CO₂)
- Alcanes : entre 2800 et 3100 cm⁻¹ (le chapitre 2.4.2.2 discute l'allure du spectre des différents alcanes et leur identification)
- N₂ : entre 2200 et 2500 cm⁻¹ (le chapitre 2.4.3 détaille le spectre de ce composé)

L'argon étant un gaz monoatomique, il n'a pas de spectre Raman. On constate sur la figure 6.3 une contribution située à 3657 cm⁻¹. Il s'agit de la signature de la vapeur d'eau. Le spectre présenté figure 6.4 a été acquis lors des étapes visant à désorber les gaz atmosphériques, le gaz présent étant de l'argon sous une pression totale de 7 mbar. On constate que la contribution de la vapeur d'eau est également présente sur ce spectre. Deux explications sont envisagées pour expliquer la présence de vapeur d'eau :

- Le protocole visant à désorber les gaz atmosphériques n'est pas suffisamment efficace pour éliminer la vapeur d'eau ;
- L'argon utilisé lors des différentes étapes possède une faible quantité de vapeur d'eau.

Par la suite, la présence de vapeur d'eau sur les spectres étalons a été négligée.

Dans les trois cas, les spectres présentent un épaulement important dont le sommet se situe vers 840 cm^{-1} . Cet épaulement est un effet de luminescence. L'intensité de la luminescence est d'autant plus forte que le temps d'accumulation du spectre est long, et n'est pas affectée par l'échantillon : il est observé quelque soit le gaz analysé (air, argon, mélange de gaz étalon, mélange de gaz issu de la formation naturelle). Le phénomène est identique pour un même temps d'accumulation quelle que soit la pression appliquée à l'échantillon de gaz dans la cellule à gaz. Nous attribuons cet effet de luminescence à l'état de surface interne de la cellule à gaz : celle-ci est en aluminium poli qui occasionne une forte réflexion du laser.

On constate que dans les deux cas, l'intensité moyenne de la ligne de base est supérieure à zéro. Cela est également le cas lorsque la cellule est vide (figure 6.4) ou lorsqu'on effectue une mesure sans excitatrice incidente. Pour des raisons techniques, la caméra CCD du dispositif apporte une contribution constante (d'environ 1000 U.A.) au spectre quel que soit le temps de comptage. En plus de cette contribution constante du détecteur, on constate que la valeur moyenne de l'intensité de la ligne de base augmente avec la durée d'accumulation du spectre comme le montrent les figures 6.2 à 6.4. Cela est un autre effet de la luminescence. La forte réflexion du laser provoque un bruit de fond important.

Une façon de s'affranchir de la contribution du détecteur sur les spectres est d'effectuer la soustraction d'un spectre effectué sans source lumineuse. Cependant, ce type d'opération ne permet pas d'éliminer l'impact de la luminescence qui n'est effective qu'en présence d'une source lumineuse. C'est pourquoi il a été choisi d'enregistrer les spectres Raman sans effectuer l'opération « dark subtract ».

Pour chacun des calibrages présentés ci-après, les deux mélanges étalons ont été analysés plusieurs fois avec des temps de comptage différents afin de simuler une dispersion des concentrations. Le mélange n°1 a été analysé avec trois temps de comptage : 1 s, 10 s et 30 s. Le mélange n°2 a été analysé avec quatre temps de comptage : 1 s, 10 s, 50 s et 100 s. Etant donné que nous avons à notre disposition seulement deux mélanges, les courbes de calibrages seront des droites. On ne prendra pas en considération les raies dont l'intensité est supérieure à 55000 coups afin d'éviter le domaine de non-linéarité du détecteur.

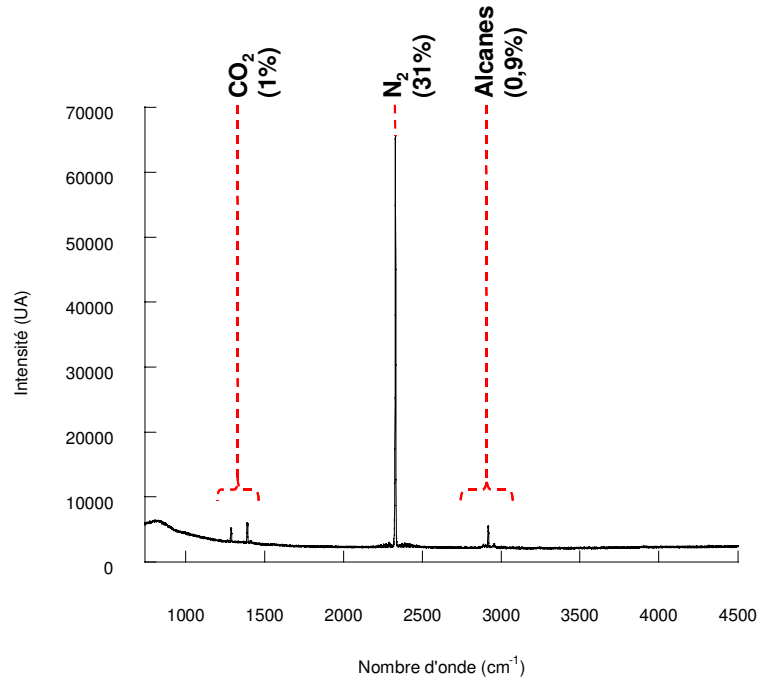


Figure 6.2 : Spectre Raman du mélange étalon n°1 dans la cellule à gaz développée pour l'analyse de gaz de formation géologique (temps d'accumulation de 30 s, puissance du laser 1,99 W, fente d'entrée de 0,2 mm).

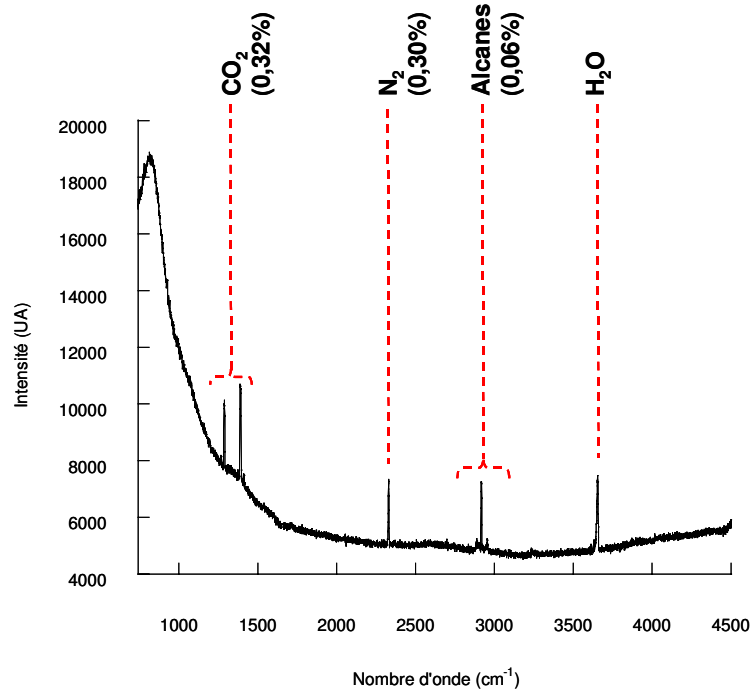


Figure 6.3 : Spectre Raman du mélange étalon n° 2 dans la cellule à gaz développée pour l'analyse de gaz de formation géologique (temps d'accumulation de 100 s, puissance du laser 1,99 W, fente d'entrée de 0,2 mm). La vapeur d'eau présente est attribuée à une désorption incomplète des gaz atmosphériques.

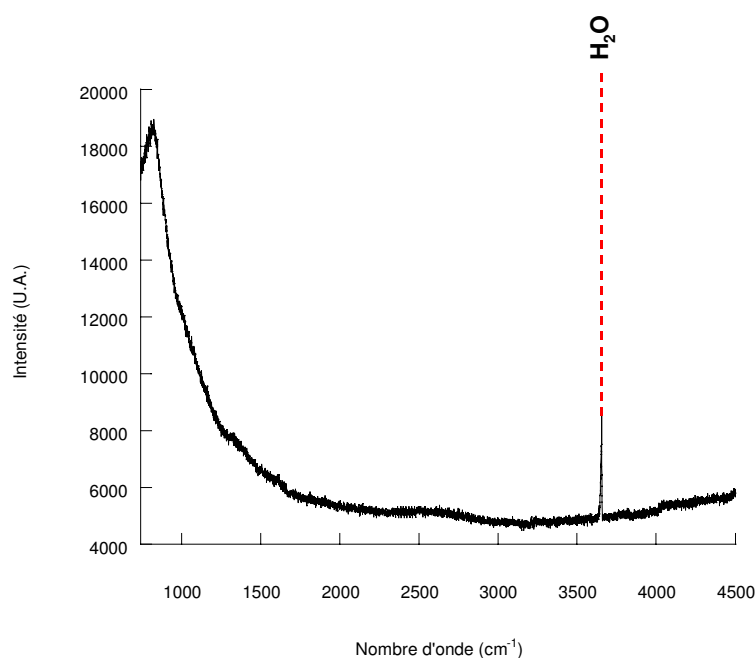


Figure 6.4 : Spectre Raman effectué à vide (7 mbar d'Argon) dans la cellule à gaz développée pour l'analyse de gaz de formation géologique (temps d'accumulation de 100 s, puissance du laser 1,99 W, fente d'entrée de 0,2 mm). La vapeur d'eau présente est attribuée à une désorption incomplète des gaz atmosphériques.

6.2.2.2. Droites de calibrages du CO₂, CH₄, C₂H₆ et N₂

Une fois les spectres de calibrages acquis selon le mode opératoire décrit chapitre 2.2.2.1, il est nécessaire de déterminer la valeur I_{gaz} (voir relation 6.1) pour chaque composé. L'intégration des pics est effectuée grâce au logiciel Origin (version 6.0) par la méthode des trapèzes. Les aires considérées pour les intégrations sont limitées par des bornes d'intégrations. Une ligne de base est manuellement tracée au pied de chaque pic. Les bornes d'intégrations pour le CO₂, CH₄, C₂H₆ et N₂ sont précisées dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4 : Récapitulatif des bornes d'intégrations pour les contributions Raman du CO₂, du CH₄, du C₂H₆ et du N₂.

	Borne n°1	Borne n°2
N ₂ (ν_1)	2316.4	2342.7
CH ₄ (ν_1)	2912.6	2922
C ₂ H ₆ (ν_1)	2893.7	2909
C ₂ H ₆ ($2\nu_{11}$)	2948.8	2958.9
CO ₂ (a)	1281	1291.8
CO ₂ (b)	1394	1384.2

Nous avons choisi de mesurer dans chaque cas uniquement la branche Q du spectre Raman. Nous avons choisi d'étudier uniquement la transition symétrique ν_1 du CH₄ pour son importante intensité comparée à la transition triplement dégénérée ν_3 (chapitre 2.4.2.2). Les deux transitions visibles ν_1 et $2\nu_{11}$ du C₂H₆ ont été examinées, étant toutes deux d'intensité équivalente. Pour le CO₂, deux paires de bornes ont été définies, notées CO₂(a) et CO₂(b).

Ces deux contributions font référence au doublet de Fermi $\nu_1 + 2\nu_2$ du $^{12}\text{CO}_2$ défini au chapitre 2.4.1.2. Cette étude sera focalisée sur ces deux contributions.

En effet, le calibrage du CO_2 doit tenir compte de la résonance de Fermi qui se marque par la présence du doublet $\nu_1 + 2\nu_2$ à 1281 et 1394 cm^{-1} . D'après Dubessy *et al.* (1989), le rapport des aires de ces deux contributions peut varier alors que leur somme reste constante lors d'une variation de densité du mélange gazeux ou de la composition du mélange. Pour effectuer un calibrage indépendant de la pression totale appliquée à l'échantillon et indépendant du type de mélange de gaz, il faut donc utiliser la somme des aires des deux contributions comme valeur d'intensité I_{gaz} pour le calibrage du CO_2 total.

La figure 6.5 est une représentation des différentes droites de calibrages obtenues. Les pentes de chacune de ces droites constituent les valeurs α'_{gaz} de la relation 6.8 qui sont récapitulées dans le tableau 6.5. Dans le tableau 6.5, les valeurs α_{gaz} (relation 6.2) ont été reportées également, ainsi que les sections efficaces relatives pour chaque gaz. Les sections efficaces relatives sont issues de la littérature (Burke, 2001). Les travaux de Burke présentent un récapitulatif bibliographique des différentes sections efficaces relatives des gaz pour trois longueurs d'onde de laser (488, 514 et 633 nm). Afin de retrouver les sections efficaces relatives pour une longueur d'onde excitatrice de 532 nm, nous avons appliqué la formule suivante (Burke, 2001) :

$$\Sigma_{\text{gaz}} = \sigma_{\text{gaz}} \left[\frac{(\nu_0 - \nu_{\text{gaz}})^{-4}}{(\nu_0 - 2331)^{-4}} \right] \times \left[1 - \exp\left(\frac{-hc \nu_{\text{gaz}}}{kT}\right) \right] \quad (6.9)$$

Où :

σ_{gaz} : section efficace relative (barn), grandeur physique correspondant à la probabilité d'interaction d'un photon avec un niveau de vibration qui est spécifique à chaque gaz et qui est relative à la longueur d'onde du laser.

Σ_{gaz} : section efficace relative normalisée qui dépend du gaz considéré, mais est indépendante de la longueur d'onde du laser (barn).

ν_{gaz} : position en nombre d'ondes relatif de la contribution considérée du gaz (cm^{-1})

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

h : constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-27}$ erg.s)

c : vitesse de la lumière ($2,998 \cdot 10^{10}$ cm.s $^{-1}$)

T : température du gaz (K)

En nous appuyant sur cette formule et sur les données bibliographiques, nous avons estimé les sections efficaces relatives de chaque gaz pour une longueur d'onde excitatrice de 532 nm (18788 cm^{-1} environ) que nous avons reporté dans le tableau 6.5. La température considérée est la température ambiante du laboratoire souterrain.

L'estimation des sections efficaces relatives nous a permis d'effectuer l'évaluation de la valeur que prend la fonction d'appareil aux longueurs d'onde étudiées. Pour le CO_2 , puisqu'on considère la somme des aires des deux pics de la résonance de Fermi, il faut considérer la somme des sections efficaces (une par pics) lorsqu'on applique les relations 6.1 à 6.8, soit une valeur de section efficace relative totale de 2,5 (Burke, 2001). La valeur de la fonction d'appareil pour le CO_2 (tableau 6.5) est donc la valeur moyenne de la valeur de fonction d'appareil des deux contributions du CO_2 .

Le tableau 6.5 montre :

- une valeur de fonction d'appareil quasi constante pour N_2 , CH_4 , CO_2 d'environ $5,5 \cdot 10^{-23}$;
- Une valeur de fonction d'appareil légèrement inférieure pour la transition $2\nu_{11}$ du C_2H_6 .
Cependant, les contributions du CH_4 et du C_2H_6 considérées étant très proches en longueur d'onde devraient montrer une valeur de fonction d'appareil proche.

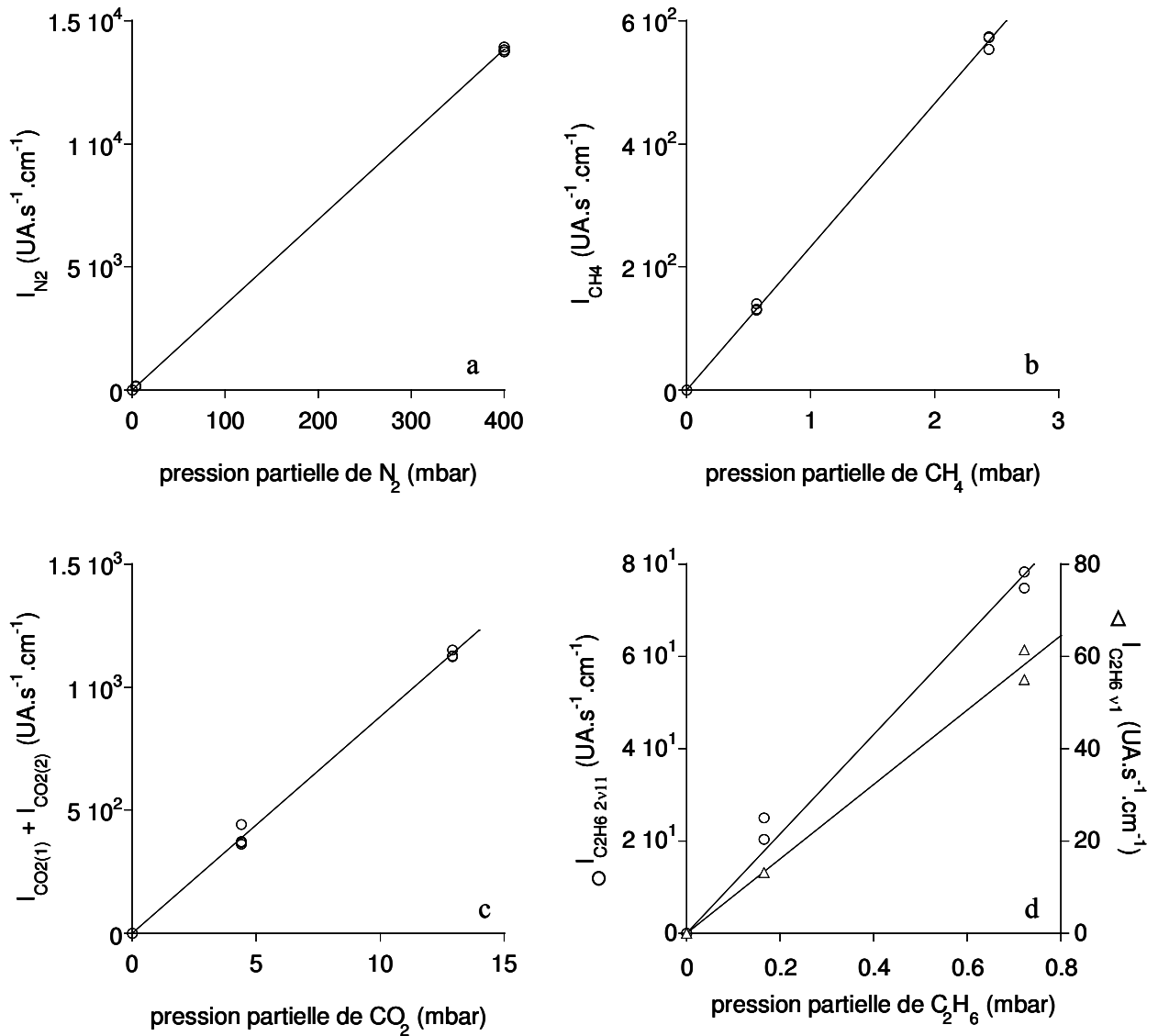


Figure 6.5 : Droites de calibrage pour l'analyse quantitative des spectres Raman pour le N_2 (a), le CH_4 (b), le CO_2 (c) et les deux contributions du C_2H_6 (d).

Tableau 6.5 : Valeurs α'_{gaz} , α_{gaz} , σ_{gaz} et f_{app} pour le CO_2 , le CH_4 , le C_2H_6 et le N_2 .

	α'_{gaz}	α_{gaz}	σ_{gaz}	f_{app}
N_2	34,585	$1,423 \cdot 10^{-21}$	1	$5,69 \cdot 10^{-23}$
CH_4	232,75	$9,576 \cdot 10^{-21}$	7,46	$5,13 \cdot 10^{-23}$
$\text{C}_2\text{H}_6(\nu_1)$	80,607	$3,316 \cdot 10^{-21}$	-	-
$\text{C}_2\text{H}_6(2\nu_{11})$	107,6	$4,427 \cdot 10^{-21}$	13,03	$1,36 \cdot 10^{-23}$
$\text{CO}_2(\text{a})$	87,987	$3,620 \cdot 10^{-21}$	1,03	$5,65 \cdot 10^{-23}$
$\text{CO}_2(\text{b})$			1,54	

Afin d'évaluer l'erreur relative de mesure, les spectres utilisés pour le calibrage ont été analysés grâce à la méthode de calibrage décrite ci-dessus. L'erreur relative de mesure a été calculée selon l'équation 6.10 :

$$\text{Erreur}\% = \left| \frac{p_{\text{gaz}}(\text{échantillon}) - p_{\text{gaz}}(\text{calculée})}{p_{\text{gaz}}(\text{échantillon})} \right| \times 100 \quad (6.10)$$

Où :

Erreur % : erreur relative de mesure (%)

$p_{\text{gaz}}(\text{échantillon})$: pression partielle connue (gaz étalonné) du gaz considéré (mbar)

$p_{\text{gaz}}(\text{calculée})$: pression partielle du gaz mesurée grâce à l'analyse des spectres Raman par (mbar)

Le tableau 6.6 donne pour chaque composant l'erreur relative moyenne et maximale constatée et calculée par la relation 6.10. On constate que l'erreur moyenne relative est inférieure à 5 % à l'exception de la contribution $2\nu_{11}$ du C_2H_6 qui est de l'ordre de 15 %. Ce résultat semble rejoindre la différence de valeur de fonction d'appareil calculée pour la contribution $2\nu_{11}$ du C_2H_6 comparée à la valeur de fonction d'appareil des autres composés et notamment du CH_4 . Nous attribuons ces deux résultats à :

- La faible concentration du composé dans les échantillons qui entraîne un rapport signal sur bruit faible ;
- La superposition partielle de la contribution $2\nu_{11}$ du C_2H_6 et de la contribution ν_2 du C_3H_8 (figure 2.21) qui entraîne une incertitude importante sur la mesure de l'aire de ce pic.

En appliquant une valeur de fonction d'appareil de $5,5 \cdot 10^{-23}$ aux équations 6.1 à 6.8 dans le cas de la contribution $2\nu_{11}$ du C_2H_6 , on estime que la valeur de $\alpha'_{\text{C}_2\text{H}_6, 2\nu_{11}}$ devrait être environ égale à 249, soit plus du double de la valeur mesurée. Cela induit que la majorité de l'incertitude relevée pour la contribution $2\nu_{11}$ du C_2H_6 provient de la mesure de son aire.

Tableau 6.6 : Erreurs relatives maximales et moyennes relatives aux calibrages du CH_4 , N_2 , C_2H_6 et CO_2 en fonction de leurs gammes respectives. Les erreurs sont exprimées en pourcentages de pression partielle du gaz considéré. Les pressions totales lors des expériences de calibrage sont de l'ordre de 1,3 bar.

	erreur relative maximale (%)	erreur relative moyenne (%)	Gamme d'étalonnage (mbar)
N_2	11,5	3,29	0-400
CH_4	7,2	1,97	0-2,4
C_2H_6 (ν_1)	5,6	4,09	0-0,72
C_2H_6 ($2\nu_{11}$)	41	15,2	0-0,72
CO_2	14,6	4,45	0-13

Par la suite les résultats quantitatifs issus des spectres Raman seront donc donnés suite aux étapes suivantes :

- Mesure des aires des pics pour chaque gaz en utilisant la méthode des trapèzes incluse dans le logiciel Origin 6.0. Les bornes d'intégrations utilisées seront celles reportées tableau 6.4 et les aires des bases seront tracées manuellement au pied de chaque pic par le même utilisateur.
- Les pressions partielles seront déduites grâce à l'équation 6.8. La pression totale utilisée sera celle enregistrée dans la cellule à gaz au moment de l'enregistrement du spectre. Les valeurs α_{gaz} seront celles respectivement reportées tableau 6.5. Pour le cas du C_2H_6 , seule la contribution ν_1 pourra être considérée.
- Chaque pression partielle ainsi obtenue sera donnée avec une précision représentée par les erreurs relatives moyennes propres à chaque gaz du tableau 6.6.

Partie D : Mesures et Interprétations

7. LE SITE DU MONT TERRI (SUISSE) : EXPERIENCE PC-C

Ce chapitre a pour objectif de présenter les données acquises sur le site du Mont Terri, puis de les interpréter en terme de mécanisme de transfert des gaz. L'expérience PC-C est l'expérience pilote du système d'acquisition de gaz de l'expérimentation PAC. L'environnement spécifique de cette expérience est décrit chapitre 3.2. Elle s'est déroulée en trois cycles de mesures (chapitre 3.2.3). Entre chaque cycle, le mélange gazeux de la totalité du circuit de circulation et du forage a été remplacé par de l'argon. Les deux premiers cycles n'ont pas réuni les conditions permettant une interprétation quantitative des spectres infrarouges. C'est pourquoi dans ce chapitre seules les données concernant le troisième cycle seront exploitées et discutées.

Ce chapitre s'articulera en deux parties. La première partie (chapitre 7.1) exposera les résultats quantifiés et comparés aux mesures effectuées sur prélèvements à l'aide d'ampoules par le laboratoire HydroIsotop (Allemagne) pour l'Andra par chromatographie en phase gazeuse (appelée par la suite analyses « ex situ »). Toutes les données concernant les résultats des analyses ex situ sont issues de la note technique 2004-35 (Mont Terri Project) (Vinsot and Mettler, 2006). Les résultats seront présentés en pression partielle (mbar) et en concentration volumique (ppmv). La seconde partie (chapitre 7.2) sera consacrée à l'interprétation des données en termes de mécanisme de transfert des gaz à travers les argiles à Opalinus.

7.1. RESULTATS QUANTITATIFS – COMPARAISON AUX MESURES EX SITU.

7.1.1. Résultats quantitatifs du CH₄

Les données infrarouges sont obtenues à partir des spectres infrarouges dont l'un d'eux est représenté figure 7.1 à titre d'exemple. L'intégration de la contribution du CH₄ et sa transformation en donnée quantitative de pression partielle de CH₄ sont effectuées tel que cela est décrit chapitre 5. Les pressions totales injectées dans le modèle 3D de calibrage sont les pressions totales mesurées en tête de forage (figure 7.2).

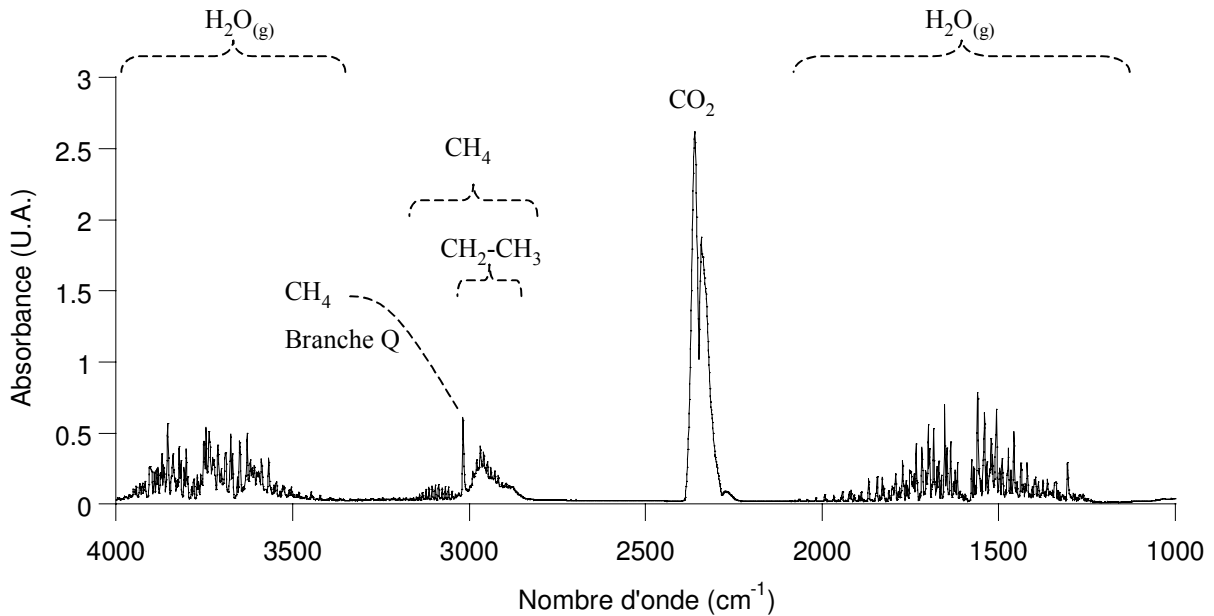


Figure 7.1 : Exemple de spectre acquis lors du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri) : trajet optique 0,80 m, en date du 29 octobre 2004 à 16h00, pression totale dans le circuit 1,08 bar, pression totale atmosphérique 1,145 bar.

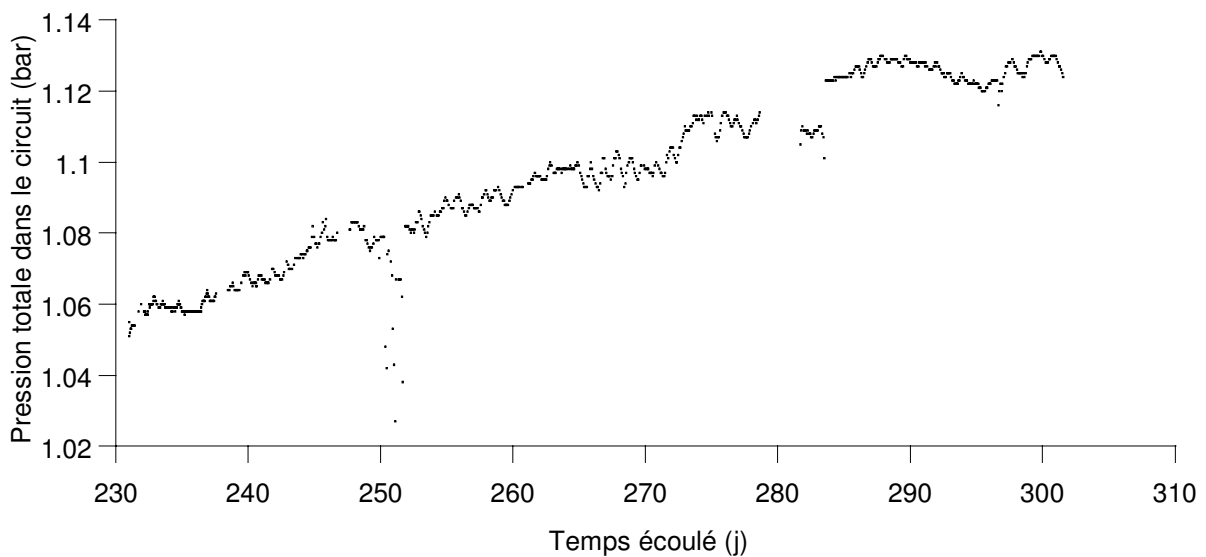


Figure 7.2 : Évolution de la pression totale dans le circuit de circulation de gaz au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri).

Les enregistrements des spectres ont été effectués avec des écarts de temps allant de la demi-heure jusqu'à deux heures. Au total, 838 spectres ont été exploités sur une période de soixante jours.

La figure 7.3 représente les données quantitatives obtenues à partir des spectres infrarouges enregistrés lors du cycle 3 de mesure de l'expérience PC-C et les données issues des mesures ex situ dont les valeurs sont réunies dans le tableau 7.1. L'origine considérée de l'axe des temps est le jour de création du forage.

La figure 7.4 représente la conversion en concentration volumique (ppmv) des données représentées sur la figure 7.3, conversion effectuée en s'appuyant sur la loi des gaz parfaits.

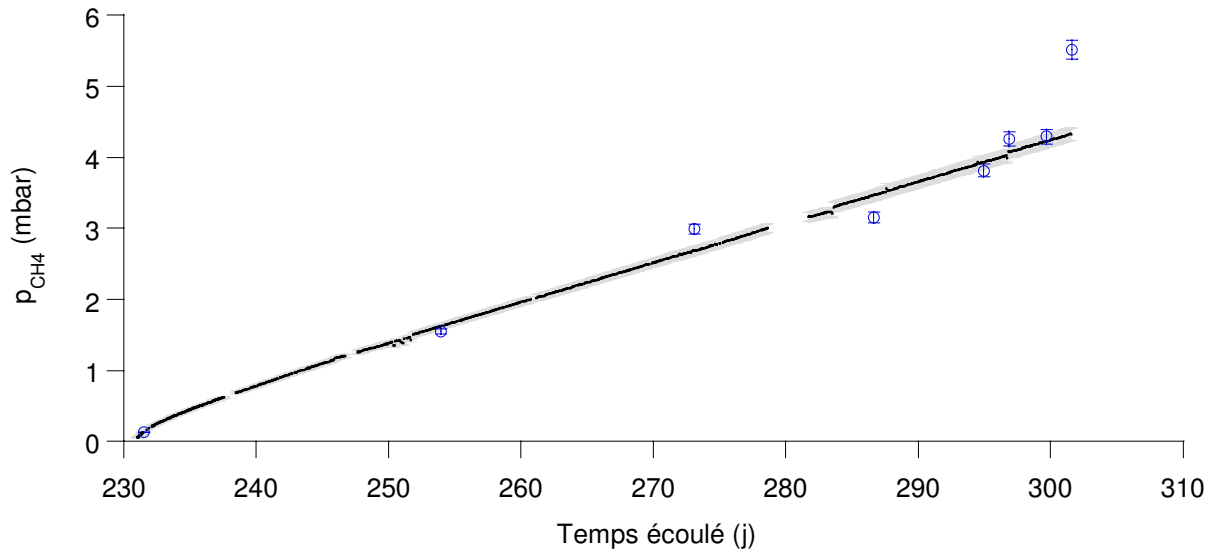


Figure 7.3 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH_4 (p_{CH_4}) lors du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Comparaison des mesures infrarouge in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).

Tableau 7.1 : Pressions partielles de CH_4 mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri).

Date de prélèvement	Temps écoulé (j)	CH_4 (ppmv)	Pression totale (bar)	CH_4 (mbar)	Incertitude (mbar)
13/10/04 8:15	231,53	125	1,058	0,132	0,003
4/11/04 18:00	253,93	1410	1,098	1,548	0,037
23/11/04 22:00	273,10	2700	1,109	2,994	0,071
7/12/04 11:00	286,64	2800	1,126	3,153	0,075
15/12/04 18:24	294,95	3400	1,122	3,815	0,090
17/12/04 16:00	296,85	3800	1,122	4,264	0,101
20/12/04 12:00	299,68	3800	1,130	4,294	0,102
22/12/04 10:00	301,60	4900	1,124	5,508	0,131

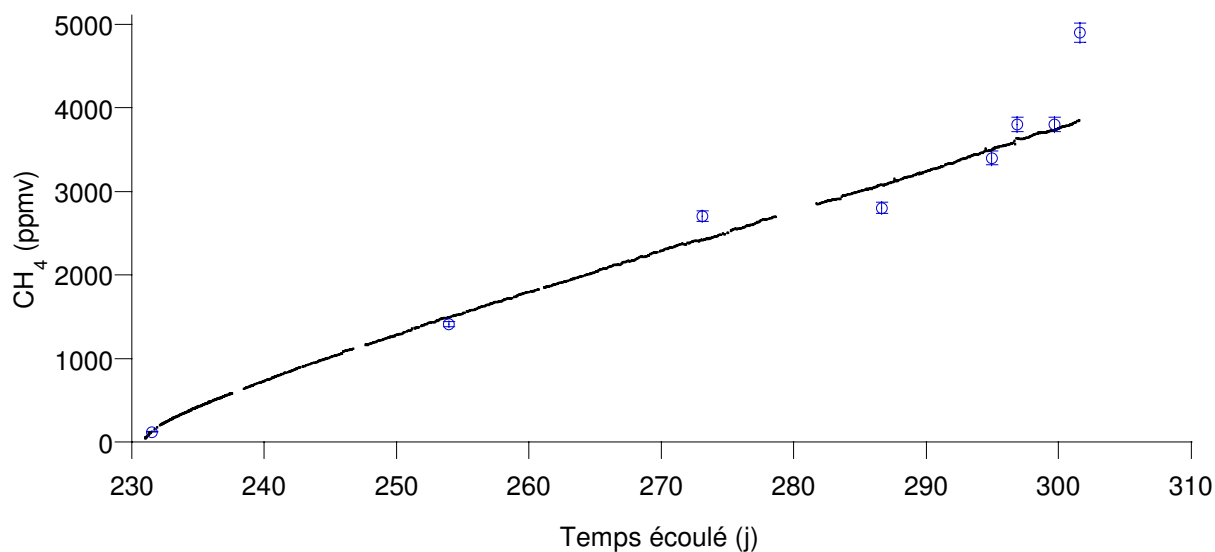


Figure 7.4 : Évolution de la fraction volumique (ppmv) de CH₄ lors du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Comparaison des mesures infrarouge in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles).

On constate sur les figures 7.3 et 7.4 que l'évolution des pressions partielles de CH₄ croît régulièrement tout au long du cycle 3 et n'atteint pas de palier à la fin du cycle. La pression partielle est nulle au début du cycle et atteint une valeur 4,3 mbar en fin de cycle. On observe une bonne adéquation entre les données ex situ et in situ, sauf en ce qui concerne le dernier point de mesure ex situ. Les mesures in situ montrent une dispersion moins importantes que les mesures ex situ. Les incertitudes des mesures réalisées par chromatographie en phase gazeuse sont évaluées à partir d'un coefficient de variation (2,37 % dans le cas du CH₄) donné par la société HydroIsotop.

Les incertitudes de mesure concernant les données infrarouges ont plusieurs origines possibles :

- L'erreur relative absolue moyenne introduite par l'étalonnage a été évaluées au chapitre 5 à 1,37 % de la valeur de pression partielle mesurée exprimée en mbar.m. Pour un trajet optique de 0,8m, cette erreur devient 1,71 % d'erreur absolue relative moyenne.
- Les incertitudes de mesure de la pression totale : les capteurs de pression de l'expérience PC-C ont une précision de 0,1 % sur leur gamme de mesure (Vinsot *et al.*, 2006). L'impact sur les pressions partielles déduites selon l'étalonnage est de l'ordre de 0,05 % d'erreur relative au maximum. L'erreur est plus importante pour les hautes et faibles valeurs de pressions partielles.
- Les incertitudes concernant l'intégration du pic de CH₄ est de 0,01 U.A. : l'intégration est automatisée et s'effectue selon les spécifications explicitées au chapitre 5. Tant que la pression partielle de CH₄ calculée se situe sous la limite du modèle de calibrage, les erreurs relatives concernant ce paramètres varient entre 6 % et 0,8 %. Puis, pour les pressions partielles se situant au-dessus de la limite de détection, les erreurs relatives entre 0,8 et 0,3 % (soit 0,55 % en moyenne).

Si on cumule toutes les sources d'erreurs dans les limites du modèle du calibrage 3D (valeurs supérieures à 0,6 mbar), l'erreur relative de mesure des pressions partielles de CH₄ peut être

estimée à 2,22 % (pour un maximum de 4 %) (figure 7.3). Les mesures ex situ des 273^{ème}, 286^{ème} et 301^{ème} jour de l'expérience respectivement éloignés de 9 %, 9 %, 5 % et plus de 20 % de la valeur obtenue par infrarouge, ne sont pas comprises dans la gamme d'incertitude (moyenne ou maximale) de la mesure infrarouge. Cependant, à part le point du 301^{ème} jour de mesure qui semble aberrant, l'ensemble des données ex situ encadrent la mesure infrarouge sur toute la durée du cycle.

7.1.2. Résultats quantitatifs du CO₂

Comme précisé au chapitre 3.1, la mesure quantitative du CO₂ présent dans la cellule à gaz nécessite de connaître la teneur en CO₂ de l'atmosphère exprimée en mbar.m. Chacun des 838 spectres enregistrés à partir du compartiment intérieur du spectromètre est couplé avec un spectre enregistré à partir du compartiment extérieur quelques secondes après. Chaque mesure, composée de deux spectres, est couplée avec deux mesures de pression totale : une concerne la pression totale du circuit de circulation de gaz (figure 7.2) et l'autre concerne la mesure de pression totale atmosphérique (figure 7.5). Le capteur de pression totale est situé à plus de 50 m du spectromètre dans la galerie du laboratoire souterrain.

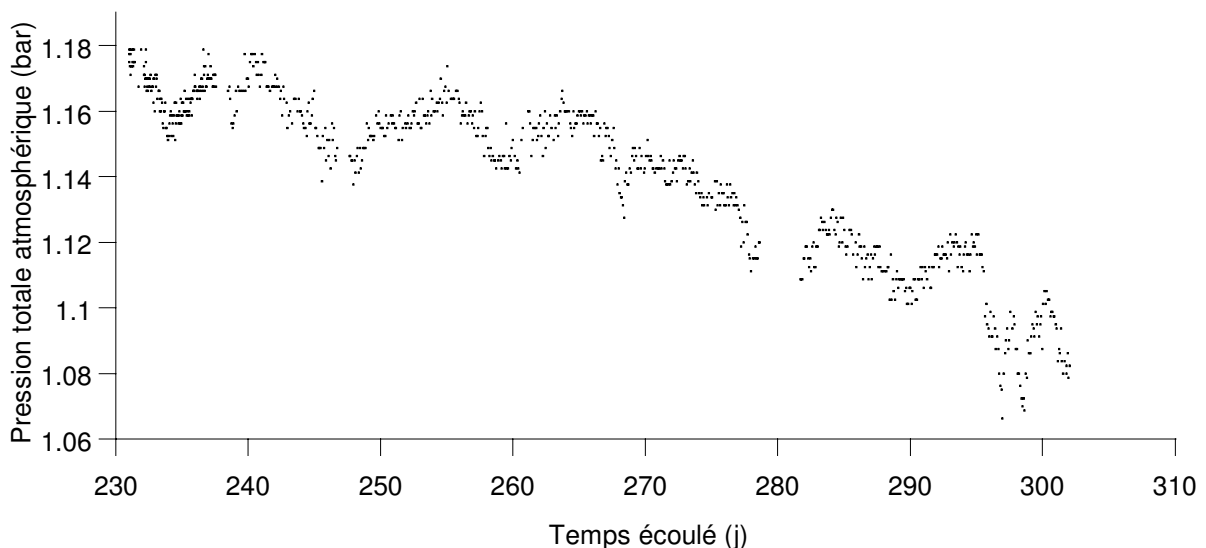


Figure 7.5 : Évolution de la pression totale atmosphérique au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri).

Pour déterminer les valeurs de pressions partielles de CO₂ nous avons donc appliqué l'algorithme présenté figure 7 du chapitre 3.1. Les fonctions f de l'algorithme sont déterminées grâce au modèle 3D du calibrage du CO₂ présenté chapitre 5.1. La valeur du facteur k , qui exprime le rapport des trajets optiques traversant l'atmosphère, a été déterminée expérimentalement et vaut 0,716. Afin d'illustrer en détail les étapes du calcul des pressions partielles de CO₂, nous nous appuyerons sur les figures 7.6 à 7.8. La figure 7.6 représente l'évolution au cours du temps du résultat du calcul $f_{\text{patm}}(A_e)$ (équation 12 chapitre 3.1), qui donne la pression partielle de CO₂ atmosphérique en mbar.m. La figure 7.7 représente le résultat du calcul $f_{\text{pi}}(A_i)$ effectué à partir du signal du CO₂ mesuré par le compartiment interne. Ce signal est la superposition de la contribution du CO₂ atmosphérique et du CO₂ présent dans la cellule, car le chemin optique du compartiment interne passe alternativement

dans l'atmosphère et dans la cellule. La pression P_i considérée est la moyenne des pressions totales rencontrées le long du chemin optique (moyenne de la pression totale atmosphérique et du circuit). La valeur de $f_{pi}(A_i)$ s'exprime également en mbar.m. La figure 7.8 représente l'évolution de la pression partielle de CO_2 (mbar) au cours du cycle 3 dans le circuit. Il est le résultat du calcul suivant (équation 12 du chapitre 3.1), sachant que « l » représente la longueur du trajet optique dans la cellule, c'est-à-dire 0,8 m dans le cas du cycle 3 de l'expérience PC-C :

$$p_{CO_2} = \frac{f_{p_{cell}}(A_{cell})}{l} = f_{pi}(A_i) - k \cdot f_{patm}(A_e) \quad (7.1)$$

On observe sur les figures 7.6 et 7.8 que les valeurs sont stoppées au 254^{ème} jour. À partir de ce jour, la superposition du signal CO_2 atmosphérique et du signal du CO_2 provenant du forage sur les spectres entraîne que l'aire totale du CO_2 mesurée grâce au compartiment interne dépasse la limite de linéarité du détecteur (aire de l'ordre de 100 U.A.cm⁻¹). Il n'est plus possible d'effectuer le calcul de la valeur $f_{pi}(A_i)$ et par conséquent celle de la pression partielle de CO_2 du circuit.

Sur la figure 7.8, deux des huit mesures ponctuelles de pressions partielles de CO_2 effectuées ex situ ont été reportées (tableau 7.2). Les incertitudes de ces mesures sont évaluées à partir d'un coefficient de variation (4,15 % dans le cas du CO_2) donné par la société HydroIsotop.

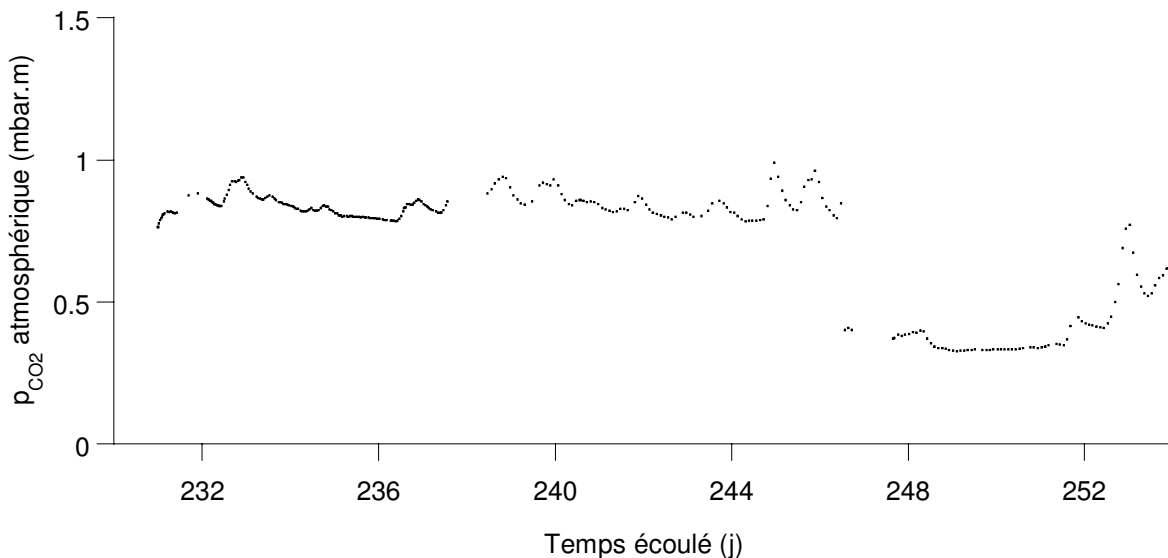


Figure 7.6 : Évolution de la pression partielle de CO_2 (p_{CO_2}) atmosphérique dans le laboratoire souterrain de Mont Terri au cours des 34 premiers jours du cycle 3 de l'expérience PC-C. Les pressions partielles sont ici exprimées en mbar.m.

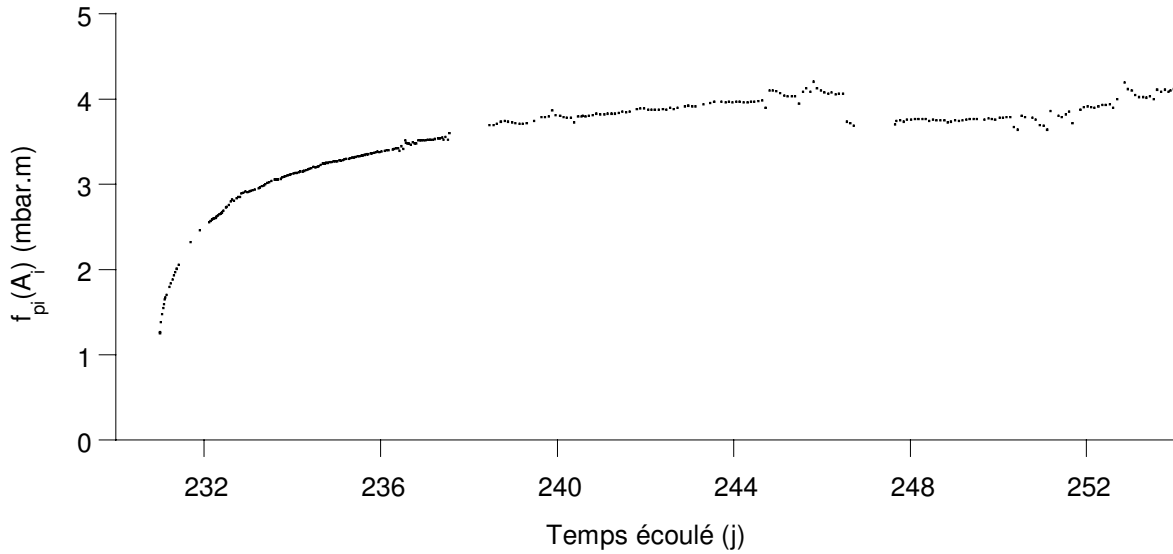


Figure 7.7 : Évolution des résultats du calcul $f_{pi}(A_i)$ au cours des 34 premiers jours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri).

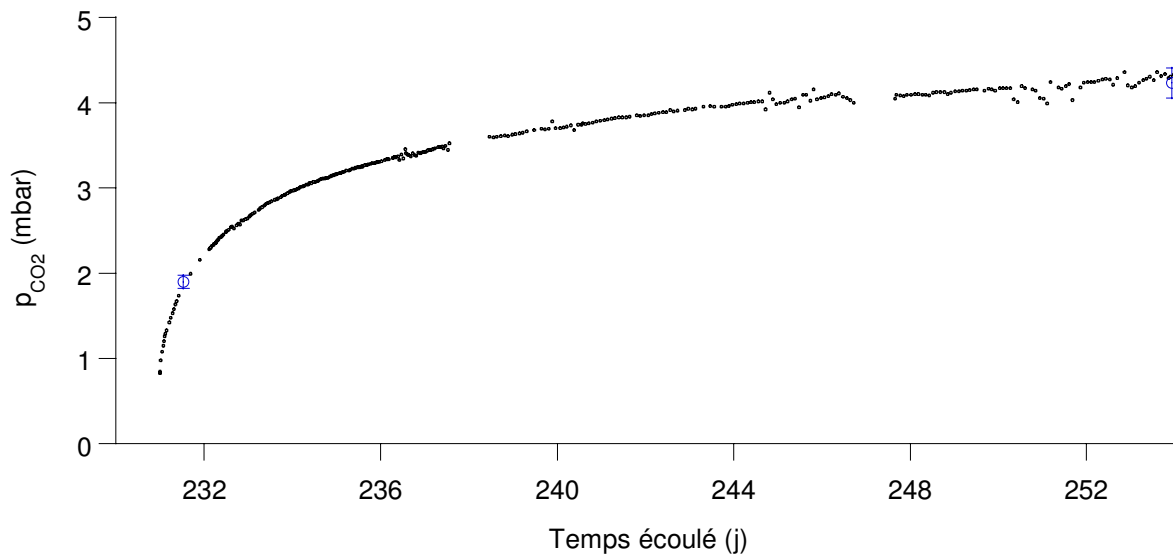


Figure 7.8 : Évolution de la pression partielle de CO₂ (p_{CO_2}) issu du forage au cours des 34 premiers jours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles).

Le résultat des étapes de calculs de la pression partielle de CO₂ est représenté figure 7.8. On observe également une bonne adéquation entre les mesures effectuées ex situ et in situ.

Tous les résultats obtenus par mesures ex situ (tableau 7.2) et in situ concernant le CO₂ au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C sont récapitulés figures 7.9 (mbar) et 7.10 (ppmv).

Tableau 7.2 : Pressions partielles de CO_2 mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Les valeurs entre parenthèses sont entachées d'une incertitude plus importante.

date de prélèvement	temps écoulé (j)	CO2 (ppm)	Pression totale (bar)	CO2 (mbar)	incertitude (mbar)
13/10/04 8:15	231,53	1800	1,058	1,904	0,079
4/11/04 18:00	253,93	3900	1,098	4,282	0,178
23/11/04 22:00	273,10	3400	1,109	3,771	0,156
7/12/04 18:24	286,95	(8700)	1,126	(9,796)	-
15/12/04 18:24	294,95	4300	1,122	4,825	0,200
17/12/04 16:00	296,85	4400	1,122	4,937	0,205
20/12/04 12:00	299,68	4400	1,130	4,972	0,206
22/12/2004 10:00	301,60	4000	1,124	4,496	0,187

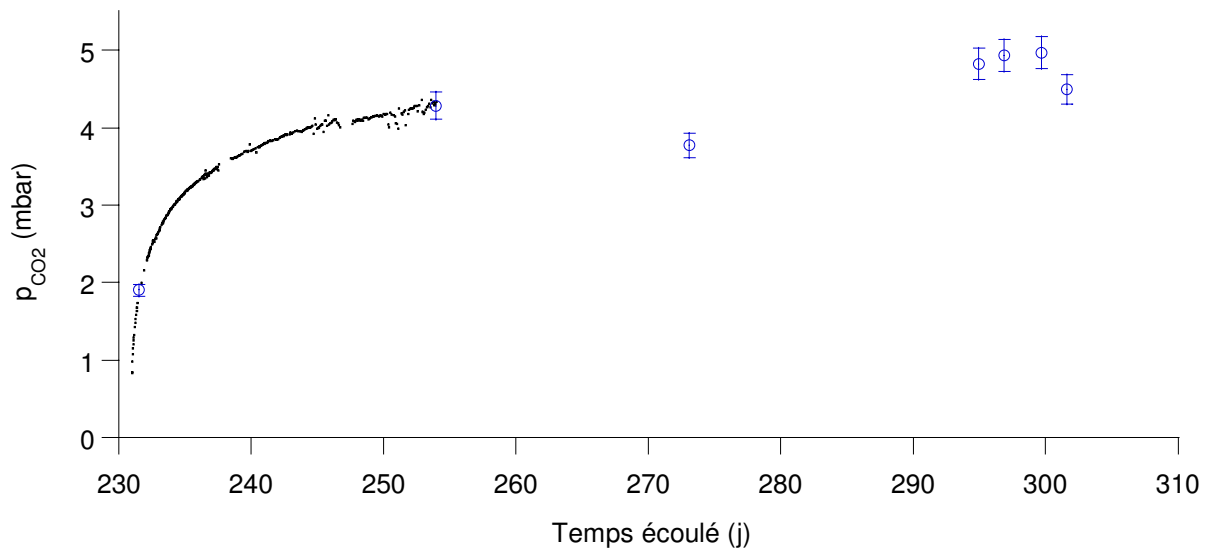


Figure 7.9 : Évolution de la pression partielle de CO_2 issu du forage au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Comparaison des mesures infrarouge in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles).

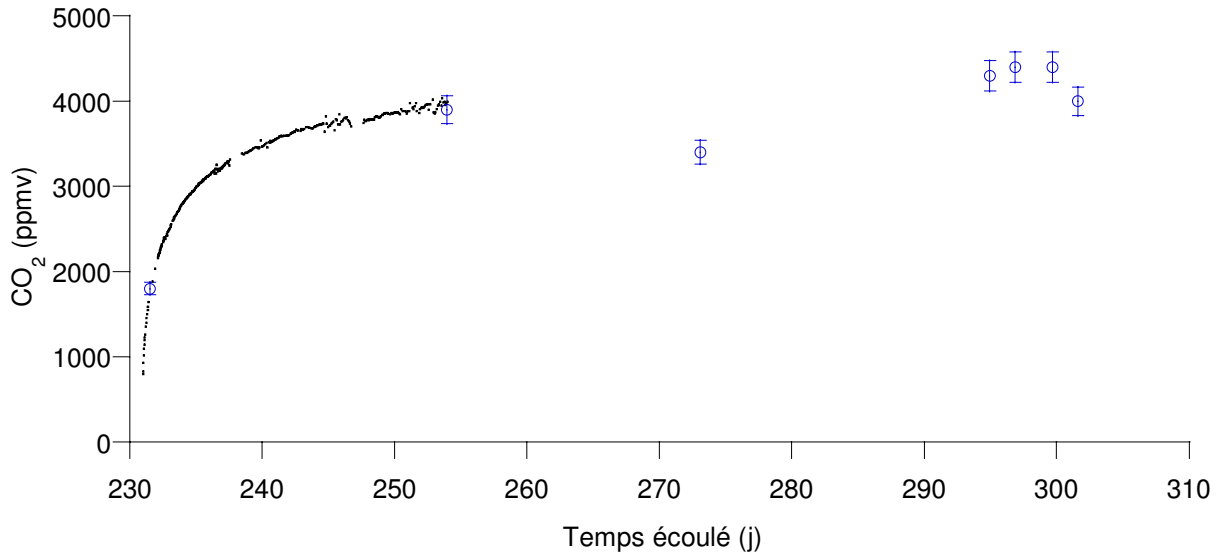


Figure 7.10 : Évolution de la concentration volumique de CO₂ issu du forage au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Comparaison des mesures infrarouge in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles).

On constate sur les figures 7.9 et 7.10, que la pression partielle de CO₂ présente une croissance très rapide au début du cycle pour aller progressivement vers une croissance beaucoup plus lente. Cette tendance est confirmée par les mesures infrarouge au début du cycle, puis par les mesures ex situ en fin de cycle. Au début du cycle, la pression partielle de CO₂ est nulle, et atteint une valeur de l'ordre de 4,9 mbar en fin de cycle. Ce comportement est notablement différent de celui des pressions partielles de CH₄.

Les incertitudes de mesures infrarouge des pressions partielles de CO₂ concernant les données infrarouge ont plusieurs origines possibles :

- Les incertitudes d'étalonnage évaluées au chapitre 5.1 à 1,66 % en moyenne de la valeur de pression partielle mesurée (exprimée en mbar.m). Cependant, la formule de calibrage intervient deux fois dans le calcul. L'erreur cumulée introduite par le calcul, en considérant un trajet optique de 0,8 m a été évalué à 3,06 %.
- Les incertitudes de mesure de la pression totale : les capteurs de pression de l'expérience PC-C ont une précision de 0,1 % sur leur gamme de mesure (Vinsot *et al.*, 2006). L'impact sur les pressions partielles, en cumulant les incertitudes des deux mesures, est de l'ordre de 0,1 % d'erreur relative moyenne.
- Les incertitudes concernant l'intégration du pic de CO₂ est de 0,3 U.A. : L'erreur cumulée sur les deux mesures d'aire induit une incertitude sur la pression partielle calculée de 1,33 % en moyenne sur la gamme des pressions partielles du cycle 3 de l'expérience PC-C.

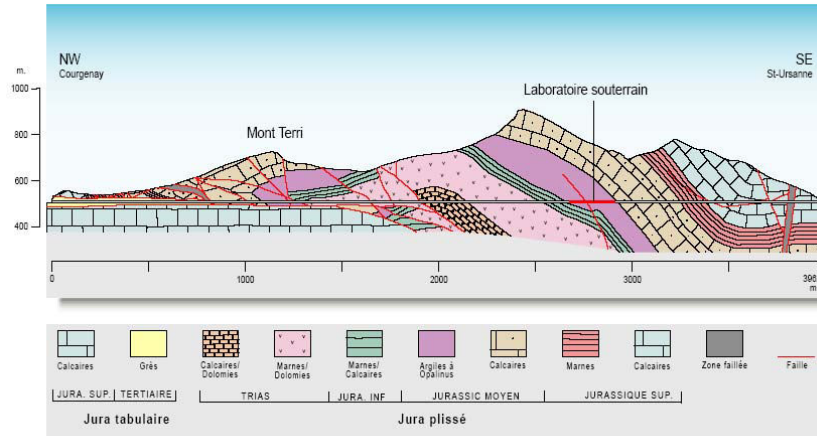
Si on cumule les différentes sources d'erreurs, l'incertitude relative de mesure des pressions partielles de CO₂ peut être estimée à 4,47 % en moyenne. La dispersion des données en fin de cycle est majoritairement attribuée à la limite de linéarité de détecteur (chapitre 5) : les dernières mesures effectuées ont des aires proches de 100 U.A.. Sur la période de mesure infrarouge de la pression partielle de CO₂, les mesures ex situ et les mesures in situ sont identiques en considérant la gamme d'incertitude.

7.2. DISCUSSIONS

Le but de ce chapitre est de proposer une interprétation des évolutions des pressions partielles de CO₂ et CH₄ présentées ci-avant en termes de mécanisme de transfert des gaz. Pour cela, une première partie de ce chapitre donnera au lecteur quelques éléments décrivant les argiles à Opalinus. Puis une seconde partie traitera de l'interprétation des courbes mesurées de CH₄ pour lesquelles une modélisation sera proposée. Une dernière partie traitera de l'interprétation des pressions partielles de CO₂ mesurées dans la phase gazeuse.

7.2.1. Présentation des Argiles à Opalinus

Les argiles à Opalinus ont été formées il y a environ 180 millions d'années, au cours du Jurassique (Dogger, Aalénien), par la sédimentation de fines particules que l'on retrouve aujourd'hui dans tout le nord de la Suisse. Le tassement et la consolidation ont abouti à une épaisseur verticale d'argiles à Opalinus d'environ 80 à 160 mètres en Suisse du Nord. Il y a 2 à 10 millions d'années, la série a été affectée par le plissement du Jura. L'élévation et l'érosion pendant le Tertiaire et le Quaternaire ont amorcé un afflux d'eau météorique dans la séquence. L'infiltration d'eau douce dans les calcaires du Dogger aurait commencé vers la fin de la période pliocène (2,5 Ma) accompagnant l'érosion du cœur de l'anticlinal du Mont Terri. La couche des argiles à Opalinus est inclinée aujourd'hui de 25 à 50° vers le sud-est (figure 7.11) (Pearson *et al.*, 2003).



Michael Freivogel (2001, Université de Bâle)

Figure 7.11 : Coupe géologique à travers l'anticlinal du Mont Terri (le long du tunnel autoroutier) (www.mont-Terri.ch)

Les argiles à Opalinus contiennent 54 à 66 % de minéraux argileux, 13 à 16 % de calcite et 14 à 20 % de quartz (Marschall *et al.*, 2005) et présentent une faible variabilité horizontale. La proportion en argiles augmente avec la profondeur. Elles présentent également de rares feldspaths, sidérites, dolomites, ankerites et pyrites. On peut distinguer trois faciès légèrement différents (figure 7.12) :

- Dans la moitié inférieure de la séquence, un faciès argileux (shaly facies) ;
- Au milieu, un faciès sableux (sandy facies) et calcaire d'environ 15 m d'épaisseur (sandy facies carbonate-rich) ;

- Dans la moitié supérieure, un faciès sableux alternant avec un faciès argileux.

On observe également que les argiles à Opalinus sont traversées par des failles (en rouge sur la figure 7.12).

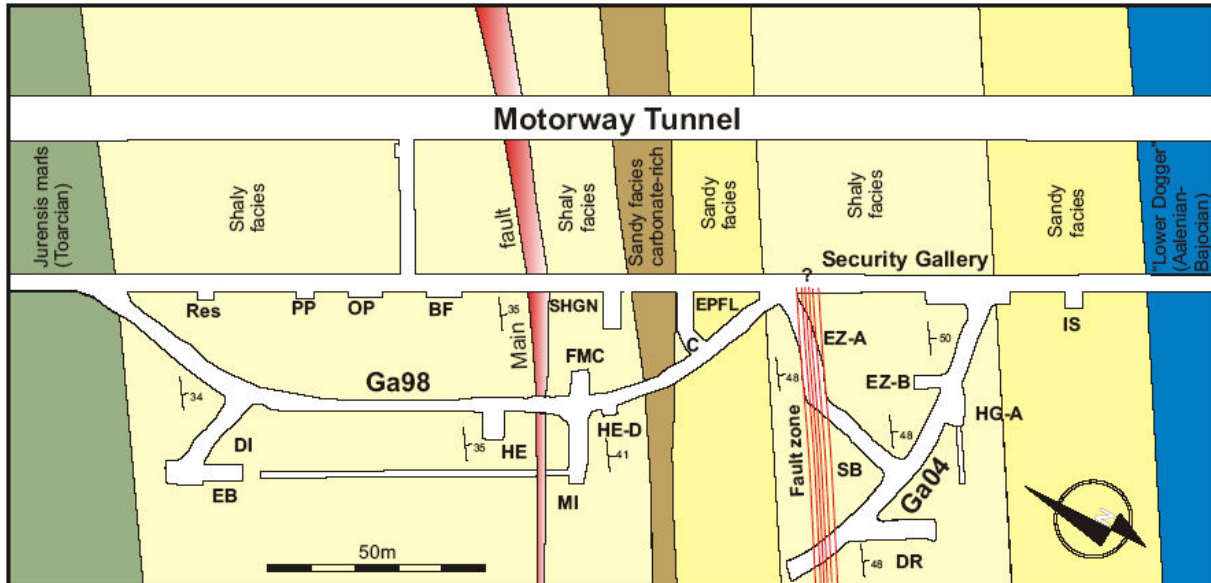


Figure 7.12 : Carte et des faciès des argiles à Opalinus autour du laboratoire souterrain du Mont Terri (www.mont-Terri.ch).

Nous nous intéresserons en particulier au faciès argileux, car la niche PP (expérience PC-C) est située au cœur de l'un d'eux (figure 7.12). D'après Thury (2002), ce faciès est composé de 55 % de minéraux argileux (illite, chlorite, kaolinite), 10 % d'argiles interstratifiés (illite/smectite), 20 % de quartz, 10 % de calcite, 5 % d'autres minéraux (feldspaths, dolomite, ankerites et pyrites) et 0,2 % de carbone organique. Sa porosité totale est comprise entre 12 et 18 % en volume et sa porosité connectée est comprise entre 5 à 10 % en volume. Sa conductivité hydraulique est comprise entre 1.10^{-13} et 5.10^{-13} m.s⁻¹, sa perméabilité intrinsèque entre 10^{-20} et 10^{-21} m² (Marschall *et al.*, 2005) et la salinité de son eau porale est comprise entre 5 à 20 g.L⁻¹.

7.2.2. Principe de la modélisation du transfert du CH₄

La migration d'un soluté au travers d'un milieu argileux est décrite par le conventionnel modèle de diffusion de pore. Il consiste en une représentation macroscopique du transfert en prenant en compte un minimum de paramètres mesurables de transport. Le milieu est considéré comme une phase solide homogène dont les pores sont répartis uniformément et uniformément remplis d'eau. La porosité donne la fraction du volume de la phase solide occupée par les pores. La composition du fluide interstitiel est considérée homogène en tous points. Les effets de charges existant à l'interface argile/eau ne sont pas pris en considération. Il est possible de pondérer la porosité d'un facteur de rétention afin de prendre en compte certains effets d'adsorption/désorption.

La diffusion des espèces dissoutes dans l'eau porale d'un milieu argileux est décrite par les lois de Fick. La loi de conservation de masse à une dimension (radiale) en régime transitoire dans un milieu homogène s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{\partial C_{\text{CH}_4}(r,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{\text{CH}_4}(r,t)}{\partial r^2} \quad (7.2)$$

Où :

$C_{\text{CH}_4}(r,t)$: concentration en CH_4 de l'eau porale en fonction de la distance r et du temps t .

D : coefficient de diffusion de l'espèce considérée dans l'eau.

Le coefficient de diffusion est défini tel que :

$$D = \frac{D_e}{\Phi} \quad (7.3)$$

Où :

D_e : coefficient efficace de diffusion

Φ : porosité

Nous cherchons à modéliser l'évolution de la concentration de méthane dans la roche aux alentours du forage, c'est pourquoi le référentiel sera centré sur le forage (figure 7.13). La figure 7.13 représente un forage vertical alors que le forage de l'expérience PC-C est incliné de 30° par rapport à la verticale. Nous avons choisi cette représentation afin de simplifier le problème. Par la suite, des corrections ont été effectuées afin de prendre en compte les effets éventuels de la gravité.

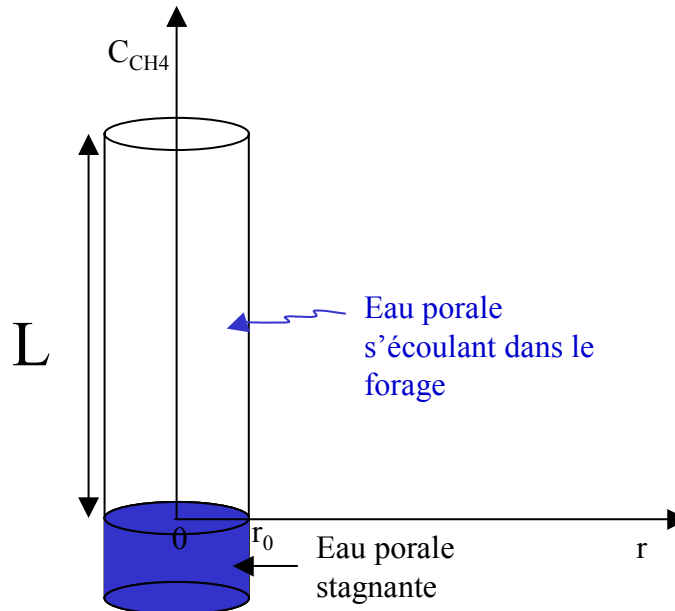


Figure 7.13 : Représentation schématique du référentiel

La hauteur L correspond à la hauteur du forage située au-dessus de l'eau porale stagnante à la base du forage. Cette hauteur varie avec le temps. Grâce au module d'extraction d'eau, l'eau porale est extraite du forage peu à peu, afin, entre autre, d'éviter l'engorgement des lignes de

circulation de gaz. La plus basse des lignes de circulation de gaz se situant à 40 cm de la base du forage, L varie entre 4,6 et 5 m. Le rayon du forage est noté r_0 .

Le forage est une discontinuité dans le milieu argileux. Afin de tenir compte de cette discontinuité, on pose la condition limite suivante :

$$C_{\text{CH}_4}(r_0, t) = 0 \quad (7.4)$$

Où :

r_0 : rayon du forage.

Cette condition limite traduit deux aspects :

- La position de la discontinuité par rapport à l'origine de l'axe des distances (r) ;
- La concentration de CH_4 de l'eau porale à l'interface forage/phase gazeuse ($C_{\text{CH}_4}(r_0)$) est considérée nulle à chaque temps t .

Cette dernière condition s'appuie sur une approximation : on néglige, à chaque temps t de l'expérience, la concentration en CH_4 dissous imposée localement à l'eau porale par la pression partielle de CH_4 dans la phase gazeuse. Si on considère la constante de Henry K_H (sans unité) dans le cas de l'eau pure ($K_H(\text{CH}_4) = 1,4 \cdot 10^{-3}$ (Sander, 1999)) pour une eau à 15°C ($K_H(\text{CH}_4) = 1,68 \cdot 10^{-3}$), on peut conclure qu'à la fin du cycle 3 ($p_{\text{CH}_4} \approx 4,32$ mbar), la concentration de CH_4 dissous sous l'effet de la pression partielle de CH_4 selon la loi de Henry est négligeable, car égale à $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$. L'eau porale n'étant pas pure (salinité comprise entre 5 à 20 g.L^{-1}), cette valeur maximum est surestimée.

La loi de conservation (7.2) ne suffit pas à décrire ce qu'il se passe au niveau du forage. En effet, les observations ont montré que l'eau porale s'écoule, à raison de 3,5 ml/j, dans le forage. Un autre mécanisme de transfert doit alors être pris en compte : l'advection. L'équation 7.2 devient alors :

$$\frac{\partial C_{\text{CH}_4}(r,t)}{\partial t} + V(r) \frac{\partial C_{\text{CH}_4}(r,t)}{\partial r} = D \frac{\partial^2 C_{\text{CH}_4}(r,t)}{\partial r^2} \quad (7.5)$$

Avec

$$V(r) = \frac{Q}{S(r) \cdot \Phi} = \frac{Q}{2\pi \cdot L \cdot r \Phi} \quad (7.6)$$

Où :

$V(r)$: Vitesse radiale de l'eau.

Q : débit de l'eau selon l'axe considéré (L.s^{-1})

$S(r)$: surface à travers laquelle l'eau circule (figure 7.13). Cette surface est telle une surface latérale d'un cylindre de rayon r .

L'équation (7.5) a été résolue numériquement à l'aide d'un solveur d'éléments finis (COMSOL Multiphysics). La résolution s'est faite sur 500 j avec un maillage temporel de 6h. Les simulations ont été réalisées avec plusieurs jeux de paramètres qui seront décrits ci-après.

Les mesures que nous effectuons grâce au dispositif « d'équilibration de gaz » nous permettent de connaître la quantité de CH_4 qui s'accumule dans le forage sous l'effet du flux de diffusion-advection. La résolution du modèle précédent ne nous permet pas directement de

modéliser cette accumulation. Pour ce faire, nous utilisons la définition de la densité de flux diffusif $J(t)$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) :

$$J(t) = -D \frac{\partial C_{CH_4}(r,t)}{\partial r} \quad (7.7)$$

En intégrant cette densité sur la surface du forage, nous obtenons le flux diffusif J_d (g.s^{-1}) :

$$J_d(t) = \int_S J(t) dS \quad (7.8)$$

Avec S , surface d'échange libre du forage :

$$J_d(t) = J(t) \cdot S = J(t) \cdot 2\pi r_0 L \Phi \quad (7.9)$$

Grâce au flux diffusif, il est possible de connaître à chaque temps t la masse de CH_4 arrivant dans le forage en fonction du profil de la concentration de CH_4 dans la formation, en intégrant par rapport au temps :

$$m_{CH_4}(t) = \int_0^t J_d(t) dt \quad (7.10)$$

Où :

$m_{CH_4}(t)$: évolution au cours du temps de la masse de CH_4 dans le forage (g).

Le gaz s'accumulant petit à petit dans le forage, la teneur obtenue en CH_4 par ce calcul sera ajoutée à la précédente, à chaque temps t . Ces calculs sont effectués sous MatLab. Les résultats obtenus sont exprimés sous la forme d'une masse de CH_4 qui s'accumule en fonction du temps dans le forage et le circuit.

Afin de transformer les pressions partielles de CH_4 mesurées par spectroscopie infrarouge en masse, nous nous appuyons sur la loi des gaz parfaits :

$$m_{CH_4}(t) = \frac{M_{CH_4} p_{CH_4}(t) V}{RT} \quad (7.11)$$

Le volume considéré tiendra compte de la hauteur L du forage. La température T aura pour valeur 288 K (15 °C).

Pour résoudre le modèle de diffusion-advection (équation 7.5), il nous faut deux conditions limites. La première a été définie équation 7.4. La seconde condition limite est la teneur en CH_4 dissous dans l'eau porale quand r tend vers l'infini. Cependant, ce paramètre est justement un des objets de notre recherche : la concentration de CH_4 dans l'eau porale de la formation non perturbée. On considère cette valeur constante dans le temps. Afin de résoudre le modèle numériquement, nous avons donc normalisé le modèle en posant :

$$C_{CH_4}(r,t) = C^*(r,t) \cdot C_{CH_4}(r_\infty) \quad (7.12a)$$

Avec :

$$C^*(r,t) \in [0,1] \quad (7.12b)$$

Où

$C^*(r,t)$: concentration normalisée (variant entre 0 et 1) en fonction de la distance r et du temps t .

$C_{CH_4}(r_\infty)$: concentration de CH_4 dans l'eau porale quand r tend vers l'infini.

L'équation 7.5 devient alors :

$$C_{CH_4}(r_\infty) \frac{\partial C^*(r,t)}{\partial t} + C_{CH_4}(r_\infty) \cdot V(r) \frac{\partial C^*(r,t)}{\partial r} = C_{CH_4}(r_\infty) \cdot D \frac{\partial^2 C^*(r,t)}{\partial r^2} \quad (7.13)$$

Et les équations 7.7 et 7.10 deviennent respectivement les équations 7.14 et 7.15 :

$$J(t) = -C_{CH_4}(r_\infty) D \frac{\partial C^*(r,t)}{\partial r} \quad (7.14)$$

$$m_{CH_4}(t) = C_{CH_4}(r_\infty) \int_0^t J_d(t) dt \quad (7.15)$$

Ainsi, les modèles obtenus seront ajustés sur les données expérimentales en jouant sur le paramètre $C_{CH_4}(r_\infty)$. Les ajustements sont faits par la méthode des moindres carrés. Les données de chaque modèle sont préalablement interpolées linéairement afin de faire correspondre le maillage temporel des modèles au maillage temporel des données expérimentales.

7.2.3. Interprétation des courbes de transferts de CH_4

Le but de ce chapitre est d'étudier, à partir des données collectées par spectroscopie infrarouge lors de l'expérience PC-C le mécanisme de transfert du CH_4 et d'en déduire les concentrations possibles de CH_4 dissous dans l'eau porale à l'aide du modèle présenté au chapitre 7.2.2.

Dans les argiles à Opalinus, comme pour la plupart des matériaux argileux à très faible perméabilité, les espèces dissoutes dans l'eau et l'eau elle-même se déplacent principalement sous l'effet de la diffusion moléculaire (Bear, 1972). Les espèces cationiques auront tendance à s'adsorber à la surface de la roche (qui est chargée négativement), ce qui entraîne que leur migration soit plus lente que celle de l'eau porale (Melkior *et al.*, 2005). Les espèces anioniques sont soumises à l'exclusion anionique*, ce qui leur interdit une partie de la porosité. Pour atteindre un même point, le parcours d'un anion est statistiquement plus long que pour une molécule d'eau par exemple, qui a accès à toute la porosité. Leur migration est donc également plus lente que celle des molécules d'eau (Van Loon *et al.*, 2003, Descostes *et*

* exclusion anionique : processus par lequel les anions sont repoussés des petits pores par l'interaction avec les feuillets d'argiles négativement chargés.

al., 2008). Par simplification, nous travaillerons dans l'hypothèse où le CH₄ accède à toute la porosité (comme une molécule d'eau) et n'interagit pas avec la surface (pas de rétention).

La valeur du coefficient efficace D_e du CH₄ dans les argiles à Opalinus n'est pas connue. Comme précisé précédemment, le CH₄ est supposé être une espèce qui interagit peu ou pas avec la surface des argiles à Opalinus. Nous avons donc choisi d'effectuer la modélisation en posant les hypothèses suivantes :

- Le CH₄ se comporte comme l'eau libre de la formation (il accède à toute la porosité et ne subit pas de rétention) : le coefficient D_e maximal est donc égal à celui de l'eau pure dans les argiles à Opalinus. De nombreuses études concernant la diffusion de l'eau tritiée (HTO) dans les argiles à Opalinus (Thury, 2002, Palut *et al.*, 2003, Van Loon *et al.*, 2003, Wersin *et al.*, 2004) ont été effectuées et ont permis d'établir que $D_e(\text{HTO})=5.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.
- Le CH₄ est une molécule non polaire et donc non réactive avec la formation. Le coefficient D_e minimal pouvant décrire le comportement du CH₄ serait donc environ égal à celui de l'ion Cl⁻ dans les argiles à Opalinus $D_e(\text{Cl}^-)\approx 5.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (Degueudre *et al.*, 2003, Van Loon *et al.*, 2003, Wersin *et al.*, 2004). L'anion Cl⁻ est la plus lente des espèces non réactives présentes dans l'eau porale ne subissant pas de rétention.

Le tableau 7.3 présente les paramètres utilisés et obtenus lors de chaque modélisation, soit :

- Les modélisations concernant le profil de concentration de CH₄ au cours du temps ont montré que celui-ci n'est plus perturbé si on s'éloigne d'un mètre du centre du forage. C'est pourquoi r_∞ a été fixé à 1m (exemple figure 7.14) ;

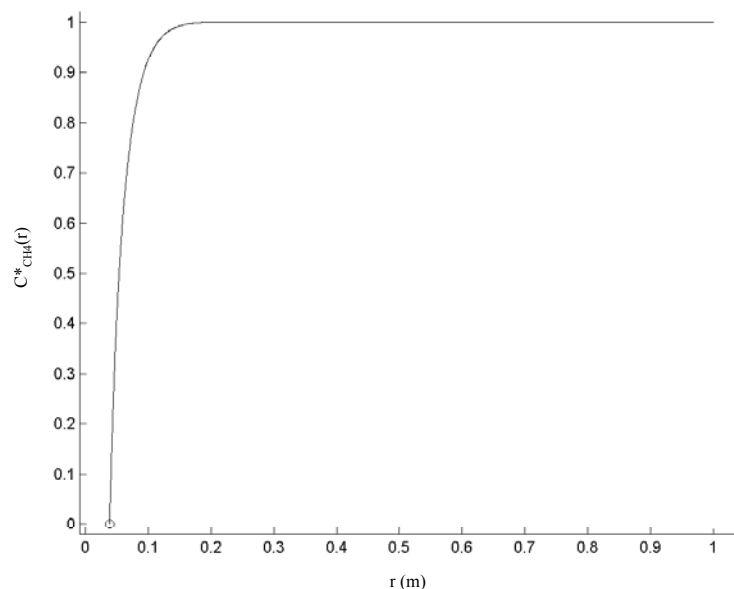


Figure 7.14 : Représentation du profil de la concentration normalisée $C^*_{\text{CH}_4}$ de CH₄ en fonction de la distance r à $t=500\text{j}$ calculée par le modèle de diffusion advection appliqué au cas de l'expérience PAC2002 ($\Phi=0,14$, $Q=19 \text{ mL.j}^{-1}$, $De=5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $L=4,6 \text{ m}$). Mise en évidence d'une perturbation nulle du profil de concentration normalisée de CH₄ pour $r=1 \text{ m}$.

- Deux hauteurs d'eau seront considérées : une hauteur d'eau nulle (soit $L= 5,1$ m) et une hauteur d'eau maximale (soit $L= 4,6$ m) ;
- Le volume est calculé à partir du volume total du forage et du circuit (10191 mL) et est ajusté en fonction de la hauteur d'eau le cas échéant ;
- La porosité a été choisie pour être en adéquation avec les travaux précédents (Appelo, 2007, Vinsot *et al.*, 2008a),
- Au début du cycle 3, la totalité du mélange gazeux précédemment présent a été remplacée par de l'argon. Le modèle a été ajusté en fonction. (décrit au chapitre 3.2).

Tableau 7.3 : Données et résultats des modélisations effectuées sur le cycle 3 de l'expérience PC-C

D_e ($m^2.s^{-1}$)	r_0 (m)	r_∞ (m)	L (m)	V (mL)	Porosité (Φ)	Débit d'eau ($mL.j^{-1}$)	T(K)	$C_{CH_4}(r_\infty)$ ($mg.L^{-1}$)	n° figure
$5 \cdot 10^{-11}$	0,0505	1	5,1	7483	0,16	3,5	288	3,06	7.15
$5 \cdot 10^{-12}$	0,0505	1	5,1	7483	0,16	3,5	288	13,35	7.16
$5 \cdot 10^{-11}$	0,0505	1	4,6	7252	0,16	3,5	288	3,28	7.17
$5 \cdot 10^{-12}$	0,0505	1	4,6	7252	0,16	3,5	288	14,23	7.18

L'évolution des masses accumulées avec le temps pour les jeux de paramètres définis précédemment (tableau 7.3) est présentée figure 7.15 à 7.18.

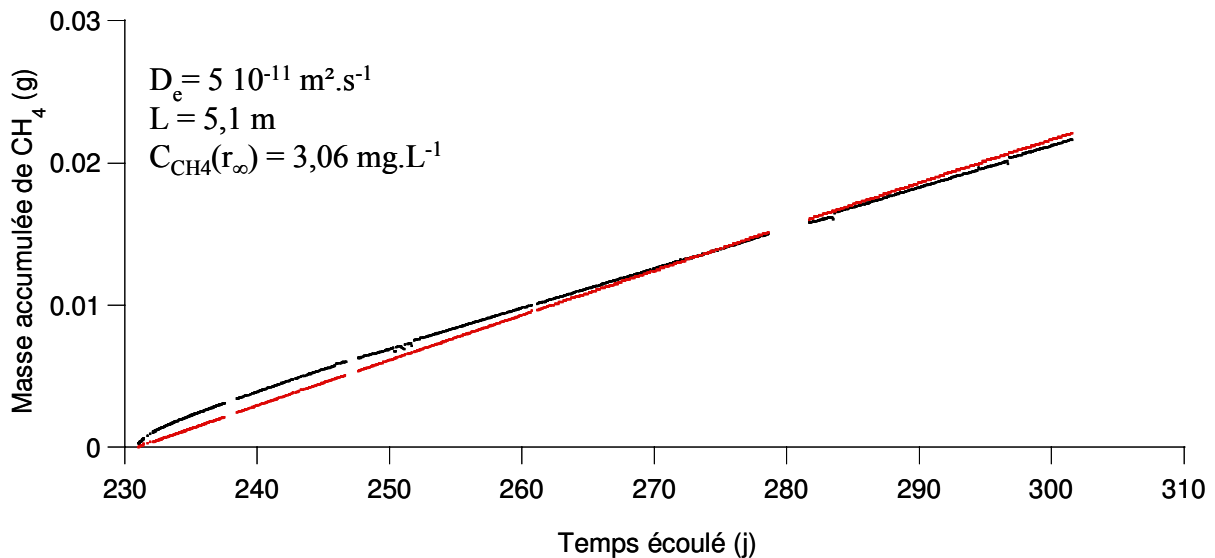


Figure 7.15 : Représentation de la masse accumulée de CH_4 dans le forage de l'expérience PC-C (Mont Terri) lors du cycle 3 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D_e et de la hauteur libre du forage L .

Les paramètres considérés sont : $r_0=0,0505$ m, $r_\infty=1$ m, $V=7483$ mL, $\Phi=0,16$, $Q=3,5$ $mL.j^{-1}$, $T=288$ K.

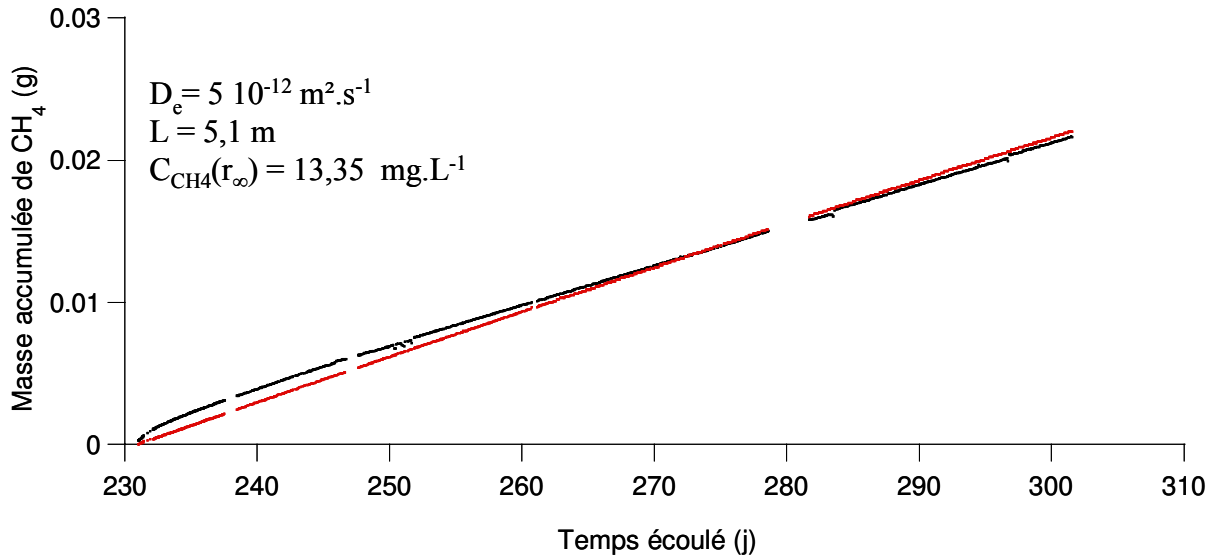


Figure 7.16 : Représentation de la masse accumulée de CH_4 dans le forage de l'expérience PC-C (Mont Terri) lors du cycle 3 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D_e et de la hauteur libre du forage L .

Les paramètres considérés sont : $r_0=0,0505 \text{ m}$, $r_\infty=1 \text{ m}$, $V=7483 \text{ mL}$, $\Phi=0,16$, $Q=3,5 \text{ mL} \cdot \text{j}^{-1}$, $T=288 \text{ K}$.

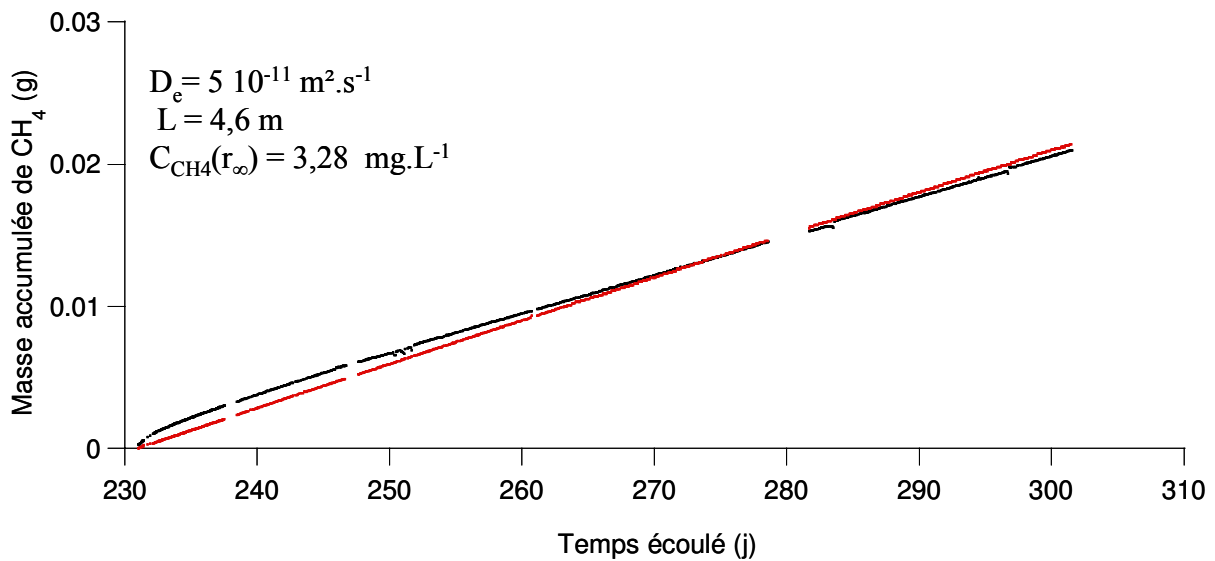


Figure 7.17 : Représentation de la masse accumulée de CH_4 dans le forage de l'expérience PC-C (Mont Terri) lors du cycle 3 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D_e et de la hauteur libre du forage L . Les paramètres considérés sont : $r_0=0,0505 \text{ m}$, $r_\infty=1 \text{ m}$, $V=7252 \text{ mL}$, $\Phi=0,16$, $Q=3,5 \text{ mL} \cdot \text{j}^{-1}$, $T=288 \text{ K}$.

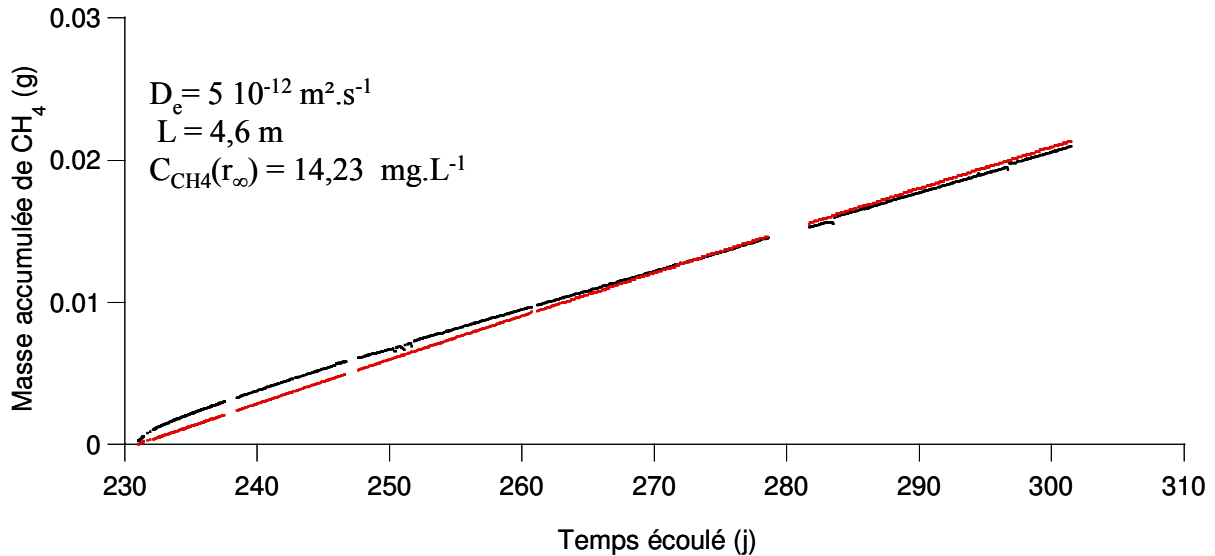


Figure 7.18 : Représentation de la masse accumulée de CH_4 dans le forage de l'expérience PC-C (Mont Terri) lors du cycle 3 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D_e et de la hauteur libre du forage L .

Les paramètres considérés sont : $r_0=0,0505$ m, $r_\infty=1$ m, $V=7252$ mL, $\Phi=0,16$, $Q=3,5$ mL.j⁻¹, $T=288$ K.

D'après ces résultats, la concentration de CH_4 dans la formation des argiles à Opalinus est comprise entre 3,06 et 14,23 mg.L⁻¹ soit 0,19 à 0,9 mmol.L⁻¹. Deux approches ont été explorées afin d'interpréter ce résultat :

- Un calcul de la valeur de saturation du CH_4 a été effectué à l'aide d'un modèle thermodynamique développé par Duan *et al.* (2006). Ce modèle permet d'obtenir la solubilité du CH_4 dans une solution aqueuse de salinité (NaCl), de pression et de température connue. Dans le cas de l'eau porale des argiles à Opalinus considérée dans des conditions de température de pression non perturbées, la valeur de saturation a été évaluée à 384 mg.L⁻¹ de CH_4 . Cette valeur est indicative, puisque le modèle ne tient pas compte de la complexité d'une solution aqueuse naturelle (présence d'autres ions et/ou d'autres gaz en solution). Cette valeur est cependant nettement supérieure à la gamme de concentration calculée grâce aux modélisations présentées dans ce document (3,06 et 14,23 mg.L⁻¹). Cela conforte l'hypothèse d'un modèle d'eau porale monophasique liquide et l'absence d'une phase gaz exprimée ;
- Un calcul de spéciation a été effectué grâce au modèle hydrogéochimique PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) et la base de données NAPSI (Hummel *et al.* 2002.) (voir chapitre 7.2.4 pour plus de détails) visant à déterminer la pression partielle de CH_4 à l'équilibre avec l'eau porale. La composition de l'eau porale initiale confinée correspond à celle mesurée lors du prélèvement du 28 octobre 2005 d'eau porale dans le cadre de l'expérience PC-C (Vinsot *et al.* 2008a). Afin de calculer la pression partielle de CH_4 à l'équilibre avec l'eau porale confinée à une pression de 1 bar, on ajoute dans cette composition une concentration en CH_4 dissous. En utilisant la gamme déterminée précédemment, on en conclut que la pression partielle de CH_4 à l'équilibre avec l'eau porale est comprise entre 150 et 708 mbar. Ces pressions partielles sont bien inférieures à la pression interstitielle (15 à 20 bar) de la formation, ce qui conforte également l'hypothèse d'un modèle d'eau porale monophasique liquide et l'absence d'une phase gaz exprimée.

L'ensemble de ces données montre que le système étudié est un système de très faible accumulation, très inférieur à ce qu'on a l'habitude d'observer pour des contextes pétroliers.

Nous verrons par la suite l'impact que cela peut avoir, notamment sur les discussions concernant l'origine des gaz organiques produits.

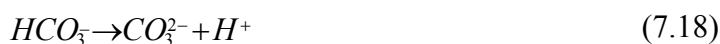
Ces résultats sont en cohérence avec les travaux d'Apello (2007), qui ont déterminé une valeur de concentration de CH₄ dans la formation de 0,79 mmol.L⁻¹ en appliquant un coefficient D_e de diffusion effective égal à 2,93 10⁻¹¹ m².s⁻¹ et en tenant compte de la totalité des gaz présents. Le modèle utilisé est expliqué au chapitre 7.3.4.

Les résultats présentés ici sont à considérer avec prudence : le circuit perd *a priori* le mélange gazeux qu'il contient en permanence à cause d'une fuite de ce gaz vers l'atmosphère. Cette perte de gaz agit sur les pressions totales, et donc sur les mesures, et constitue un élément qui semble critique au vu des modélisations tentées dans ce document : la fuite de gaz provoque la perte de CH₄ accumulée.

7.2.4. Interprétation des courbes de transferts de CO₂

L'évolution de la concentration de CO₂ dans le mélange de gaz (figure 7.10) montre une croissance rapide au début du cycle, puis tend progressivement vers un palier. L'objectif de ce chapitre est d'émettre une explication au sujet de ce comportement.

Le cycle 3 de l'expérience PC-C a débuté plus de 230 jours après la création du forage. Au début de ce cycle, le mélange gazeux précédemment présent dans le forage a été intégralement remplacé par de l'argon pur. Une des conséquences fut la disparition du CO₂ gazeux accumulé dans le forage lors du cycle précédent. L'évolution rapide du CO₂ gazeux au début du cycle semble être une conséquence directe de ce changement. Ce comportement est très différent de celui observé pour le CH₄. (figure 7.4) : l'évolution de la concentration de CH₄ augmente de façon monotone même après cette perturbation. Le mécanisme de diffusion-advection qui gouverne le transfert de CH₄ en phase gazeuse n'est apparemment pas perturbé par la disparition du CH₄ préalablement accumulé, seule la quantité de CH₄ effectivement présente dans la phase gazeuse est modifiée. Cette différence de comportement s'expliquerait par le fait que le CO₂ est un gaz dit réactif, contrairement au CH₄. Le CO₂ dissous dans l'eau est un diacide qui se dissocie selon les équations suivantes :



Le CO_{2(aq)}* se dissocie d'abord en ions hydrogénocarbonates (HCO₃⁻) puis en ions carbonates CO₃²⁻. L'espèce majoritaire en solution dépend du pH : en milieu acide, le CO_{2(aq)} sera majoritaire et en milieu basique ce sera l'ion carbonate. Cependant, les trois espèces sont toujours présentes quel que soit le pH.

Par la suite, l'évolution de la p_{CO2} présente dans le forage change progressivement d'allure et tend vers un palier. Deux hypothèses sont envisagées pour expliquer cette évolution :

- **Hypothèse n° 1** : La p_{CO2} serait exclusivement gouvernée par des équilibres chimiques eau/roche/gaz tout au long du cycle.

* Les notations (aq), (g) et (s) se réfèrent à l'état dans lequel on retrouve le composé : aqueux (aq), gazeux (g) ou solide (s).

La dissolution des roches carbonatées est un ensemble de réactions complexes mettant en jeu trois phases :

- solide, la roche (CaCO_3) ;
- liquide, l'eau et ses substances en solution ;
- gazeuse, le CO_2 produit dans les sols.

Il s'agit de réactions se produisant entre l'eau et la phase gazeuse (dissolution ou évaporation du CO_2), entre l'eau et la roche (dissociation des minéraux carbonatés) et à l'intérieur de la solution (combinaison des différents ions entre eux). Ces réactions ne sont pas toutes immédiates et se déroulent à des vitesses différentes, d'où des effets de cinétique.

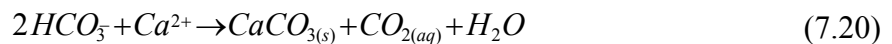
La croissance rapide de la p_{CO_2} au début du cycle serait une réaction rapide des équilibres eau/roche/gaz pour compenser la perte de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ à l'équilibre avec l'eau porale. Puis le ralentissement progressif de cette croissance serait la conséquence des effets de cinétique.

La p_{CO_2} est à l'équilibre avec le CO_2 dissous dans l'eau selon les équations d'équilibre 7.16 à 7.18 et selon l'équilibre :



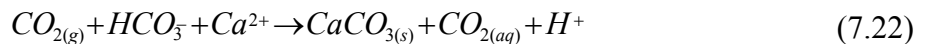
Lorsque la quantité de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ diminue, il n'est pas perdu seulement pour le CO_2 moléculaire dissous ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$), il l'est aussi pour l'ensemble du carbone inorganique dissous ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_{2(\text{aq})}$) car le CO_2 est en interaction avec les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} (équation 7.16 à 7.18).

L'eau porale contient des substances en solutions (salinité entre 5 à 20 g.L^{-1}) et est à l'équilibre avec la calcite ($\text{CaCO}_{3(\text{s})}$) de la formation. Les équations d'équilibres 7.16 à 7.19 doivent être couplées avec les réactions hétérogènes suivantes :



L'équation 7.20 correspond aux équilibres calcite/eau/ $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. L'équation 7.21 est l'expression des autres combinaisons des différents ions présents en solution par ailleurs.

Le pH de l'eau porale est de l'ordre de 7, l'ion hydrogénocarbonate est majoritaire dans la solution. En couplant les expressions 7.16, 7.17, 7.19 et 7.20, on peut écrire la relation 7.22 qui représente les équilibres eau/roche/gaz en tenant compte du pH :



Au début du cycle, la concentration en $\text{CO}_{2(\text{g})}$ en contact avec l'eau porale devient brutalement nulle (le mélange gazeux est alors de l'argon pur). En réaction, les équilibres qui gouvernent la concentration en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ se déplacent afin de favoriser la présence de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, pour permettre une remise à l'équilibre des quantités de $\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{CO}_{2(\text{g})}$. Ce déplacement des équilibres serait rapide en raison d'une resaturation préalable de l'eau porale en carbone inorganique lors du cycle précédent. Par la suite, seuls des effets de cinétique seraient responsables de l'amortissement de l'évolution de la p_{CO_2} .

- **Hypothèse n° 2** : la p_{CO_2} serait gouvernée par la somme de deux mécanismes, non seulement les réactions chimiques précédemment décrites, mais également un mécanisme de diffusion-advection.

La croissance rapide de $CO_{2(g)}$ au début du cycle s'expliquerait par le déplacement rapide des équilibres eau/roche/gaz au début du cycle suite à la perte brutale du $CO_{2(g)}$ préalablement accumulé dans le forage. L'eau porale en contact avec le forage présenterait alors une concentration en carbone inorganique totale inférieure à celle de l'eau porale primitive. Ce gradient de concentration provoquerait un phénomène diffusionnel. De plus, l'eau porale s'écoule de la formation par un phénomène d'advection. Cette eau est chargée également en carbone inorganique dissous, d'où la possibilité d'un phénomène advectif supplémentaire. Les effets de cinétique couplés aux phénomènes de diffusion-advection expliqueraient alors l'amortissement de l'augmentation de la pression partielle de CO_2 .

La figure 7.19 représente l'évolution du rapport des concentrations de CO_2 et de CH_4 au cours du temps.

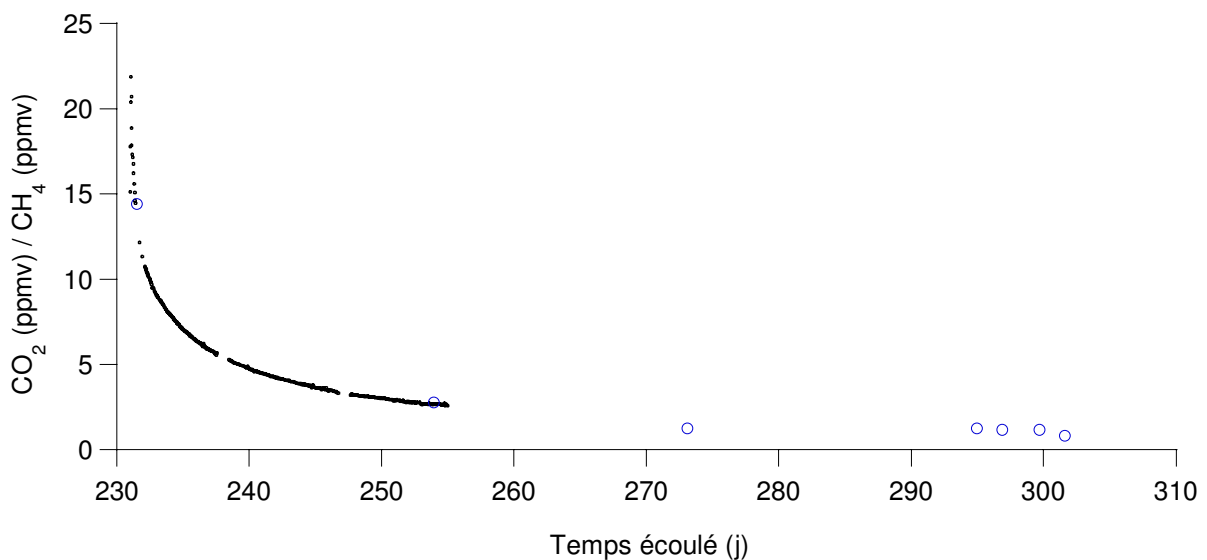


Figure 7.19 : Évolution au cours du temps du rapport CO_2 (ppmv)/ CH_4 (ppmv) au cours du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Mise en évidence de la différence de mécanisme de transfert entre le CO_2 et le CH_4 . Les mesures infrarouges in situ (points) et les mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus) sont représentées.

L'évolution du rapport des concentrations volumiques du CO_2 et du CH_4 décroît très rapidement au début du cycle, puis décroît asymptotiquement et semble amorcer une stabilisation en fin de cycle vers une valeur proche de l'unité (1,15).

Cette figure semble conforter la seconde hypothèse décrite précédemment : la p_{CO_2} serait gouvernée par la somme de deux mécanismes :

- Les réactions chimiques précédemment décrites ;
- un mécanisme de diffusion-advection.

En effet, si on considère que l'évolution de la concentration de CH₄ est un marqueur d'un mécanisme de transfert purement diffusif-advectif, on peut émettre l'hypothèse que l'évolution de la concentration de CO₂ suit majoritairement le même mécanisme en fin de cycle, car le rapport CO₂/CH₄ tend vers une constante. Par contre, au début du cycle, on observe une importante différence de comportement : la concentration en CO_{2(g)} serait alors très majoritairement gouvernée par les équilibres chimiques eau/roche/gaz. Entre le début et la fin du cycle, l'amortissement progressif du rapport CO₂/CH₄ vers une constante mettrait en évidence le changement progressif du phénomène de contrôle de la p_{CO2}, couplé aux effets de cinétique.

À la fin du cycle, on note cependant qu'un rapport constant des concentrations de CO₂ et de CH₄ tendrait à montrer que l'équilibre eau/gaz n'est pas encore atteint pour ces deux composés, car leurs concentrations continue d'augmenter.

La modélisation des évolutions du CO₂ dans le gaz en circulation a été effectuée grâce au modèle hydrogéochimique PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) par Appello (Appello, 2007, Vinsot *et al.*, 2008a).

Le code PHREEQC est utilisé pour calculer les équilibres chimiques qui contrôlent les concentrations du gaz dans l'eau porale. Il permet d'interpréter l'échange du gaz entre formation et phase gazeuse comme un processus cinétique. Les processus de transfert diffusif dans les argiles à Opalinus sont également explicités grâce à un maillage de type radial.

Les équilibres pris en compte pour le modèle sont les équations 7.16 à 7.21. Tous les autres gaz dissous dans l'eau porale (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, N₂, Ar) dans la formation sont également pris en compte. Les différents cycles de l'expérience et leurs conséquences sur la phase gazeuse sont également pris en compte.

Les calculs sont effectués pour un régime à l'équilibre. La précipitation de la calcite a lieu si l'indice de saturation dépasse 0,55. L'échange entre phase gazeuse et phase liquide est modélisé grâce à un modèle double couche. Le modèle de diffusion appliqué prend en compte un coefficient D_e pour le CO₂ calculé à partir du coefficient de diffusion dans l'eau pure du CO₂ (1,9 · 10⁻⁹ m².s⁻¹, (Jahne *et al.*, 1987)) et la tortuosité des argiles à Opalinus pour l'eau tritiée. Par conséquent, le coefficient de diffusion efficace CO₂ à 15 °C est égal à 3,1 · 10⁻¹¹ m².s⁻¹.

La figure 7.20 montre que le modèle s'approche de façon satisfaisante des valeurs mesurées. Les valeurs mesurées par infrarouge montrent cependant une courbure différente du modèle défini à l'aide de PHREEQC, traduisant probablement que la cinétique est plus complexe que celle effectivement modélisée.

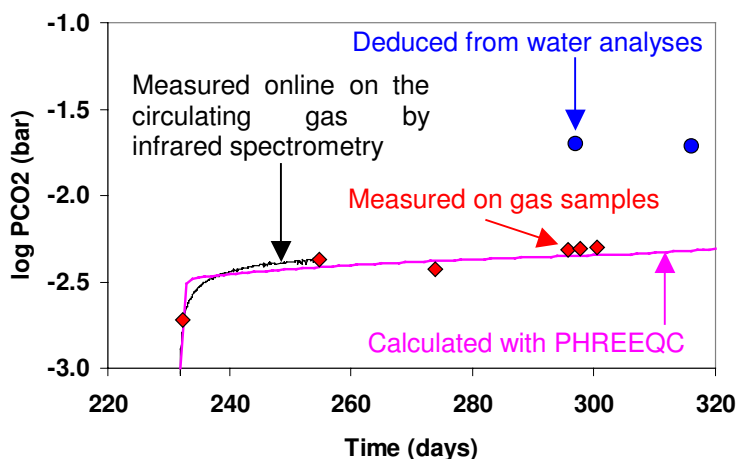


Figure 7.20 : Pressions partielles de CO_2 mesurées (log) pendant le cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri) comparées aux pressions partielles par spectroscopie infrarouge in situ (en noir), aux pressions partielles de CO_2 mesurées ex situ par chromatographie phase gazeuse (en rouge), évaluées à partir d'échantillon d'eau porale (en bleu) et calculées selon le modèle radial 1D PHREEQC en tenant compte de la diffusion, de l'advection, des échanges de protons avec la roche, de la précipitation de la calcite ($SI > 0,55$) (en rose) (Vinsot *et al.*, 2008a).

Le résultat de cette modélisation tend également à conforter la seconde hypothèse quant aux différents mécanismes qui gouvernent le pCO_2 présente dans le forage : un couplage entre équilibres chimiques et transfert par diffusion advection.

Sur la figure 7.20, les pressions partielles de CO_2 mesurées dans la phase gazeuse sont comparées aux pressions partielles de CO_2 calculées à partir de l'eau porale accumulée et collectée en base du forage. Ces calculs de pressions partielles de CO_2 à l'équilibre avec l'eau collectée (grâce au module de prélèvement d'eau) à la base du forage ont été effectués indépendamment. On constate une différence de moins d'un demi-ordre de grandeur entre ces calculs et les pressions partielles de CO_2 effectivement mesurées dans la phase gazeuse. Cette différence n'était pas attendue. L'eau porale s'écoulant de la totalité de la surface libre de la partie exploitée du forage avant de s'accumuler à la base du forage, il avait été supposé que l'eau accumulée et la phase gazeuse seraient mises à l'équilibre pendant le processus. Plusieurs hypothèses sont en discussion actuellement pour expliquer cette différence (Vinsot and Mettler, 2007, Vinsot *et al.*, 2008b) :

- Il y aurait une précipitation des carbonates dans l'eau accumulée au fond du forage. Cette précipitation devrait être considérée comme une perturbation expérimentale. Elle impliquerait une sous-estimation de la concentration en Ca de l'eau collectée. Les calculs ont montré qu'une précipitation de quelques millimoles seulement de carbonates dans l'eau pouvait expliquer cette différence ;
- Les pressions partielles de CO_2 seraient contrôlées par deux types d'eau différents ayant des chimismes différents. L'une aurait un chimisme équivalent à celui de l'eau primitive et l'autre un chimisme perturbé par des effets de cinétique ou de capillarité (Lassin *et al.*, 2005). L'eau collectée au fond du forage serait plus représentative de l'eau primitive. En effet, seule une porosité connectée et suffisamment large permet l'écoulement de l'eau porale et sa circulation. À terme, il serait donc probable que l'eau porale collectée en base du forage serait plus représentative de l'eau primitive que la phase gazeuse concernant la concentration en carbone inorganique total. La

phase gazeuse serait plus représentative de l'eau perturbée par les effets de cinétique ou les effets de capillarité.

Compte tenu des limites expérimentales et des incertitudes sur les mécanismes d'interaction fluide-roche, il n'est pas possible de conclure précisément quant aux différences observées entre les pressions partielles de CO₂ mesurées et déduites des analyses d'eau porale.

8. LE SITE DE BURE (MEUSE) : EXPERIENCES PAC2002 ET PAC1002

Ce chapitre a pour objectif de présenter les données acquises sur le niveau de marnes argileuses du site de Bure (Callovo-Oxfordien), puis de les interpréter en terme de mécanisme de transfert des gaz. Les deux expériences étudiées dans le cadre de cette thèse (PAC1002 et PAC2002) seront traitées. L'environnement spécifique de ces expériences est décrit chapitre 3.3.

Ce chapitre s'articulera en deux parties. La première partie (chapitre 8.1) exposera les résultats quantifiés des mesures in situ (infrarouges et Raman) comparés aux mesures effectuées sur ampoules de prélèvement par le laboratoire HydroIsotop (Allemagne) par chromatographie phase gazeuse (appelée par la suite analyses « ex situ »). Toutes les données concernant les résultats des analyses ex situ sont issues du rapport Andra D RP ALS 07 0008 (Vinsot and Mettler, 2007). Les résultats seront présentés en pression partielle (mbar) et en concentration volumique (ppmv). La seconde partie du chapitre (chapitre 8.2) sera consacrée à l'interprétation des données en terme de mécanisme de transfert des gaz à travers le Callovo-Oxfordien pour les deux niveaux étudiés. Une hypothèse concernant l'origine du CH₄ dissous dans l'eau de formation sera également émise.

8.1. RESULTATS QUANTITATIFS – COMPARAISON AUX MESURES EX SITU

Ce chapitre réunit la totalité des mesures de pressions partielles de CO₂ et de CH₄ obtenues lors des expériences PAC1002 et PAC2002 effectuées sur le site de Bure lors de l'étude du Callovo-Oxfordien. Les mesures effectuées in situ par spectroscopie infrarouge ou Raman le cas échéant, ainsi que les mesures effectuées ex situ par la société HydroIsotop (Allemagne) par chromatographie phase gazeuse seront présentées.

8.1.1. L'expérience PAC2002 : Niveau -445 m

Comme cela a été précisé au chapitre 3.3.2.2, les mesures concernant le forage de l'expérience PAC2002 se sont déroulées en deux grands cycles. Suite à l'excavation du forage, celui-ci a été balayé à l'argon sous pression en circuit ouvert pendant une période de treize jours environ afin d'évacuer l'alcool malencontreusement introduit au sein du forage lors de sa phase d'équipement. Le premier cycle a commencé suite à cela (durée 95 jours). Puis, le mélange gazeux présent dans le forage et le circuit a été remplacé par de l'argon pur. Le cycle 2 a alors débuté (durée de 377 jours). Les deux paragraphes suivants réunissent les données de pressions partielles de CH₄ et de CO₂ mesurées lors des deux cycles de mesures.

8.1.1.1. Résultats quantitatifs du CH₄

- *Cycle 1 :*

Les spectres infrarouges enregistrés lors du cycle 1 sont perturbés par la présence d'alcool. L'un des spectres enregistrés lors du cycle 1 est présenté à titre d'exemple figure 8.1. La présence d'alcool (quantité et composition précise inconnue) est responsable d'au moins quatre contributions vibrationnelles sur les spectres. En particulier, la zone située entre 2550

et 3043 cm^{-1} , zone où se trouve le spectre correspondant à la transition vibrationnelle du CH_4 utilisée dans le modèle 3D de calibrage, est particulièrement perturbée : les énergies des liaisons C-H_2 et C-H_3 (dont les alcools sont généralement composés) se situent dans cette zone. En l'absence de spectre de référence concernant cet alcool, il nous est difficile de dire si les traitements de spectres effectués sont perturbés ou non par la présence d'alcool.

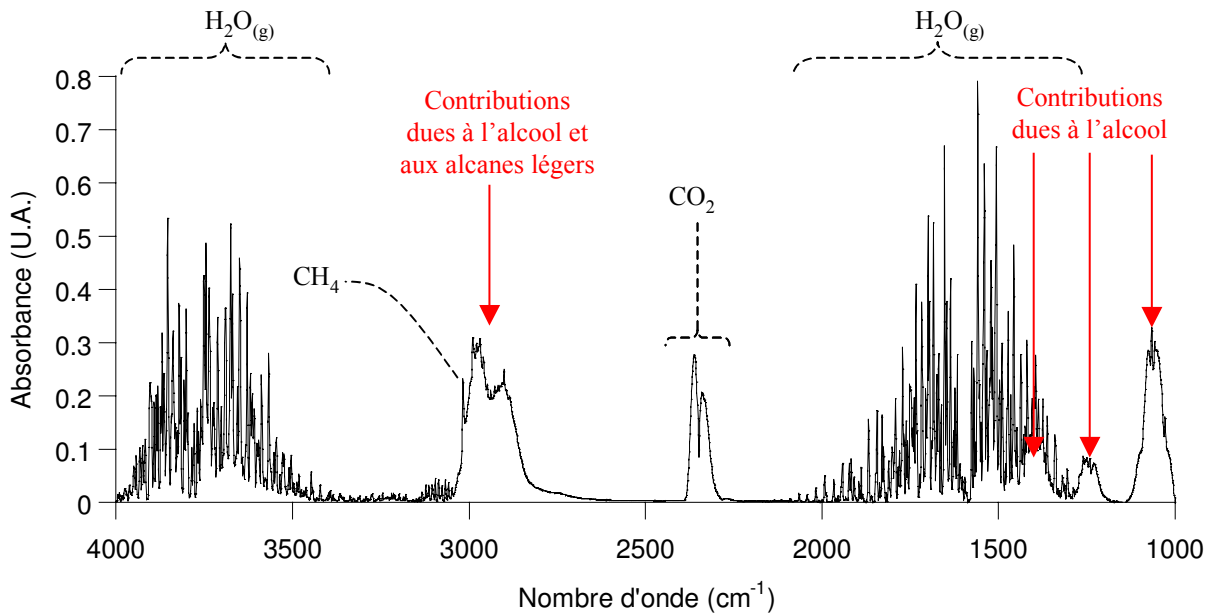


Figure 8.1 : Exemple de spectre acquis lors du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (Bure) : trajet optique 0,80 m, en date du 27 février 2005 à 06h40, pression totale dans le circuit 1,116 bar, pression totale atmosphérique non mesurée. Mise en évidence des contributions vibrationnelles attribuées à la présence d'alcool dans le mélange gazeux.

Les pressions utilisées pour paramétrer le modèle 3D de calibrage sont celles mesurées en tête de forage. La figure 8.2 présente leur évolution au cours du cycle 1 de l'expérience PAC2002. Elles sont connues avec une précision de 4 mbar.

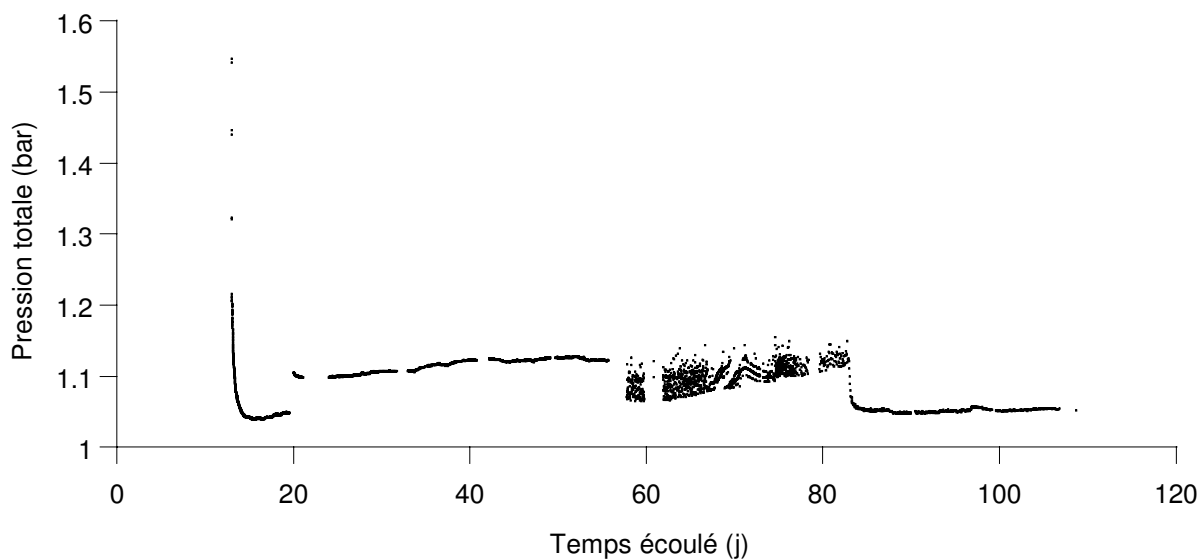


Figure 8.2 : Évolution de la pression totale dans le circuit de circulation de gaz au cours du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (Bure).

On observe entre le 13^{ème} et le 20^{ème} une diminution rapide de la pression totale, suivie d'une stabilisation autour de 1,05 bar. Cette valeur de pression constitue une limite basse sous laquelle on ne peut plus garantir que l'intérieur du forage reste préservé de l'air.

Au 20^{ème} jour, un nouveau capteur de pression a été ajouté au montage. On voit l'effet de cette intervention sur la figure 8.2. Cette intervention a eu pour conséquence la perte d'une partie du mélange de gaz. Cette perte a été compensée par de l'argon pur, permettant également l'ajustement de la pression totale à une valeur plus adéquate (1,1 bar).

On constate que l'évolution des pressions totales est perturbée entre le 54^{ème} jour et 84^{ème} jour de l'expérience. Cet événement est dû à une intrusion de l'eau porale à l'intérieur de la ligne basse de circulation de gaz (injection), entraînant un barbotage du gaz dans l'eau accumulée à la base du forage.

Lors du 84^{ème} jour, un pompage du surplus d'eau a permis la libre circulation du mélange de gaz.

La figure 8.3 représente :

- Les données quantitatives obtenues à partir des spectres infrarouge enregistrés lors du cycle 1 de mesure de l'expérience PAC2002 ;
- Les résultats d'analyses ex situ (tableau 8.1).

Le pas de temps d'acquisition des spectres est variable. Il vaut :

- Dix minutes du 13^{ème} au 27^{ème} jour ;
- Vingt minutes du 28^{ème} jusqu'au 76^{ème} jour.
- Une heure du 75^{ème} au 106^{ème} jour de l'expérience.

Des coupures de courants et de réseau ont perturbé l'enregistrement des spectres et sont à l'origine des interruptions de mesure observées sur la figure 8.3. 5245 ont été acquis et analysés. L'origine considérée de l'axe des temps est le jour de création du forage.

La figure 8.4 représente la conversion en concentration volumique (ppmv) des données représentées sur la figure 8.3, conversions effectuées en s'appuyant sur la loi des gaz parfaits.

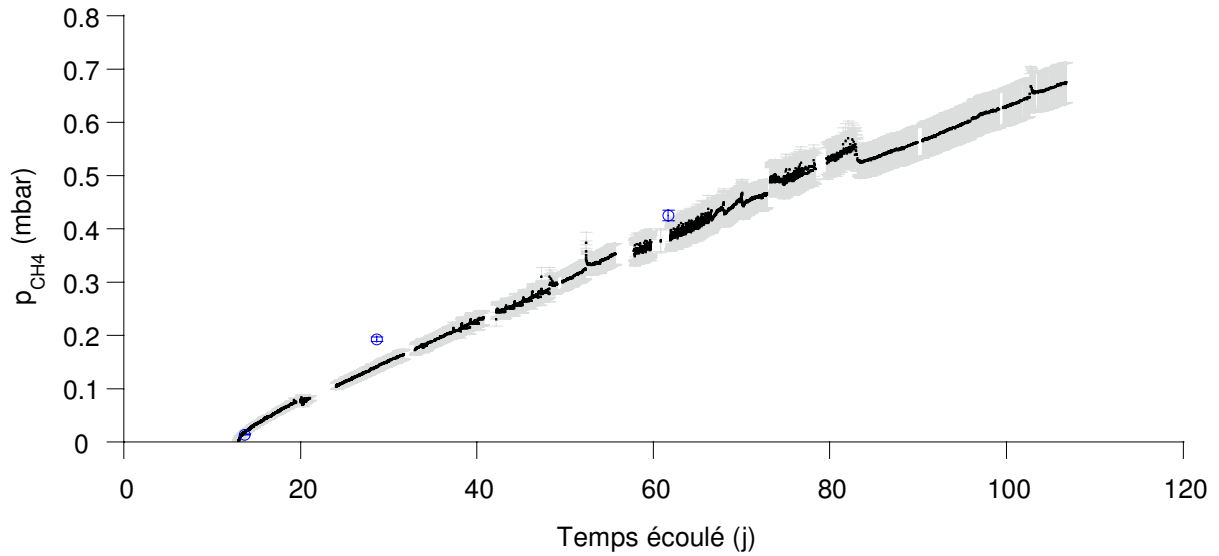


Figure 8.3 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH_4 lors du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (-445m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).

Tableau 8.1 : Pressions partielles de CH_4 mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (Bure).

Date de prélèvement	Temps écoulé (j)	CH_4 (ppmv)	Pression totale (bar)	p_{CH_4} (mbar)	Incertitude (mbar)
4/2/05 10:34	13,65	14	1,029	0,014	0,0003
19/2/05 10:30	28,64	175	1,104	0,193	0,0046
24/3/05 10:34	61,65	388	1,096	0,425	0,0102

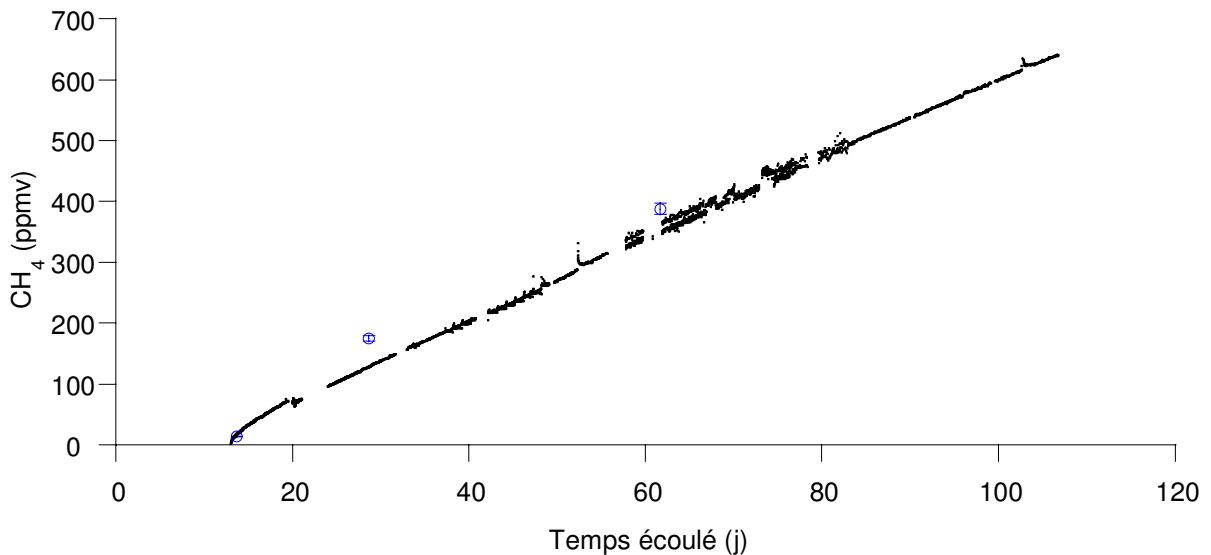


Figure 8.4 : Évolution de la concentration volumique de CH_4 issu du forage au cours du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).

On constate que les mesures infrarouges sont en décalage par rapport aux données obtenues par analyses ex situ, bien qu'elles semblent suivre la même évolution et sont du même ordre de grandeur. D'une façon générale, la pression partielle de CH₄ croît à partir d'une valeur nulle au 13^{ème} jour de l'expérience (jour du démarrage du cycle) jusqu'à 0,68 mbar 106^{ème} jour de l'expérience.

Au 20^{ème} jour de mesure, on observe l'impact de la mise en place du nouveau capteur de pression. Lors de cette mise en place, la pression totale a été modifiée d'où l'impact sur l'évolution des pressions partielles. L'ajout d'argon a entraîné une dilution du mélange gazeux présent dans le forage d'où l'impact sur la composition du mélange (figure 8.4).

On constate également que la perturbation des pressions totales entre le 54^{ème} jour et le 84^{ème} jour (figure 8.2) se répercute sur les mesures de CH₄ sur les figures 8.3 et 8.4.

Au 84^{ème} jour, on observe l'effet du pompage du surplus d'eau sur la figure 8.3. Sur la figure 8.4, on constate que cette opération n'a pas modifié la composition du mélange de gaz, au moins du point de vue de la concentration volumique de CH₄.

Aux 48^{ème}, 52^{ème} et 102^{ème} jour, on observe des pics de pressions partielles de CH₄ qui se résorbent peu de temps après leur apparition. Ces pics sont dus à la présence de CH₄ dans l'atmosphère provoquée par les travaux d'aménagement du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (tirs de mine). Le CH₄ répandu dans l'atmosphère lors des tirs de mine interfère avec la partie du faisceau infrarouge traversant l'atmosphère (compartiment interne). Le spectre obtenu se superpose avec celui issu de l'interaction entre le méthane présent dans la cellule à gaz et le faisceau infrarouge. Les opérations de dynamitage s'accompagnent aussi par une nette augmentation du CO₂ atmosphérique et par l'apparition de CO en quantité suffisamment importante pour être observée sur les spectres enregistrés par les deux compartiments du spectromètre.

Les incertitudes des mesures ex situ sont évaluées à partir d'un coefficient de variation (2,37 % dans le cas du CH₄) donné par la société HydroIsotop.

Les sources d'incertitudes des mesures infrarouge sont identiques à celles énumérées pour l'expérience PC-C. La majorité des valeurs de pressions partielles de CH₄ obtenues pour le cycle 1 sont sous la barre des 0,5 mbar.m (0,6 mbar pour un trajet de 0,8 m), donc l'incertitude sur ces mesures est importante. La précision du capteur de pression totale équivaut à 0,004 bar. En cumulant l'erreur relative absolue moyenne (1,71 % pour 0,8 m de trajet optique), l'impact de l'erreur de mesure de pression totale (0,08 % en moyenne sur la gamme de pression partielle) et d'intégration du pic (évaluée à 3,79 % en moyenne en raison des faibles valeurs d'aires des pics dans cette gamme), l'incertitude relative moyenne se situe autour de 5,58 % de la pression partielle de CH₄ sur ce cycle. La mesure ex situ du 28^{ème} jour de mesure, située à plus de 20 % de la courbe infrarouge, est la seule mesure ex situ qui n'entre pas dans la gamme des incertitudes de la mesure infrarouge. Les autres mesures ex situ sont identiques aux mesures infrarouge, aux incertitudes près.

- **Cycle 2 :**

Entre la fin du cycle 1 et le début du cycle 2, un renouvellement complet du gaz a été effectué. De plus, un nouveau balayage à l'argon a été effectué afin d'éliminer les vapeurs d'alcool. On constate sur l'exemple de spectre acquis lors de ce cycle représenté figure 8.5 (en comparaison au spectre présenté figure 8.1) que cette opération a eu un succès relatif. Cependant, la zone du spectre utile pour la mesure quantitative des pressions partielles de CH₄ est moins perturbée.

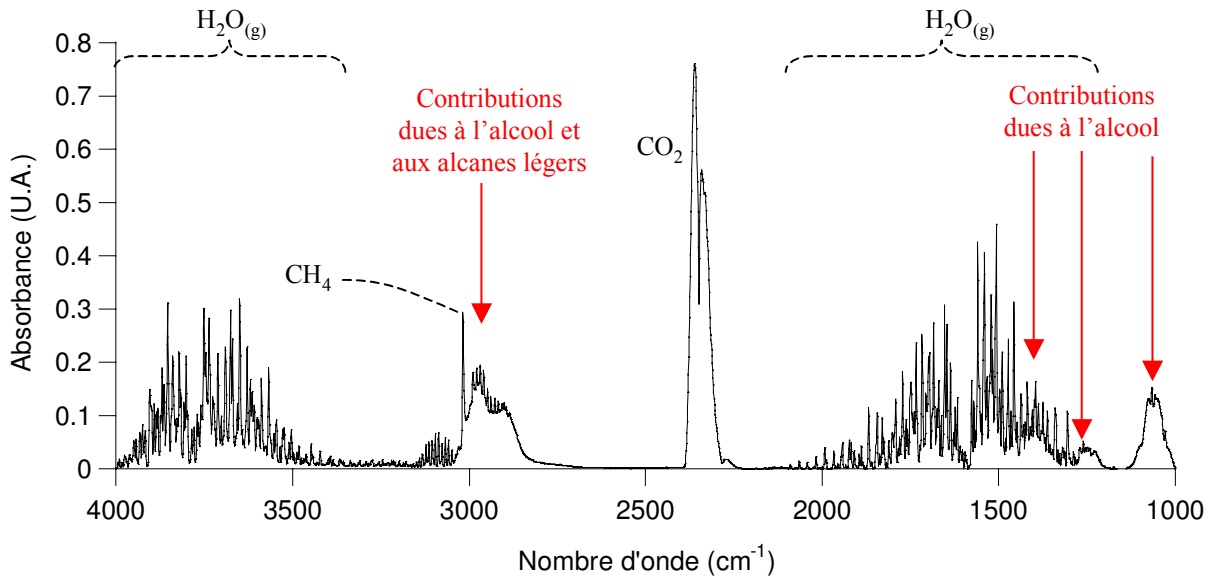


Figure 8.5 : Exemple de spectre acquis lors du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (Bure) : trajet optique 0,80 m, en date du 31 juillet 2005 à 03h00, pression totale dans le circuit 1,189 bar, pression totale atmosphérique non mesurée.

Les pressions utilisées pour paramétrer le modèle 3D de calibrage sont celles mesurées en tête de forage. La figure 8.6 présente leur évolution au cours du cycle 2 de l'expérience PAC2002. Elles sont connues avec une précision de 4 mbar.

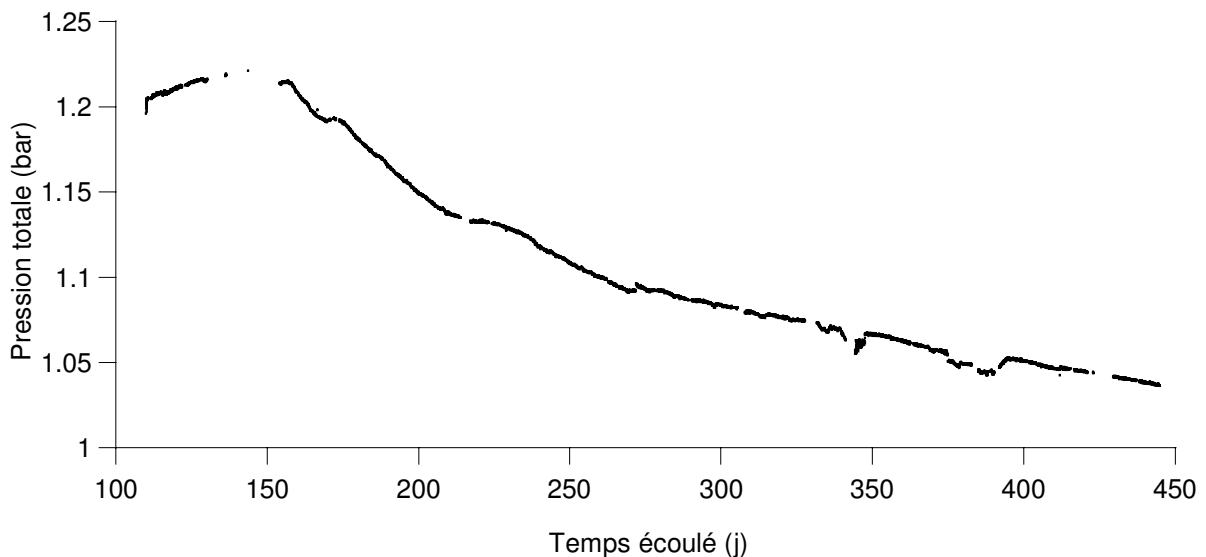


Figure 8.6 : Évolution de la pression totale dans le circuit de circulation de gaz au cours du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (Bure).

On constate sur la figure 8.6 une diminution régulière de la pression totale tout au long du cycle 2. Cette tendance est attribuée à une fuite.

La figure 8.7 représente les données quantitatives obtenues à partir des spectres infrarouges enregistrés lors du cycle 2 de l'expérience PAC2002 et les résultats d'analyses ex situ (tableau 8.2).

Le pas temporel d'acquisition des spectres vaut :

- Quinze minutes du 110^{ème} jour au 121^{ème} jour ;
- Une heure du 122^{ème} jour à la fin du cycle.

Au total, 7572 spectres ont été acquis et analysés. L'origine considérée de l'axe des temps est toujours le jour de création du forage.

La figure 8.8 représente la conversion en concentration volumique (ppmv) des données représentées sur la figure 8.7, conversion effectuée en s'appuyant sur la loi des gaz parfaits.

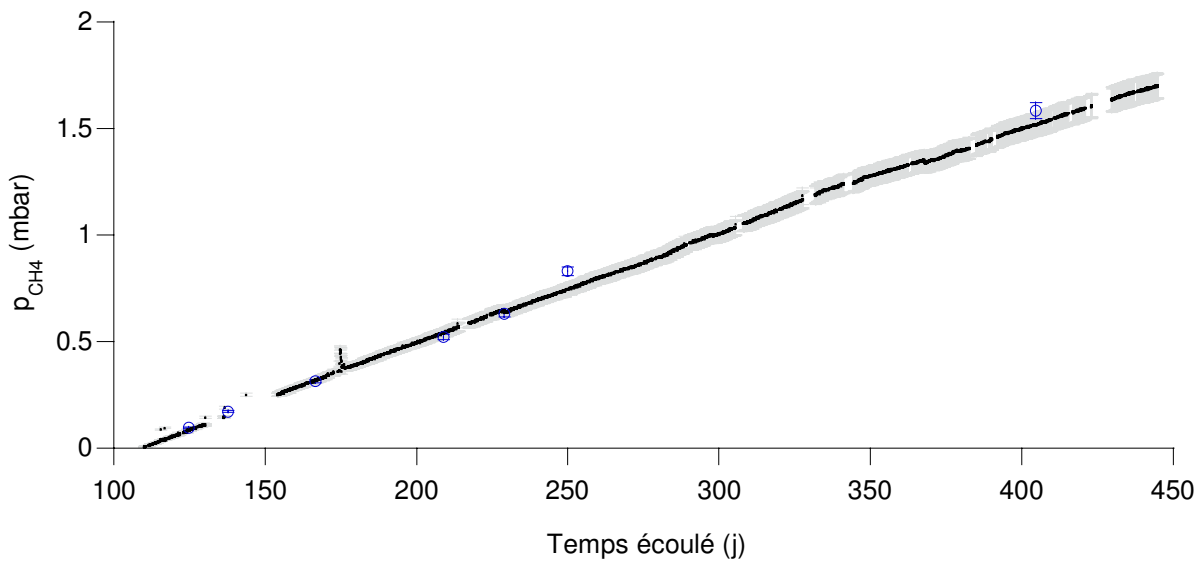


Figure 8.7 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH_4 (p_{CH_4}) lors du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (-445m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (point) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).

Tableau 8.2 : Pressions partielles de CH_4 mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (Bure).

Date de prélèvement	Temps écoulé (j)	CH_4 (ppmv)	Pression totale (bar)	p_{CH_4} (mbar)	Incertitude (mbar)
26/5/05 10:00	124,62	77	1,213	0,093	0,0025
8/6/05 10:45	137,65	143	1,220	0,174	0,0047
7/7/05 8:00	166,54	263	1,198	0,315	0,0085
18/8/05 14:40	208,82	460	1,138	0,523	0,0141
7/9/05 16:41	228,90	560	1,129	0,632	0,0171
28/9/05 15:43	249,86	749	1,108	0,830	0,0224
2/3/06 10:40	404,65	1510	1,049	1,584	0,0428

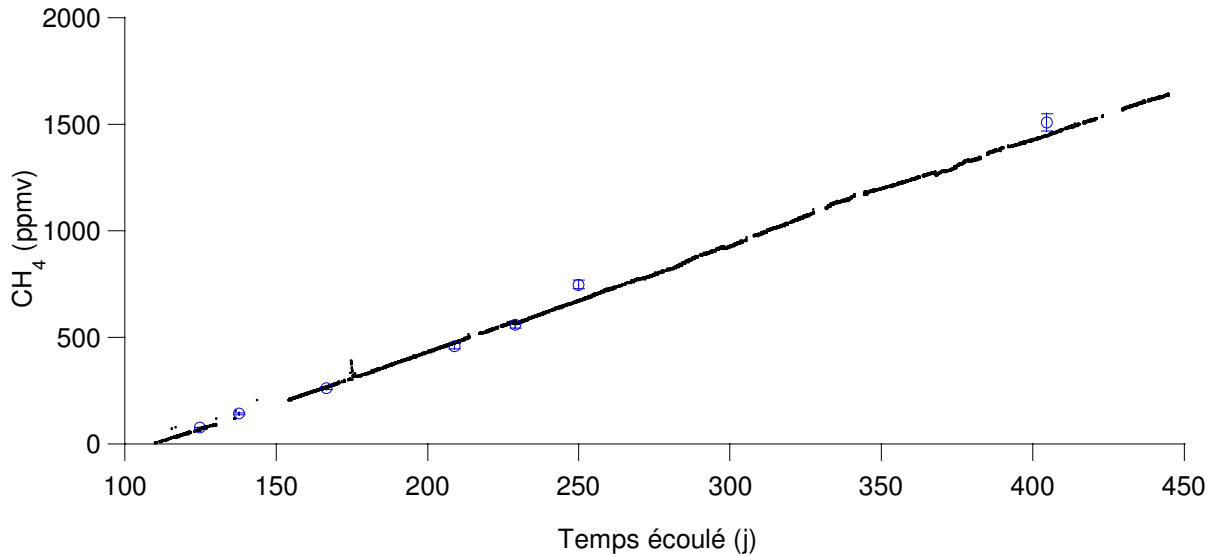


Figure 8.8 : Évolution de la concentration volumique de CH_4 issu du forage au cours du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).

On observe sur la figure 8.7 que la pression partielle de CH_4 croît régulièrement à partir de 0 mbar au 110^{ème} jour de l'expérience jusqu'à 1,7 mbar au 445^{ème} jour. La quantité de CH_4 est nulle au début du cycle à cause du remplacement de la totalité du mélange de gaz par de l'argon pur.

On observe au 175^{ème} jour de l'expérience, un pic de pression partielle de CH_4 qui se résorbe rapidement. Ce pic est la manifestation de la présence de CH_4 dans l'atmosphère provoquée par un tir de mine, comme ceux rencontrés lors du cycle 1 de l'expérience.

Les incertitudes des mesures effectuées par chromatographie en phase gazeuse sont évaluées comme précédemment (2,37 %). En cumulant toutes les sources d'erreurs possibles, l'incertitude de mesure relative a été évaluée à 3,4 % en moyenne (figure 8.7). Les mesures ex situ et in situ sont donc identiques aux erreurs de mesure près, à l'exception de la mesure ex situ du 249^{ème} jour, située à 8 % de la courbe infrarouge.

8.1.1.2. Résultats quantitatifs du CO_2

- *Cycle 1 :*

Les mesures de pression totale atmosphérique n'ayant pas pu avoir lieu, la quantification rigoureuse des pressions partielles de CO_2 par spectroscopie infrarouge est impossible. De plus, les pressions partielles de CO_2 , comme en témoignent les mesures effectuées ex situ (tableau 8.3), sont inférieures à 0,6 mbar (0,5 mbar.m) pour notre système, valeur sous laquelle l'algorithme de calcul de la pression partielle de CO_2 présent dans la cellule n'est plus valide compte tenu de l'instabilité du modèle de calibrage sous cette limite (chapitre 5 et chapitre 3.1). En conséquence, les pressions partielles de CO_2 n'ont pas pu être évaluées pour le cycle 1 de l'expérience PAC2002.

Tableau 8.3 : Pressions partielles de CO₂ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 1 de l'expérience PAC2002 (Bure). Les valeurs entre parenthèses sont entachées d'une incertitude plus importante.

Date de prélèvement	Temps écoulé (j)	CO ₂ (%)	Pression totale (bar)	CO ₂ (mbar)	Incertitude (mbar)
04/02/2005 10:34	13,65	0,01	1,029	0,103	0,004
19/02/2005 10:30	28,64	(0,07)	1,104	(0,773)	-
24/03/2005 10:34	61,65	0,03	1,096	0,329	0,014

- **Cycle 2 :**

Egalement lors du cycle 2, les mesures de pression totale atmosphérique n'ont pas été effectuées, pas plus que la quantification précise des pressions partielles de CO₂ par spectroscopie infrarouge. En effet, comme en témoignent les mesures ex situ réunies dans le tableau 8.4, les pressions partielles de CO₂ restent de l'ordre, ou inférieures à 0,6 mbar, valeur sous laquelle l'incertitude relative introduite par le calibrage augmente drastiquement (chapitre 5 et chapitre 3.1). Cela implique que la majeure partie du signal détecté par le compartiment interne provient du CO₂ atmosphérique. En fixant arbitrairement la valeur de pression atmosphérique à 1 bar, on peut estimer un ordre de grandeur de pression partielle de CO₂ du circuit. Par cette méthode, les valeurs de pressions partielles de CO₂ mesurées par infrarouge s'échelonnent entre 0,2 et 0,75 mbar, soit entre 0,02 et 0,07 ppmv.

Tableau 8.4 : Pressions partielles de CO₂ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 2 de l'expérience PAC2002 (Bure). Les valeurs entre parenthèses sont entachées d'une incertitude plus importante.

Date de prélèvement	Temps écoulé (j)	CO ₂ (%)	Pression totale (bar)	CO ₂ (mbar)	Incertitude (mbar)
26/5/05 10:00	124,62	0,03	1,213	0,364	0,0151
8/6/05 10:45	137,65	0,04	1,220	0,488	0,0203
7/7/05 8:00	166,54	(0,14)	1,198	(1,677)	-
18/8/05 14:40	208,82	0,07	1,138	0,797	0,0331
7/9/05 16:41	228,90	0,08	1,129	0,903	0,0375
28/9/05 15:43	249,86	0,05	1,108	0,554	0,0230
2/3/06 10:40	404,65	0,055	1,049	0,577	0,0239

8.1.2. L'expérience PAC1002 : Niveau -490 m

Comme cela est précisé au chapitre 3.3.3.2, les mesures concernant le forage de l'expérience PAC1002 se sont déroulées en deux cycles. Le premier cycle, d'une durée de 234 jours constitue la plus grande période de mesure. Il a commencé une centaine de jours après l'excavation et la fermeture du forage. Entre la fermeture du forage et le début du cycle 1, la pression totale de gaz est restée aux alentours de 2,5 bars. Lors du début du cycle 1 de PAC1002, le mélange gazeux présent dans le forage n'a pas été remplacé par de l'argon pur, contrairement au début des cycles des autres expériences. En effet, au lancement du cycle 1, le circuit de circulation de gaz a été mis sous vide suite à un balayage à l'argon pur. Puis le forage a été ouvert sur le circuit, amenant la pression totale dans le circuit à 1,7 bar environ. Afin d'amener la pression totale du circuit à la pression totale acceptée par la cellule à gaz infrarouge (1,2 bar), une partie du mélange de gaz a été évacuée. Les pressions partielles des

différents composés gazeux issus de la formation argileuse ne sont donc pas nulles au début du cycle 1.

Pendant ce cycle, une fuite au niveau de la cellule à gaz infrarouge a fait chuter la pression totale petit à petit jusqu'à 1,05 bar. Cette valeur de pression totale constitue une limite sous laquelle on ne peut plus garantir que l'intérieur du forage reste préservé de l'atmosphère. Les mesures se sont donc arrêtées lorsque la pression totale du circuit a atteint cette limite : la cellule infrarouge a été court-circuitée, d'où l'arrêt des mesures in situ. Les mesures ex situ ont pu se poursuivre.

Le cycle 2 de mesure a débuté 240 jours après la fin du cycle 1 de mesure. Ce cycle a été initié afin de permettre des mesures du mélange gazeux grâce au capteur Raman développé lors de cette étude. Des mesures effectuées in situ grâce au capteur infrarouge ont été faites en parallèle afin de pouvoir confronter les résultats. Au début de ce cycle, une partie du mélange gazeux présent dans le circuit a été perdue, et la partie restante diluée dans de l'argon pur dans le but de ramener la pression totale aux alentours de 1,25 bar. Au début du cycle 2 également, les pressions partielles des composés gazeux issus de la formation ne sont pas nulles. Les mesures infrarouges ont été stoppées le 15 octobre 2007 à cause de la baisse de pression totale. Les mesures Raman, quant à elles, se sont vues stoppées dès juillet 2007, en raison d'une perte de 90 % du signal (chapitre 4.4) liée à la condensation d'eau sur la fenêtre de la cellule.

8.1.2.1. Résultats quantitatifs du CH₄

- *Cycle 1 :*

Le spectre représenté figure 8.9 est un exemple de spectre acquis lors du cycle 1 de PAC1002. Les spectres acquis lors du cycle 2 ont la même allure. Les spectres acquis lors de l'expérience PAC1002 ne souffrent d'aucune perturbation.

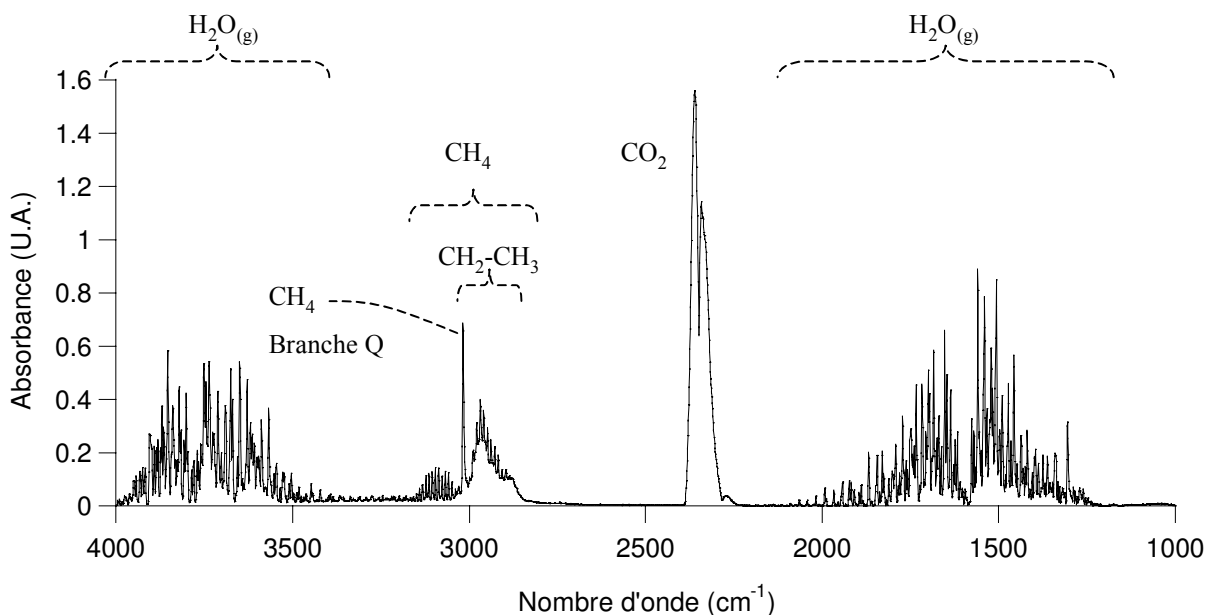


Figure 8.9 : Exemple de spectre acquis lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure) : trajet optique 0,80 m, en date du 11 avril 2006 à 11h00, pression totale dans le circuit 1,246 bar, pression totale atmosphérique non mesurée.

Les pressions utilisées pour paramétrer le modèle 3D de calibrage sont celles mesurées en tête de forage. La figure 8.10 présente leur évolution au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002. Elles sont connues avec une précision de 4 mbar.

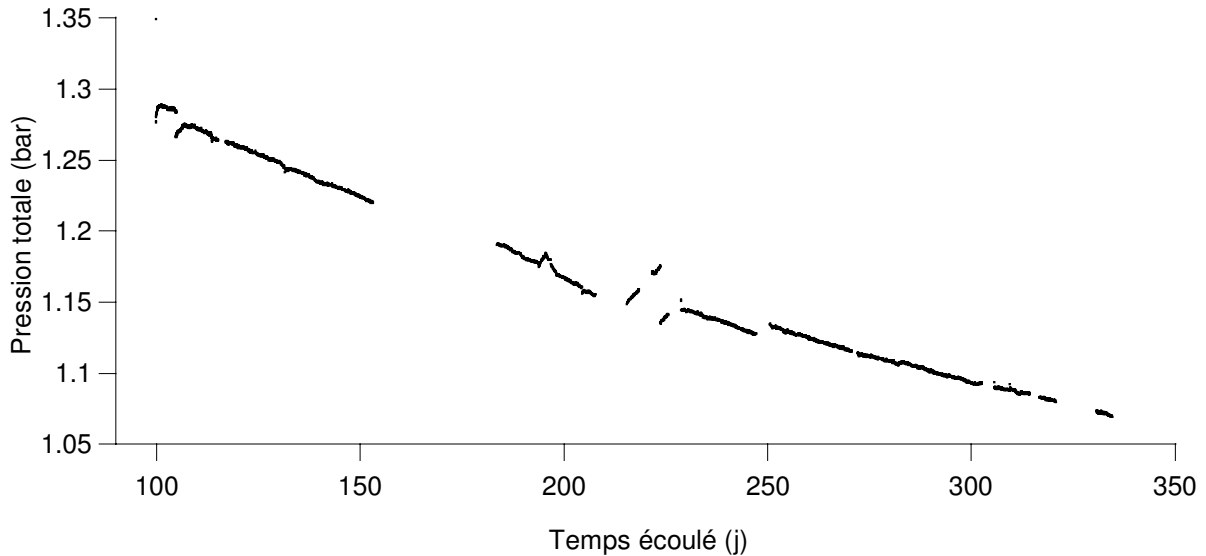


Figure 8.10 : Évolution de la pression totale dans le circuit de circulation de gaz au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure).

On constate sur la figure 8.10 une diminution régulière de la pression totale au cours du temps qui est attribuée à une fuite. Les variations observées aux alentours du 190^{ème} jour de l'expérience et entre le 210^{ème} et le 240^{ème} jour de l'expérience sont dues à des problèmes techniques au niveau de la pompe de circulation de gaz et du pompage d'eau.

La figure 8.11 représente les données quantitatives obtenues à partir des spectres infrarouges enregistrés lors du cycle 1 de mesure de l'expérience PAC1002 et les résultats des analyses ex situ (tableau 8.5).

Le pas temporel d'acquisition des spectres varie. Il vaut :

- Trente minutes du 100^{ème} jusqu'au 123^{ème} jour ;
- Une heure du 124^{ème} au dernier jour du cycle.

L'origine considérée de l'axe des temps est le jour de création du forage. La figure 8.12 représente la conversion en concentration volumique (ppmv) des données représentées sur la figure 8.11, conversions effectuées en s'appuyant sur la loi des gaz parfaits.

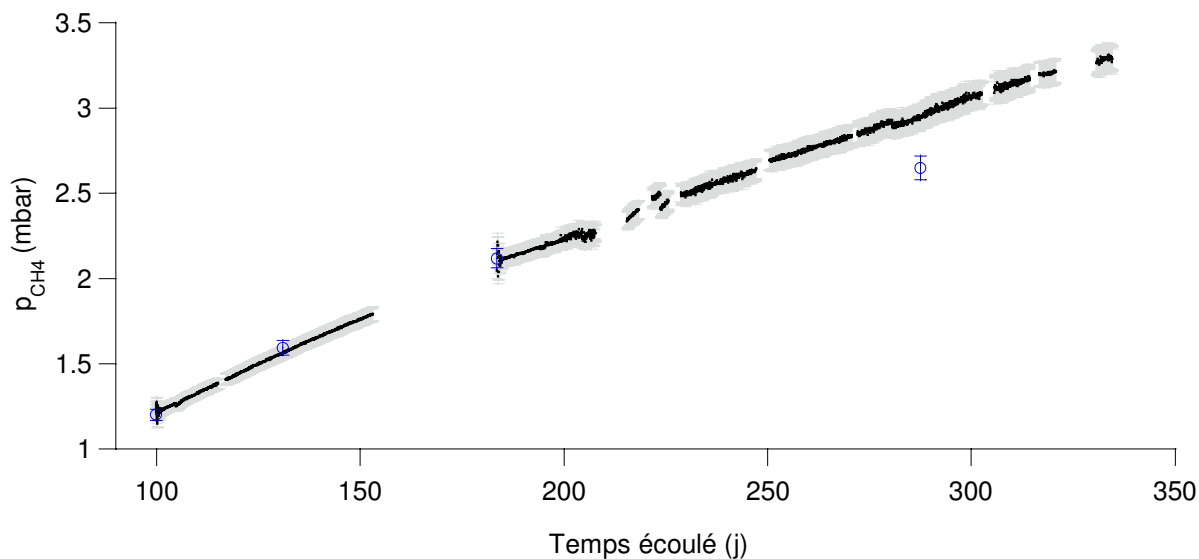


Figure 8.11 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH_4 lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).

Tableau 8.5 : Pressions partielles de CH_4 mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure).

Date de prélèvement	Temps écoulé (j)	CH_4 (ppmv)	Pression totale (bar)	CH_4 (mbar)	Incertitude (mbar)
10/03/2006 19:45	99,82	942	1,277	1,20	0,03
11/04/2006 10:40	131,44	1280	1,241	1,59	0,04
02/06/2006 15:00	183,63	1780	1,191	2,12	0,05
14/09/2006 13:30	287,56	2400	1,104	2,65	0,06

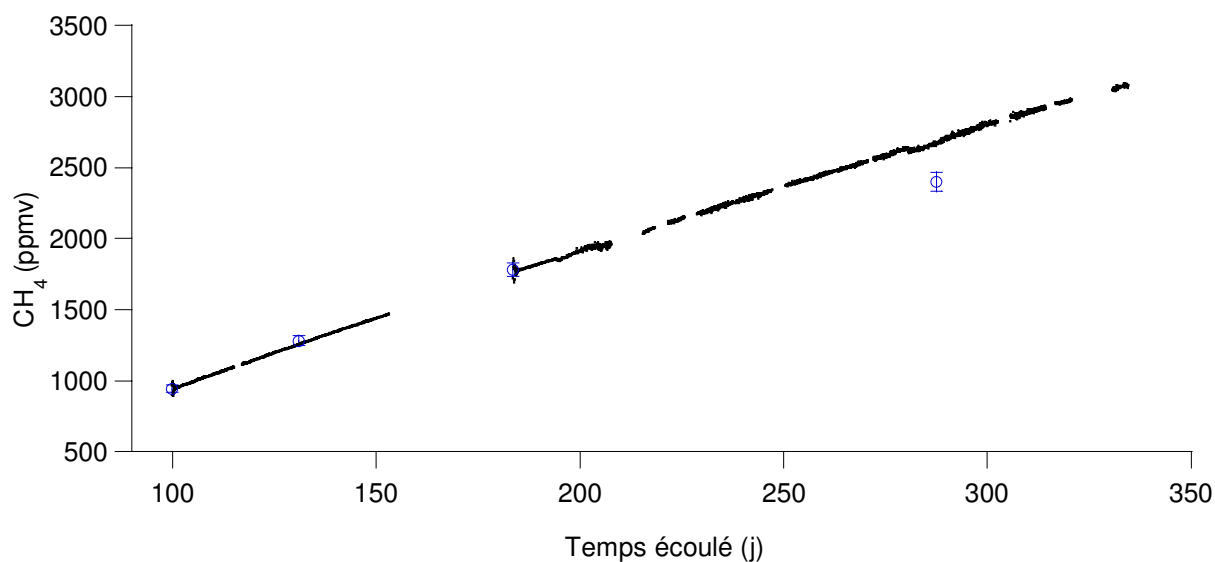


Figure 8.12 : Évolution des fractions volumiques (ppmv) de CH_4 lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).

On constate sur les figures 8.11 et 8.12 une bonne adéquation entre mesures in situ, composées de 4783 points de mesures, et ex situ, sauf pour la mesure ex situ obtenue sur l'échantillon du 287^{ème} jour de l'expérience.

La pression partielle de CH₄ croît régulièrement en fonction du temps. Au début du cycle, la pression partielle de CH₄ avoisine 1,2 mbar, et évolue jusqu'à atteindre 3,3 mbar au 334^{ème} jour de l'expérience.

On constate un long arrêt des mesures entre le 153^{ème} et le 184^{ème} jour de mesure suivi d'une altération de l'évolution de la pression partielle de CH₄, qu'on peut observer figure 8.13. Pendant cette période, la circulation de gaz a été stoppée. Les mesures ont repris lors du redémarrage de la circulation de gaz. Le profil sinusoïdal atténué des pressions partielles fait suite au redémarrage de la pompe de circulation de gaz et est attribué à l'homogénéisation du mélange gazeux suite à sa stagnation provoquée par l'arrêt de la circulation. On retrouve ce profil également au début du cycle avec une amplitude moindre.

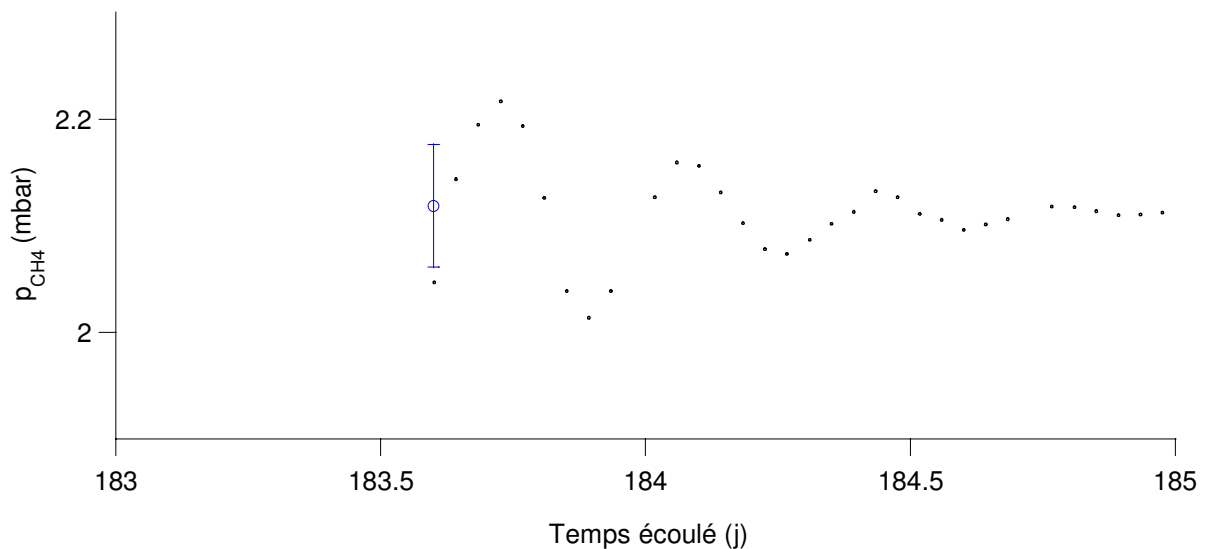


Figure 8.13 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH₄ (p_{CH_4}) lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (-490 m Bure) sur une période de 2 jours (183^{ème} au 185^{ème} jour de l'expérience). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points) et des mesures ex situ (cercles bleus). Le profil sinusoïdal atténué des pressions partielles fait suite au redémarrage de la pompe de circulation de gaz et est attribué à l'homogénéisation du mélange gazeux suite à sa stagnation.

Les incertitudes de ces mesures sont évaluées à partir d'un coefficient de variation (2,37 % dans le cas du CH₄) donné par la société HydroIsotop. Pour les mesures infrarouge, l'incertitude relative moyenne de la pression partielle de CH₄ est de l'ordre de 2,19 % (en cumulant toutes les sources d'erreurs possible) (figure 8.11). A part la mesure ex situ obtenue sur l'échantillon du 287^{ème} jour de l'expérience (11 % d'écart), les mesures ex situ et in situ sont corrélées aux incertitudes près.

- **Cycle 2 :**

Les spectres acquis lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 sont semblables à ceux acquis lors du cycle 1 (figure 8.9).

Les pressions totales utilisées afin de paramétrer le modèle 3D de calibrage du CH₄ sont reportées figure 8.14.

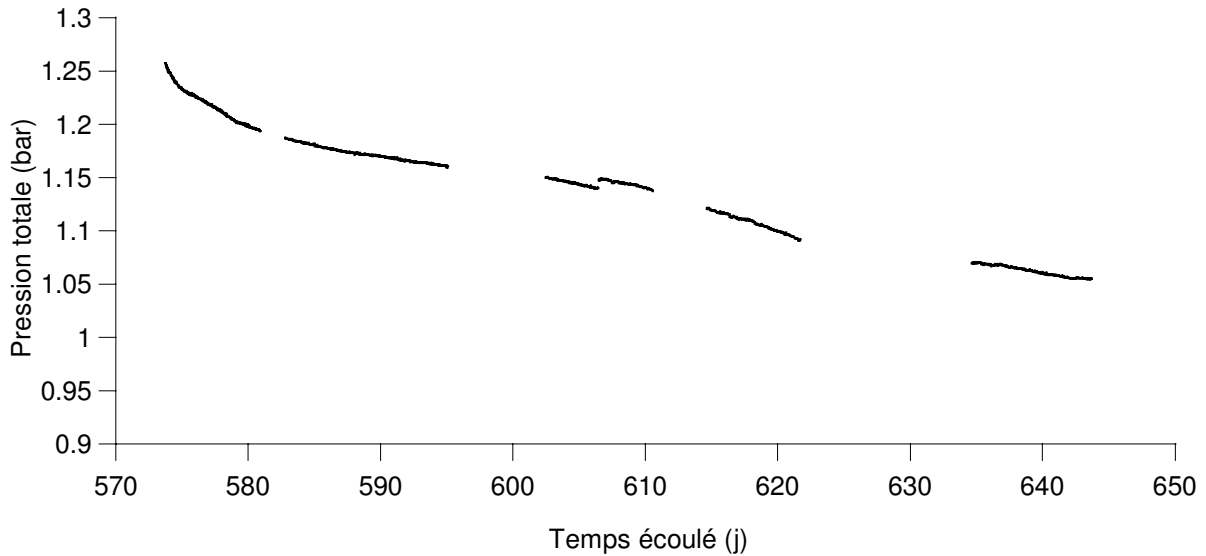


Figure 8.14 : Évolution de la pression totale dans le circuit de circulation de gaz au cours du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (Bure).

On constate que les pressions totales décroissent plus ou moins régulièrement avec le temps, ce qui est attribué à une fuite. Les variations observées sont apparemment liées aux variations de volume entraînées par la hauteur d'eau présente à la base du forage.

La figure 8.15 représente les résultats concernant le cycle 2 de mesure de l'expérience PAC1002 :

- Les données quantitatives obtenues à partir des spectres infrarouges (1302 spectres à raison d'un à deux par heure);
- Les mesures in situ Raman ;
- Une mesure par chromatographie phase gazeuse (HydroIsotop) (tableau 8.6)

La figure 8.16 reprend les données de la figure 8.15 exprimées en fraction volumique. La figure 8.17 reprend également les données de la figure 8.15 sur un cours laps de temps (2 jours) afin de comparer plus finement les résultats obtenus ex situ et in situ (Raman et infrarouge). Afin de quantifier les résultats issus des spectres Raman, la méthode expliquée au chapitre 6.2 a été directement appliquée. Seules deux mesures sont présentées, alors que les mesures se sont poursuivies sur une semaine. Les observations sur ces mesures ont montré une perte importante et progressive du signal (-90 % au 582^{ème} jour de l'expérience) dont la cause est expliquée au chapitre 4.4. Concernant les analyses ex situ (tableau 8.6), un seul prélèvement a été effectué au début du cycle, dont le résultat est reporté sur les figures 8.15 à 8.17.

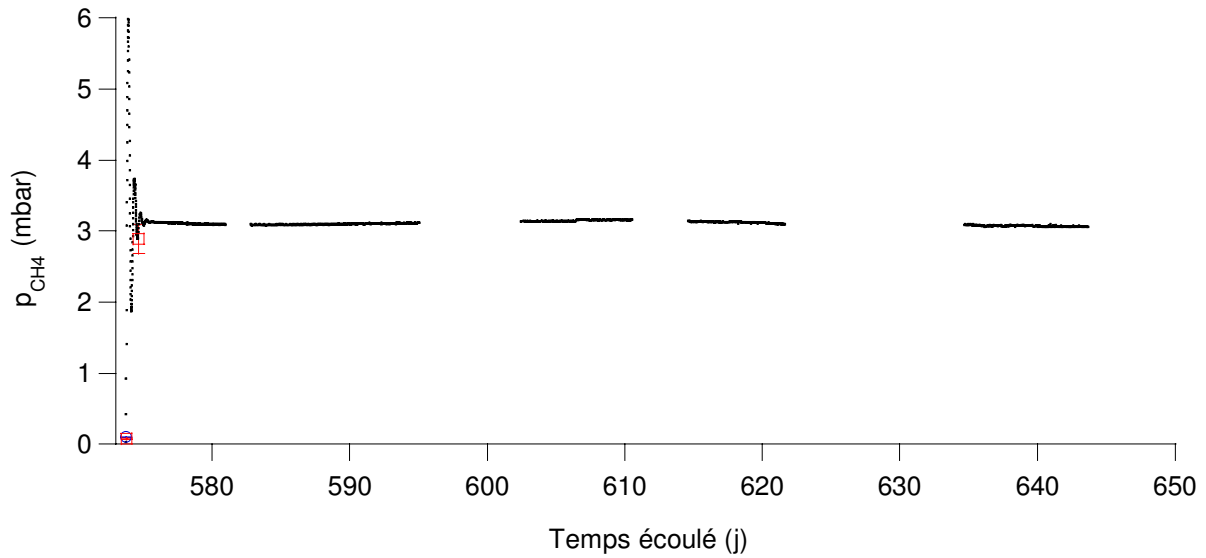


Figure 8.15 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH_4 lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points), de la mesure ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercle bleu) et des mesures Raman (carrés rouges).

Tableau 8.6 : Pression partielle de CH_4 mesurée ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir d'un prélèvement ponctuel effectué lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (Bure).

Date de prélèvement	Temps écoulé (j)	CH_4 (ppmv)	Pression totale (bar)	CH_4 (mbar)	Incertitude (mbar)
27/06/2007 18:00	573,75	81	1,257	0,1019	0,002

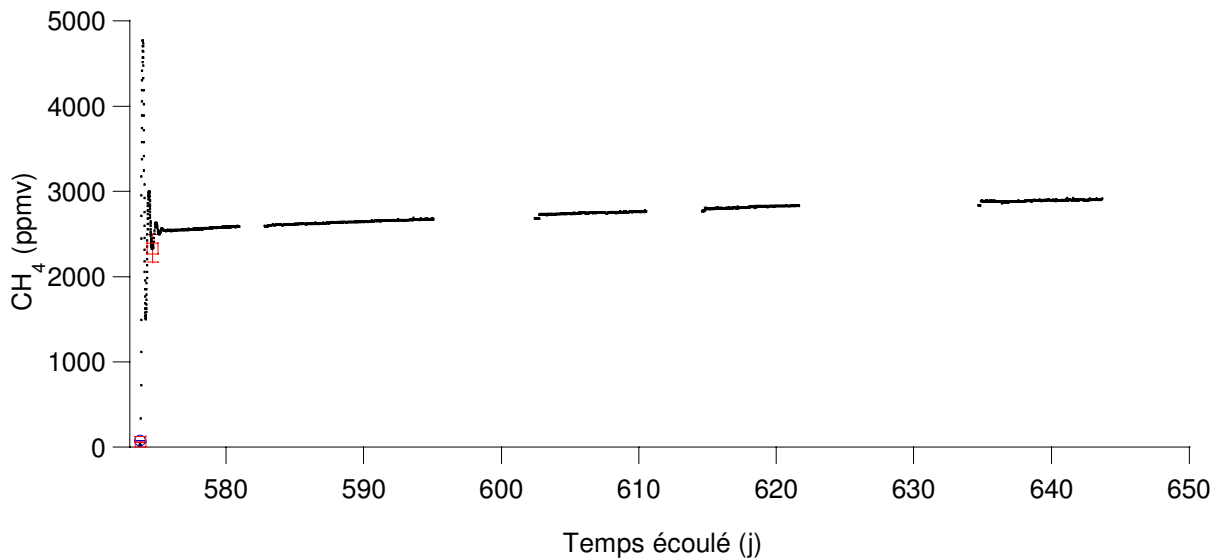


Figure 8.16 : Évolution des fractions volumiques (ppmv) de CH_4 lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points.), des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus) et des mesures Raman (carrés rouges).

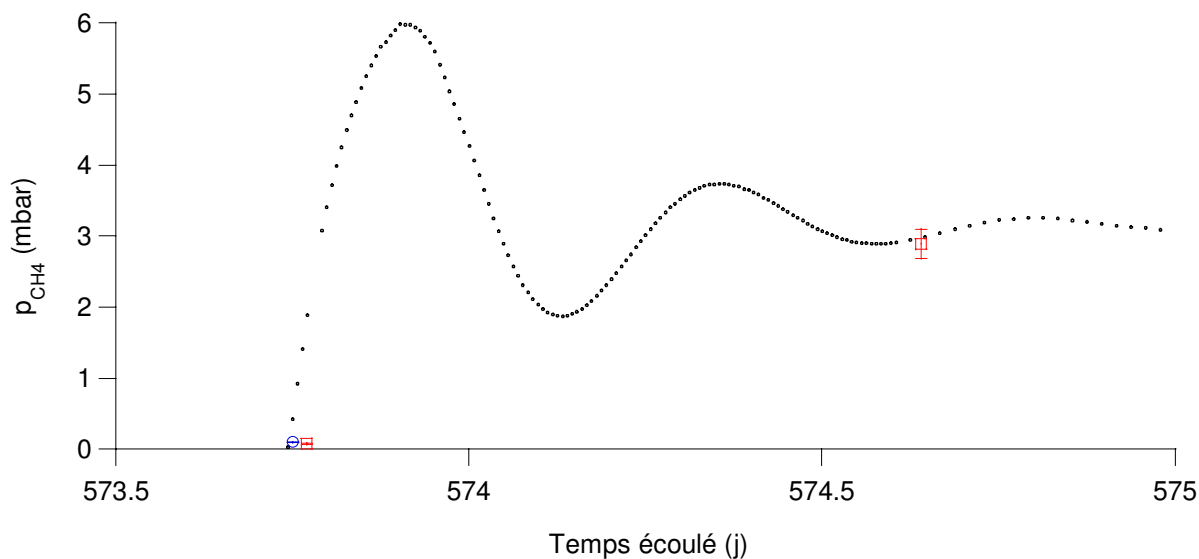


Figure 8.17 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CH_4 lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure) sur une période de 1,5 jour (573,5^{ème} jour au 575^{ème} jour de l'expérience). Comparaison des mesures infrarouge in situ (points), de la mesure ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercle bleu) et des mesures Raman (carrés rouges).

L'évolution de la pression partielle de CH_4 au début du cycle a un profil sinusoïdal atténué de forte amplitude dont la période est égale à 0,44 jour soit 11h environ, puis se stabilise autour d'une valeur égale à 3,1 mbar. Ce type de profil a déjà été observé auparavant (cycle 1 de PAC1002) et est attribué à un effet d'homogénéisation du gaz dans le circuit.

Si on compare cette évolution (figure 8.15) à celle de l'évolution de la composition volumique du mélange gazeux (figure 8.16) on constate que cette dernière présente toujours une augmentation régulière, dont la pente (6 ppmv/j en moyenne) est plus faible que celle du cycle 1 (9ppmv/j en moyenne).

Les mesures Raman et ex situ sont en bonne adéquation avec les mesures infrarouges.

Les incertitudes représentées pour les mesures ex situ sont les mêmes que précédemment (2,37 %). Les incertitudes représentées pour les mesures Raman sont les erreurs maximales relatives constatées lors du calibrage (chapitre 6.2.2.2) (7 %).

Les incertitudes concernant les mesures infrarouge sont équivalentes à celles décrites pour le cycle 1 de mesure (2 % environ). Les mesures ex situ, in situ et Raman sont corrélées aux erreurs de mesures près.

8.1.2.2. Résultats quantitatifs du CO_2

- *Cycle 1 :*

Comme cela a été précisé au chapitre 3.1, la mesure quantitative du CO_2 présent dans la cellule à gaz nécessite de connaître la teneur (en mbar.m) du CO_2 atmosphérique. Chacun des 4783 spectres enregistrés à partir du compartiment intérieur du spectromètre est couplé avec un spectre enregistré à partir du compartiment extérieur quelques secondes après. Chaque mesure, composée de deux spectres, doit être couplée avec deux mesures de pressions totales : une concerne la pression totale du circuit de circulation de gaz (figure 8.10) et l'autre concerne la mesure de pression totale atmosphérique (figure 8.18).

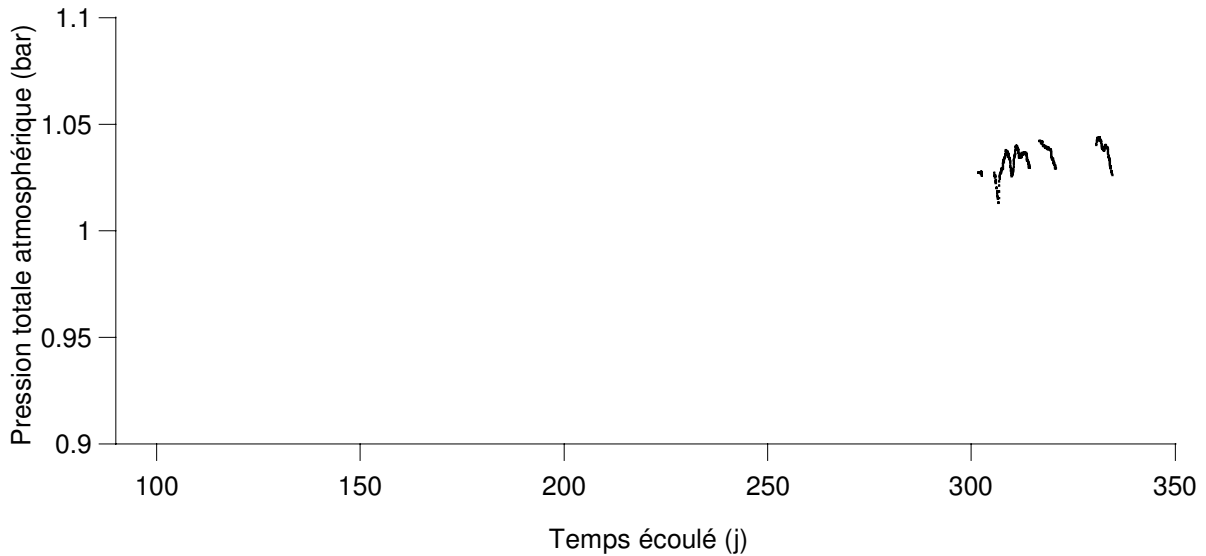


Figure 8.18 : Évolution de la pression totale atmosphérique au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (-490m - Bure).

On constate sur la figure 8.18 que les mesures de pression totale atmosphérique ont débuté le 301^{ème} jour de l'expérience (28 septembre 2006). Avant ce jour, l'évaluation des pressions partielles de CO₂ est incertaine. Cependant, le suivi de pression totale atmosphérique effectuée à compter du 28 septembre 2006 a permis de montrer que la pression totale atmosphérique dans cette partie du laboratoire vaut, en moyenne, 1,032 bar et oscille entre 1,01 et 1,05 bar. Afin d'évaluer les pressions partielles de CO₂, une pression totale atmosphérique égale à 1,032 bar sera appliquée pendant la période où les mesures de pression totale atmosphérique n'ont pas été effectuées, soit entre le 110^{ème} jour de l'expérience et le 300^{ème} jour de l'expérience (en gris sur la figure 8.19). Selon ces mesures et contrairement au cas de l'expérience PAC2002, les pressions partielles de CO₂ présentes dans le circuit se situent dans la gamme de pression partielle calibrée par le modèle 3D de calibrage (chapitre 5.1).

La figure 8.19 réunit les résultats concernant les pressions partielles de CO₂ obtenues par mesures ex situ (tableau 8.7) et évaluées par mesures in situ connaissant ou non la pression totale atmosphérique. La figure 8.20 représente les données de la figure 8.19 exprimées en concentration volumique.

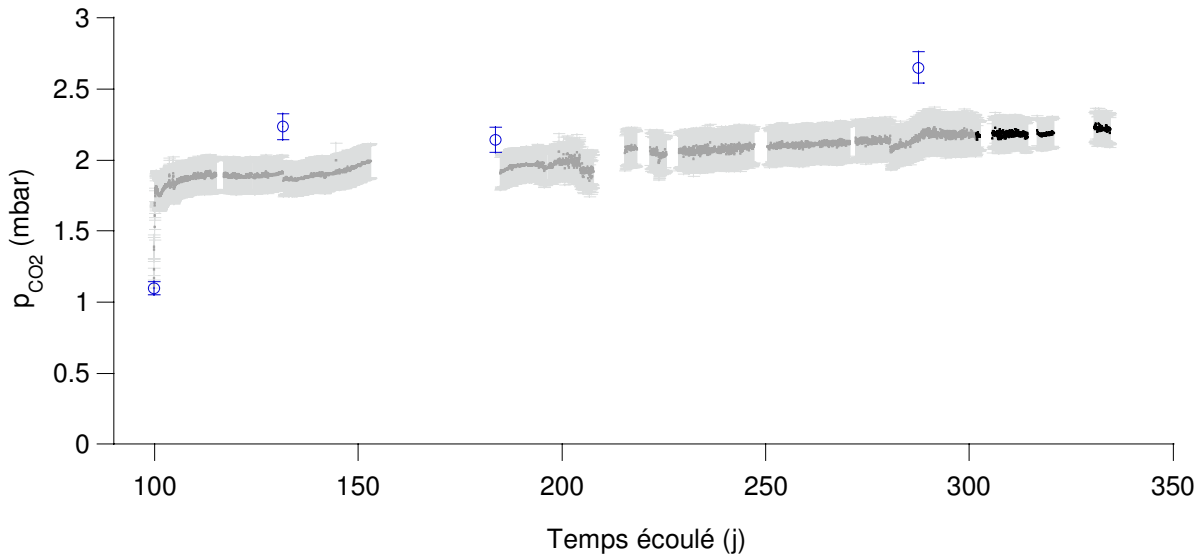


Figure 8.19 : Évolution des pressions partielles du CO₂ issu du forage au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points noirs), des mesures in situ pour lesquelles la pression totale atmosphérique a été fixée à 1,032 bar (points gris) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).

Tableau 8.7 : Pressions partielles de CO₂ mesurées ex situ par chromatographie en phase gazeuse (HydroIsotop) à partir de prélèvements ponctuels effectués lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure).

Date de prélèvement	Temps écoulé (j)	CO ₂ (%)	Pression totale (bar)	CO ₂ (mbar)	Incertitude (mbar)
10/03/2006 19:45	99,84	0,086	1,277	1,10	0,05
11/04/2006 10:40	131,46	0,18	1,241	2,23	0,09
02/06/2006 15:00	183,64	0,18	1,191	2,14	0,09
14/09/2006 13:30	287,58	0,24	1,104	2,65	0,11

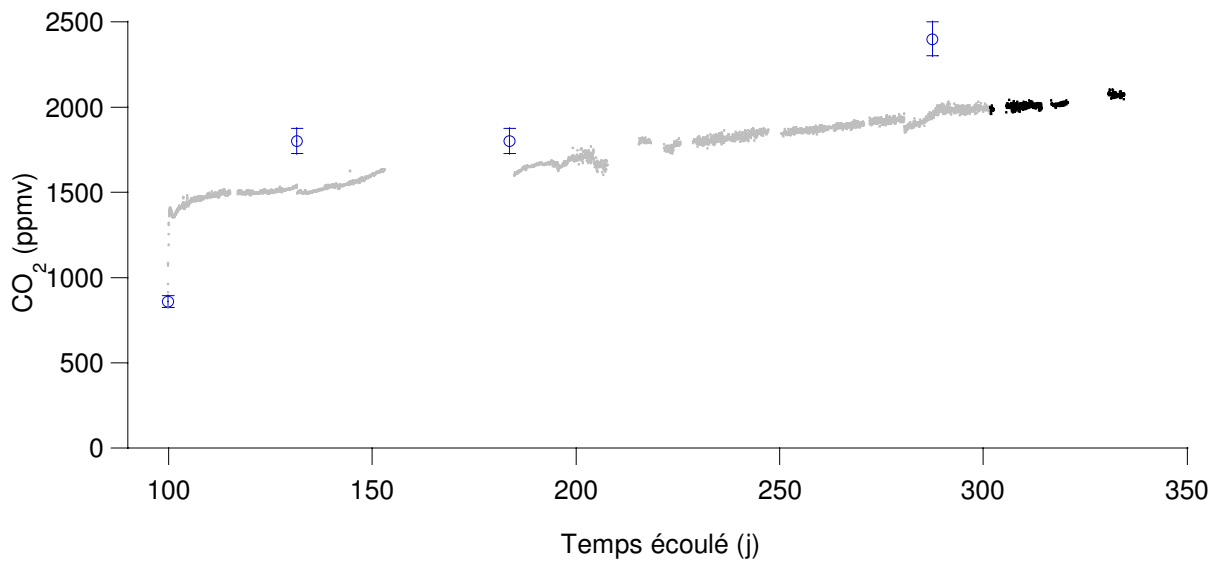


Figure 8.20 : Évolution des concentrations volumiques du CO₂ issu du forage au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points noirs), des mesures in situ pour lesquelles la pression totale atmosphérique a été fixée à 1,032 bar (points gris) et des mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus).

On constate sur les figures 8.19 et 8.20 un écart entre les mesures ex situ et in situ. On constate également que les mesures dont les pressions totales atmosphériques sont fixées à 1,032 bar se raccordent bien à celles dont les pressions totales atmosphériques sont connues. Les pressions partielles de CO₂ évoluent très rapidement au début du cycle à partir d'une valeur initiale de 1,1 mbar, puis arrivent à un palier aux alentours de 1,9 mbar. Ensuite, les pressions partielles évoluent lentement jusqu'à atteindre 2,17 mbar.

Les incertitudes de mesures du CO₂ concernant les données infrarouges sont :

- Les incertitudes d'étalonnage évaluées à 3,06 % d'erreur relative moyenne ;
- L'incertitude des mesures des pressions totales atmosphériques et internes au circuit. Dans le cas où les deux paramètres sont connus, l'erreur relative s'élève à 0,25 %. Dans le cas où les pressions totales atmosphériques ne sont pas connues, elles s'élèvent à 1,57 % d'erreur relative ;
- L'incertitude moyenne relative introduite par l'intégration du pic de CO₂ des deux spectres est égale à 1,45 %.

En cumulant toutes ces sources d'erreurs, la pression partielle de CO₂ est connue avec une erreur de 4,76 % lorsque la pression totale atmosphérique est connue, et s'élève à 6,08 % lorsqu'elle ne l'est pas (figure 8.19). Deux mesures ex situ (99^{ème} et 183^{ème} jour de l'expérience) correspondent, aux erreurs près, aux mesures infrarouge. Cependant, il faut rester prudent : le calcul de la pression partielle de CO₂ avant le 301^{ème} jour de mesure est basée sur une gamme de pression totale atmosphérique, et non sa variation au cours du temps, ce qui introduit des erreurs supplémentaires pour la mesure infrarouge difficiles à évaluer.

- **Cycle 2 :**

Les pressions totales atmosphériques, utilisées dans le modèle de calibrage 3D pour l'évaluation de la pression partielle de CO₂ atmosphérique (mbar.m) nécessaire à l'évaluation de la pression partielle de CO₂ présente dans le circuit, sont présentées figure 8.21. Les pressions totales du circuit sont présentées figure 8.14.

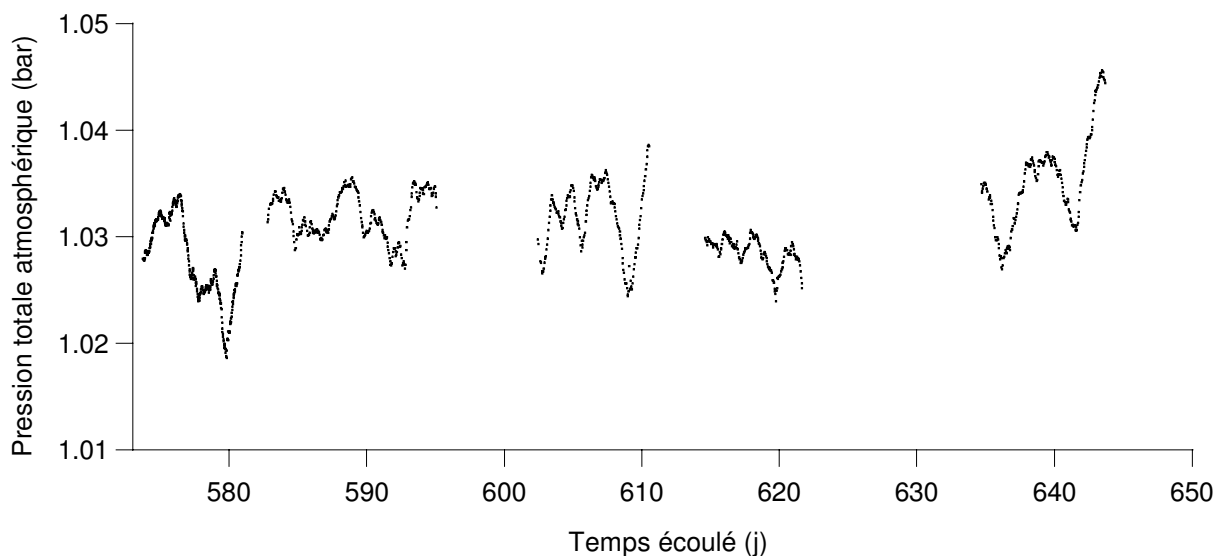


Figure 8.21 : Évolution de la pression totale atmosphérique au cours du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m — Bure). Capteur SUG1082.

Les pressions totales atmosphériques oscillent autour d'une valeur moyenne de 1,032 mbar. Le capteur de pression totale atmosphérique est situé à moins de 5 m du spectromètre.

La figure 8.22 réunit les résultats concernant les pressions partielles de CO₂ mesurées lors du cycle 2 de mesure de l'expérience PAC1002 : mesures in situ Raman et infrarouge sont représentées. L'unique mesure effectuée ex situ sur ce cycle (temps expérience 573,75 j) donne une valeur de CO₂ sous la limite de détection, soit inférieure à 0,01 % de CO₂. De même, une seule mesure Raman sera représentée ici, car le premier spectre mesuré (temps expérience 573,77 j) ne permet pas de détecter le CO₂. La figure 8.23 reprend les données de la figure 8.22 exprimées en concentration volumique. La figure 8.24 reprend également les données de la figure 8.22 sur un cours laps de temps (2 jours) afin de comparer plus finement les résultats obtenus in situ (Raman et infrarouge).

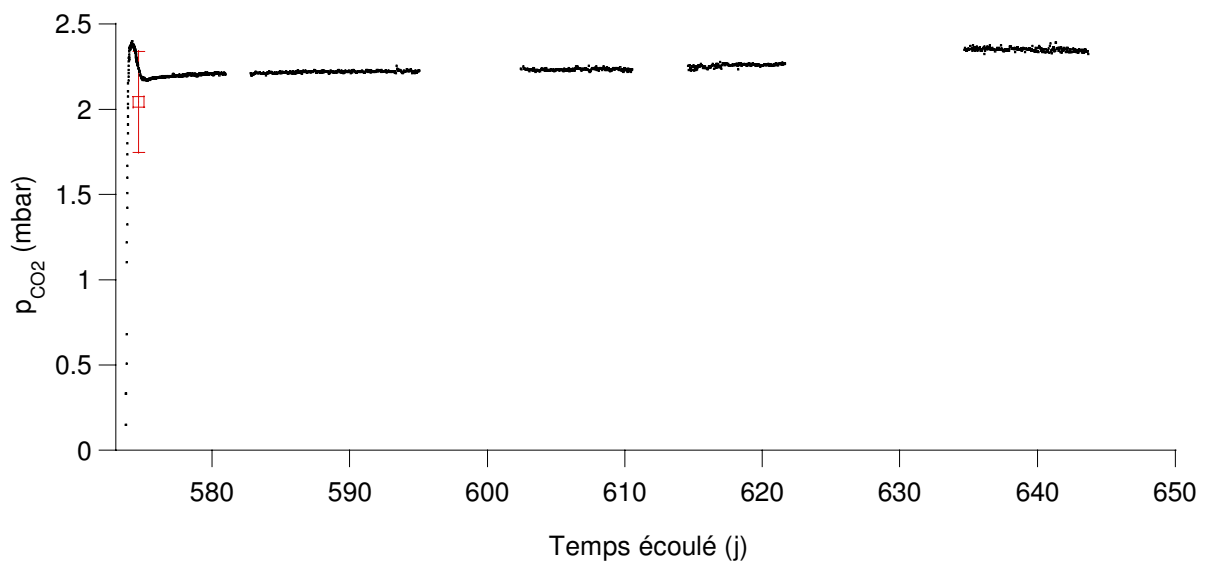


Figure 8.22 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CO₂ lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points), et de la mesure Raman (carrés rouges).

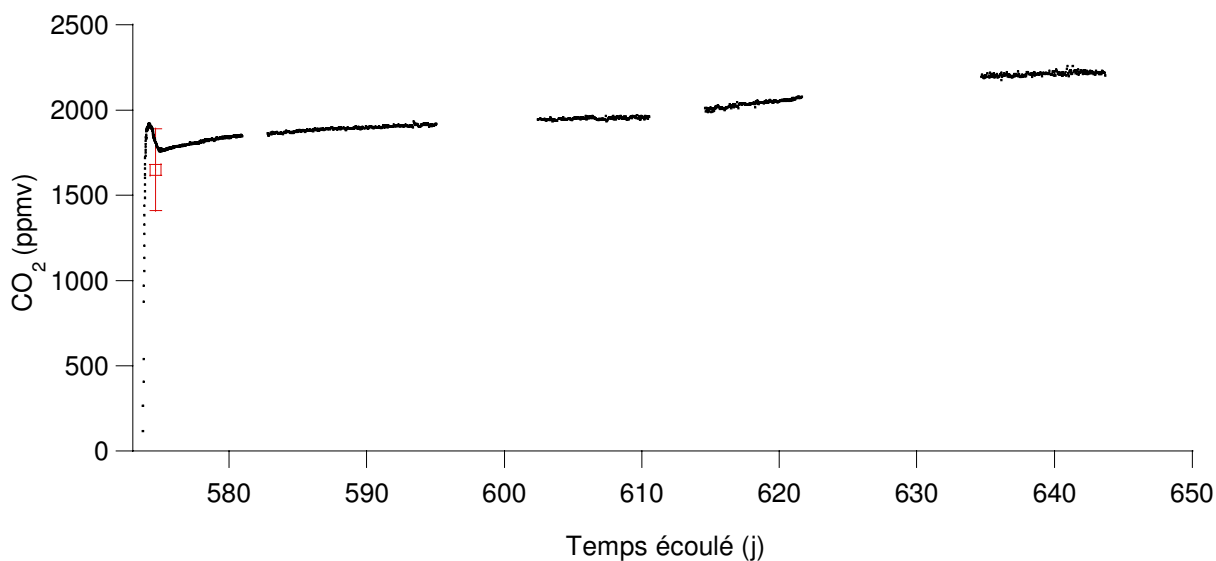


Figure 8.23 : Évolution des concentrations volumiques (mbar) de CO₂ lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points), et de la mesure Raman (carrés rouges).

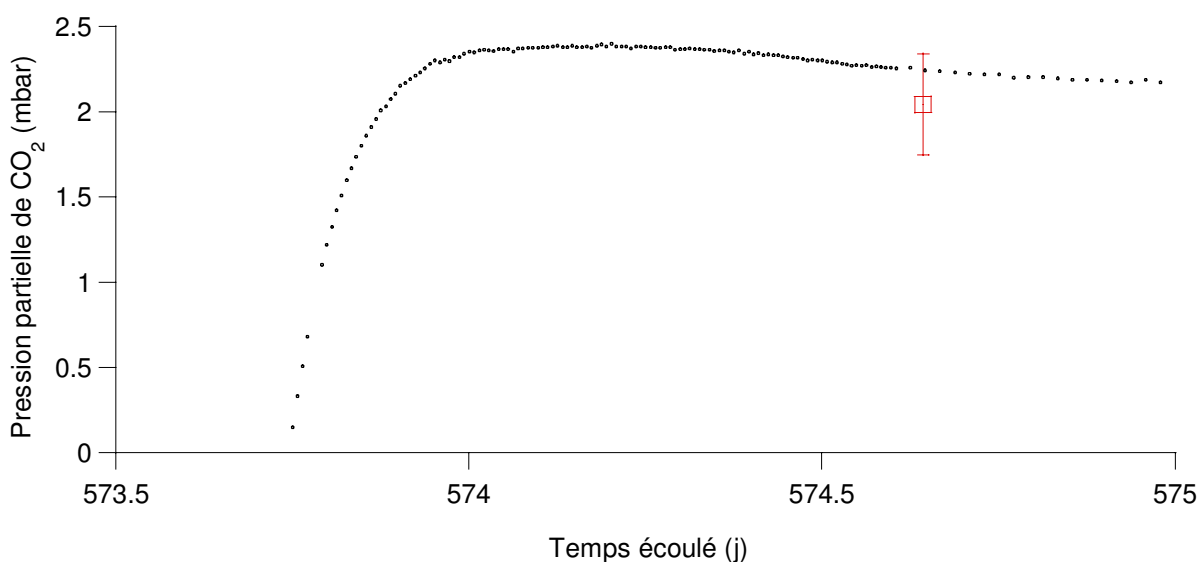


Figure 8.24 : Évolution des pressions partielles (mbar) de CO₂ lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490m Bure) sur une période de 1,5 jour (573,5^{ème} jour au 575^{ème} jour de l'expérience). Comparaison des mesures infrarouges in situ (points), et de la mesure Raman (carrés rouges).

L'incertitude représentée pour la mesure Raman correspond à l'erreur maximale relative constatée lors du calibrage (chapitre 6.2.2.2) (14 %). Les incertitudes concernant les mesures infrarouge ont été évaluées précédemment (cycle 1).

On constate une bonne adéquation entre les données obtenues par spectrométrie infrarouge et Raman. Les pressions partielles de CO₂ évoluent rapidement au début du cycle, passant d'une valeur presque nulle à un maximum de 2,38 (1908 ppmv) mbar en six heures, puis les pressions partielles redescendent à un niveau de 1,9 mbar (1770 ppmv) en vingt-quatre heures. Puis, les pressions partielles et les concentrations volumiques augmentent petit à petit, pour aboutir en fin de cycle à une valeur de 1,97 mbar (2220 ppmv).

8.1.2.3. Les autres résultats quantitatifs (Raman)

La spectrométrie Raman et la procédure de calibrage décrite au chapitre 6 nous permettent d'évaluer d'autres gaz que le CO₂ et le CH₄ : N₂ et C₂H₆. La totalité des résultats obtenus par spectrométrie Raman est regroupée dans le tableau 8.8.

Tableau 8.8 : récapitulatif des mesures Raman (N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆) acquises lors du cycle 2 de PAC1002 (-490m – Bure).

Date horaire de mesure	Temps écoulé (j)	Temps cycle (h)	Pression totale (bar)	N ₂ (mbar)	CH ₄ (mbar)	CO ₂ (mbar)	C ₂ H ₆ (mbar)
27/06/2007 18:08	573,75	0,42	1,257	0,53	-	-	-
27/06/2007 18:25	573,77	0,70	1,257	5,16	0,08	-	-
28/06/2007 15:26	574,64	21,72	1,238	89,8	2,89	2,04	0,24

8.2. DISCUSSIONS

Le but de ce chapitre est de proposer une interprétation des évolutions des pressions partielles de CO₂ et CH₄ présentées ci-avant en terme de mécanisme de transfert des gaz. Pour cela, une première partie de ce chapitre donnera au lecteur quelques éléments décrivant les argilites du Callovo-Oxfordien principalement tirés des travaux de Rebours *et al.* (2004)(chapitre 8.2.1). Puis une seconde partie traitera de l'interprétation des courbes mesurées de CH₄ pour lesquelles une modélisation sera proposée (chapitre 8.2.2). Une troisième partie traitera de l'interprétation des pressions partielles de CO₂ mesurées dans la phase gazeuse (chapitre 8.2.3). Enfin, une hypothèse concernant l'origine du CH₄ dissous dans l'eau porale sera présentée (chapitre 8.2.4).

8.2.1. Les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien

Le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne est situé dans le bassin parisien qui est composé de couches sédimentaires dont le dépôt a commencé il y a 250 millions d'années.

La série sédimentaire jurassique, à dominante calcaire, comprend des niveaux argilomarneux de très faible perméabilité (Kimméridgien et Callovo-Oxfordien), monoclinale avec un pendage de 1 à 1,5° vers le nord-ouest. Il existe quelques ondulations régionales de faible amplitude et quelques accidents structuraux (fossé de Gondrecourt).

La succession lithostratigraphique reconnue et les épaisseurs respectives des unités sont les suivantes, de haut en bas (figure 8.26) (Rebours *et al.*, 2004):

- Les calcaires du Kimméridgien terminal et du Tithonien correspondant aux Calcaires du Barrois : de 0 à 160 m ;
- Les alternances de marnes et de calcaires du Kimméridgien : 100 m environ ;
- Les calcaires de l'Oxfordien : 290 m environ ;
- Les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien : 100 à 160 m ;
- Les calcaires du Dogger : 225 m environ reconnus sur le secteur.

Les marnes du Callovo-Oxfordien se sont déposées il y a 150 millions d'années et sont composées de plusieurs faciès : C2a à C2d à l'aplomb du village de Bure (Meuse) (figure 8.25).

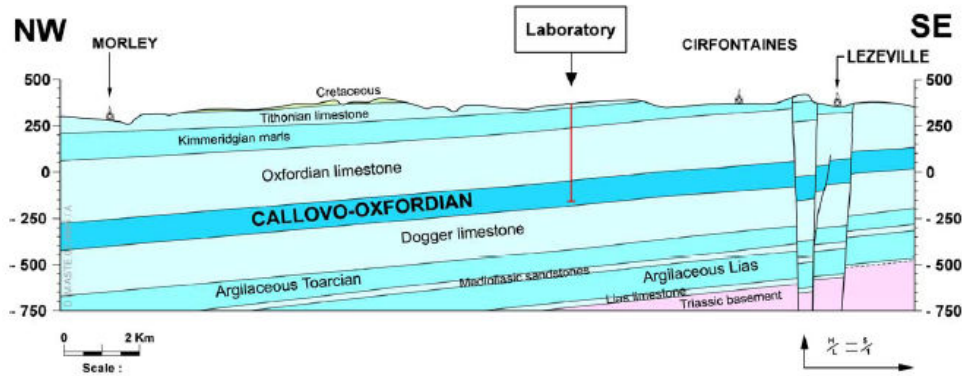


Figure 8.25 : Coupe géologique verticale du site de Bure (Nord-ouest sud-est).

La zone exploitée des forages des expériences PAC2002 et PAC1002 se situe à des profondeurs différentes, et donc dans des faciès différents. Les détails concernant ces deux faciès sont notés tableau 8.9.

Tableau 8.9 : Caractéristiques pétrophysiques des faciès recoupés par les forages de PAC1002 et PAC2002 (Rebours et al., 2004, Yven et al., 2007)

	PAC2002	PAC1002
Profondeur en m	427 à 422	473 à 468
Profil lithostratigraphique	C2d	C2b1
masse volumique de la roche	2,64 à 2,75 g/cm ³	
porosité	0,14	0,19
surface spécifique	10 à 50 m ² /g	50 à 80 m ² /g
Salinité de l'eau de formation	1000 mg/l	1500mg/l
perméabilité	5.10 ⁻¹³ à 5.10 ⁻¹⁴ m/s	
pression interstitielle	40 à 49 bars	

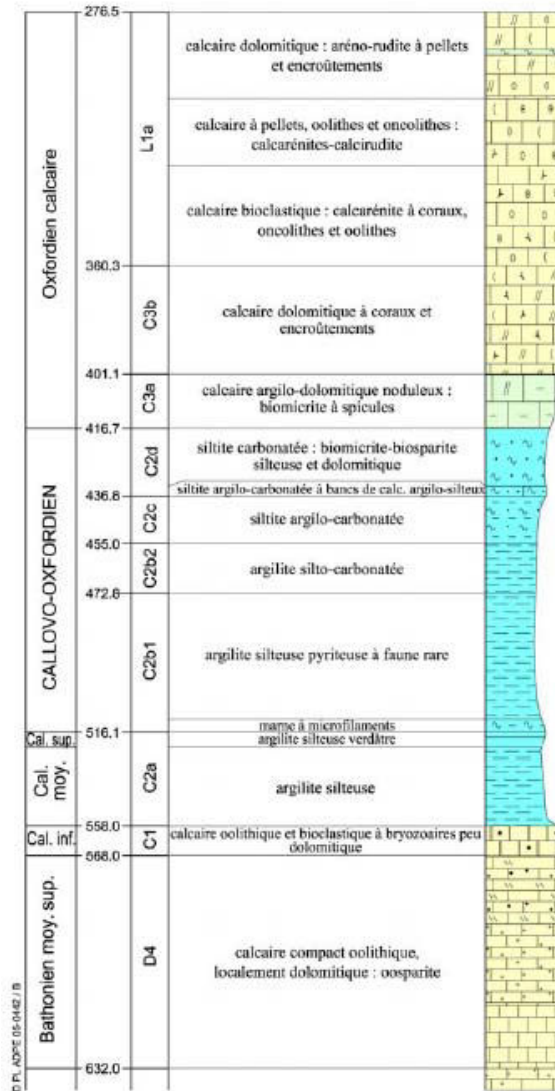


Figure 8.26 : Environnement lithostratigraphique du Callovo-Oxfordien du site de Bure (Rebours et al., 2004).

La composition minéralogique des différents faciès est décomposée sur la figure 8.27. En particulier le faciès C2d (PAC2002) est composé de 24 % de minéraux argileux, 32 % de silicates (quartz et Feldspaths), 41 % de minéraux carbonatés et 3 % de minéraux accessoires. Le faciès C2b1 (PAC1002) est composé de 49 % de minéraux argileux, 21 % de silicates (quartz et Feldspaths), 27 % de minéraux carbonatés et 3 % de minéraux accessoires. Le faciès C2d est dit plus carbonaté que le faciès C2b1.

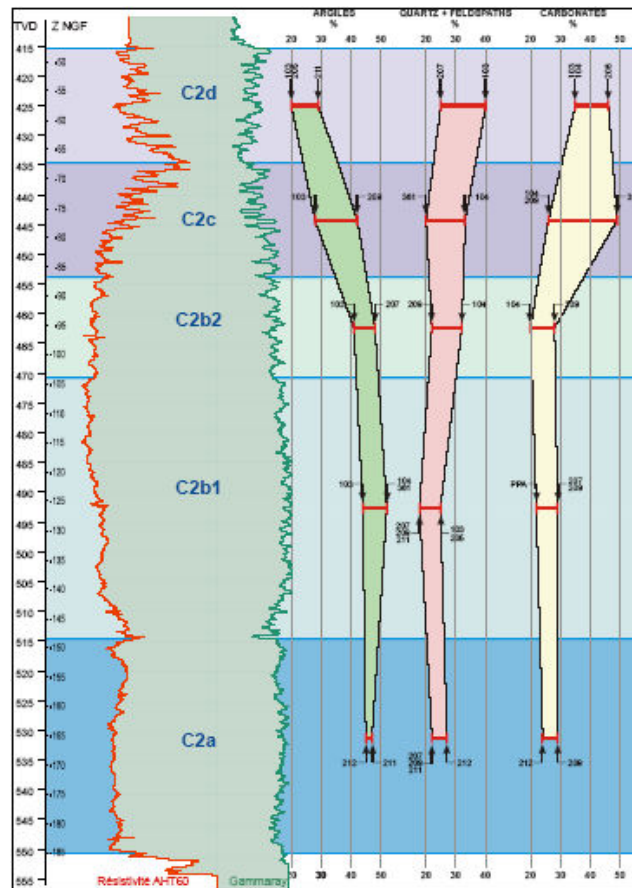


Figure 8.27 : Évolution verticale des profils de résistivités, gamma-ray et minéralogiques des différents faciès lithologiques du Callovo-Oxfordien au niveau du laboratoire (Rebours et al., 2004).

8.2.2. Interprétation des débits de CH₄ – comparaison entre les deux niveaux.

Les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien ont des propriétés pétrophysiques et une minéralogie semblables à celles des argiles à Opalinus du site du Mont Terri. Leur faible perméabilité laisse prévoir des mécanismes de transferts de type diffusif des espèces chimiques présentes en solution dans l'eau porale. Le but de ce chapitre est de donner une estimation, aux vues des mesures effectuées sur site, de la concentration de CH₄ dissous dans l'eau porale du Callovo-Oxfordien et de confirmer l'hypothèse du transfert diffusif. La méthode de modélisation utilisée a été décrite au chapitre 7.2.2. Les paramètres des différents modèles sont adaptés aux conditions expérimentales des expériences PAC2002 et PAC1002.

8.2.2.1. Interprétation des débits de CH₄ – PAC2002 (-445 m)

Les caractéristiques du forage et l'historique de l'expérience sont décrits au chapitre 3.3. Les modèles d'accumulation de CH₄ provenant de la formation ont été ajustés, notamment pour tenir compte des treize premiers jours de l'expérience pendant lesquels le mélange de gaz a été renouvelé continuellement pour évacuer l'alcool présent dans le forage, empêchant ainsi le CH₄ de s'accumuler. Le modèle a été adapté pour tenir compte d'un événement ayant eu lieu le 20^{ème} jour de mesure (cycle 1) : le mélange de gaz présent dans le circuit a été partiellement évacué (27 % soit environ 0,14 mg de CH₄ d'après les données expérimentales) afin d'ajouter un capteur de pression sur le montage. Ils ont été ajustés également pour tenir compte du renouvellement du mélange de gaz lors du démarrage du cycle 2 (la totalité du CH₄

accumulée jusque-là a été perdue soit environ 4,7 mg d'après les données expérimentales). **Les résultats correspondant au cycle 1 et au cycle 2 constitueront chaque fois un seul ensemble de données.**

Les tableaux 8.10a et 8.10b réunissent les différents jeux de paramètres considérés et renvoient aux figures correspondantes (figures 8.28 à 8.31). Les données expérimentales ont été ajustées en tenant compte de la variation de volume du gaz circulant en fonction de la hauteur de forage libre d'eau considérée (L). Dans le cas de PAC2002, nous avons voulu mettre en évidence l'influence de l'advection, en modélisant les données par des modèles de diffusion pure (tableau 8.10a). Pour modéliser un mécanisme de diffusion simple, on considère que le débit d'eau Q est nul et le modèle s'exprimera selon la relation 7.2. Les données concernant les modèles de diffusion-advection (relation 7.5) sont réunies tableau 8.10b. A noter que dans le cas de l'expérience PAC2002, le débit moyen d'eau porale se déversant dans le forage est égal à 19 mL.j⁻¹. Comme dans le cas de l'expérience du Mont Terri, nous avons considéré deux valeurs de coefficients de diffusion effective, une valeur maximale ($D_e=5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) et une valeur minimale ($D_e=5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Les valeurs de D_e sont issues des travaux de Descostes (2008).

Une sélection des données de pressions partielles de CH₄ a été effectuée. Notamment pour le 1^{er} cycle de mesure : les données entre le 58^{ème} et le 84^{ème} jour de mesures ont été retirées, car perturbées par un événement expérimental (barbotage due à l'intrusion d'eau porale dans les lignes de circulation de gaz). De même, les pics de CH₄, induits par les tirs de mines occasionnés par l'aménagement du laboratoire souterrain, n'ont pas été pris en compte. La température du mélange de gaz a été mesurée au niveau du forage de PAC2002 : elle est stable et est égale à 20 °C.

Tableau 8.10a : Données et résultats des modélisations effectuées sur les cycles 1 et 2 de l'expérience PAC2002. Cas de la diffusion pure.

De (m ² .s ⁻¹)	r ₀ (m)	r _∞ (m)	L (m)	V (mL)	Porosité (Φ)	Débit d'eau (mL.j ⁻¹)	T(K)	C _{CH₄} (r _∞) (mg.L ⁻¹)	n° figure
5.10⁻¹¹	0,03815	1	5	10953	0,14	0	293	0,39	8.28a
5.10⁻¹²	0,03815	1	5	10953	0,14	0	293	1,80	8.29a
5.10⁻¹¹	0,03815	1	4,6	10333	0,14	0	293	0,43	8.30a
5.10⁻¹²	0,03815	1	4,6	10333	0,14	0	293	1,96	8.31a

Tableau 8.10b : Données et résultats des modélisations effectuées sur les cycles 1 et 2 de l'expérience PAC2002. Cas de la diffusion-advection.

De (m ² .s ⁻¹)	r ₀ (m)	r _∞ (m)	L (m)	V (mL)	Porosité (Φ)	Débit d'eau (mL.j ⁻¹)	T(K)	C _{CH₄} (r _∞) (mg.L ⁻¹)	n° figure
5.10⁻¹¹	0,03815	1	5	10953	0,14	19	293	0,36	8.28b
5.10⁻¹²	0,03815	1	5	10953	0,14	19	293	1,21	8.29b
5.10⁻¹¹	0,03815	1	4,6	10333	0,14	19	293	0,38	8.30b
5.10⁻¹²	0,03815	1	4,6	10333	0,14	19	293	1,28	8.31b

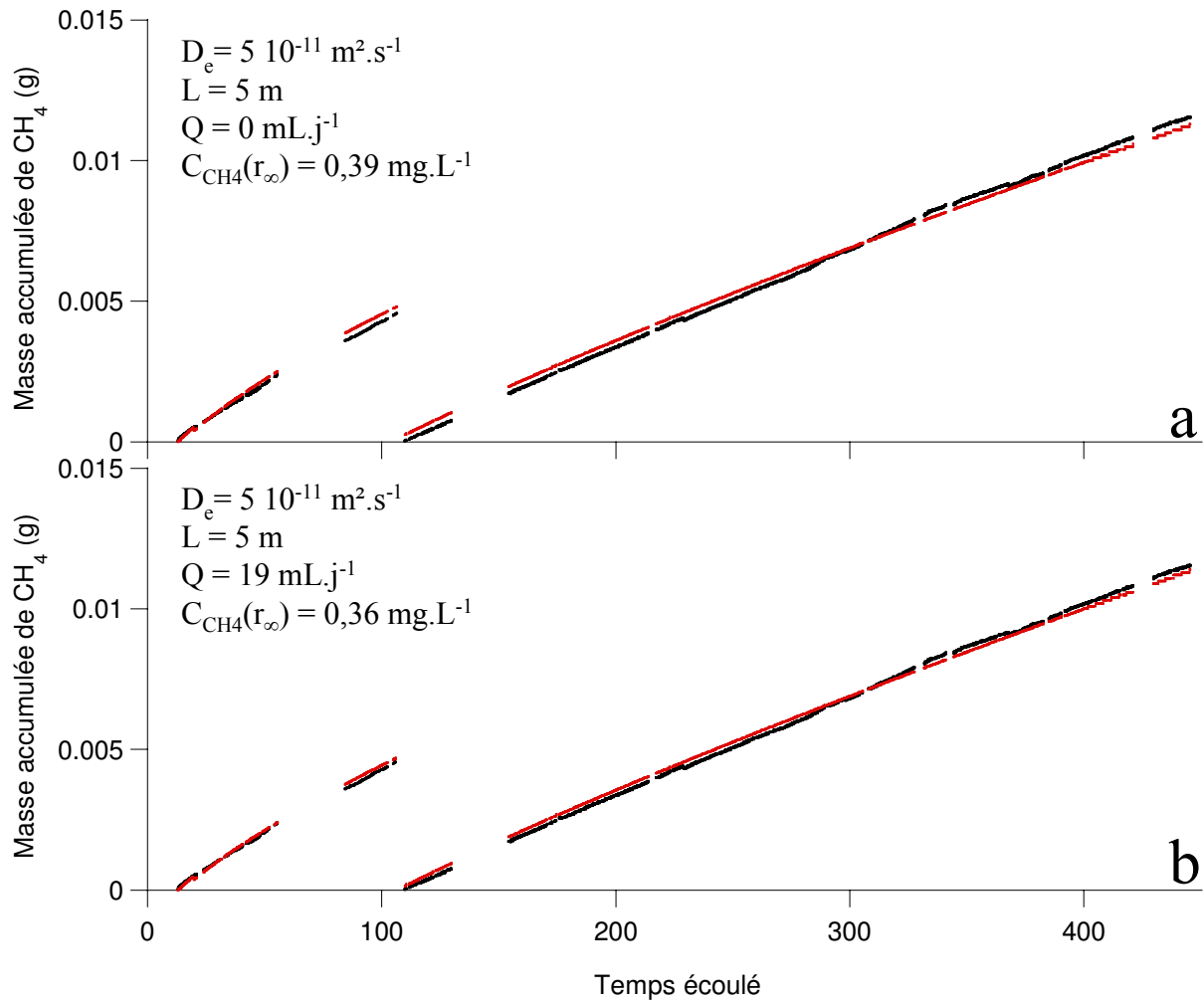


Figure 8.28 : Représentation de la masse accumulée de CH_4 dans le forage de l'expérience PAC2002 (-445 m) selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence de la hauteur libre du forage L , du débit Q et du coefficient de diffusion D_e .

Les paramètres en commun pour les deux courbes sont : $r_0=0,03815 \text{ m}$, $r_\infty=1 \text{ m}$, $V=10953 \text{ mL}$, $\Phi=0,16$, $T=293 \text{ K}$.

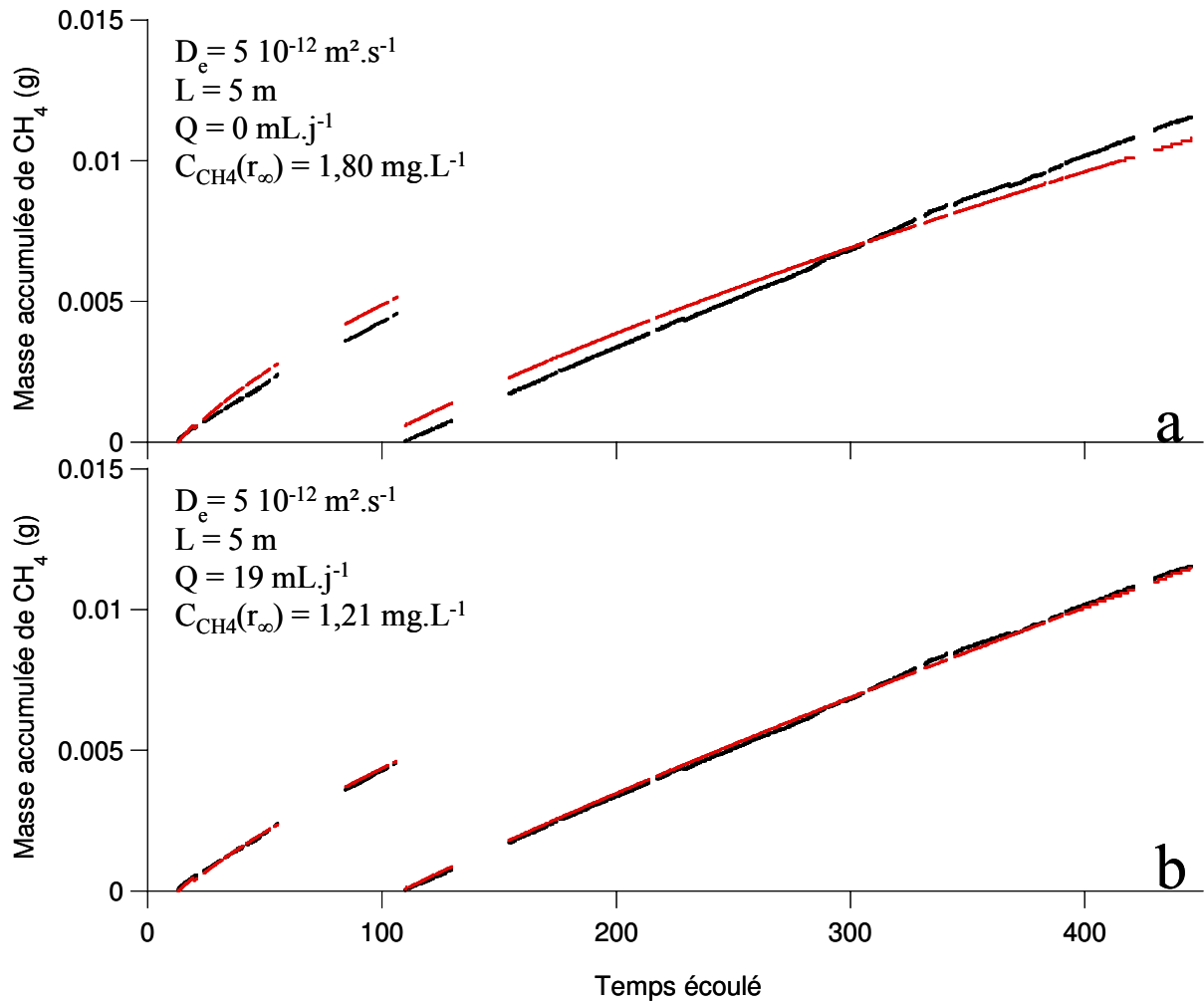


Figure 8.29 : Représentation de la masse accumulée de CH₄ dans le forage de l'expérience PAC2002 (-445 m) selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence de la hauteur libre du forage L, du débit Q et du coefficient de diffusion D_e.

Les paramètres en commun pour les deux courbes sont : r₀=0,03815 m, r_∞=1 m, V=10953 mL, Φ=0,16, T=293 K.

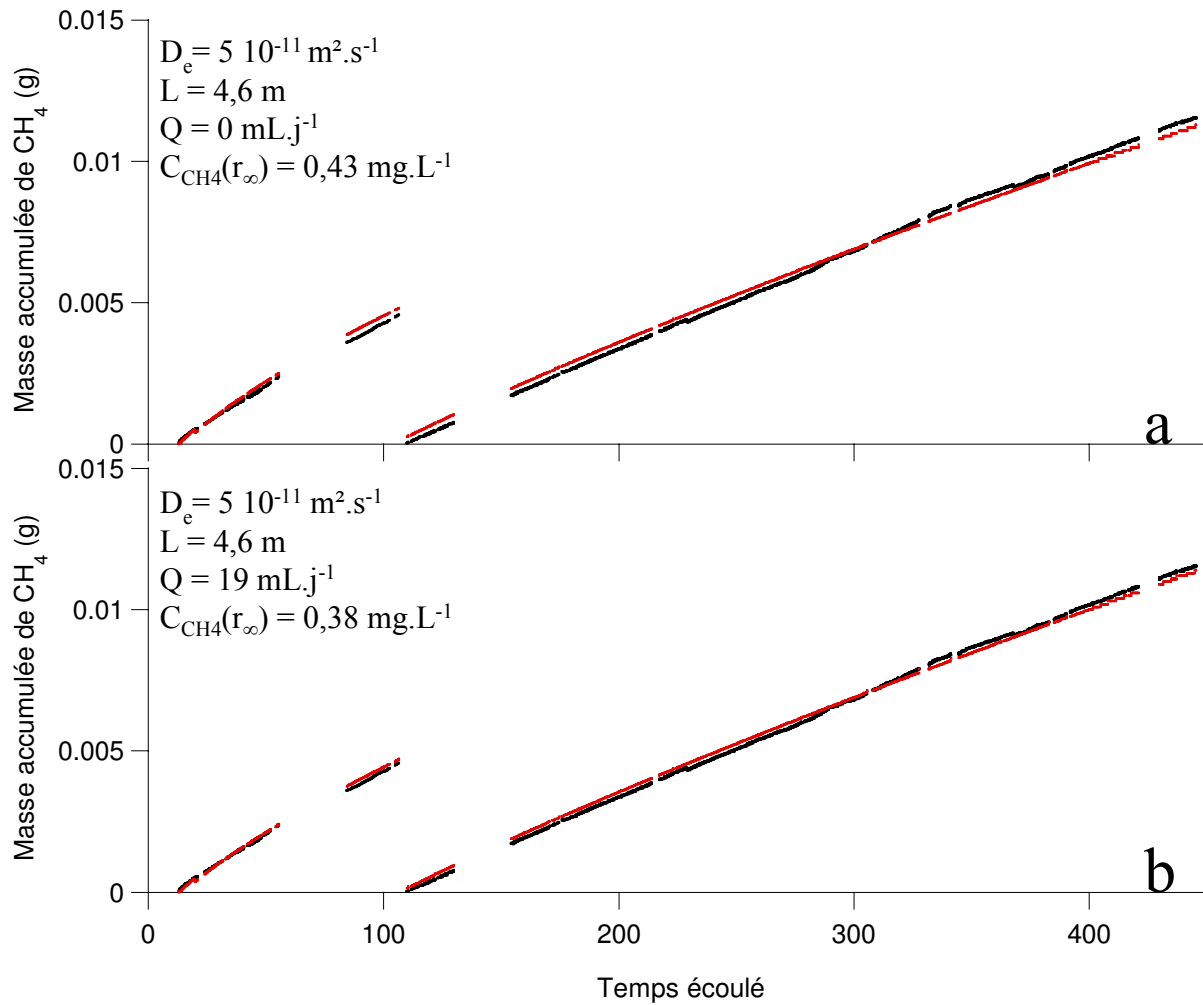


Figure 8.30 : Représentation de la masse accumulée de CH_4 dans le forage de l'expérience PAC2002 (-445 m) selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence de la hauteur libre du forage L , du débit Q et du coefficient de diffusion D_e .

Les paramètres en commun pour les deux courbes sont : $r_0=0,03815 \text{ m}$, $r_\infty=1 \text{ m}$, $V=10333 \text{ mL}$, $\Phi=0,16$, $T=293 \text{ K}$.

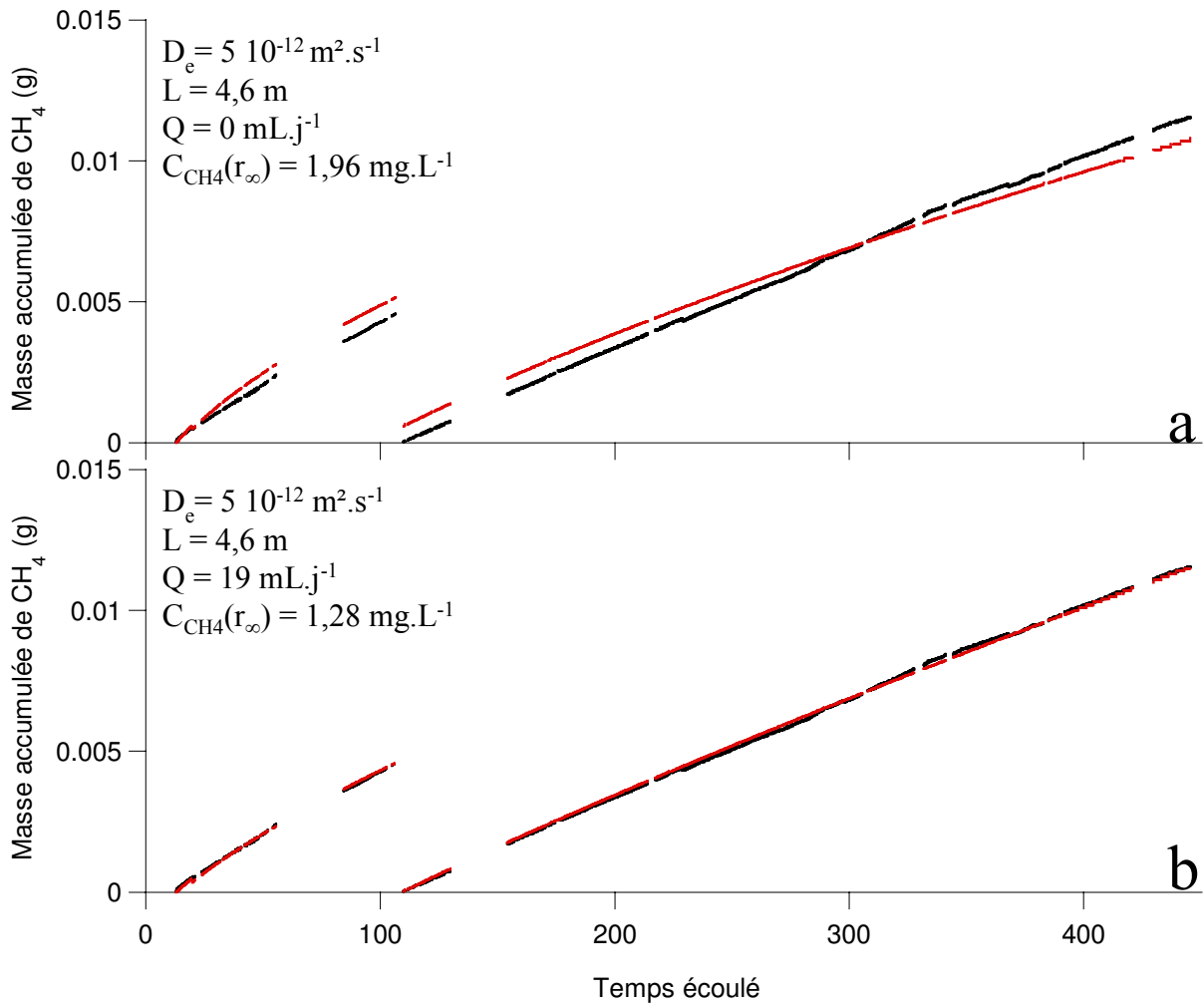


Figure 8.31 : Représentation de la masse accumulée de CH₄ dans le forage de l'expérience PAC2002 (-445 m) selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence de la hauteur libre du forage L , du débit Q et du coefficient de diffusion D_e .

Les paramètres en commun pour les deux courbes sont : $r_0=0,03815$ m, $r_\infty=1$ m, $V=10333$ mL, $\Phi=0,16$, $T=293$ K.

L'ensemble des résultats présentés sur les figures 8.28 à 8.31 montre que l'utilisation d'un modèle de diffusion-advection permet de mieux reproduire l'allure des courbes de transfert du CH₄ qu'un modèle de diffusion simple. En diffusion simple, l'écart entre le modèle et les données est plus marqué pour le cycle 1 que pour le cycle 2. Cet écart s'annule dans le cadre d'un couplage diffusion-advection. Le mécanisme de transfert de CH₄ au cours du cycle 1 est donc plus dépendant de l'advection.

Les modèles couplant diffusion et advection appliqués aux courbes de transfert du CH₄ permettent de déterminer une concentration de CH₄ dissous comprise entre 0,36 et 1,28 mg.L⁻¹ soit 22,5 à 80 μmol.L⁻¹ pour l'eau porale du faciès C2d du Callovo-Oxfordien. La valeur minimale correspond à un coefficient de diffusion effective de $5 \cdot 10^{-11}$ m².s⁻¹ et la valeur maximale à un coefficient de diffusion effective de $5 \cdot 10^{-12}$ m².s⁻¹. De façon similaire aux résultats obtenus pour les argiles à Opalinus (voir chapitre 7.2.3), deux approches ont été utilisées afin d'interpréter ce résultat :

- Un calcul de la valeur de saturation du CH₄ été effectué à l'aide d'un modèle thermodynamique développé par Duan *et al.* (2006). Dans le cas de l'eau porale du Callovo-Oxfordien considérée dans des conditions de température de pression non perturbées, la valeur de saturation du CH₄ a été évaluée à 870 mg.L⁻¹. Cette valeur est très supérieure à la gamme de concentration calculée par nos modélisations, comme dans le cas des argiles à Opalinus.
- Un calcul de spéciation a été effectué grâce au modèle hydrogéochimique PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) et la base de donnée NAPSI (Hummel *et al.* 2002.) visant à déterminer la pression partielle de CH₄ à l'équilibre avec l'eau porale du Callovo-Oxfordien. La composition de l'eau porale initiale correspond à celle mesurée lors du prélèvement du 10 mars 2006 d'eau porale dans le cadre de l'expérience PAC1002 (Vinsot *et al.* 2008b). Les deux concentrations extrêmes de CH_{4(aq)} calculées précédemment nous ont permis de déterminer une gamme de pression partielle de CH₄ à l'équilibre avec l'eau porale confinée : entre 17 et 59 mbar. Ces pressions partielles sont bien inférieures à la pression interstitielle (40 à 49 bars) de la formation.

Ces deux approches confortent l'hypothèse d'un modèle d'eau porale monophasique liquide et l'absence d'une phase gaz exprimée.

8.2.2.2. Interprétation des débits de CH₄ – PAC1002 (-490 m)

Compte tenu des résultats précédents, seul le modèle de diffusion-advection sera appliqué à la courbe de transfert de CH₄ de l'expérience PAC1002. Dans le cadre de cette thèse, seules les données issues du cycle 1 seront présentées.

Les caractéristiques du forage et l'historique de l'expérience sont décrits au chapitre 3.3. Les modèles d'accumulation de CH₄ provenant de la formation ont été ajustés, notamment pour tenir compte des cent premiers jours de l'expérience, pendant lesquels il n'y a pas eu de mesures. Au moment du début du cycle 1, le raccordement du système de circulation de gaz a provoqué une détente puis une perte du mélange gazeux initial (évaluée à 27 %), et donc de la masse accumulée de CH₄ depuis la création du forage.

Le tableau 8.11 réunit les différents jeux de paramètres considérés et renvoie aux figures correspondantes (figure 8.32 à 8.35). La différence majeure par rapport au modèle appliqué à l'expérience PAC2002 est le débit d'eau porale considéré. Le débit moyen de l'eau porale s'écoulant de la formation lors de l'expérience PAC1002 avoisine les 43 mL.j⁻¹.

Tableau 8.11 : Données et résultats des modélisations effectuées sur les cycles 1 et 2 de l'expérience PAC2002. Cas de la diffusion-advection.

De (m ² .s ⁻¹)	r ₀ (m)	r _∞ (m)	L (m)	V (mL)	Porosité (Φ)	Débit d'eau (mL.j ⁻¹)	T(K)	C _{CH₄} (r _∞) (mg.L ⁻¹)	n° figure
5.10⁻¹¹	0,03815	1	5	11446	0,19	43	293	0,56	8.32
5.10⁻¹²	0,03815	1	5	11446	0,19	43	293	1,55	8.33
5.10⁻¹¹	0,03815	1	4,6	10826	0,19	43	293	0,56	8.34
5.10⁻¹²	0,03815	1	4,6	10826	0,19	43	293	1,50	8.35

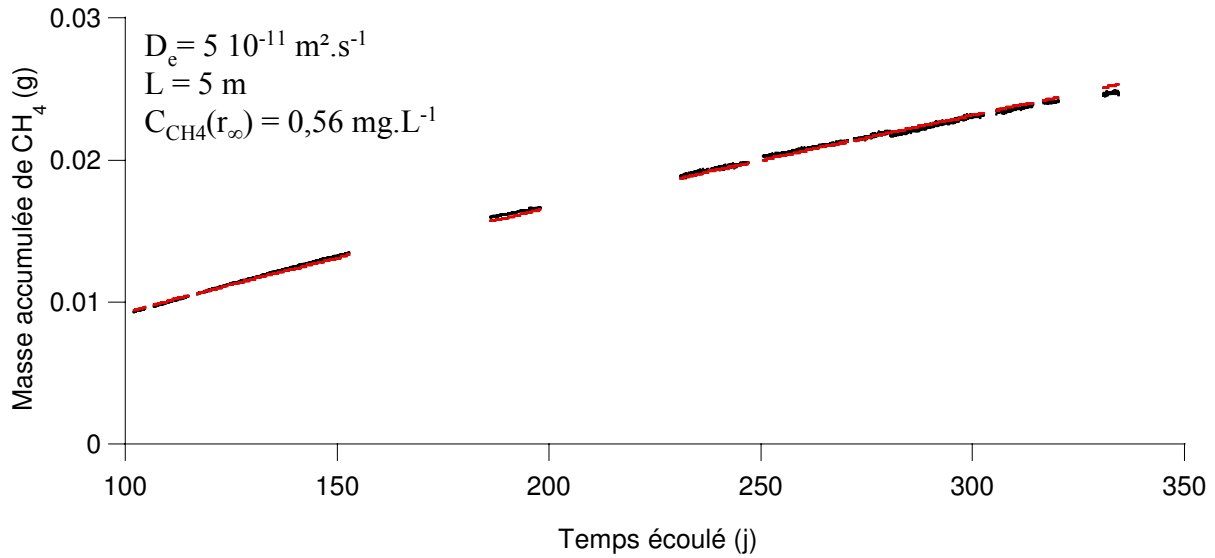


Figure 8.32 : Représentation de la masse accumulée de CH_4 dans le forage de l'expérience PAC1002 (-490 m) lors du cycle 1 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D_e et de la hauteur libre du forage L .

Les paramètres considérés sont : $r_0=0,03815$ m, $r_\infty=1$ m, $V=11446$ mL, $\Phi=0,19$, $T=293$ K, $Q=43$ mL.j⁻¹.

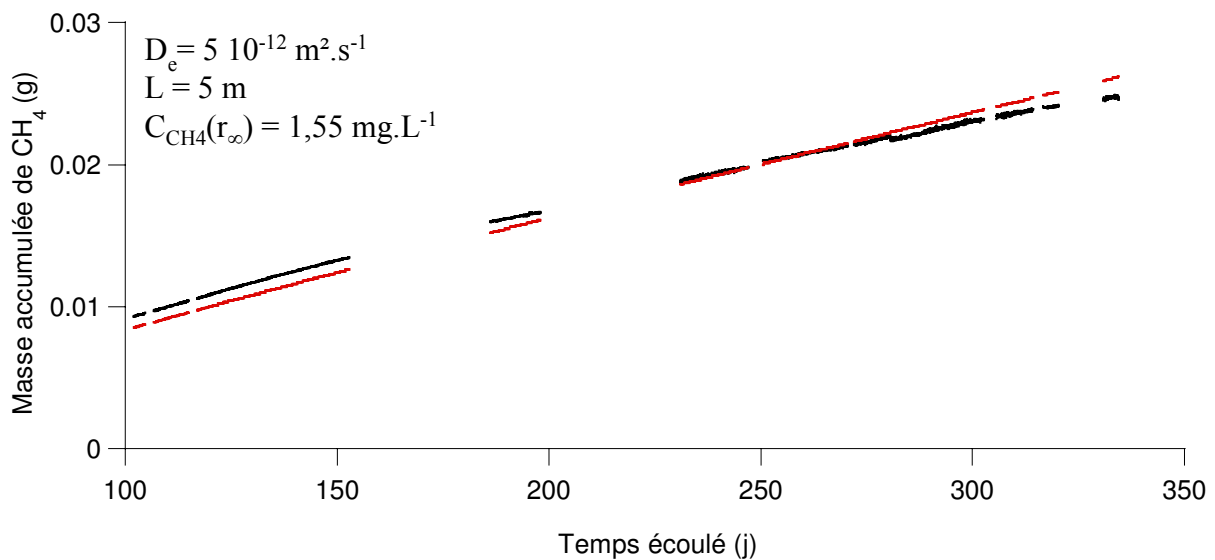


Figure 8.33 : Représentation de la masse accumulée de CH_4 dans le forage de l'expérience PAC1002 (-490 m) lors du cycle 1 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D_e et de la hauteur libre du forage L .

Les paramètres considérés sont : $r_0=0,03815$ m, $r_\infty=1$ m, $V=11446$ mL, $\Phi=0,19$, $T=293$ K, $Q=43$ mL.j⁻¹.

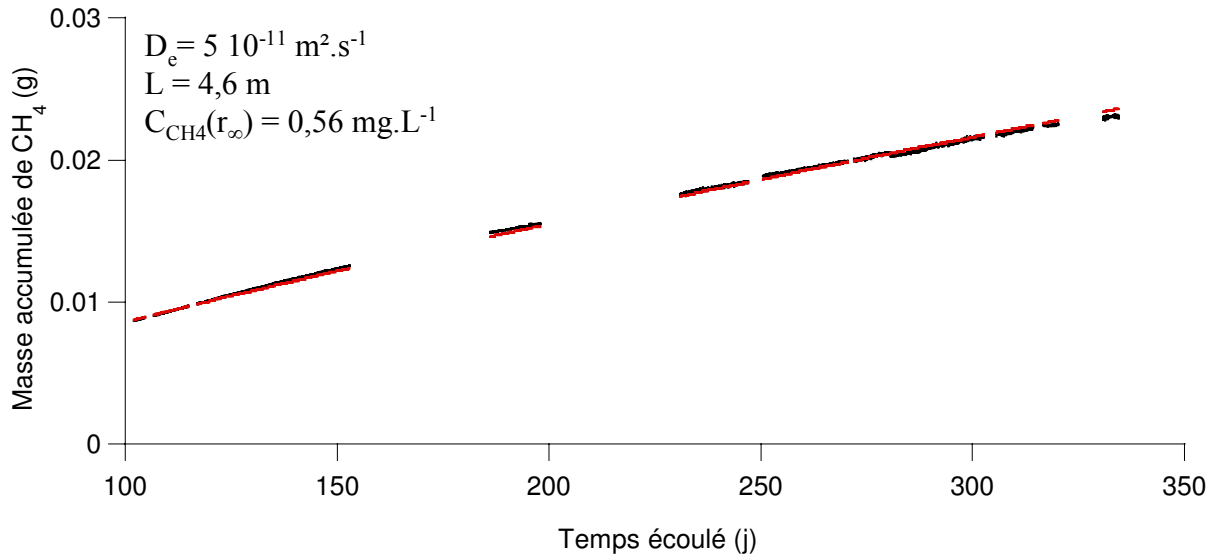


Figure 8.34 : Représentation de la masse accumulée de CH_4 dans le forage de l'expérience PAC1002 (-490 m) lors du cycle 1 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D_e et de la hauteur libre du forage L .

Les paramètres considérés sont : $r_0=0,03815$ m, $r_\infty=1$ m, $V=10826$ mL, $\Phi=0,19$, $T=293$ K, $Q=43$ mL.j⁻¹.

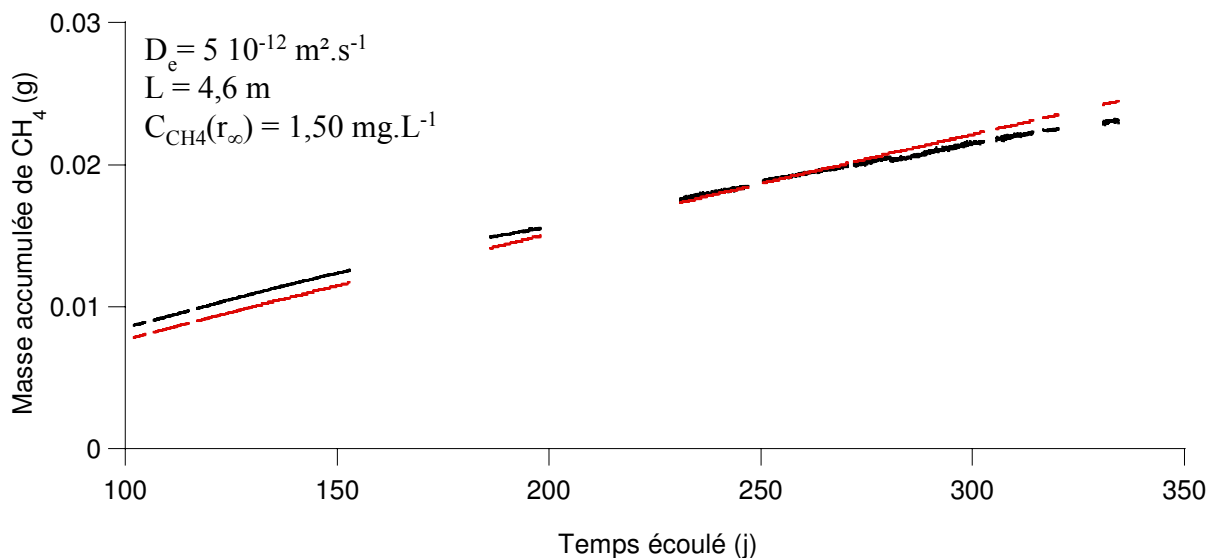


Figure 8.35 : Représentation de la masse accumulée de CH_4 dans le forage de l'expérience PAC1002 (-490 m) lors du cycle 1 selon les mesures par spectroscopie infrarouge (en noir) et le modèle ajusté (en rouge) : influence du coefficient de diffusion D_e et de la hauteur libre du forage L .

Les paramètres considérés sont : $r_0=0,03815$ m, $r_\infty=1$ m, $V=10826$ mL, $\Phi=0,19$, $T=293$ K, $Q=43$ mL.j⁻¹.

Les modèles couplant diffusion et advection appliqués aux courbes de transfert du CH_4 permettent de déterminer une concentration de CH_4 dissous comprise entre 0,56 et 1,55 mg.L⁻¹ soit 35,0 à 96,9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ pour l'eau porale du faciès C2b1 du Callovo-Oxfordien (-490 m). La valeur minimale correspond à un coefficient de diffusion effective de $5 \cdot 10^{-11}$ m².s⁻¹ et la valeur maximale à un coefficient de diffusion effective de $5 \cdot 10^{-12}$ m².s⁻¹. La gamme de concentration en CH_4 dissous du faciès C2b1 (-490 m) est légèrement supérieure à

celle du faciès C2d à -445 m. Comme précédemment (voir chapitre 7.2.3 et 8.2.2.1), deux approches ont été explorées pour interpréter ces données :

- Un calcul de la valeur de saturation du CH₄ a été effectué à l'aide d'un modèle thermodynamique développé par Duan *et al.* (2006). Dans le cas de l'eau porale du Callovo-Oxfordien considérée dans des conditions de température et de pression non perturbées, la valeur de saturation du CH₄ a été évaluée à 870 mg.L⁻¹. Cette valeur est très supérieure à la gamme de concentration calculée par nos modélisations.
- Un calcul de spéciation a été effectué grâce au modèle hydrogéochimique PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) et la base de données NAPSII (Hummel *et al.* 2002.) visant à déterminer la pression partielle de CH₄ à l'équilibre avec l'eau porale du Callovo-Oxfordien. La composition de l'eau porale utilisée pour ce calcul est identique à celle utilisée pour le cas de l'expérience PAC2002 (chapitre 8.2.2.1). La pression partielle de CH₄ à l'équilibre avec l'eau porale de la formation selon nos modélisations serait donc comprise entre 26 et 70 mbar. Cette gamme de pressions partielles est très inférieure à la pression interstitielle de la formation (40 à 49 bars).

Comme dans chacun des cas étudiés jusqu'ici, les deux approches présentées confortent l'hypothèse d'un système monophasique de très faible accumulation.

8.2.2.3. Pondération des données PAC2002 et PAC1002.

On constate une différence entre les deux niveaux explorés lors des expériences PAC1002 et PAC2002. Généralement, la concentration en CH₄ tend vers une valeur plus importante dans le faciès le plus argileux (C2b1). En effet, la concentration en CH₄ dissous se situe entre 35,0 et 96,9 μmol.L⁻¹ dans le faciès C2b1 (PAC1002), alors qu'elle se situe entre 22,5 et 80 μmol.L⁻¹ dans le faciès C2d (PAC2002). Toutefois, ces résultats sont à considérer avec prudence : quels que soient le cycle de mesure et le forage envisagé, le circuit perd en permanence le mélange gazeux qu'il contient à cause d'une fuite vers l'atmosphère. La masse de CH₄ accumulée est donc sous-estimée. Les valeurs de concentration de CH₄ dissous dans l'eau de la formation sont donc probablement sous-estimées elles aussi.

La pression totale mesurée dans le circuit varie sous l'effet de trois phénomènes distincts :

- La variation de volume ;
- La variation due à la fuite ;
- Le bilan des échanges de matières avec l'eau porale de la formation.

Si on prend en compte l'effet apparent de la fuite (perte évaluée à environ 1 mbar.j⁻¹) et si on considère un volume constant correspondant à une hauteur de 4,6 m et que le bilan des échanges de matière est nul, les teneurs en CH₄ dissous dans l'eau porale seraient comprises entre 0,66 et 1,73 mg.L⁻¹ soit entre 40 et 108 μmol.L⁻¹ dans le cas de PAC1002 (C2b1). Pour PAC2002 (C2d), la fuite apparente est moins importante (0,6 mbar.j⁻¹). En prenant en compte les points les moins impactés par les variations de volume (volume fixé pour une hauteur de forage libre de 4,6 m), les teneurs en CH₄ dissous dans l'eau porale seraient comprises entre 0,44 et 1,45 mg.L⁻¹ soit entre 27 et 90,6 μmol.L⁻¹. La masse de gaz perdue sur la durée du cycle 1 de PAC1002 serait de l'ordre de 5 mg. La masse de gaz perdue sur la durée du cycle 2 de PAC2002 serait du même ordre de grandeur, mais sur une durée plus longue.

Le tableau 8.12 récapitule les gammes de CH₄ dissous dans l'eau primitive de la formation telles que prévues par les modèles de diffusion-advection, avec ou sans prise en compte des fuites apparentes et pour les deux faciès étudiés.

Tableau 8.12 : Récapitulatif des gammes possibles des teneurs en CH₄ dissous dans la formation pour les deux niveaux étudiés des marnes argileuses du Callovo-Oxfordien selon les modèles de diffusion-advection : effet de la prise en compte des phénomènes de fuite des systèmes expérimentaux.

	PAC2002 C2d (-445 m)	PAC1002 C2b1 (-490 m)
C_{CH₄}(r_∞) (mg.L⁻¹)		
Modèle de diffusion-advection Sans prise en compte de la fuite	0,36 et 1,28	0,56 et 1,55
C_{CH₄}(r_∞) (mg.L⁻¹)		
Modèle de diffusion-advection Avec prise en compte de la fuite	0,44 à 1,45	0,66 à 1,73
Débit de fuite évalué (mbar.j ⁻¹)	0,6	1

8.2.3. Interprétation des débits de CO₂ – PAC1002 (-490 m).

La concentration en CO₂ présent en phase gazeuse au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 montre une croissance rapide au début du cycle puis le CO₂ continue d'augmenter, plus lentement, tout au long du cycle 1.

Les hypothèses évoquées dans le chapitre 7.2.3 concernant les phénomènes gouvernant la pression partielle de CO₂ (p_{CO₂}) dans le forage sont considérées également dans le cas de l'expérience PAC1002. Les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien sont très proches des argiles à Opalinus. Les équilibres chimiques à considérer sont semblables concernant le CO₂.

La figure 8.36 représente l'évolution du rapport CO₂/CH₄ au cours du temps.

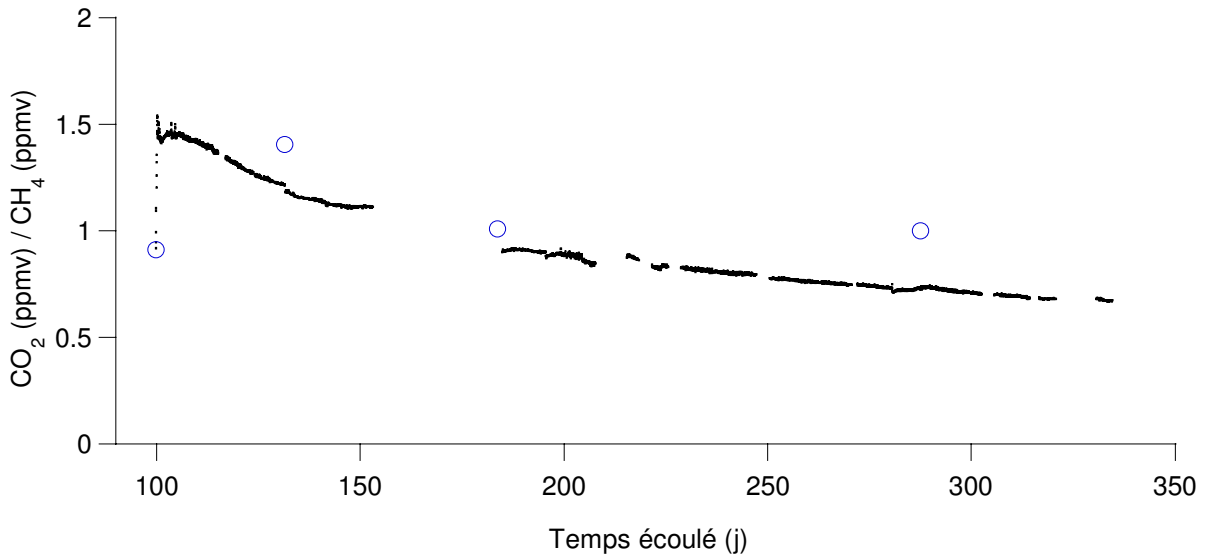


Figure 8.36 : Évolution au cours du temps du rapport $\text{CO}_2(\text{ppmv})/\text{CH}_4(\text{ppmv})$ au cours du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (-490 m Bure). Mise en évidence de la différence de mécanisme de transfert entre le CO_2 et le CH_4 . Les mesures infrarouges in situ (points) et les mesures ex situ par chromatographie en phase gazeuse (cercles bleus) sont représentées.

L'évolution du rapport des concentrations volumiques du CO_2 et du CH_4 augmente très rapidement au début du cycle, puis a un profil d'atténuation sinusoïdale pendant un certain laps de temps (7 jours), puis décroît asymptotiquement et semble amorcer une stabilisation en fin de cycle vers une valeur inférieure à l'unité (0,7). Ce profil est proche de celui obtenu pour le cycle 3 de l'expérience PC-C.

Comparée au cycle 3 de l'expérience PC-C, la pression partielle de CO_2 n'est pas nulle au début du cycle : cela s'explique par le fait que seule une partie du gaz précédemment présent dans le circuit a été perdu lors du démarrage du cycle. L'évolution du rapport des concentrations de CO_2 et de CH_4 au début du cycle est différent de celle du cycle 3 de l'expérience PC-C : il présente une augmentation rapide, puis cette augmentation s'arrête brusquement alors que dans le cas de PC-C le rapport diminuait drastiquement au début du cycle. Ensuite, on observe une diminution du rapport avec un profil sinusoïdale atténué pendant une courte durée qui n'a pas été observé lors du cycle 3 de PC-C. Ces deux phénomènes sont attribués avant tout à un effet d'homogénéisation des gaz (voir chapitre 8.2.4) et sont considérés comme une perturbation expérimentale. Si on compare l'évolution du rapport CO_2/CH_4 à celle des concentrations de CO_2 et de CH_4 lors du début du cycle, on constate cependant que leurs comportements sont semblables à ceux observés au début du cycle 3 de l'expérience PC-C (Mont Terri). Le CO_2 augmente rapidement puis augmente plus lentement alors que le CH_4 croît dès le début du cycle de façon monotone.

Pendant le reste du cycle, le rapport CO_2/CH_4 diminue lentement au cours du temps, puis évolue très lentement. En considérant que l'évolution de la concentration CH_4 est un marqueur d'un mécanisme de transfert purement diffusif-advectif, ce comportement semble conforter l'hypothèse selon laquelle la p_{CO_2} présente dans le forage serait gouvernée par la somme de deux mécanismes, non seulement les réactions chimiques (décrites aux chapitre 7.2.3), mais également un mécanisme de diffusion-advection. Ce constat rejoint les résultats concernant l'expérience PC-C.

La figure 8.37 représente l'évolution de l'évolution du rapport CO_2/CH_4 lors du cycle 2 de l'expérience PAC1002.

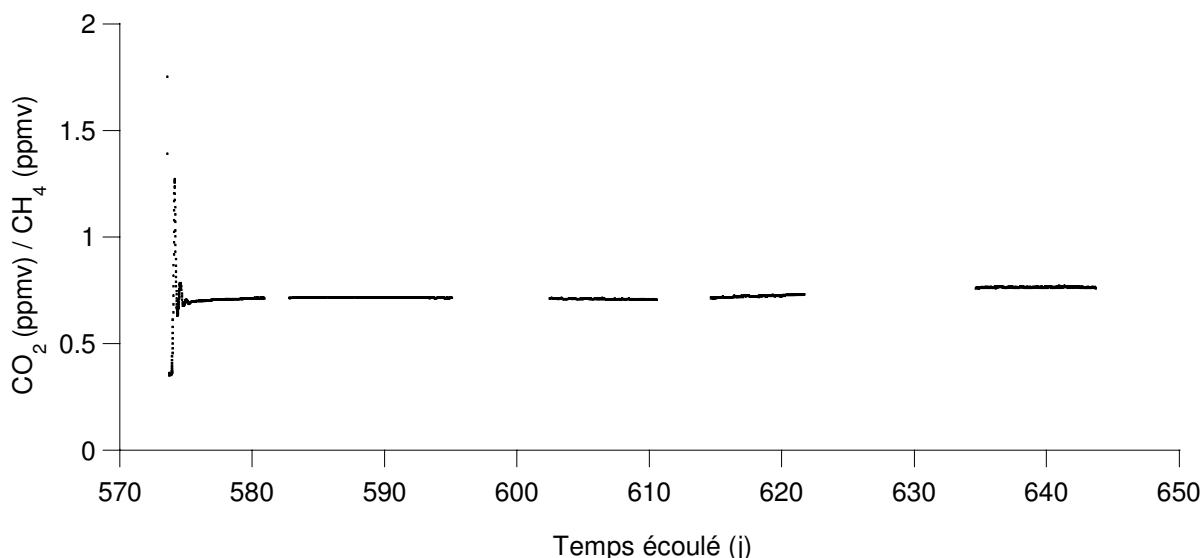


Figure 8.37 : Évolution au cours du temps du rapport CO_2 (ppmv)/ CH_4 (ppmv) mesuré par spectroscopie infrarouge au cours du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490 m Bure). Mise en évidence de la différence de mécanisme de transfert entre le CO_2 et le CH_4 .

L'évolution du rapport des concentrations de CO_2 et de CH_4 présente une forte perturbation expérimentale au début du cycle qui est majoritairement attribuée à un effet d'homogénéisation du gaz présent dans le circuit. Les détails concernant le début de ce cycle seront discutés au chapitre 8.2.4.

Suite à cette perturbation, on observe que le rapport CO_2/CH_4 retrouve rapidement une valeur semblable à celle constatée à la fin du cycle 1 de l'expérience PAC1002 (0,7) et qu'il reste relativement constant jusqu'au bout du cycle. Simultanément les concentrations en CO_2 et CH_4 continuent d'augmenter, mais très légèrement. L'équilibre eau/roche/gaz local ne semble pas encore atteint, mais tend à le devenir.

Les premiers résultats de modélisations à l'aide de PHREEQC (réalisée par Appelo, communication personnelle A. Vinsot) et de calculs de p_{CO_2} à l'équilibre avec l'eau accumulée dans le forage tendent à montrer que les p_{CO_2} mesurées dans la phase gaz ne sont pas à l'équilibre avec l'eau accumulée en base de forage, comme cela avait été montré dans le cas de l'expérience PC-C du Mont Terri. Les discussions concernant cet aspect sont aujourd'hui en cours (voir chapitre 7.2.3).

8.2.4. Mise en évidence d'une dynamique d'homogénéisation du mélange de gaz suite à une perturbation ponctuelle (cycle 2 PAC 1002).

La figure 8.38 est une vue rapprochée du comportement des gaz mesurés par infrarouge au début du cycle 2 de l'expérience PAC1002 : l'évolution du rapport CO_2/CH_4 et des concentrations de CO_2 et de CH_4 associées, mesurées par infrarouge, sont représentées sur les trois premiers jours du cycle 2.

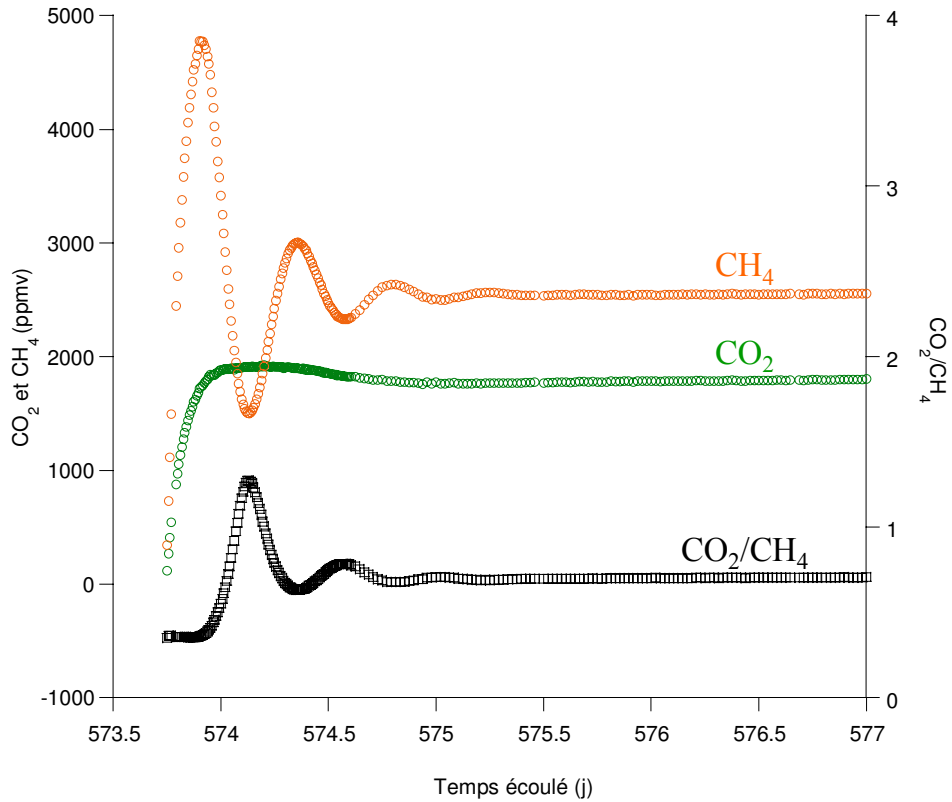


Figure 8.38 : Évolution au cours du temps du rapport CO_2/CH_4 des concentrations et des concentrations de CO_2 (ppmv) et de CH_4 (ppmv) mesurées par spectroscopie infrarouge au début du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490 m Bure). Le pas de mesure est de 10 minutes jusqu'au 574,6^{ème} jour de l'expérience, puis est de 30 minutes jusqu'au 577^{ème} jour.

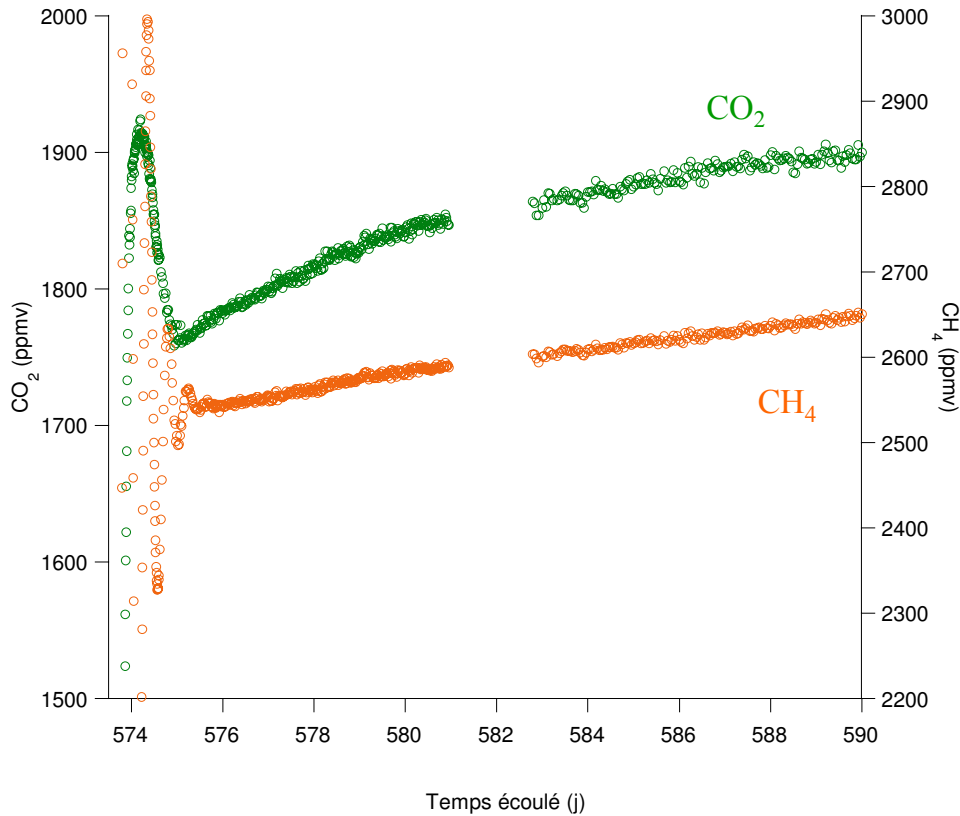


Figure 8.39 : Évolution au cours du temps des concentrations et des concentrations de CO_2 (ppmv) et de CH_4 (ppmv) mesurées par spectroscopie infrarouge au début du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (-490 m Bure).

On constate sur les figure 8.38 et 8.39 que :

- L'évolution de la concentration en CH_4 montre un ample profil sinusoïdal atténué. Ce comportement, étant donné que ce gaz est non réactif, est attribué à un effet d'homogénéisation du mélange de gaz. Ce phénomène a été observé également au début du cycle 1 dans une moindre mesure, et lors de chaque événement ayant provoqué ponctuellement une perte ou un gain de gaz par le circuit. Ce phénomène a été également observé suite à un arrêt prolongé de la pompe de circulation de gaz qui assure l'homogénéisation ;
- L'évolution de la concentration de CO_2 est différente de celle du CH_4 .

L'observation détaillée des premières heures du cycle 2 de l'expérience PAC1002 (figure 8.38 et 8.39) permet d'émettre quelques hypothèses concernant le comportement du CO_2 et du CH_4 :

- Pendant les premières heures, le rapport CO_2/CH_4 est quasi constant, bien qu'en légère diminution et, simultanément, les concentrations des deux composés augmentent fortement. Le mélange de gaz présent dans le forage subit au début de ce cycle l'afflux, en surpression, d'argon pur provenant du circuit de surface. Nous attribuons le comportement des deux composés principalement aux effets de dilution provoqués par l'ajout d'argon et à l'équilibrage de la pression totale dans le circuit. Le CO_2 mesuré par infrarouge au début de ce cycle est proche de zéro alors que le mélange de gaz présent dans le forage n'a pas été totalement perdu au début de ce cycle. Ce comportement est différent de celui observé au début du cycle 1 de l'expérience PAC1002 et semble indiquer qu'au début de cycle les effets de pression et d'homogénéisation sont prépondérants. Cette idée s'appuie également sur l'observation du très ample profil sinusoïdal atténué de l'évolution du CH_4 (dont les premières valeurs sont nulles également) qui tendrait à démontrer que le cas de figure expérimental de ce cycle provoque de forts effets d'homogénéisation. La légère diminution du rapport CO_2/CH_4 indique cependant que, dès le début du cycle, les deux composés n'ont pas le même comportement. Nous attribuons cette diminution aux équilibres eau/roche/gaz qui tamponneraient dès le début du cycle la p_{CO_2} , en réponse au déséquilibre imposé par le souffle de l'afflux de gaz ;
- Au bout de quelques heures, les comportements du CO_2 et du CH_4 se dissocient fortement. Cela serait dû aux réactions eau/roche/gaz en réponse à la perte locale de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ provoquée par l'effet d'homogénéisation ;
- Par la suite la concentration de CO_2 arrive à un maximum, puis diminue légèrement pour tendre vers un palier relativement rapidement, alors que le CH_4 continue apparemment de subir l'homogénéisation. Concernant le CO_2 , nous attribuons son comportement également aux réactions eau/roche/gaz. Celles-ci auraient favorisé une augmentation du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ à cause de l'effet local de l'afflux d'argon. Cependant la concentration en $\text{CO}_{2(\text{g})}$ présent dans tout le circuit aurait finalement dépassé le seuil nécessaire à l'équilibre chimique local. Par conséquent, le $\text{CO}_{2(\text{g})}$ en excès repasserait en solution afin de rétablir les équilibres eau/roche/gaz ;
- Une fois que les deux gaz se sont homogénéisés dans le circuit, on constate que le rapport CO_2/CH_4 diminue très lentement, ce qui montrerait que, très rapidement, le mécanisme de transfert du CO_2 est majoritairement gouverné par un mécanisme de diffusion-advection ;

9. SYNTHÈSE : COMPARAISON DES SITES DE BURE ET DU MONT TERRI

Dans un premier paragraphe, les similitudes et les différences entre les argiles à Opalinus et les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien seront rappelées. Puis la problématique de l'origine des alcanes légers dissous (avec une attention particulière pour le CH_4) dans l'eau porale des marnes argileuses de Callovo-Oxfordien (site de Bure) et des argiles à Opalinus (site du Mont Terri) sera discutée. Cette étude reposera pour partie sur les mesures effectuées par chromatographie en phase gazeuse par la société HydroIsotop grâce à des prélèvements ponctuels du mélange gazeux issus des forages, lors des expériences PC-C (site du Mont Terri), PAC2002 et PAC1002 (site de Bure). Une étude des isotopes stables du CO_2 sera également évoquée. Dans un dernier paragraphe, les mécanismes de transfert du C_2H_6 et du C_3H_8 seront comparés à ceux du CH_4 .

9.1. RECAPITULATIF DES RESULTATS – COMPARATIF ENTRE LES DEUX FORMATIONS

La formation des argiles à Opalinus et celle des marnes argileuses du Callovo-Oxfordien se sont formées dans des conditions semblables (dépôt sédimentaire) à des périodes différentes et sont aujourd'hui d'épaisseur comparable au niveau des sites étudiés. La différence la plus marquante entre les deux formations est l'impact de l'orogénèse alpine sur la formation des argiles à Opalinus, qui a été accompagnée de fortes contraintes tectoniques responsables de plissements et de la création d'un système de failles. Les contraintes tectoniques subies par le Callovo-Oxfordien de Bure sont beaucoup plus limitées. Les champs de contraintes des deux formations sont donc actuellement très différents. Dans ce chapitre, nous considérerons les argiles à Opalinus dans le secteur du laboratoire souterrain du Mt Terri (AOP) et les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien dans la zone du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (COX).

Le tableau 9.1 récapitule les propriétés pétrophysiques et la minéralogie des deux formations (AOP et COX), en considérant le faciès étudié le cas échéant. Dans le cas du COX, les différences entre les deux niveaux étudiés du laboratoire sont précisées. Les concentrations en CH_4 dissous dans l'eau porale issues de cette étude (chapitre 7 et 8) sont également précisées.

Tableau 9.1 : Récapitulatif des propriétés pétrophysiques, de la minéralogie et de la concentration en CH_4 dissous de la formation selon notre étude (chapitre 7 et 8) pour les argiles à Opalinus (faciès argileux) et les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien (faciès C2D et C2b1 au niveau du site de Bure)(Pearson *et al.*, 2003, Rebours *et al.*, 2004, Andra, 2005, Marschall *et al.*, 2005, Yven *et al.*, 2007)

	Formation	Argiles à Opalinus Site du Mt Terri AOP	Callovo-Oxfordien Site de Bure COX	
Propriétés pétrophysiques	Expérience	PC-C	PAC2002	PAC1002
	localisation	Niche PP	-427 à -422 m	-473 à -468 m
	Profil lithostratigraphique	faciès argileux	C2d	C2b1
	masse volumique de la roche	2,4 - 2,5 g/cm ³	2,64 à 2,75 g/cm ³	
	porosité	0.16	0.14	0.19
	surface spécifique	112 à 195 m ² /g	10 à 50 m ² /g	50 à 80 m ² /g
	Salinité de l'eau de formation	5 - 20 g/L	1 g/L	1,5 g/L
	perméabilité	1.10 ⁻¹³ à 5.10 ⁻¹³ m/s	5.10 ⁻¹³ à 5.10 ⁻¹⁴ m/s	
	pression interstitielle	15 à 20 bars	40 à 49 bars	
minéralogie	Argiles	65 %	24 %	49 %
	carbonates	10 %	41 %	27 %
	quartz	20 %	32 %	21 %
	Matière organique	0,2%	0,5 à 1 %	
CH₄ dissous	concentration en CH₄ dissous	3,06 - 14,23 mg.L ⁻¹	0,36 - 1,28 mg.L ⁻¹	0,56 - 1,55 mg.L ⁻¹

On constate notamment que les pressions interstitielles sont très différentes entre les formations, à cause de leur différence d'enfouissement (couverture de 400 m pour le COX et 300 m pour les argiles à Opalinus au niveau du Mt Terri). Les différents faciès ont des minéralogies variées :

- Le faciès argileux des AOP présente le plus important taux d'argiles et le plus faible taux de minéraux carbonatés, comparé aux deux faciès du COX.
- Le faciès situé au centre de la couche du COX (C2b1) est plus argileux que le faciès situé dans sa partie supérieure (C2d). À l'inverse, le faciès C2d est plus carbonaté que le faciès C2b1.

La comparaison des concentrations en CH_4 dissous dans les deux formations montre un écart d'un ordre de grandeur en faveur des AOP. Cet écart peut, en première approche, être mis en relation avec la différence de maturité thermique des sédiments des deux formations [inférieure à 50 °C pour le COX et entre 60 et 80 °C pour les AOP (Pearson *et al.*, 2003, Andra, 2005)]. Ces résultats indiquent que les deux formations sont des systèmes de très faible accumulation, très inférieure à celle rencontrée dans les contextes pétroliers.

Le modèle de diffusion de pore appliqué aux courbes de transfert du CH_4 des différentes expériences est fondé sur une porosité uniformément répartie et remplie d'eau. Ce travail de thèse a permis de mettre en avant la bonne adéquation entre les courbes modélisées et les courbes expérimentales, ce qui tend à conforter l'hypothèse d'une porosité uniformément remplie d'eau dans les deux formations étudiées (COX et AOP).

On a constaté que les débits moyens d'eau porale s'écoulant de la formation varient selon le forage et donc selon la formation ou le faciès considéré :

- $3,5 \text{ mL.j}^{-1}$ pour PC-C (AOP faciès argileux) ;
- 19 mL.j^{-1} pour PAC2002 (COX C2d) ;
- 43 mL.j^{-1} pour PAC1002 (COX C2b1).

Ces débits d'eau ont un impact sur l'évolution des pressions partielles de gaz dans un forage fermé en contact avec la formation.

Les modélisations effectuées précédemment concernant l'accumulation du $\text{CH}_{4(g)}$ dans un forage fermé a mis en évidence que :

- Le CH_4 dissous dans l'eau porale se comporte de façon similaire quelle que soit la formation considérée (AOP et COX) ;
- Le fait de vider le forage de son gaz accumulé ou de diluer ne perturbe pas le phénomène de diffusion-advection que subit du CH_4 dissous dans l'eau porale quelle que soit la formation considérée (AOP et COX).

Si on considère que le comportement du $\text{CH}_{4(g)}$ est le marqueur d'un phénomène de diffusion-advection, l'observation du comportement du rapport $\text{CO}_{2(g)}/\text{CH}_{4(g)}$ donne des informations sur le mécanisme de transfert qui contrôle le $\text{CO}_{2(g)}$ (figure 9.1). L'axe des temps a pour origine le jour de mise en place du forage correspondant à chaque expérience représentée.

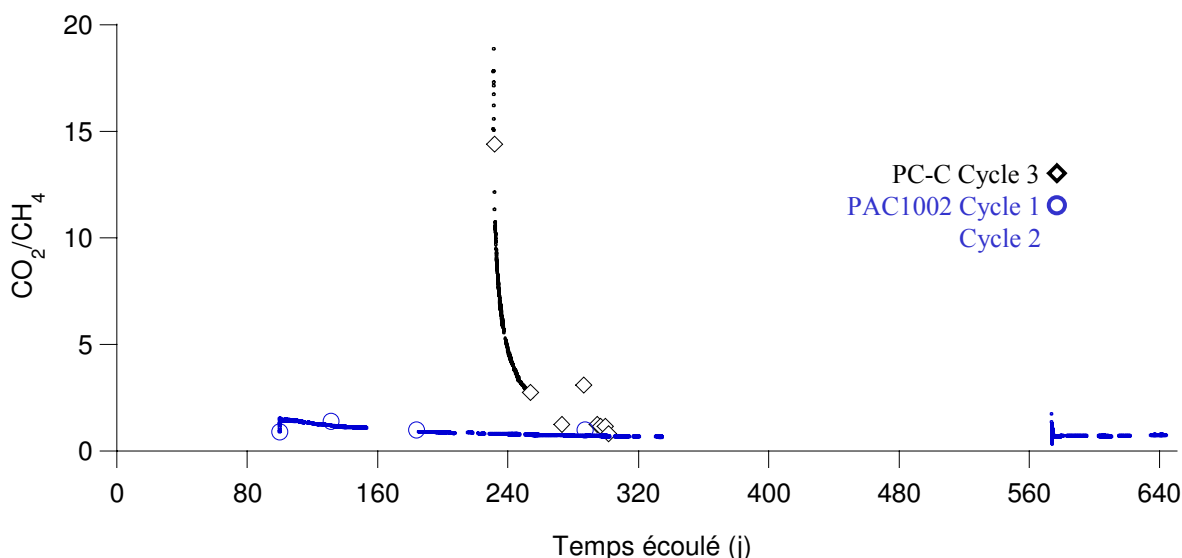


Figure 9.1 : Évolution du rapport des concentrations $\text{CO}_{2(g)}/\text{CH}_{4(g)}$ au cours du temps dans le forage des expériences :
 - PAC1002 (en bleu) pour le COX (cycle 1 et 2)
 - PC-C (en noir) pour les AOP (cycle 3).

Pour comparer l'évolution du rapport $\text{CO}_{2(g)}/\text{CH}_{4(g)}$ dans le cas de l'expérience PC-C et PAC1002, il faut tenir compte des différences expérimentales entre les cycles représentés sur la figure 9.1 (cycle 3 pour PC-C et cycle 1 et 2 pour l'expérience PAC1002) :

- au début du cycle de l'expérience PC-C, la totalité du gaz accumulé précédemment a été remplacée par de l'argon ;
- Au début des deux cycles de l'expérience PAC1002, seule une partie du gaz précédemment accumulé a été évacué.

Ces deux faits expliquent les différences de comportement au début de chaque cycle.

On observe sur la figure 9.1 qu'au début du cycle 3 de l'expérience PC-C, le rapport $\text{CO}_{2(g)}/\text{CH}_{4(g)}$ est bien plus important que celui observé pour l'expérience PAC1002 quel que soit le moment. Pour expliquer les différences observées, il faut tenir compte des différences de concentrations de $\text{CO}_{2(g)}$ et $\text{CH}_{4(g)}$ entre le COX et les AOP et des différences importantes de pression d'eau entre ces deux formations (figure 9.2 et 9.3).

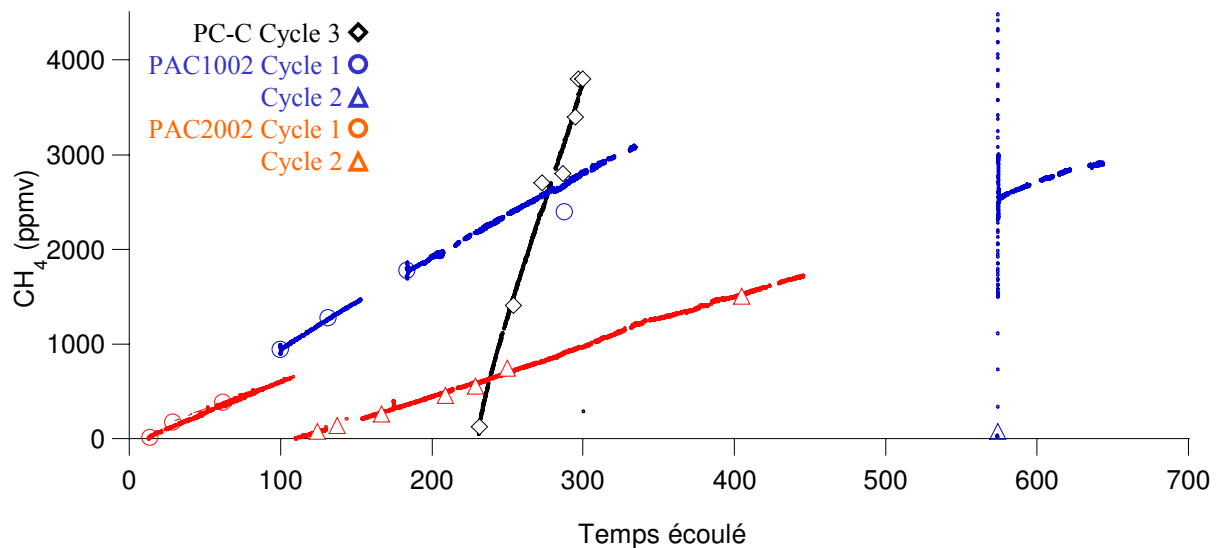


Figure 9.2 : Évolution des concentrations de $\text{CH}_{4(g)}$ au cours du temps dans le forage des expériences :
 - PAC2002 (en rouge) et PAC1002 (en bleu) pour le COX
 - PC-C (en noir) pour les AOP.

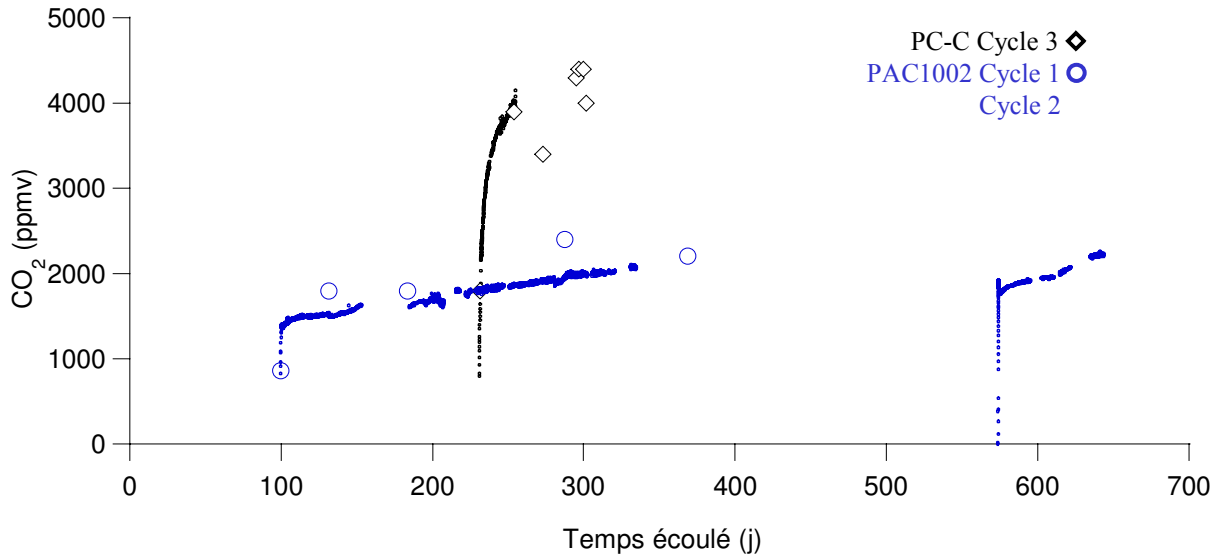


Figure 9.3 : Évolution des concentrations de CO_2 au cours du temps dans le forage des expériences :
 - PAC1002 (en bleu) pour le COX (cycle 1 et 2)
 - PC-C (en noir) pour les AOP (cycle 3).

On constate, sur les figures 9.2 et 9.3, une différence importante de flux des gaz, $\text{CH}_4(\text{g})$ et $\text{CO}_2(\text{g})$, entre l'expérience PC-C et l'expérience PAC1002. Dans le cas de l'expérience PAC2002, on constate également que le flux de CH_4 dans le forage est plus faible que pour l'expérience PC-C (figure 9.2). Concernant le CH_4 , ces différences de flux sont à mettre en relation avec la concentration en $\text{CH}_4(\text{aq})$: c'est principalement la pente de ces courbes de transfert qui affecte la valeur de $\text{CH}_4(\text{aq})$ déterminée par les modèles présentés chapitres 7 et 8. Concernant le CO_2 , la différence de flux est principalement le reflet de l'histoire du forage : plus le forage a été perturbé, plus le flux est important et tend à se stabiliser vers une valeur importante :

- Le forage de l'expérience PC-C a subi 3 remises en argon complète. Au début du 3^{ème} cycle, la concentration en $\text{CO}_2(\text{g})$ est nulle, ce qui provoque un fort flux de CO_2 depuis l'eau de la formation.
- Le forage de l'expérience PAC1002 a seulement subi 2 remises en argon partielles. Au début du 2nd cycle, la concentration en $\text{CO}_2(\text{g})$ est non nulle ce qui explique un flux moins important au début du cycle.

En observant l'allure des courbes présentées figure 9.1, nous avons relevé une similitude de comportement du $\text{CO}_2(\text{g})$, malgré les différences de concentration et de conditions expérimentales. Cela traduit que les équilibres eau/roche/gaz qui contrôlent la pression partielle de CO_2 dans le forage sont les mêmes pour les deux formations et quel que soit le faciès étudié (COX et AOP). Ces roches ont des minéralogies très proches et, par extension, les équilibres eau/roche contrôlant la chimie de l'eau porale des deux formations sont similaires au moins du point de vue du CH_4 et du carbone inorganique total.

9.2. ÉTUDE ISOTOPIQUE

9.2.1. Origine du CH₄ dissous dans l'eau porale

Les isotopes stables sont des traceurs naturels de l'origine des gaz. Cependant, le fractionnement des isotopes stables d'un même composé est aussi lié à des processus chimiques et physiques. En général, les isotopes les plus légers d'un composé présentent une activité chimique plus importante que celle des isotopes les plus lourds, et sont également plus mobiles. La signature isotopique d'un composé est la superposition d'un grand nombre d'informations concernant son origine et les différents processus chimiques et physiques que le composé a subi, ce qui rend parfois son interprétation difficile. Les données exploitées dans ce chapitre sont les données issues des analyses par chromatographie en phase gazeuse effectuée par le laboratoire HydroIsotop (Vinsot *et al.*, 2006, Vinsot and Mettler, 2007) (tableaux 9.2 à 9.4) effectuées au cours des expériences ayant fait l'objet du suivi en continu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie Raman.

Majoritairement, les hydrocarbures présents sous forme gazeuse ou dissoute, sont d'origine organique (Prinzhofer and Battani, 2003). Deux processus majeurs sont à leur origine :

- La dégradation thermique de la matière organique lors de la formation de la série, associée à des quantités variables de gaz en C₂₊* et d'hydrocarbures liquides ;
- La méthanogénèse par des bactéries qui s'accompagne de très faibles quantités de C₂₊.

En conséquence, un gaz enrichi en hydrocarbures issus de la méthanogénèse par des bactéries, verra sa concentration en CH₄ comparée aux concentrations de C₂H₆ et C₃H₈ plus importante que celle d'un gaz dont les hydrocarbures proviennent de la dégradation thermique de matière organique. C'est pourquoi le rapport $\frac{CH_4}{C_2H_6 + C_3H_8}$ sera utilisé comme marqueur d'origine en relation avec le $\delta^{13}CH_4$.

En effet, il a été montré que le CH₄ issus de la méthanogénèse est isotopiquement plus léger que le CH₄ issus d'une dégradation de la matière organique (Prinzhofer and Battani, 2003). Le $\delta^{13}C$ (‰) s'exprime comme suit :

* C₂₊ se réfère aux alcanes contenant deux atomes de carbone et plus.

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{échantillon}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{standard}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (9.1)$$

Où :

$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{échantillon}}$ est le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de l'échantillon.

$\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{standard}}$ est le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'un standard qui est généralement le « Pee Dee Belemnite » (PDB) *.

Par conséquent, en associant le rapport $\frac{\text{CH}_4}{\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8}$ au $\delta^{13}\text{CH}_4$, il est donc possible de distinguer la source des alcanes présents dans l'eau de formation (figure 9.4) (Prinzhofer and Battani, 2003).

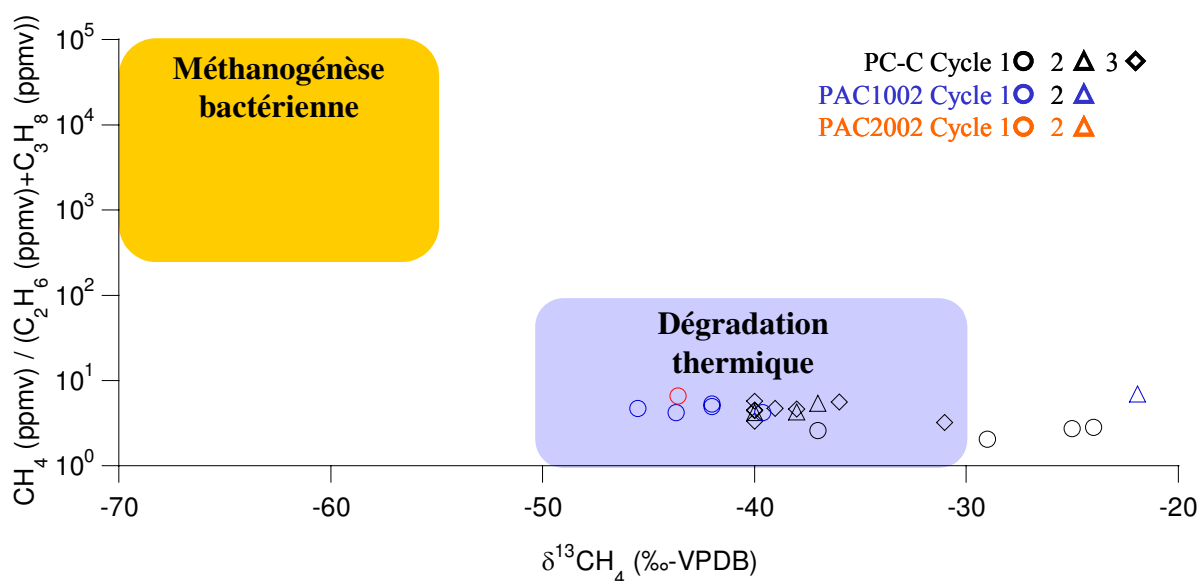


Figure 9.4 : Diagramme rapport $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$ en fonction de $\delta^{13}\text{CH}_4$ permettant la distinction entre les deux différentes sources majeures naturelles des gaz naturels (méthanogénèse vs dégradation thermique) inspiré des travaux de Bernard et al. (1977) modifié par Prinzhofer et al. (2003). Les valeurs concernent les expériences :
 - PAC2002 (en rouge) et PAC1002 (en bleu) pour le COX
 - PC-C (en noir) pour les AOP.

* Le PDB est un fossile calcaire du Crétacé (la bélemnite) découvert à Pee Dee (Caroline du sud). La plupart des matières organiques contiennent moins de ^{13}C que la PDB, donnant des valeurs négatives au $\delta^{13}\text{CH}_4$.

Tableau 9.2 : Données issues des analyses effectuées par HydroIsotop en chromatographie phase gazeuse concernant l'expérience PC-C (Mont Terri)(Vinsot et al., 2006).

Date de prélèvement	temps écoulé	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	δ ¹³ C-CH ₄
	jour	ppmv	ppmv	ppmv	VPDB-‰
11/03/2004	15	554	106	162	-29
01/04/2004	36	1700	290	370	-37
08/04/2004	43	853	133	167	-24
08/04/2004	43	816	130	168	-25
08/04/2004	43	3			
13/04/2004	48	334	56	75	-13
31/08/2004	188	5100	680	518	-40
31/08/2004	188	5050	660	518	-38
31/08/2004	188	5500	724	542	
27/09/2004	215	4150	435	333	-37
13/10/2004	231	125	19	20	-31
04/11/2004	253	1410	206	212	-40
23/11/2004	272	2700	315	277	-40
07/12/2004	286	2800	500		-36
15/12/2004	294	3400	419	345	-40
17/12/2004	296	3800	446	369	-39
20/12/2004	299	3800	452	371	-38
22/12/2004	301	4900	467	385	-40

Tableau 9.3 : Données issues des analyses effectuées par HydroIsotop en chromatographie phase gazeuse concernant l'expérience PAC2002 (-490 m – Bure) (Vinsot and Mettler, 2007).

Date de prélèvement	Temps écoulé	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	δ ¹³ C-CH ₄
	jour	ppmv	ppmv	ppmv	VPDB-‰
04/02/05	13,6	14	3	1	
19/02/05	28,6	175	29	12	
24/03/05	61,6	388	58	22	
26/05/05	124,6	77	10	4	
08/06/05	137,7	143	18	7	
07/07/05	166,5	263	36	13	
18/08/05	208,8	460	59	20	
07/09/05	228,9	560	64	21	-44
28/09/05	249,9	749	92	32	
02/03/06	404,6	1510	189	59	

Tableau 9.4 : Données issues des analyses effectuées par HydroIsotop en chromatographie phase gazeuse concernant l'expérience PAC1002 (-490 m – Bure) (Vinsot and Mettler, 2007).

Date de prélèvement	Temps écoulé jour	CH ₄ ppmv	C ₂ H ₆ ppmv	C ₃ H ₈ ppmv	δ ¹³ C-CH ₄ VPDB-‰
10/03/2006	99,7	975	161	69.1	-39,60
10/03/2006	99,8	942	157	66.5	-43,70
11/04/2006	131,5	1280	203	91	
02/06/2006	183,6	1780	270	108	-45,50
14/09/2006	287,6	2400	350	132	-42,00
04/12/2006	368,6	3025	423	147	-42,00
27/06/2007	573,8	81	9.2	3.2	-21,90

On constate sur la figure 9.4 que la majorité des points se situe dans la zone attribuée à une origine par dégradation thermique de matière organique pour les deux formations. Les points se situant en dehors de la zone correspondent en fait aux teneurs les plus basses en CH₄ (inférieur à 600 ppmv) pour lesquelles les incertitudes sur la mesure isotopique seraient plus importantes. Ces résultats semblent montrer clairement que les alcanes dissous proviennent essentiellement d'un mécanisme de dégradation thermique de la matière organique. Au vu de ces résultats, on exclut donc toute origine bactérienne actuelle des gaz organiques, en particulier du méthane. Ces mesures ne permettent cependant pas de discriminer entre une origine intra-formationnelle ou extra-formationnelle de la matière organique source des alcanes.

Malgré cela, il subsiste encore un certain nombre d'interrogations sur l'origine des alcanes dissous. D'après Pearson *et al.* (2003) et le rapport Andra 2005, les faibles paléotempératures maximales atteintes par les deux formations (50°C pour le COX et 60 à 80 °C pour les AOP) ne permettent pas d'expliquer la signature thermogénique du CH₄ et des autres alcanes légers. Pour expliquer cette incohérence, les études concernant le COX et les AOP expliquent l'origine des alcanes légers dissous dans l'eau porale par des processus très différents :

- Pour les argiles à Opalinus, l'étude de la composition isotopique du C₃H₈ et C₂H₆ a montré que ceux-ci ont été formés localement. Par conséquent, le CH₄ devrait être issu du même processus de formation locale. Pearson *et al.* (2003) attribuent donc la méthanogénèse à un processus de décomposition anaérobie de la matière organique piégée lors de la formation des argiles à Opalinus par un processus de fermentation.
- Pour les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien, le rapport Andra 2005 conclut que les alcanes dissous dans l'eau porale sont issus d'une roche mère plus profonde où ils se sont formés par dégradation thermique de la matière organique et seraient arrivés dans la formation du COX par diffusion. Cependant, cette roche mère demeure inconnue (Toarcien, Carbonifère).

Cependant, les modèles pris en compte pour affirmer que le CH₄ ne peut pas être issu de la dégradation thermique de la matière organique locale sont des modèles issus du contexte pétrolier. En effet, les données acquises dans ce travail ont montrés que les deux formations sont des systèmes de très faible accumulation d'alcanes, très inférieure à ce qu'on a l'habitude d'observer pour des contextes pétroliers et gaziers, c'est-à-dire des systèmes fortement émissif en terme de gaz ce qui n'est pas notre cas. Il n'est pas exclu que les alcanes dissous

présents dans les deux formations soient issus d'une faible diagenèse thermique in situ de la matière organique lors des pics thermiques respectifs.

9.2.2. Origine du CO₂ (faciès C2b1 site de Bure)

Des mesures de l'isotope du carbone et de l'oxygène du CO₂ ont été également réalisées. Seules les mesures concernant PAC1002 effectuées au cours du cycle 1 (tableau 9.5) sont exploitables. Elles sont présentées figure 9.5. Le standard utilisé comme référence pour l'analyse isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) du CO₂ est le même que celui utilisé pour le carbone du méthane (VPDB). Pour le $\delta^{18}\text{O}$ du CO₂, on considère la moyenne des rapports isotopiques de l'eau des océans (SMOW)* (Craig, 1961)

Tableau 9.5 : Données issues des analyses effectuées (CO₂ et isotopie du CO₂) par HydroIsotop en chromatographie phase gazeuse concernant l'expérience PAC1002 (-490 m – Bure) (Vinsot and Mettler, 2007)

Date de prélèvement	Temps écoulé jour	CO ₂ ppmv	$\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ VPDB-‰	$\delta^{18}\text{O}\text{-CO}_2$ VSMOW-‰
10/03/2006	99,7	900	-	-
10/03/2006	99,8	900	-8,1	20,4
11/04/2006	131,5	1800	7,7	32,4
02/06/2006	183,6	1800	-14,1	35,8
14/09/2006	287,6	2400	-13,5	31,8
04/12/2006	368,6	2200	-13,5	27,5

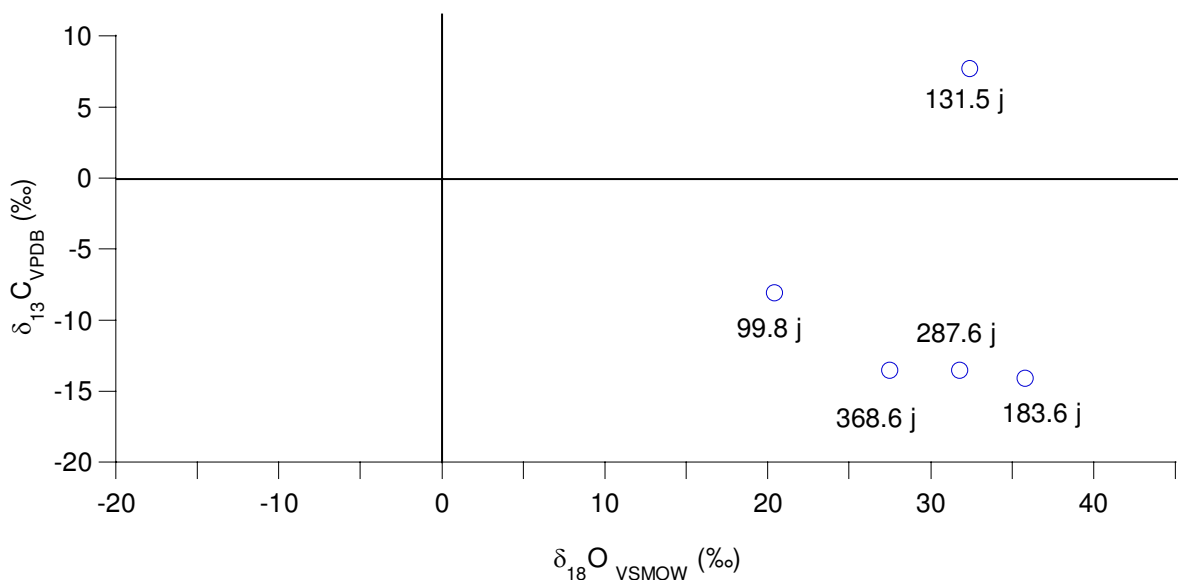


Figure 9.5 : représentation du $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ du CO₂ mesurés par HydroIsotop pendant le cycle de l'expérience PAC1002. Les étiquettes se réfèrent au jour du prélèvement.

* SMOW: Standard Mean Ocean Water.

On observe figure 9.5 que toutes les valeurs de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ sont négatives et comprises entre 8,1 et 14,1 ‰ sauf pour le second point de mesure (131,5 j) qui présente une valeur positive de 7,7 ‰. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O-CO}_2$ sont comprises entre 20,4 et 35,8 ‰.

La première valeur de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (-8.1 ‰-VPDB) est dans la gamme de -8.8 à -6.9 ‰ obtenue par Girard *et al.* (2005) dans cette formation. Cette gamme est cohérente avec une origine minérale du carbone. Les autres valeurs négatives sont inférieures à cette gamme. Les discussions concernant cette dernière constatation et concernant la valeur positive du 131,5^{ème} jour sont actuellement en cours.

La figure 9.6 (Gaucher *et al.*, 2006) rappelle les valeurs de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ et $\delta^{18}\text{O-CO}_2$ pour le CO_2 issu de diverses sources et présente les données acquises sur carottes à Bure. Une fois extraite de la roche, les carottes sont rapidement isolées de l'atmosphère grâce à une enceinte étanche et pressurisée avec un gaz neutre. Les gaz dissous dans l'eau porale de la carotte passent peu à peu en phase gazeuse pour respecter les équilibres. Le CO_2 est ensuite extrait et analysé (Girard *et al.*, 2005).

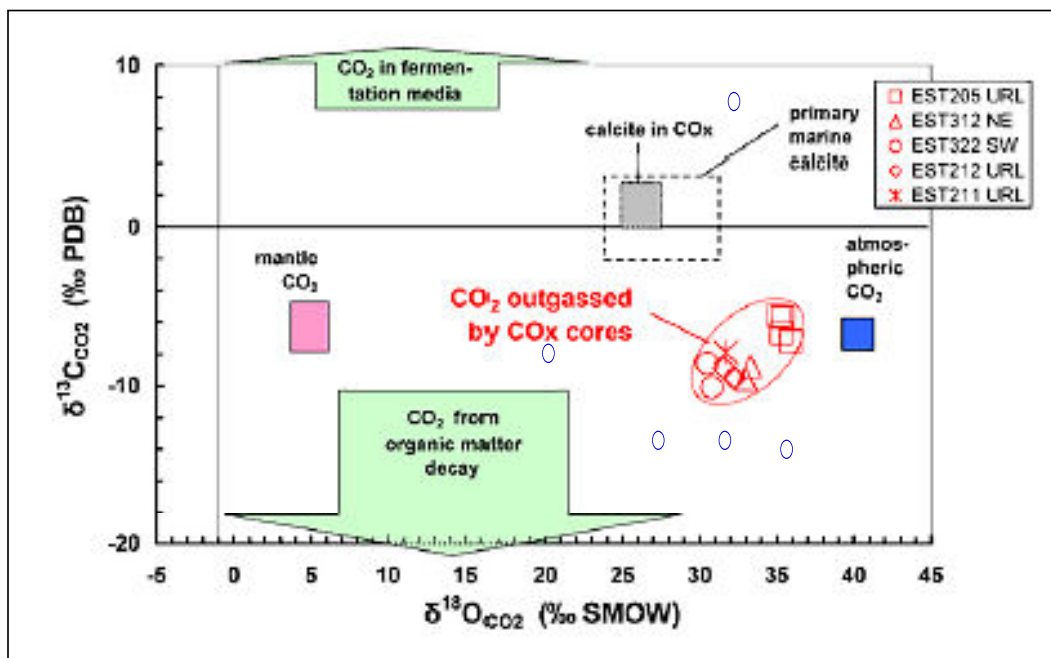
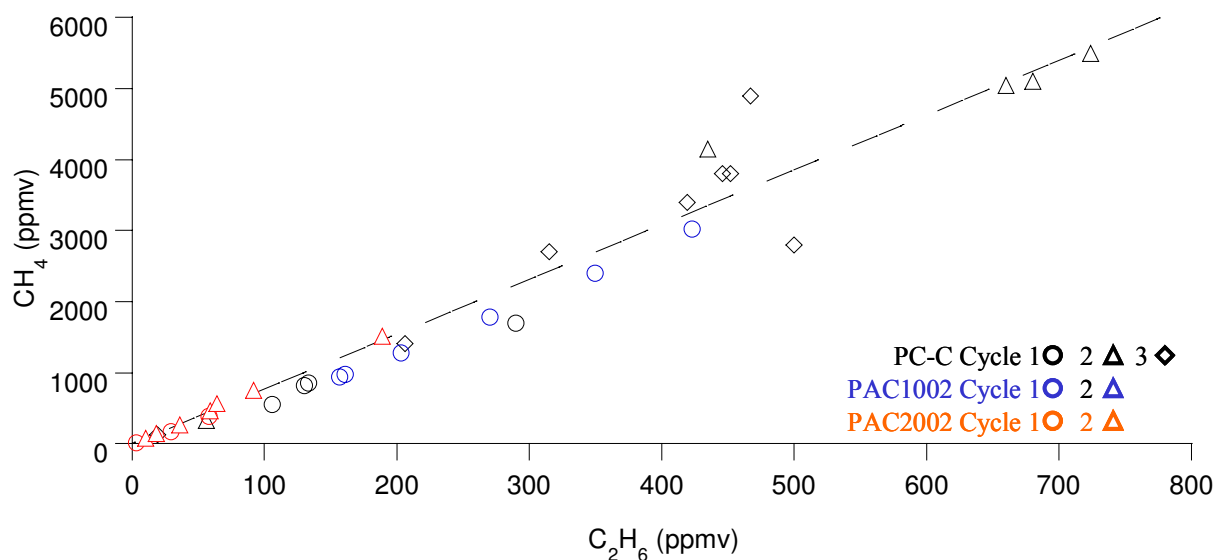


Figure 9.6 : Graphique extrait des travaux de Gaucher *et al.* (2006) représentant le rapport $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ du CO_2 pour diverses sources, dont les marnes du Callovo-Oxfordien suite à des analyses sur carottes (CO_2 outgassed by Cox cores). Les cercles bleus sont les données issues des prélèvements effectués lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002.

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O-CO}_2$ observées lors du cycle 1 de l'expérience PAC1002 sont dans la gamme des valeurs observées dans cette formation, comme en témoigne la figure 9.6. Deux valeurs sont cependant inférieures à cette gamme, la première et la dernière mesure effectuées. Les discussions sur l'évolution des valeurs de $\delta^{18}\text{O-CO}_2$ et leur impact sur l'origine possible du CO_2 sont en cours.

9.3. MECANISMES DE TRANSFERT DU C_2H_6 ET DU C_3H_8 : COMPARAISON AVEC LE CH_4 .

La figure 9.7 présente l'évolution de la concentration de CH_4 en fonction de celle du C_2H_6 au cours des expériences PC-C, PAC2002 et PAC1002 (tableaux 9.2 à 9.4).



*Figure 9.7 : Représentation de la concentration de CH_4 en fonction de la concentration de C_2H_6 analysée par chromatographie phase gazeuse lors des expériences :
 - PAC2002 (en rouge) et PAC1002 (en bleu) pour le COX
 - PC-C (en noir) pour les AOP.
 La droite de tendance (tirets) représentée prend en compte tous les points .*

D'après la figure 9.7, quel que soit le cycle envisagé, les conditions expérimentales et la formation considérée, le rapport des concentrations des alcanes légers majoritaires (CH_4 et C_2H_6) est constant, au cours du temps et en moyenne proche de 7,7. La constance du rapport au cours du temps conduit à éliminer une action bactérienne actuelle affectant le forage au cours des expériences, ce qui rejoint l'un des résultats de l'étude concernant l'isotopie du CH_4 . D'autre part, cela sous-entend que les mécanismes de transfert de ces deux gaz sont similaires, quels que soient la formation ou le faciès de la formation considérés.

Une observation détaillée de la figure 9.7 permet de mettre en évidence de légères différences entre les deux niveaux de la formation des marnes argileuses du Callovo-Oxfordien : le rapport CH_4/C_2H_6 est, en moyenne, légèrement plus petit pour le niveau à -490 m (en bleu sur la figure) qu'à -445 m (en rouge).

En observant le rapport des concentrations de CH_4 sur C_3H_8 , représenté figure 9.8 et 9.9, on observe des domaines plus marqués. La figure 9.8 représente l'évolution de la concentration en CH_4 en fonction de celle du C_3H_8 , alors que la figure 9.9 représente l'évolution du rapport CH_4/C_3H_8 au cours du temps. L'origine de l'axe des temps de la figure 9.9 est le jour de création de chaque forage.

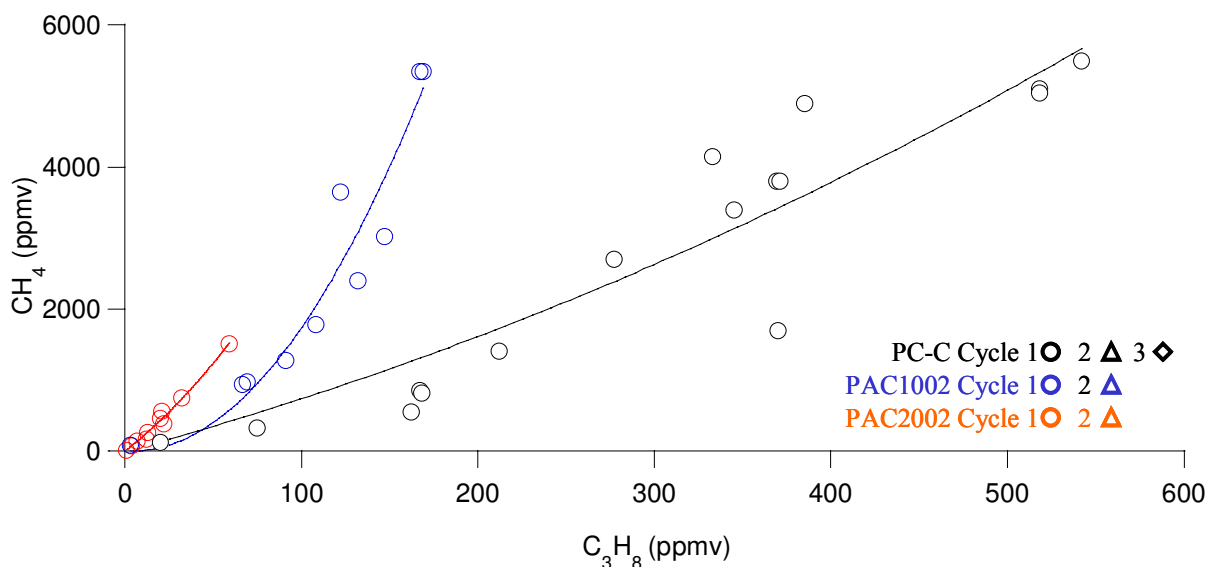


Figure 9.8 : Représentation de la concentration de CH_4 en fonction de la concentration de C_3H_8 analysée par chromatographie phase gazeuse lors des expériences :
 - PAC2002 (en rouge) et PAC1002 (en bleu) pour le COX
 - PC-C (en noir) pour les AOP.
 Les courbes de tendance représentées sont des polynômes du second degré passant par l'origine.

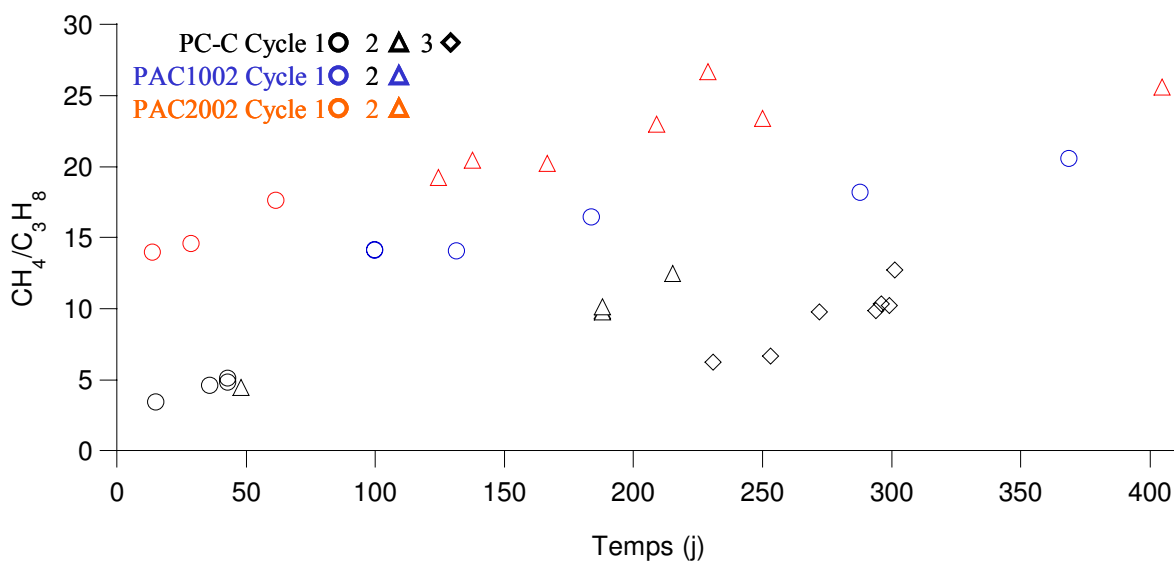


Figure 9.9 : Représentation de l'évolution du rapport CH_4 sur C_3H_8 en fonction en fonction du temps (analyses par chromatographie phase gazeuse) lors des expériences :
 - PAC2002 (en rouge) et PAC1002 (en bleu) pour le COX
 - PC-C (en noir) pour les AOP.

On observe sur les figures 9.8 et 9.9 que le rapport $\text{CH}_4 / \text{C}_3\text{H}_8$ i) n'est pas constant au cours du temps ii) dépend de la formation géologique considérée. Les différences observées d'un cycle à l'autre de l'expérience PC-C sur la figure 9.9 sont uniquement imputables aux conditions expérimentales. En effet, entre chaque cycle, la totalité du gaz accumulé au préalable a été intégralement remplacée par de l'argon. On n'observe pas le même type de différence entre les deux cycles de l'expérience PAC1002, car, entre le cycle 1 et le cycle 2,

seule une petite partie du gaz accumulée au cours du cycle 1 a été perdue et remplacée par de l'argon.

On constate sur la figure 9.9, que les rapports $\text{CH}_4 / \text{C}_3\text{H}_8$ sont très différents en fonction de la formation considérée. Cette différence peut être interprétée comme un marqueur de la matière organique (intra ou extra formationnelle) dont la dégradation (thermique ou non) est à l'origine des alcanes présents dans la formation. Dans l'hypothèse d'une origine locale de la matière organique à l'origine des alcanes dans le COX, la différence de rapport $\text{CH}_4 / \text{C}_3\text{H}_8$ entre les deux niveaux étudiés peut s'interpréter comme l'indication d'une variabilité du type de matière organique (marine ou terrestre) impliquée dans la formation des alcanes. Il a été montré que la matière organique présente dans le COX est composée à la fois de matière organique d'origine principalement terrestre, mais aussi marine (en faibles quantités) dont les proportions varient (Andra, 2005).

Les pentes des évolutions temporelles du rapport $\text{CH}_4 / \text{C}_3\text{H}_8$ (figure 9.9) qui traduisent les cinétiques de transferts de chacun des gaz semblent voisines quelle que soit la formation. Compte tenu des courbes de transferts de méthane commentées précédemment et qui traduisent une augmentation constante et monotone (quasi linéaire) de celui-ci, la figure 9.8 montre que la concentration de C_3H_8 augmente plus vite dans la phase gazeuse que celle de CH_4 , aux effets de concentrations près. Ceci traduit une différence notable de mécanisme de transfert de ces deux gaz. On peut, quelle que soit la formation considérée, émettre l'hypothèse d'un phénomène de rétention agissant spécifiquement sur le CH_4 (et le C_2H_6) au sein de la formation argileuse. L'adsorption sélective des gaz par les argiles et la matière organique a été soulignée (Cheng and Huang, 2004, Pires *et al.*, 2004, Pires *et al.*, 2008), et est donc envisageable pour des gaz dissous dans l'eau des formations du COX et des AOP. Dans les développements futurs, il sera nécessaire, afin d'affiner les modèles de transferts des gaz, de prendre en compte ce phénomène de rétention plus marqué pour le CH_4 .

De plus, un examen plus détaillé de la figure 9.8 indique une différence de mécanisme de transfert des gaz entre les deux niveaux étudiés du Callovo-Oxfordien, qui pourrait se traduire par une rétention plus importante du CH_4 dans le faciès le plus argileux C2b1 (-490 m) que dans le faciès carbonaté C2d (-445 m). Cela souligne la sensibilité de la mesure des gaz à la minéralogie des différents faciès d'une même formation. A défaut de mesures précises du contenu organique des niveaux étudiés il semble que les argiles joueraient a priori le rôle d'agents adsorbants de gaz à Bure (tableau 9.1). Cette conclusion s'appuie également sur l'observation du comportement du rapport $\text{CH}_4 / \text{C}_3\text{H}_8$ des AOP : la rétention du CH_4 comme la teneur en argiles sont plus importantes à Mont Terri qu'à Bure.

Au vu de ces résultats, on peut conclure que les mesures de gaz effectuées sur les alcanes légers sont affectées par les propriétés pétrophysiques de la formation considérée. Il est également possible que ces courbes soient des marqueurs de roche-mère originelle. On voit aussi que si les mécanismes de transferts des gaz sont relativement bien cernés, il subsiste encore un certain nombre d'interrogation quant au processus de formation (bactérien ou thermique) des alcanes et à leur origine (extra ou intra-formation). Toutefois, les résultats de ce travail ont mis en avant un ensemble d'éléments allant dans le sens d'une probable dégradation thermique d'une matière organique locale produisant des alcanes.

Partie E : Conclusions et Perspectives

10. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre des recherches de l'Andra, concernant la faisabilité d'un stockage réversible en couche géologique profonde des déchets nucléaires à haute activité et longue vie (HAVL). En particulier, cette thèse s'inscrit dans l'expérimentation Prélèvement pour Analyses Chimiques (PAC) de l'Andra, dont l'objectif est de réduire les incertitudes sur la composition géochimique initiale de l'eau porale du Callovo-Oxfordien (COX). L'expérimentation PAC consiste à développer une mesure « in situ » en continu de la géochimie de l'eau interstitielle et des gaz à partir d'un forage effectué au cœur de la roche. Cette thèse intervient dans le développement « d'un système d'équilibration de gaz », qui consiste à permettre à une phase gazeuse initialement neutre (Argon) de se mettre à l'équilibre avec la formation argileuse et l'eau qu'elle contient consécutivement à la mise en place d'un forage.

Cette thèse a eu deux objectifs majeurs :

- Conceptualiser et mettre en œuvre un capteur de type spectroscopie infrarouge et Raman pour un suivi en ligne, continu et in situ des gaz issus du forage effectué dans la roche mère ;
- Apporter une contribution concernant l'interprétation des mécanismes de transfert de gaz de type CO_2 et CH_4 après la mise en place d'un forage dans les formations argileuses du COX à Bure et des argiles à Opalinus à Mont Terri.

Pour répondre à ces objectifs, ces travaux de thèse sont articulés autour de quatre grands axes :

- Un axe métrologie : cet axe regroupe les éléments qui ont conduit au choix, au développement, au pilotage et à la connexion du capteur avec le forage et sa complétion. Deux capteurs différents basés sur la spectroscopie optique moléculaire ont été développés : un spectromètre d'absorption infrarouge à Transformée de Fourier et un prototype de banc optique Raman basé sur spectromètre Czerny-Turner de diffusion Raman ;
- Un axe analyses : cet axe a été consacré à la recherche et à la définition des lois mathématiques de transformation du signal infrarouge et du signal Raman en données quantitatives de pressions partielles (p_{CO_2} , p_{CH_4} et p_{N_2} , $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ le cas échéant) ;
- Un axe mesure : cet axe a permis l'établissement in situ et en continu sur plus d'un an, des courbes de transfert du CO_2 et du CH_4 , exprimé en pression partielle (mbar) ou concentration (ppmv). Au cours de cette thèse, nous sommes intervenus sur trois expériences en laboratoire souterrain :
 - L'expérience PC-C dont le forage est localisé dans le laboratoire souterrain du Mont Terri (St Ursanne Suisse), de mars à décembre 2004. Cette expérience a permis la mise au point du système d'équilibrage de gaz et l'acquisition de données concernant l'eau porale des argiles à Opalinus ;
 - L'expérience PAC2002 dont le forage est localisé dans la niche expérimentale du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (- 445 m) de janvier 2005 à mai 2006. Cette expérience a permis l'acquisition de données concernant l'eau porale

de la partie supérieure de la couche géologique (faciès C2d) du Callovo-Oxfordien (site de Bure) ;

- L'expérience PAC2002 dont le forage est localisé au niveau principal du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (- 490m) de décembre 2005 à octobre 2007. Cette expérience a permis l'acquisition de données concernant l'eau porale de la partie centrale de la couche géologique (faciès C2b1) du Callovo-Oxfordien ;

Un premier capteur infrarouge a été mis en œuvre dès 2004 pour l'expérience du Mont Terri, puis transféré sur l'expérience PAC2002 en janvier 2005. Un second capteur infrarouge a été mis en œuvre parallèlement sur l'expérience PAC1002 en mars 2006. Le capteur Raman a été développé in situ à compter de décembre 2005 au niveau principal du laboratoire souterrain (PAC1002). Il a pu effectuer quelques mesures en ligne en juillet 2007 ;

- Un axe interprétation : cet axe concerne l'interprétation des évolutions des pressions partielles de CO₂ et de CH₄ acquises lors des différentes expériences en terme de mécanismes de transfert des gaz. Des mesures par chromatographie en phase gazeuse effectuées sur des prélèvements ponctuels ont également été prises en compte.

Métrologie et Analyses

➤ *Capteur infrarouge*

Aspect instrumental

Le capteur infrarouge développé lors de cette thèse est basé sur un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier TENSOR 27 à faible résolution effective (1 cm⁻¹) équipé d'une cellule à gaz (chemin fermé). La cellule à gaz est mise en ligne avec le forage instrumenté grâce à un circuit spécifique développé par la société Solexperts. Le développement de ce capteur a nécessité la résolution de plusieurs difficultés liées majoritairement aux conditions expérimentales imposées par l'expérimentation en laboratoire souterrain, qui diffèrent considérablement de celles rencontrées en laboratoire de surface. En conséquence :

- Les divers éléments du capteur infrarouge ont été choisis pour résister aux variations de température et d'humidité ;
- Le spectromètre n'étant pas purgé, les spectres obtenus du mélange de gaz issu du forage sont contaminés, entre autres, par la signature infrarouge du CO₂ atmosphérique présent dans la galerie d'expérimentation. En conséquence, un second compartiment (compartiment externe), en configuration de type « chemin ouvert », a été couplé au spectromètre (compartiment interne). Ce second compartiment vise à suivre en continu l'évolution du CO₂ atmosphérique. Un protocole de calcul a été mis au point afin d'extraire le signal du CO₂ présent dans le gaz issu du forage en s'appuyant sur les mesures effectuées sur le second compartiment. Ce protocole tient compte des variations de pression totale dans la galerie et dans la cellule. Il s'appuie intrinsèquement sur le calibrage effectué dans l'axe « analyse » ;
- Les contraintes liées à l'accessibilité aux galeries d'expérimentation ont nécessité l'automatisation de l'acquisition des spectres. Ces protocoles d'automatisation et

d'exportation des données ont été développés en s'appuyant sur le logiciel OPUS[®] (Bruker).

L'ensemble de la démarche méthodologique conduisant à la configuration finale du capteur infrarouge a fait l'objet d'un article qui fait partie intégrante de cette thèse et qui est en cours de soumission à « Journal of Environmental Monitoring ».

Aspect calibrage

Une part importante du travail a été consacrée à la formulation des lois de proportionnalités entre la concentration du gaz (CO₂ et CH₄) et l'amplitude du signal infrarouge. Cette expérimentation s'est essentiellement déroulée en laboratoire (LEM-ENSG, Vandoeuvre-lès-Nancy). Compte tenu des choix techniques imposés par les contraintes de l'expérimentation en laboratoire souterrain, nous avons choisi d'intégrer la bande ν_3 centrée à 2349 cm⁻¹ du CO₂, et la branche Q de la bande ν_3 du CH₄ centrée à 3018 cm⁻¹. Nous avons mis en évidence que :

- Les lois de proportionnalités ne sont pas du type loi linéaire de Beer Lambert, mais du type lois polynomiales $f(A_x)$ de degré trois de formulation :

$$p_x = f(A_x) = \sum_{i=1}^3 k_{i,x} \cdot A_x^i \quad (10.1)$$

Où :

p_x représente la pression partielle du gaz considéré x (CO₂ ou CH₄).

A_x est l'aire intégrée du pic considéré en fonction du gaz x (CO₂ ou CH₄). La notation A_x^i représente l'aire intégrée à la puissance i .

$k_{i,x}$ représente les coefficients d'ordre i de l'expression polynomiale pour le gaz considéré x .

- Ces lois dépendent de la pression totale. Ceci implique que les coefficients du polynôme de degré 3 deviennent des fonctions de la pression totale. Ceci nous a conduit à développer un modèle continu de représentation en 3D du type $f_{P_{tot}}(A_x)$ qui est une fonction de la pression totale et de l'aire intégrée et dont le résultat donne la pression partielle :

$$p_x = f_{P_{tot}}(A_x) = \sum_{i=1}^3 \left(\sum_{j=1}^n \alpha_{j,x} \cdot P_{tot}^j + \alpha_{0,x} \right) \cdot A_x^i \quad (10.2)$$

Où :

x représente le gaz considéré (CO₂ or CH₄).

i et j sont des indices entiers indépendants. L'indice n est égale à 2 ou 3 selon les cas.

$\alpha_{j,x}$ sont des constantes d'ordre j qui permettent de décrire la dépendance en fonction de la pression totale. $\alpha_{0,x}$ est le même type de constante, mais de l'ordre 0.

P_{tot}^j est la valeur de la pression totale à la puissance j .

Le modèle développé conduit à une incertitude relative absolue moyenne de 1,66 % pour le CO₂ et 1,37 % pour le CH₄ pour des pressions partielles exprimées en mbar.m. Pour des pressions partielles inférieures, l'erreur relative peut conduire à surestimer jusqu'à +13 % la pression partielle de CO₂ et sous-estimer jusqu'à -7 % la pression partielle de CH₄.

L'ensemble de la démarche quantitative visant à exprimer l'aire de la bande infrarouge du gaz considéré en fonction de la pression partielle (ou de la concentration) et de la pression totale a fait l'objet d'un article en cours de soumission à « *Analytical Chemistry* ».

Suite aux différentes campagnes de mesure, nous pouvons conclure que ce capteur est adapté aux conditions expérimentales d'un laboratoire souterrain. Il est résistant et supporte bien les variations de température et d'humidité au cours du temps. Ce capteur a également l'avantage d'être automatisé et demande peu d'interventions humaines. Le protocole de calcul du CO₂ présent dans la cellule s'est révélé efficace dans les limites du calibrage effectué. Ce capteur est transposable et a été transposé pour l'analyse de gaz à effet de serre dans le sol et dans l'atmosphère. De plus, le protocole de calcul quantitatif des gaz mis au point, est facilement utilisable par un non-spécialiste. Toutefois il est recommandé d'envisager la mise au point d'une cellule à gaz plus robuste, supportant une pression totale supérieure à 1,2 bar, afin d'éviter le risque de fuite de gaz. Les taux de fuite des cellules à pas variable (environ 1 mbar.j⁻¹ dans ces conditions) sont trop importants pour des mesures sur le long terme.

➤ *Capteur Raman*

Aspect instrumentation

Le capteur Raman développé au cours de cette thèse est un banc optique innovant, car l'analyse des gaz à pression ambiante par spectrométrie Raman était peu développée au démarrage de cette thèse où aucune cellule à gaz n'était disponible sur le marché. Le capteur Raman est tout à fait complémentaire au capteur infrarouge, car il permet la détermination de gaz peu ou pas absorbants en infrarouge (N₂, O₂, H₂S,...). De plus, l'acquisition des spectres Raman n'est pas perturbée par les gaz atmosphériques. Le développement de ce capteur s'inspire des travaux de l'Institut de la Structure de la Matière de Madrid (Espagne) (Tejeda *et al.* 1997) et a été majoritairement effectué dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (-490 m – PAC1002) en conditions d'accès limitées. Les pièces majeures du capteur sont :

- Un laser solide (Nd :YVO₄) de 2W de puissance MILLENNIA PRO 2sJ, de longueur d'onde 532 nm, refroidi par air (en 220V, <6A, 50Hz). Il s'agit d'un des lasers commercialisés les plus puissants équipés de ce type de refroidissement particulièrement adapté à un laboratoire souterrain ;
- Une cellule à gaz dont la conception originale a été effectuée par notre équipe (CREGU-Vandoeuvre-lès-Nancy), car il n'en existait pas au début du projet ;
- Un spectromètre Jobin-Yvon de type Czerny-Turner de 640 mm de focale contrôlable à distance équipé d'une caméra CCD.

Lors du développement, plusieurs éléments ont été mis en évidence :

- Le banc optique est sensible à la température, en particulier la caméra CCD du spectromètre (plage de fonctionnement de 20 à 30 °C), c'est pourquoi une enceinte climatisée a été installée par l'Andra autour du dispositif courant 2006 ;
- La sensibilité de la mesure est fortement dépendante de l'alignement des divers éléments du spectromètre, en particulier les éléments internes de la cellule à gaz ;
- La mesure est gênée par la lumière ambiante permanente du laboratoire souterrain, car le signal Raman acquis est dans le domaine des longueurs d'onde du visible. L'enceinte climatisée lui sert donc également de chambre noire ;
- Le temps d'acquisition d'un spectre Raman est de quinze minutes environ.

Aspect calibrage

Comme pour le capteur infrarouge, il a fallu effectuer in situ un calibrage afin de définir des lois mathématiques de transformation du signal Raman en données quantitatives absolues de pressions partielles (p_{CO_2} , p_{CH_4} , p_{N_2} , $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$). Contrairement à l'infrarouge, ces lois sont de simples droites affines. La précision moyenne de la mesure est inférieure à 5 % pour chaque gaz (CO_2 , CH_4 , N_2 et C_2H_6).

Cette phase de calibrage a constitué la première validation du prototype : il permet de détecter à faible pression totale (environ 1,2 bar) des gaz en traces, notamment le CO_2 dont la réponse Raman n'est pas très sensible. Une phase de mesure (évoquée plus loin) a constitué la seconde validation du prototype.

Compte tenu des choix techniques, le prototype de banc optique Raman ne peut pas être automatisé contrairement au capteur infrarouge. L'acquisition des spectres et le contrôle du laser peuvent cependant s'effectuer à distance.

Mesures

Au cours des différentes campagnes de mesure sur le terrain, plus de 20000 spectres infrarouge exploitables et exploités ont été acquis grâce au compartiment interne du spectromètre. Chacun de ces 20000 spectres est couplé avec un spectre acquis avec le compartiment externe afin de déterminer strictement la pression partielle de CO_2 présente dans le mélange gazeux issu du forage. Les mesures effectuées ont un pas temporel pouvant aller de quelques minutes à deux heures et chaque mesure dure 30 secondes.

L'intérêt de la mesure en ligne par infrarouge a été démontré à plusieurs reprises au cours des campagnes de mesure. En particulier, le suivi heures par heures du début de chaque cycle a donné des informations précises et détaillées qui n'auraient pas été perçues par des prélèvements ponctuels. Seules les analyses quantitatives concernant le CO_2 durant l'expérience PAC2002 n'ont pu être effectuées : les teneurs en CO_2 dans la cellule se situaient sous la limite de détection, ne permettant pas d'utiliser le protocole de calcul précédemment évoqué.

Compte tenu des difficultés liées au développement du capteur Raman, nous n'avons pu effectuer qu'une seule phase de mesure Raman sur un gaz issu du forage. Cette analyse a été faite sur l'expérience PAC1002 en juillet 2007. Les mesures Raman ont permis de montrer une bonne corrélation avec les mesures infrarouge à la fois pour le CO_2 et le CH_4 . Elles ont également permis de mettre en évidence l'absence d' O_2 , gaz pourtant très facilement détectable par Raman. Cette absence d' O_2 montre que le circuit assure la préservation de la roche d'un contact avec l'atmosphère. Le capteur Raman peut donc servir d'indicateur de fuite entrante d'atmosphère dans le circuit. La mesure a permis également de détecter et de quantifier le C_2H_6 et N_2 et d'imaginer une possible quantification de la vapeur d'eau.

De plus, des prélèvements ponctuels du mélange de gaz issu du forage ont été effectués grâce à des ampoules de prélèvement. Les analyses ont été effectuées par la société HydroIsotop (Allemagne) par chromatographie en phase gazeuse. Ces mesures ont été mises en parallèle avec les mesures quantitatives IR. Elles ont aussi servi de données de base pour l'analyse isotopique des gaz et l'étude des alcanes légers (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8).

Interprétations

À la fois sur Bure et Mt Terri, les campagnes de mesures sont découpées en cycle. Chaque cycle a ses propres conditions expérimentales. D'une façon générale, il a été observé des comportements différents du CO₂ et du CH₄, notamment au début de chaque cycle de mesure :

- Le CH₄ s'accumule de façon monotone sans jamais se stabiliser ;
- Le CO₂ augmente rapidement, puis change peu à peu de régime de transfert : il continue d'augmenter, mais de façon moins brutale et plus monotone.

Au début d'un cycle, le forage est à nouveau rempli d'argon pur (il perd le gaz précédemment accumulé le cas échéant), ou le gaz présent dans le forage est dilué (perte partielle des gaz accumulés précédemment).

Cas du CH₄ et des autres alcanes

Le CH₄ est considéré comme un gaz non réactif, au contraire du CO₂. C'est pourquoi les courbes de transfert de méthane ont été interprétées à l'aide du modèle classique de « diffusion de pore ». Nous avons montré qu'un modèle de diffusion simple ne suffisait pas à décrire ce qu'il se passe au niveau du forage. Cela est cohérent avec les observations expérimentales, puisqu'un écoulement d'eau porale a été détecté au niveau de chaque forage avec des débits différents. Les modèles de diffusion-advection ont été utilisés pour calculer la masse de CH_{4(g)} accumulée au cours du temps sous l'effet du flux diffusif décrit par le modèle.

Pour chaque forage, sa géométrie, les caractéristiques pétrophysiques locales de la formation autour du forage, le débit d'eau porale moyen et les caractéristiques expérimentales du cycle étudié ont été pris en compte. Les conclusions concernant ces modélisations sont :

- Le CH₄ dissous dans l'eau porale se comporte de façon similaire quelle que soit la formation considérée (argiles à Opalinus de Mont Terri et les faciès C2d et C2b1 du callovo-oxfordien de Bure) ;
- Le fait de vider le forage de son gaz accumulé ou de diluer ne perturbe pas le mécanisme de diffusion-advection que subit le CH₄ dissous dans l'eau porale. Les courbes de transferts du CH₄ sont donc le reflet des conditions expérimentales *et* des propriétés hydrogéochimiques qui contrôlent le transfert des gaz à travers la formation ;
- Les courbes de masse de CH_{4(g)} accumulée au cours du temps obtenues par les modèles décrivent convenablement les courbes expérimentales obtenues pour chaque cycle exploité ;
- La concentration en CH₄ dissous dans la formation des Argiles à Opalinus (Site de Mont Terri) est comprise entre 3,06 et 14,23 mg.L⁻¹ (0,19 à 0,89 mmol.L⁻¹) ;
- La concentration en CH₄ dissous dans la formation des marnes du Callovo-Oxfordien (Site de Bure) diffère selon les niveaux étudiés : elle est comprise entre 0,36 et 1,28 mg.L⁻¹ (22,5 et 80 μmol.L⁻¹) à -445 m (faciès C2d) et entre 0,56 et 1,55 mg.L⁻¹ (35,0 à 96,9 μmol.L⁻¹) à -490 m (faciès C2b1). Elle est donc plus importante, d'après nos modélisations, à -490 m qu'à -445m. Une fuite détectée pour chacune de ces expériences, nous permet d'affirmer que ces valeurs sont légèrement sous-estimées ;
- L'ensemble des résultats (pour les deux formations) montre qu'on se situe dans un système de très faible accumulation, très inférieur à ce qu'on a l'habitude d'observer pour des contextes pétroliers ;

- Les faibles valeurs de concentrations en CH₄ trouvées sont bien inférieures aux valeurs de saturation en gaz pour les deux formations (384 mg.L⁻¹ pour les Argiles à Opalinus avec une pression de 15 bars et une température de 288 K ; 870 mg.L⁻¹ pour les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien) (Duan *et al.* 2006). Elles indiquent que le système fluide est homogène et saturé en eau à l'état liquide;
- Les faibles valeurs de concentration de CH₄ déterminées ont été transposées en pression partielle de CH₄ à l'équilibre avec l'eau porale confinée de chaque formation grâce au modèle hydrogéochimique PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) et la base de donnée NAPSI (Hummel *et al.* 2002.). Dans chaque cas, ces pressions partielles sont très inférieures à la pression interstitielle de la formation:
 - entre 150 et 708 mbar de CH_{4(g)} dans le cas des AOP (pression interstitielle entre 15 et 20 bar).
 - entre 17 et 59 mbar de CH_{4(g)} dans le cas du faciès C2d du COX (pression interstitielle entre 40 et 49 bar).
 - entre 26 et 70 mbar de CH_{4(g)} dans le cas du faciès C2b1 du COX (pression interstitielle entre 40 et 49 bar).

Elles indiquent que le système fluide est homogène et saturé en eau à l'état liquide;

- Une étude isotopique de la composition en ¹³CH₄ du méthane comparée à la composition relative des alcanes légers dans le mélange conduit à considérer une origine thermogénique du méthane dans les deux formations et exclut toute origine bactérienne. Cependant, la paléotempérature maximale atteinte par les deux formations [50 °C pour le Callovo-Oxfordien et entre 60 et 80 °C pour les argiles à Opalinus (Pearson *et al.* 2003, Andra 2005)] correspond à des conditions de faible taux de genèse de gaz, inférieures aux conditions de début de fenêtre à huile. Toutefois, les mécanismes de genèse des gaz dans ces environnements peu matures sont mal connus. Les simulations expérimentales au laboratoire reportées dans la littérature ont essentiellement concerné des conditions d'environnements pétroliers matures ;
- Par comparaison des évolutions temporelles des différents alcanes légers analysés par chromatographie en phase gazeuse sur échantillons ponctuels, nous avons mis en évidence que les alcanes dissous dans l'eau porale ne sont pas le résultat d'une activité bactérienne actuelle. Cette conclusion rejoint le résultat de l'étude isotopique précitée ;
- Nous avons également montré que le CH₄ et le C₂H₆ subissent une rétention plus importante dans les formations étudiées que le C₃H₈, probablement par adsorption sur les argiles et la matière organique fossile ;
- De plus, nous avons mis en évidence que l'évolution du rapport de C₃H₈/CH₄ dans la phase gazeuse du forage varie en fonction de la formation étudiée et du niveau stratigraphique pour le Callovo-Oxfordien de Bure. Cette évolution peut constituer un marqueur des propriétés pétrophysiques de la roche dans laquelle ces deux espèces diffusent sous forme dissoute ou un marqueur de roche-mère originelle ;
- L'ensemble de ces données va dans le sens d'une possible genèse in situ des alcanes légers analysés, migrant latéralement au sein des formations. Toutefois, un apport probable de gaz allochtones issus de roches mères potentielles sous-jacentes (toarciennes ou carbonifères) ne peut être exclue. La diffusion de gaz profonds pourrait ainsi accompagner la diffusion des anions constatée à Bure montrant la perte des caractéristiques originelles de l'eau porale.

Cas du CO₂

Les courbes de transfert du CO₂ ont été interprétées au regard de la modélisation par diffusion-advection appliquée pour le CH₄ et montrent que :

- Le fait de vider le forage de son gaz accumulé ou de le diluer perturbe les équilibres eau/roche/gaz qui contrôlent la concentration en CO₂ dissous. Contrairement au CH₄, les phénomènes qui contrôlent la concentration en carbone inorganique dissous sont perturbés par les conditions expérimentales ;
- Au début de chaque cycle, l'évolution de la p_{CO2} est surtout contrôlée par le déplacement rapide des équilibres eau/roche/gaz suite à la perturbation induite par la perte du gaz précédemment accumulé ;
- Suite à cette réaction, l'eau porale en contact avec le forage présenterait alors une concentration en carbone inorganique totale inférieure à celle de l'eau porale primitive. Ce gradient de concentration provoquerait un phénomène diffusionnel qui se traduit sur la courbe de l'évolution de la p_{CO2} par un changement de régime de transfert. De plus, l'eau porale s'écoulant de la formation, un phénomène d'advection influencerait également sur la quantité de CO_{2(g)} présent dans la phase gazeuse ;
- Avec le temps, nos courbes semblent montrer que le phénomène diffusionnel prend de plus en plus d'importance par rapport aux effets des équilibres eau/gaz/roche. Des effets de cinétiques couplés aux phénomènes de diffusion-advection expliqueraient alors le changement de régime de transfert du CO₂ précédemment évoqué ;
- L'étude des isotopes stables du CO₂ est en cours, en s'appuyant sur les données obtenues sur prélèvement ponctuel par chromatographie en phase gazeuse lors de l'expérience PAC1002. Concernant l'étude δ¹³C-CO₂, la première valeur obtenue (-8.1 ‰-VPDB) est dans la gamme de -8.8 à -6.9 ‰ obtenue par Girard *et al.* (2005) dans cette formation. Cette gamme est cohérente avec une origine minérale du carbone. Les autres valeurs obtenues sont inférieures (-13 ‰). Les discussions visant à expliquer cette différence sont en cours. Concernant l'étude du δ¹⁸O-CO₂, la plupart des valeurs sont dans la gamme attendue pour un fractionnement H₂O-CO₂. Deux valeurs sont cependant inférieures à cette gamme. Ces quelques divergences montrent qu'il semble nécessaire d'acquérir davantage de données pour conclure aux mécanismes à l'origine de l'évolution de la pression partielle de CO₂.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de proposer un schéma conceptuel (figure 10.1) qui décrit en parallèle l'évolution des pressions partielles de CO₂ et de CH₄ dans le forage et le comportement des mêmes espèces dissoutes dans l'eau porale.

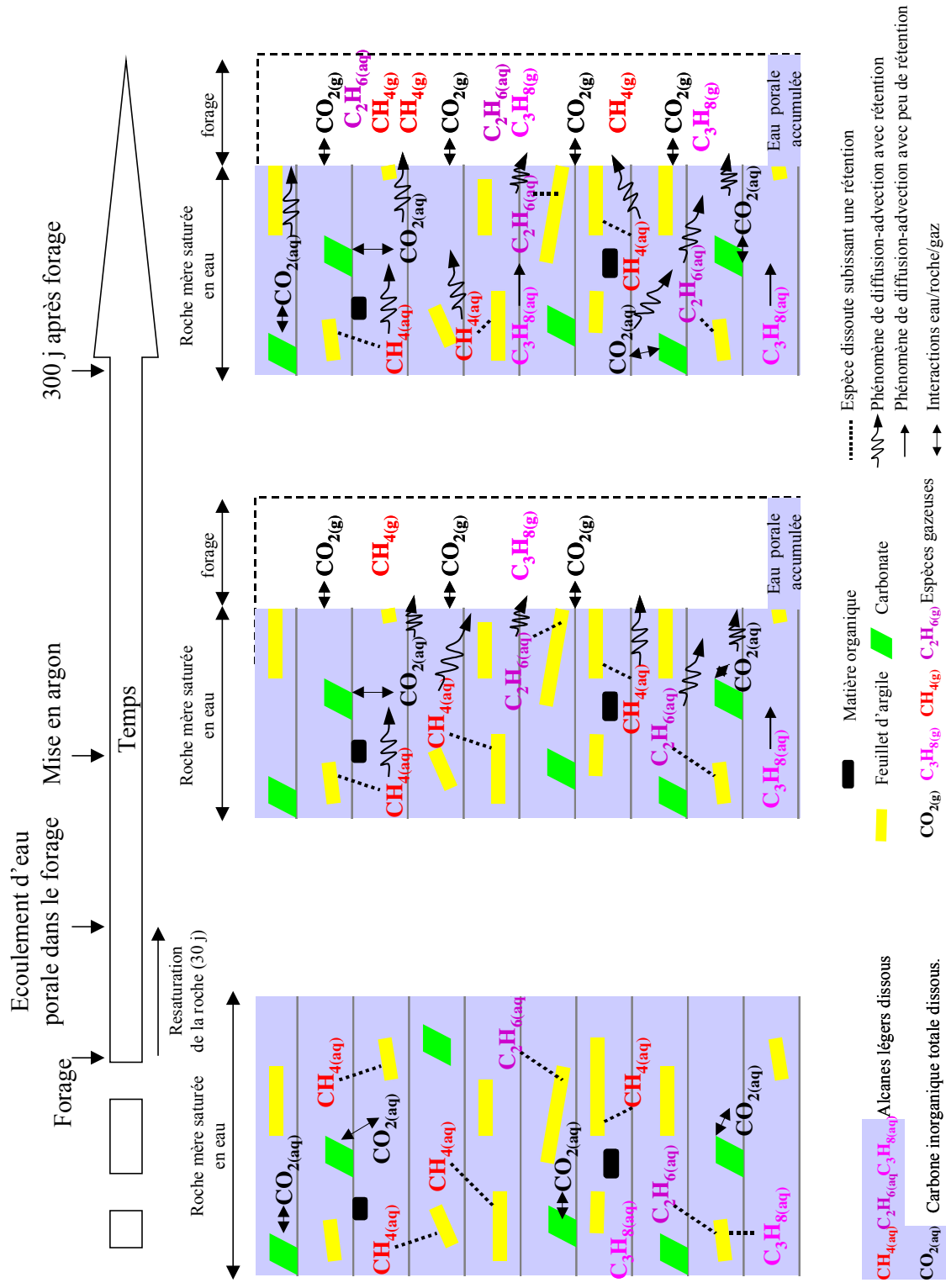


Figure 10.1 : Schéma simplifié représentant l'évolution des pressions partielles de CO_2 et de CH_4 dans le forage et le comportement des mêmes espèces dissoutes dans l'eau porale. Les diverses formes que prend le carbone organique total dissous sont résumées par la notion de $\text{CO}_2(\text{aq})$

Sur la figure 10.1, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ représente le carbone inorganique total ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_{2(\text{aq})}$). Avant le forage, les équilibres eau/roche qui gouvernent la p_{CO_2} sont à l'équilibre. Les concentrations en alcanes légers sont celles de l'eau porale primitive. Lors du forage, la roche proche du forage est désaturée en eau. En une trentaine de jours, l'eau porale commence à s'écouler de la formation indiquant une resaturation. Lors du démarrage d'un cycle de mesure, le forage est rempli d'argon pur. Suite à cet événement, nos observations nous ont menés à conclure que :

- ❖ Le mécanisme de transfert des alcanes légers repose sur un phénomène de diffusion-advection. À noter, cependant, que le CH_4 et le C_2H_6 subiraient plus de rétention de la part de la formation que le C_3H_8 .
- ❖ Les équilibres eau/roche/gaz qui contrôlent la concentration en CO_2 dissous sont perturbés. Ils vont rapidement se déplacer afin de compenser la perte de CO_2 .
- ❖ La concentration en carbone inorganique totale dissous aux abords du forage sera plus faible que celle de l'eau porale d'où un phénomène diffusionnel. Celui-ci est couplé à un phénomène advectif, comme pour les alcanes.

Au bout de 300 j environ après le forage, les équilibres eau/roche sont globalement revenus à l'équilibre. Cependant, les pressions partielles de CO_2 et de méthane continuent d'augmenter. Ce qui indique que les équilibres eau/gaz (loi de Henry) ne sont pas encore atteints. À 300 j, le processus de transfert majeur subi par le CO_2 et les alcanes, au vu de l'évolution des gaz dans le forage, est la diffusion-advection.

Perspectives

D'un point de vue expérimental, les spectres acquis par spectroscopie infrarouge tout au long des différentes expérimentations contiennent des informations supplémentaires non exploitées. Il est envisageable d'en extraire la pression partielle de vapeur d'eau et celles des alcanes légers autres que le CH_4 comme le C_2H_6 et le C_3H_8 . Une étude statistique des spectres est nécessaire, en particulier pour les alcanes légers, dont les contributions spectrales sont largement superposées (Hakuli *et al.* 1995, Wang *et al.* 1997). Un autre moyen d'y parvenir est le suivi de l'évolution du mélange gazeux grâce au prototype de banc optique Raman, comme l'ont montré les premières mesures effectuées pour l'expérience PAC1002. Ces mesures, bien que non absolues, produisent des spectres dont l'analyse qualitative est plus aisée.

L'obtention des courbes de transfert du C_2H_6 et du C_3H_8 permettrait de vérifier le modèle conceptuel présenté figure 10.1. Couplé à une modélisation de diffusion advection dans laquelle une rétention est prise en compte, il serait possible de vérifier si :

- Le C_2H_6 et le CH_4 subissent un phénomène de rétention semblable
- Le C_3H_8 subit un phénomène de rétention moins important que le C_2H_6 et le CH_4 .

Les modèles pourraient être également améliorés par la détermination des coefficients de diffusion des différents alcanes légers dans les deux faciès du Callovo-Oxfordien et dans les argiles à Opalinus, via des expérimentations en laboratoire. Le but serait de comprendre, dans le cas du Callovo-Oxfordien, quels seraient le ou les paramètres qui expliqueraient les différences de concentrations de méthane entre les deux niveaux dans l'hypothèse d'une origine extra-formationnelle des alcanes.

Les spectres infrarouge montrent également une contribution du $^{13}\text{CO}_2$, avec un rapport signal sur bruit satisfaisant. Cette contribution est en partie superposée à celle du $^{12}\text{CO}_2$, très intense.

Il est donc envisageable de déterminer l'évolution du $\delta^{13}\text{CO}_2$ au cours de chaque expérience. Nos tentatives, non présentées dans ce travail, se sont révélées prometteuses, mais nécessitent un développement supplémentaire, compte tenu de la contribution du CO_2 atmosphérique qui interfère fortement avec le CO_2 de la formation. Ce développement vise notamment à minimiser les erreurs sur le calcul en $^{13}\text{CO}_2$ d'au moins un ordre de grandeur. De plus, la non-linéarité par rapport à la loi de Beer-Lambert et la dépendance à la pression totale du signal IR à faibles résolutions des $^{12}\text{CO}_2$ et $^{13}\text{CO}_2$ constituent un défi supplémentaire à relever.

Les spectres Raman, possèdent eux-aussi un potentiel non exploité : ils permettent une mesure simple de la vapeur d'eau et l'acquisition de données relatives à des gaz non ou peu actifs en infrarouge (N_2 , O_2 , H_2S). Contrairement à la signature infrarouge complexe de la vapeur d'eau, la signature Raman de la vapeur d'eau se présente sous la forme d'un seul pic qui pourrait être exploité au même titre que les autres gaz.

La mise au point de nouvelles cellules à gaz Raman et infrarouge à la fois plus simples et plus robustes, permettant de travailler notamment à des pressions totales supérieures à 1,2 bar, doit constituer une avancée incontestable pour la mesure in situ déportée sur le long terme.

L'approche développée lors de cette thèse, soutenue par l'Andra, dans le cadre du stockage des déchets radioactifs en formations peu perméables, peut et a déjà été transposée à d'autres problématiques :

- Monitoring des gaz à effet de serre au niveau du sol et de l'atmosphère afin de permettre la modélisation des phénomènes de transfert du CO_2 et des alcanes aux interfaces géosphère-biosphère-atmosphère ;
- Surveillance des sites d'extraction et de production d'hydrocarbures ;
- Suivi des émissions de gaz par les formations peu perméables (tight gas) d'intérêt énergétique ;
- Analyse in situ en continu dans le cadre de simulations expérimentales au laboratoire de la solubilité des gaz dans l'eau ;

Le suivi des émissions de gaz des formations géologiques à des fins de prospection ou de surveillance est un défi majeur des années futures pour la gestion des ressources énergétiques et la prise en compte des contraintes environnementales.

ANNEXE A : Etapes du réglages du banc optique Raman

Les éléments du banc optique Raman nécessite une alignement fin. Cette annexe fait l'objet du protocole mis en place.

POSITIONNEMENT DU SPECTROGRAPHE RAMAN

Principe : réglage du faisceau retour (diode laser) à l'horizontale parallèle à une ligne choisie de la table support

- Mettre le plateau de la table à l'horizontale.
- Repérer la ligne du trajet optique du faisceau entrant dans le spectrographe. Caler le spectrographe à 0 nm (fonctionnement en mode miroir). Ouvrir la fente d'entrée. mettre la diode en fonctionnement. On doit voir apparaître un rayon laser rouge sortant par la fente d'entrée.
- Monter un rail avec deux iris sur une ligne choisie de la table.
- Régler la position des iris par rapport à la fente de sortie.
- Ajuster la position du spectrographe de manière à amener le faisceau de la diode à passer au milieu des 2 iris. Le faisceau est alors parallèle à la ligne choisie matérialisée par le rail.
- Ajuster la hauteur des pattes du spectromètre pour amener le faisceau à l'horizontal ;
- Repérer l'axe optique du spectromètre à 2-3 m de la fente d'entrée du spectromètre. Conserver les réglages en vertical des iris pour la partie b.
- Positionner la lentille de focalisation (300 mm de focale) du faisceau collecté sur la fente d'entrée de façon à ce qu'elle ne dévie pas le faisceau de la diode ni horizontalement, ni verticalement, et que la dimension de l'image de la fente en entrée et en sortie de la lentille soit égale à la dimension de cette même image à grande distance.

POSITIONNEMENT DU LASER :

Principe : le laser doit être horizontal et passer par le point de focalisation du faisceau de la diode du spectrographe. Le laser doit être au minimum de sa puissance.

- Mettre en fonctionnement le laser .
- Mettre un rail optique dans le prolongement du laser. Y déposer les iris utilisés dans le réglage de l'axe optique du spectromètre.
- Régler la position du laser de telle sorte que le faisceau laser soit horizontal, perpendiculaire au faisceau de la diode et à la même hauteur que celui-ci.
- Repérer l'axe optique du laser sur un papier à 2-3 m du laser.

POSITIONNEMENT DES OPTIQUES DE COLLECTION ET FOCALISATION

- Mettre la tablette support de l'objectif et de la lentille de focalisation du laser (figure A.1) (socle de la cellule à gaz).
- Régler son horizontalité.
- Installer les supports de l'objectif et de la lentille de focalisation laser, ainsi que l'objectif et la lentille (figure A.2).
- Régler la position de la lentille latéralement et verticalement de façon à ce qu'elle ne dévie pas le faisceau laser.
- Optimiser le tirage de l'objectif (le long de l'axe optique du spectromètre) de telle sorte à amener le point de focalisation de la diode sur le faisceau laser.
- Affiner le réglage vertical de l'objectif de collection de telle sorte que les faisceaux diode et laser se coupent au même point ; pour ce faire, utiliser un papier calque disposé à 45° pour voir l'image du faisceau de la diode et du laser. Le faisceau laser doit rester horizontal.
- Optimiser le tirage de l'objectif par rapport à un signal Raman.
- Optimiser le réglage vertical de l'objectif par rapport à un signal Raman.
- Positionner le boîtier de la cellule ainsi que les protections contre les réflexions laser (figure A.3 et A.4). Vérifier que le laser sort bien au milieu de la fenêtre de sortie. Placer l'absorbeur de laser. (figure A.5).
- Placer le couvercle.

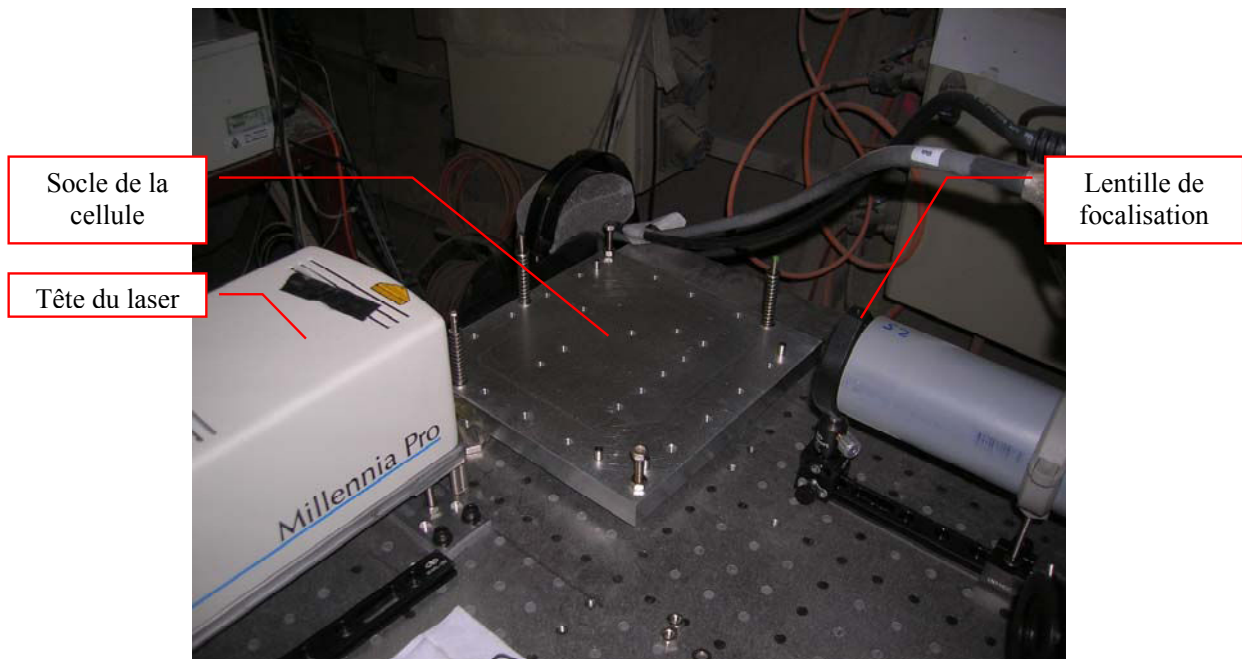


Figure A.1 : Placement du socle de la cellule à gaz.

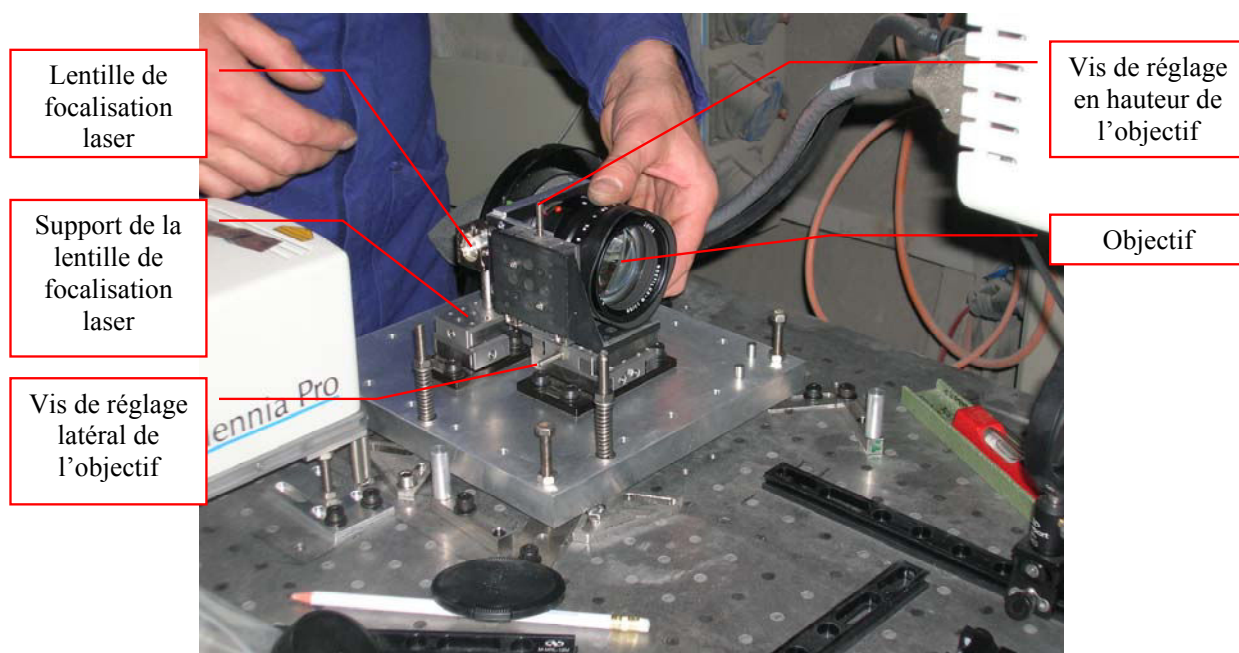


Figure A.2 : Mise en place de la lentille de focalisation laser et de son support ainsi que l'objectif et son support

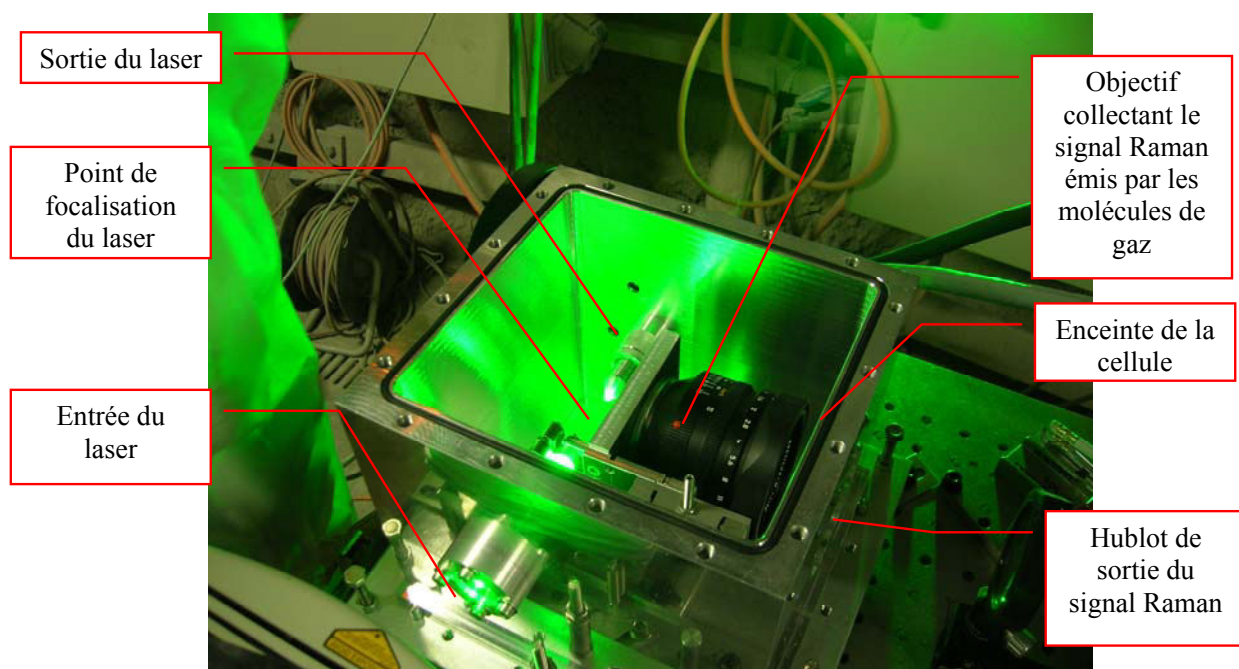


Figure A.3 : Placement du boîtier de la cellule

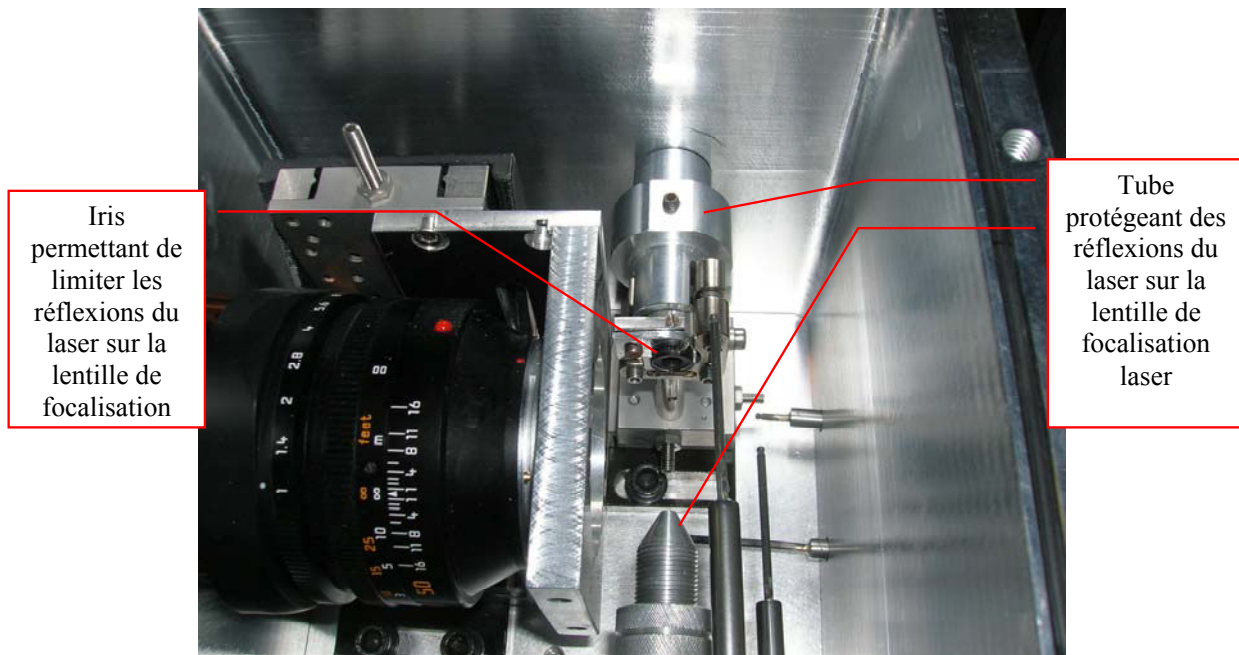


Figure A.4 : Détails de l'intérieur de la cellule

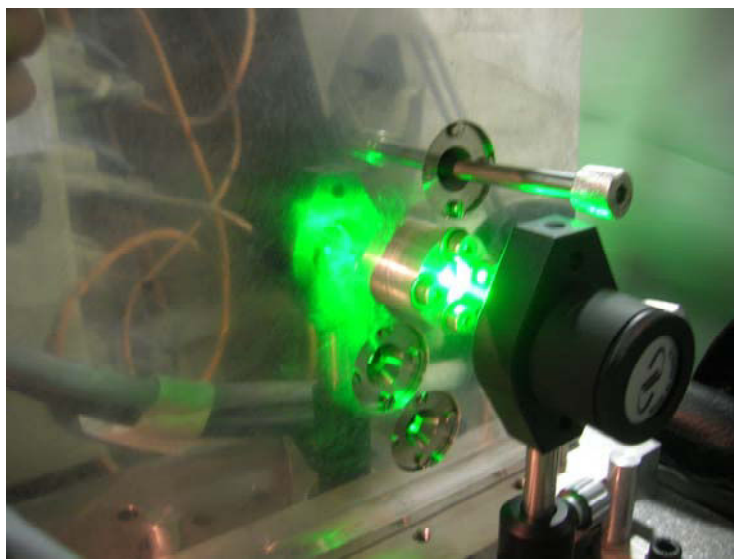


Figure A.5 : Vue de l'absorbeur.

Références Bibliographiques

Andra (2001)

Dossier Argile 2001

163 p

Andra (2005)

Dossier 2005 Argile: Evaluation of the feasibility of a geological repository in an argillaceous formation

Appelo, C. A. J. (2007)

PC-C experiment in Opalinus Clay: Modelling gas diffusion of carbon dioxide and alkanes in clay rock.

Mont Terri Project, TN 2007-24, 22 p

Atkins, P. W. (1978)

1&2 - Chimie Physique, 2nd édition, *Technique & documentation - Lavoisier et Librairie Vuibert, traduit de l'anglais par Chambaud, G. (1982)*, (1274 p)

Avila, G., Fernandez, J. M., Maté, B., Tejada, G. and Montero, S. (1999)

Ro-vibrational Raman Cross Sections of Water Vapor in the OH Stretching Region

Journal of Molecular Spectroscopy, 196, 77

Bak, J. and Larsen, A. (1995)

Quantitative gas analysis with FT-IR: A method for CO calibration using partial least-squares with linearized data

Applied Spectroscopy, 49, 437

Barbillat, J., Bougeard, D., Buntinx, G., Delhaye, M., Dhamelincourt, P. and Fillaux, F. (1999)

Spectrométrie Raman

Techniques de l'ingénieur, dans Techniques d'Analyses, dossier P2865 [ressource en ligne], 1

Barrès, O. (1990)

Application de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier pour l'analyse microscopique des inclusions fluides à hydrocarbures et à l'étude de surface de poudres de silice.

Thèse de doctorat de Chimie et Physicochimie Moléculaire (116 p)

Bear, J. (1972)

Theory and applications of transport in porous media; 5 - Dynamics of fluids in porous media, Elsevier, (764 p)

Becker, J. F., Sauke, T. B. and Loewenstein, M. (1992)

Stable isotope analysis using tunable diode laser spectroscopy

Applied optics, 31, 1921

- Borman, S. A.** (1982)
Nonlinear Raman spectroscopy
Analytical Chemistry, 54, 1021A
- Bouchareine, P.** (1994)
Spectrométrie optique
Techniques de l'ingénieur, dans Mesures mécaniques et dimensionnelles, dossier R6310
[ressource en ligne], 1
- Bourgeois, W., Romain, A. C., Nicolas, J. and Stuetz, R. M.** (2003)
The use of sensor arrays for environmental monitoring: interests and limitations
Journal Of Environmental Monitoring, 5, 852
- Bradbury, M. H. and Baeyens, B.** (1998)
A physicochemical characterisation and geochemical modelling approach for determining pore water chemistries in argillaceous rocks
Geochimica et Cosmochimica Acta, 62, 783
- BRUKER** (1997 - 2002)
"Optics User Software" OPUS
logiciel version 4.2
- Brunsgaard Hansen, S., Berg, R. W. and Stenby, H.** (2001)
High-pressure measuring cell for Raman spectroscopic studies of natural gas
Applied Spectroscopy, 55, 55
- Burke, E. A. J.** (2001)
Raman microspectrometry of fluid inclusions
Lithos, 55, 139
- Cailteau, C., De Donato, P., Pironon, J., Vinsot, A., Garnier, C. and Barrès, O.** (in preparation)
Infrared quantitative approach for gas (CO₂ and CH₄) determination in rock formation.
(submitted to *Analytical Chemistry*)
- Cailteau, C., de Donato, P., Vinsot, A., Pironon, J., Garnier, C. and Barrès, O.** (in preparation)
New procedure for in situ gas analysis in gallery from geological clay formation using IR sensor
(submitted to *Journal of Environmental Monitoring*)
- Chaussard, F., Michaut, X., Saint-Loup, R., Berger, H., Bouchardy, P. and Grisch, F.** (2004)
Optical diagnostic of temperature in rocket engines by coherent Raman techniques
Comptes Rendus Physique, 5, 215
- Chen, P. C., Joyner, C. C., Patrick, S. T. and Benton, K. F.** (2002)
High-Speed High-Resolution Gas-Phase Raman Spectroscopy
Analytical Chemistry, 74, 1618

- Cheng, A.-L. and Huang, W.-L.** (2004)
Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter
Conference on Emerging Concepts in Organic Petrology and Geochemistry, 35, 413
- Craig, H.** (1961)
Isotopic Variations in Meteoric Waters
Science, 133, 1702–1703
- Dalibart, M. and Servant, L.** (2000)
Spectroscopie dans l'infrarouge
Techniques de l'ingénieur, dans *Techniques d'Analyses*, dossier P2845 [ressource en ligne], 1
- De Marsily, G., Ledoux, E., Barbreau, A. and Margat, J.** (1977)
Nuclear waste disposal: Can the geologist guarantee isolation?
Science, 197, 519
- De Windt, L., Badreddine, R. and Lagneau, V.** (2007)
Long-term reactive transport modelling of stabilized/solidified waste: from dynamic leaching tests to disposal scenarios
First International Conference on Engineering for Waste Treatment: Beneficial Use of Waste and By-Products (WasteEng2005), 139, 529
- Degeldre, C., Scholtis, A., Laube, A., Turrero, M. and Thomas, B.** (2003)
Study of the pore water chemistry through an argillaceous formation: a paleohydrochemical approach
Applied Geochemistry, 18, 55
- Delay, J., Vinsot, A., Krieguer, J. M., Rebours, H. and Armand, G.** (2006)
Making of the underground scientific experimental programme at the Meuse/Haute-Marne underground research laboratory, North Eastern France.
Physics and Chemistry of the Earth, in press
- Descostes, M., Beaucaire, C., Mercier, F., Savoye, S., Sow, J. and Zuddas, P.** (2002)
Effect of carbonate ions on pyrite (FeS₂) dissolution
Bulletin de la Société Géologique de France, 173, 265
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M. L., Buschaert, S., Coelho, D. and Tevissen, E.** (2008)
Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France), 23, 655
- Doyle, W. M.** (1992)
Principles and applications of fourier transform infrared (FTIR) process analysis
Process Control and Quality, 2, 11
- 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, 517

- Esler, M. B., Griffith, D. W. T., Wilson, S. R. and Steele, L. P. (2000)**
Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 1. Simultaneous analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in Air
Analytical Chemistry, 72, 206
- Esler, M. B., Griffith, D. W. T., Wilson, S. R. and Steele, L. P. (2000b)**
Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 2. The ¹³C/¹²C isotope ratio of CO₂
Analytical Chemistry, 72, 216
- Fernández, J. M., Punge, A., Tejada, G. and Montero, S. (2006)**
Quantitative diagnostics of a methane/air mini-flame by Raman spectroscopy
Journal of Raman Spectroscopy, 37, 175
- Galle, B., Samuelsson, J., Svensson, B. H. and Borjesson, G. (2001)**
Measurements of methane emissions from landfills using a time correlation tracer method based on FTIR absorption spectroscopy
Environmental Science & Technology, 35, 21
- Gaucher, E., Crouzet, C., Flehoc, J. P., Girard, A. and Lassin, A. (2002)**
Measurement of partial pressure and isotopic composition of CO₂ on two core samples from the Mont Terri Rock Laboratory, borehole BPC-1.
Report of experiments, BRGM/RP-51771-FR, 26 p
- Gaucher, E., Braibant, C., Flehoc, J. P., Girard, A., Lassin, A. and Proust, E. (2004)**
PC-C experiment. PCO₂ on core sample. CO₂ gas isotopes. Calcite, dolomite & siderite isotope
Report of experiments, TN 2004-52 & BRGM/RP-53483-FR BRGM, 19 p
- Gaucher, E., Blanc, P., Bardot, F., Braibant, G., Buschaert, S., Crouzet, C., Gautier, A., Girard, J., Jacquot, E., Lassin, A., Negrel, G., Tournassat, C., Vinsot, A. and Altmann, S. (2006)**
Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale
Comptes Rendus Geosciences, 338, 917
- Gaucher, É. C., Blanc, P., Bardot, F., Braibant, G., Buschaert, S., Crouzet, C., Gautier, A., Girard, J.-P., Jacquot, E., Lassin, A., Negrel, G., Tournassat, C., Vinsot, A. and Altmann, S. (2006)**
Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale
Le Callovo-Oxfordien du bassin de Paris: du contexte géologique à la modélisation de ses propriétés, 338, 917
- Gilbert, J. (1963)**
1 - Chimie Physique - Atomistique et Liaison Chimique, *Masson et Cie*, (385 p)
- Girard, J.-P., Fléhoc, C. and Gaucher, E. (2005)**
Stable isotope composition of CO₂ outgassed from cores of argillites: a simple method to constrain [delta]¹⁸O of porewater and [delta]¹³C of dissolved carbon in mudrocks
Selected Papers from the 5th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry, Heron Island, Great Barrier Reef, Australia, 26-30 May 2003, 20, 713

- Griffith, D. W. T.** (1996)
Synthetic Calibration and Quantitative Analysis of Gas-Phase FT-IR Spectra
Applied Spectroscopy, 50, 59
- Griffith, D. W. T. and Galle, B.** (2000)
Flux measurements of NH₃, N₂O and CO₂ using dual beam FTIR spectroscopy and the flux-gradient technique
Atmospheric Environment, 34, 1087
- 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, 1833
- Griffiths, P. R.** (1975)
Photometric Precision In Infrared-Spectra Measured By Fourier-Transform Spectroscopy
Applied Spectroscopy, 29, 11
- Grutter, M.** (2003)
Multi-gas analysis of ambient air using FTIR spectroscopy over Mexico City
Atmosfera, 16, 1
- Hakuli, A., Kytokivi, A., Lakomaa, E. L. and Krause, O.** (1995)
FT-IR In The Quantitative-Analysis Of Gaseous Hydrocarbon Mixtures
Analytical Chemistry, 67, 1881
- Hall, M. J., Lucas, D. and Koshland, C. P.** (1991)
Measuring Chlorinated Hydrocarbons In Combustion By Use Of Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy
Environmental Science & Technology, 25, 260
- Hanst, P. L. and Hanst, S. T.** (1994)
Gas measurement in the fundamental infrared region
In: Air Monitoring by Spectroscopic Techniques, vol. 127, Editeur: SIGRIST M.W., (335 p)
- Helmig, D.** (1999)
Air analysis by gas chromatography
Journal of Chromatography A, 843, 129
- Herzberg, G.** (1945)
2 - Molecular spectra and molecular structure - Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, *D. Van Nostrand Company (Princeton)*, (632 p)
- Herzberg, G.** (1950)
1 (2nd edition) - Molecular spectra and molecular structure - Spectra of diatomic molecules, *D. Van Nostrand Company (Princeton)*, (660 p)
- Hummel, W., U. R. Berner, E. Curti, P. F.J. and T. Thoenen** (2002)
NAGRA/PSI chemical thermo-dynamic database 01/01
Universal Publishers/uPublish.com.

- Hunt, J. M.** (1996)
Petroleum Geochemistry and Geology Second Edition.
New York, W. H. Freeman & Co, (743 p)
- Jaakkola, P., Tate, J. D., Paakkunainen, M., Kauppinen, J. and Saarinen, P.** (1997)
Instrumental resolution considerations for Fourier transform infrared gas-phase spectroscopy
Applied Spectroscopy., 51, 1159
- Jaakkola, P. T., Vahlman, T. A., Roos, A. A., Saarinen, P. E. and Kauppinen, J. K.** (1998)
On-line analysis of stack gas composition by a low resolution FT-IR gas analyzer
Water Air And Soil Pollution, 101, 79
- Jahne, B., Heinz, G. and Dietrich, W.** (1987)
Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water
Journal of Geophysical Research, 92, 10767
- Jamieson, J. A., McFee, R. H. and Plass, G. N.** (1963)
Infrared Physics and Engineering, McGraw Hill Publishing Company, (688 p)
- Kim, S. B., Hammaker, R. M. and Fateley, W. G.** (1986)
Calibrating Raman Spectrometers using a Neon lamp
Applied Spectroscopy, 40, 412
- Komhyr, W. D., Harris, T. B., Waterman, L. S., Chin, J. F. S. and Thoning, K. W.** (1989)
Atmospheric Carbon-Dioxide At Mauna Loa Observatory.1. Noaa Global Monitoring For Climatic-Change Measurements With A Nondispersive Infrared Analyzer, 1974-1985
Journal Of Geophysical Research-Atmospheres, 94, 8533
- Lassin, A., Gaucher, E. and Crouzet, C.** (2003)
Annex 6: Dissolved carbon dioxide and hydrocarbon extraction
In Pearson, F.J et al. (2003): Mont Terri Project - Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory, vol. 5 of Geology Series, Editeur: FOWG, (p. 255)
- Lassin, A., Azaroual, M. and Mercury, L.** (2005)
Geochemistry of unsaturated soil systems: Aqueous speciation and solubility of minerals and gases in capillary solutions
Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, 5187
- Lavorel, B., Tran, H., Hertz, E., Faucher, O., Joubert, P., Motzkus, M., Buckup, T., Lang, T., Skenderovi, H., Knopp, G., Beaud, P. and Frey, H. M.** (2004)
Femtosecond Raman time-resolved molecular spectroscopy
Comptes Rendus Physique, 5, 215
- Lerner, J. M. and Thevenon, A.** (1988).
The Optics of Spectroscopy
Horiba Jobin Yvon [manuel en ligne] disponible: <http://www.jobinyvon.com>

- Leroy, P., Revil, A., Altmann, S. and Tournassat, C. (2007)**
Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France)
Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 1087
- LOI n° 91-1381 (30 décembre 1991)
Loi "Bataille" relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs.
- LOI n° 2006-739 (28 juin 2006)
Programme relatif à la gestion durable des matières et déchets radioactifs.
- Lopez-Anreus, E., Garrigues, S. and De La Guardia, M. (1995)**
Vapour generation Fourier transform infrared spectrometry. A new analytical technique
Analytica Chimica Acta, 308, 28
- Lopez-Anreus, E., Garrigues, S. and De La Guardia, M. (1998)**
Simultaneous vapour phase Fourier transform infrared spectrometric determination of butyl acetate, toluene and methyl ethyl ketone in paint solvents
Analyst, 123, 1247
- Marschall, P., Horseman, S. and Gimmi, T. (2005)**
Characterisation of gas transport properties of the Opalinus clay, a potential host rock formation for radioactive waste disposal
Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60, 121
- McCarthy, G. J., White, W. B. and Pfoertsch, D. E. (1978)**
SYNTHESIS OF NUCLEAR WASTE MONAZITES, IDEAL ACTINIDE HOSTS FOR GEOLOGIC DISPOSAL
Materials research bulletin, 13, 1239
- Melkior, T., Yahiaoui, S., Motellier, S., Thoby, D. and Tevissen, E. (2005)**
Cesium sorption and diffusion in Bure mudrock samples
Applied Clay Science, 29, 172
- Mohn, J., Werner, R. A., Buchmann, B. and Emmenegger, L. (2007)**
High-precision delta13CO2 analysis by FTIR spectroscopy using a novel calibration strategy
Journal of Molecular Structure, 834-836, 95
- Montarnal, P., Mügler, C., Colin, J., Descostes, M., Dimier, A. and Jacquot, E. (2007)**
Presentation and use of a reactive transport code in porous media
Clay in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement - Part 1, 32, 507
- Muller, U., Heise, H. M., Mosebach, H., Gartner, A. G. and Hausler, T. (1999)**
Improved strategies for quantitative evaluation of atmospheric FTIR spectra obtained in open-path monitoring
Field analytical chemistry and technology, 3, 141

- Novelli, P. C., Elkins, J. W. and Steele, L. P.** (1991)
The Development And Evaluation Of A Gravimetric Reference Scale For Measurements Of Atmospheric Carbon-Monoxide
Journal Of Geophysical Research-Atmospheres, 96, 13109
- Oki, Y., Kawada, N., Abe, Y. and Maeda, M.** (1999)
Nonlinear Raman spectroscopy without tunable laser for sensitive gas detection in the atmosphere
Optics Communications, 161, 57
- 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: Lasers and Optics, 67, 505
- Oppenheimer, C., Burton, M. R., Durieux, J. and Pyle, D. M.** (2002)
Open-path Fourier transform spectroscopy of gas emissions from Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania
Optics and lasers in engineering, 37, 203
- Palut, J. M., Montarnal, P., Gautschi, A., Tevissen, E. and Mouche, E.** (2003)
Characterisation of HTO diffusion properties by an in situ tracer experiment in Opalinus clay at Mont Terri
8th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere - Migration 01, 61, 203
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J.** (1999)
User's guide to PHREEQC (vers. 2) - a computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations
Report 99/4259, 312 p
- Pearson, F. J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.-Y., Fernández, A. M., Gäbler, H.-E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P. and Waber, H. N.** (2003)
Mont Terri Project - Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory
Rapports de l'OFEG, Série Géologie n°5, 317 p
- Perez-Ponce, A., Garrigues, S. and de la Guardia, M.** (1996)
Direct Vapor Generation Fourier Transform Infrared Spectrometric Determination of Ethanol in Blood
Analytica Chimica Acta, 336, 123
- Perez-Ponce, A., Garrigues, S. and de la Guardia, M.** (1998)
Determination of carbonates in waters by on-line vapor generation FTIR
Vibrational Spectroscopy, 16, 61
- Pires, J., Araújo, A. C., Carvalho, A. P., Pinto, M. L., González-Calbet, J. M. and Ramírez-Castellanos, J.** (2004)
Porous materials from clays by the gallery template approach: synthesis, characterization and adsorption properties, 73, 175

- Pires, J., Bestilleiro, M., Pinto, M. and Gil, A. (2008)**
Selective adsorption of carbon dioxide, methane and ethane by porous clays heterostructures, 61, 161
- Plass, G. N. (1965)**
Spectral Band Absorptance of Radiation Traversing Two or More Cell in Series
Applied optics, 4, 69
- Prinn, R., Cunnold, D., Rasmussen, R., Simmonds, P., Alyea, F., Crawford, A., Fraser, P. and Rosen, R. (1990)**
Atmospheric Emissions And Trends Of Nitrous-Oxide Deduced From 10 Years Of Air-Gauge Data
Journal Of Geophysical Research-Atmospheres, 95, 18369
- Prinzhofer, A. and Battani, A. (2003)**
Gas isotopes tracing: An important tool for hydrocarbons exploration
Oil and Gas Science and Technology, 58, 299
- Rebours, H., André, G., Cruchaudet, M., Dewonck, S., Distinguin, M., Drouiller, Y., Morel, J., Wileveau, Y. and Vinsot, A. (2004)**
Callovo-Oxfordien - Rapport de Synthèse
D.RP.ADPE.04.1110B, 219 p
- Règle N° III.2.f (10 juin 1991)
Règles fondamentales de sûreté relatives aux installations nucléaires de base autres que reacteurs. Tome III: production, contrôle et traitement des effluents et déchets. Chapitre 2: Déchets solides.
- Rinsland, C. P., Goldman, A., Murcray, F. J., Stephen, T. M., Pougatchev, N. S., Fishman, J., David, S. J., Blatherwick, R. D., Novelli, P. C., Jones, N. B. and Connor, B. J. (1999)**
Infrared solar spectroscopic measurements of free tropospheric CO, C₂H₆, and HCN above Mauna Loa, Hawaii: Seasonal variations and evidence for enhanced emissions from the Southeast Asian tropical fires of 1997-1998
Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, 104, 18667
- Sander, R. (1999).**
Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3)
<http://www.henrys-law.org>
- Schiel, D. and Richter, W. (1987)**
Use of Raman spectrometry in gas analysis
Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 327, 335
- Schrotter, H. W. (2003)**
Update of reviews on Raman spectra of gases I. Linear Raman spectroscopy
Raman Spectroscopy and Molecular Structure, 661-662, 465

Seitz, J. C., Pasteris, J. D. and Chou, I. M. (1993)

Raman spectroscopic characterization of gas mixtures. I. Quantitative composition and pressure determination of CH₄, N₂, and their mixtures
American Journal of Science, 293, 297

Seitz, J. C., Pasteris, J. D. and Chou, I. M. (1996)

Raman spectroscopic characterization of gas mixtures. II. Quantitative composition and pressure determination of the CO₂-CH₄ system
American Journal of Science, 296, 577

Solexperts (2005)

Rapport d'installation - Instrumentation hydrogéologique après creusement de la niche
rapport ANDRA, D.RP.SOP.05.0007

Steele, L. P., Fraser, P. J., Rasmussen, R. A., Khalil, M. A. K., Conway, T. J., Crawford, A. J., Gammon, R. H., Masarie, K. A. and Thoning, K. W. (1987)

The global distribution of methane in the troposphere
Journal of Atmospheric Chemistry, 5, 125

Stenger, H. G. and Meyer, E. C. (1992)

Laboratory-Scale Coal Combustor For Flue-Gas Emission Studies
Energy & Fuels, 6, 277

Tejeda, G., Fernandez-Sanchez, J. M. and Montero, S. (1997)

High-performance dual Raman spectrometer
Applied Spectroscopy, 51, 265

Thury, M. (2002)

The characteristics of the Opalinus Clay investigated in the Mont Terri underground rock laboratory in Switzerland
C.R. Physique, 3, 923

Van Agthoven, M. A., Fujisawa, G., Rabbito, P. and Mullins, O. C. (2002)

Near-infrared spectral analysis of gas mixtures
Applied Spectroscopy, 56, 593

Van der Lee, J. and De Windt, L. (2002)

CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Users Manual
N°LHM/RD/02/13 Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 116 p

Van Loon, L. R., Soler, J. M. and Bradbury, M. H. (2003)

Diffusion of HTO, ³⁶Cl- and ¹²⁵I- in Opalinus Clay samples from Mont Terri: Effect of confining pressure
8th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere - Migration 01, 61, 73

Vinsot, a., Fierz, T., Feuillarte, L. and Blin, V. (2006)

PC-C Experiment (Gas and Pore Water Equilibration): Gas Circulation and Water Sampling
Mont Terri Project, TN2004-35, 72 p

- Vinsot, A. and Mettler, S. (2006)**
Caractérisation de la composition de l'eau interstitielle du Callovo-Oxfordien - Expérience PAC - Synthèse des résultats au 31/03/2006
Rapport Andra, D RP ADPE 05 0870, 190 p
- Vinsot, A. and Mettler, S. (2007)**
Callovo-Oxfordian Pore Water Geochemical Characterization - PAC Experiment
rapport ANDRA, D RP ALS 07 0008, 84 p
- Vinsot, A., Appelo, C. A. J., Cailteau, C., Wechner, S., Pironon, J., De Donato, P., De Cannière, P., Mettler, S., Wersin, P. and Gäbler, H.-E. (2008a)**
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, in press
- Vinsot, A., Mettler, S. and Wechner, S. (2008b)**
In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition
Physic and Chemistry of the Earth, in press
- Watson, R. T. (2008)**
Environment: challenges and opportunities
Journal of Environmental Monitoring, 10, 288
- Wersin, P., Van Loon, L. R., Soler, J. M., Yllera, A., Eikenberg, J., Gimmi, T., Hernan, P. and Boisson, J. Y. (2004)**
Long-term diffusion experiment at Mont Terri: first results from field and laboratory data
Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, 26, 123
- White, J. U. (1942)**
Long optical paths of large aperture
Journal of the Optical Society of America, 32, 285
- Wojtkowiak, B. and Chabanel, M. (1977)**
"Spectrochimie moléculaire", Imprimerie Bayeusaine, *Technique et Documentation*, (310 p)
- Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N. and Pruess, K. (2006)**
TOUGHREACT--A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO₂ geological sequestration, 32, 145
- Yven, B., Sammartino, S., Géraud, Y., Homand, F. and Villiéras, F. (2007)**
Mineralogy, Texture and Porosity of Callovo-Oxfordian Argillites of the Meuse/Haute-Marne Region (eastern Paris Basin)
Bull. Soc. geol. France, 178, 73

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Christian FOUILLAC, Directeur de Recherche, BRGM, Orléans

Monsieur Johannes ORPHAL, Professeur, Université Paris XII, LISA, Créteil

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame CAILTEAU Cristelle

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Métrologie des pressions partielles de gaz (CO_2 et CH_4) 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"

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Géosciences »

Fait à Vandoeuvre, le 30 juin 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

