



OFFRE D'ALLOCATION DE THESE / PhD GRANT

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS - ED 211 / NATURAL SCIENCES DOCTORAL SCHOOL

Avenue de l'université BP 1155 64 013 PAU Cedex – France

SUJET DE THESE / PhD SUBJECT

TITRE / TITLE:

Sélection des traceurs naturels pour le suivi des stockages en sub-surface d'effluents gazeux dont l'hydrogène

Selection of natural tracers for monitoring subsurface storage of gaseous effluents including hydrogen

RESUME :

Le sujet de recherche proposé dans le cadre de cette thèse s'inscrit dans le contexte de la transition énergétique et de la réduction de l'impact environnemental des activités industrielles.

En droite ligne avec ces objectifs, les initiatives se poursuivent pour favoriser l'intégration d'énergies gaz décarbonées, comme l'hydrogène et le biométhane, dans les infrastructures gazières existantes. Cela implique le développement de nouvelles approches expérimentales et de nouveaux modèles prenant en compte les mécanismes spécifiques auxquels sont soumis ces composés.

Il s'agira plus précisément de contribuer à un des enjeux majeurs auxquels sont confrontés les industriels gaziers : celui de la détection, de l'identification et de la réduction d'éventuelles fuites diffuses. Les travaux à réaliser associeront donc étroitement :

(i) mesures pour détecter, identifier et caractériser des traceurs naturels géochimiques (éléments trace, traceurs isotopiques)

et

(ii) modélisation des interactions eau/gaz/roche/bactéries pour comprendre les mécanismes d'actions biologiques et physico-chimiques impliqués dans la migration des gaz et ainsi discriminer l'origine d'un effluent présent dans des zones de stockage sub-surface.

Le doctorat se déroulera au sein du Laboratoire commun SENG (TEREGA-UPPA).

ABSTRACT:

The research topic proposed in this PhD thesis falls within the context of energy transition and the reduction of the environmental impact of industrial activities.

In accordance with these objectives, initiatives are continuing to promote and facilitate the integration of decarbonated gas energies, such as hydrogen and biomethane, into existing gas supply infrastructures.

This implies the development of new experimental approaches and new models considering the specific mechanisms to which these compounds are subjected. It will contribute to one of the major issues that gas industries are facing: the detection, the identification, and the mitigation of potential diffuse leaks.

The work to be carried out will therefore closely associate:

(i) measures to detect, identify and characterize natural tracers (trace elements, isotopic tracers) and

- (ii) *modeling of water/gas/rock/bacteria interactions to understand biological and physico-chemical mechanisms involved in gas migration and thus discriminate the origin of an effluent present in natural gas storage areas.*

The PhD will take place in SENGA Joint Laboratory (TEREGA-UPPA).

Mots clés (Keywords): Traceurs, gaz, hydrogène, biométhane, géochimie, caractérisation, stockage géologique en aquifère, isotopie, modélisation, transition énergétique
(Tracers, gas, hydrogen, biomethane, geochemistry, characterization, aquifer geological storage, isotope, modeling, energy transition)

CONDITIONS D'EXERCICE / WORKING CONDITIONS

Laboratoires : IPREM <https://iprem.univ-pau.fr> & IPRA/LFCR <https://lfc.univ-pau.fr/>

Directeur de thèse (PhD Director): Isabelle Le Hécho
Co-Directeur de thèse (PhD co-Director): Hervé Carrier
En collaboration avec (In Collaboration with – if any)

Lieu (Place) : 64000 - Pau - France

Date début (start): September/October 2022

Durée (duration): 3 ans (years)

Employeur (employer): Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

Salaire mensuel brut (monthly salary before taxes): 1878 € avec 32 h d'enseignement par an (Contrat doctoral UPPA - projet E2S UPPA) / 1878 € including 32h of teaching activities, each year (UPPA doctoral contract, according to E2S UPPA project)

SAVOIR-FAIRE DU LABORATOIRE / HOST LABORATORY PROFILE

- Les travaux de recherche de l'IPREM sont orientés autour du développement d'instrumentations et de méthodes analytiques pour l'analyse de traces, de spéciation (détection, identification et quantification des formes chimiques des métaux et des métalloïdes) et l'analyse isotopique en milieux environnemental et biologique.
- Une partie des activités de recherche du LFCR porte sur des développements expérimentaux nécessaires à la caractérisation des propriétés physico chimiques sous hautes pressions et hautes températures des fluides complexes (huiles, gaz).
- *IPREM's research work focuses on the development of instrumentation and analytical methods for trace analysis, speciation (detection, identification and quantification of chemical forms of metals and metalloids) and isotopic analysis in environmental and biological media.*
- *Part of the LFCR's research activities focus on experimental developments necessary to characterize physico-chemical properties of complex fluids (oils, gases) at high pressures and temperatures.*

I. Le contexte scientifique / *Scientific Context*

Dans le contexte de la transition énergétique privilégiant les énergies gaz décarbonées, les sites de stockage temporaire de gaz naturel sont amenés à recevoir de nouveaux effluents dits « gaz renouvelables » dont l'hydrogène et le bio méthane. La détection et la réduction des fuites d'effluents gazeux constituent un des enjeux majeurs auxquels sont confrontés les industriels gaziers notamment lorsque des activités de stockage souterrain sont mises en œuvre. Il s'agit de répondre à des impératifs écologiques et de sécurité immédiate préservant les personnels et les installations.

En effet, une installation de stockage de taille moyenne compte plusieurs dizaines de puits injecteurs, producteurs et de surveillance ce qui représente à l'échelle mondiale plusieurs dizaines de milliers d'unités. Ces puits impliquent nécessairement un contact entre le stockage et l'atmosphère. L'intégrité du stockage est garantie par l'étanchéité obtenue par l'ingénierie adéquate et la mise en œuvre de matériaux appropriés. Cependant, différents phénomènes physico-chimiques peuvent altérer les complétions et cimentations de puits et conduire à des fuites (1,2). Celles-ci sont très souvent progressives et présentent de très faibles débits. Elles sont donc particulièrement difficiles à détecter, et peuvent être confondues avec des émanations naturelles de gaz biogénique. L'identification de la nature biogénique ou thermogénique du gaz percolant est donc essentielle.

Les travaux à réaliser dans le cadre de ce doctorat s'inscrivent donc pleinement dans le contexte de la transition énergétique et de la réduction de l'impact environnemental des activités industrielles. Ainsi, la production de données fiables et leur interprétation en prenant en compte les phénomènes physicochimiques gouvernant les interactions gaz/roches/ciment et ceux qui prévalent dans les phénomènes de biodégradation sont de toute première importance.

Les laboratoires IPREM et FLCR mènent des actions communes avec TEREGA depuis plusieurs années sur des sujets connexes (3,4). Le doctorat sera donc réalisé dans un environnement scientifique de haut niveau et stimulant.

In the context of the energy transition favoring decarbonized gas energies, temporary natural gas storage sites are required to receive new effluents known as "renewable gases", including hydrogen and bio methane. Detecting and reducing gas effluent leaks is one of the major challenges facing gas companies, especially when underground storage activities are implemented. It is a question of responding to ecological and safety imperatives while preserving safety of employers and facilities integrity.

Indeed, a medium-sized storage facility has several dozen injector, producer and monitoring wells, which represents several tens of thousands of units worldwide. These wells necessarily involve contact between the storage and the atmosphere. The integrity of the storage is guaranteed by an appropriate sealing obtained by adequate engineering and the use of appropriate materials. However, various physico-chemical phenomena can alter the completions and cementing of wells and lead to leaks (1,2). These leaks are very often progressive and have very low flow rates. They are therefore particularly difficult to detect, and can be confused with natural biogenic gas emissions. The identification of the biogenic or thermogenic nature of the percolating gas is therefore essential.

The work to be carried out as part of this PhD is therefore fully in line with the energy transition and the reduction of the environmental impact of industrial activities. Thus, the production of reliable data and their interpretation taking into account the physicochemical phenomena governing gas/rock/cement interactions and those prevailing in biodegradation phenomena are of major importance.

The IPREM and LFCR laboratories have been carrying out joint actions with TEREKA for several years on related topics (3,4). The PhD will therefore be carried out in a high level and stimulating scientific environment.

II. Les objectifs / Objectives

Les travaux qui seront réalisés dans le cadre de cette thèse devront aboutir au développement d'une méthodologie associant mesures géochimiques et modélisation pour la caractérisation de la nature et de l'origine des effluents gazeux présents dans des zones de stockage souterrain de gaz naturel et à l'avenir de biométhane et d'hydrogène. Le projet concerne d'une part la détermination du fractionnement isotopique du carbone et de l'hydrogène et éventuellement du deutérium des différents composés et gaz étudiés.

D'autre part, il s'agira d'optimiser le développement d'un préconcentrateur pour la détermination des rapports isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ de composés traces d'intérêt, identifiés comme traceurs pertinents, dans des échantillons de gaz en conditions de stockage. La caractérisation des composés majeurs du gaz (hors CO_2) par chromatographie en phase gaz (C_1 à C_3 , H_2 , H_2S) complètera l'étude.

Le travail de doctorat ne traitera pas exclusivement des aspects analytiques : il intégrera une dimension géochimique associée à de la modélisation, avec l'interprétation approfondie des mécanismes d'interactions gaz/roche/ciment ainsi que ceux de dégradation biologique dans le contexte géologique d'infrastructures industrielles.

The work that will be carried out in the framework of this thesis should lead to the development of a methodology combining geochemical measurements and modelling for the characterization of the nature and origin of gaseous effluents present in underground natural gas-biomethane-hydrogen storage areas. This project concerns on the one hand the determination of the isotopic fractionation of carbon and hydrogen and possibly deuterium from different compounds and gas samples.

it will involve optimizing the development of a preconcentrator for the determination of isotope ratios $\delta^{13}\text{C}$ of trace compounds of interest in gas samples under storage conditions. The above list of elements is not exhaustive, as if necessary, other elements and compounds deemed to be of interest may be included. The characterization of the major gas compounds (excluding CO_2) by gas chromatography (C_1 to C_3 , H_2 , H_2S) will complete the study.

The PhD work will not deal exclusively with analytical aspects: it will integrate geochemistry approach link to modelling with the in-depth interpretation of the mechanisms of gas/rock/cement interactions as well as those of biological degradation in the geological context of industrial infrastructures.

III. Plan de travail / Work plan

- Mise en place d'un ensemble expérimental permettant d'échantillonner et de préconcentrer des effluents gazeux, dans différentes conditions opératoires allant de très faibles débits (quelques millilitres par heure) aux conditions ambiantes à de forts débits (pouvant correspondre à plusieurs centaines de litre par heure) en haute pression (10 MPa).
- Développement de méthodologies analytiques y compris un système de préconcentration/prélèvement spécifiques des effluents gazeux cibles et des marqueurs mettant en œuvre des techniques analytiques de séparation (GC) et des couplages analytiques de type GC-ICPMS et GC-IRMS.
- Prélèvement et/ou mesures sur sites industriels. Les développements méthodologiques et les mises au point analytiques permettront de caractériser les différentes origines des gaz prélevés dans un contexte d'émergence progressive des gaz renouvelables
- Modélisation. Il s'agira, en utilisant les résultats analytiques obtenus, de proposer un modèle d'équilibre permettant d'estimer les effets sur les traceurs isotopiques des mécanismes d'action biophysico-chimiques.

- *Setting up of an experimental unit for sampling and preconcentration of gaseous effluents, under various operating conditions ranging from very low flow rates (a few milliliters per hour) to ambient conditions at high flow rates (which can correspond to several hundred liters per hour) and high pressure (10 MPa).*
- *Development of analytical methodologies including a specific preconcentration/sampling system for the target gaseous effluents and markers using analytical separation techniques (GC) and analytical couplings such as GC-ICPMS and GC-IRMS.*
- *Sampling and/or measurements at industrial sites. Methodological and analytical developments will make it possible to characterize the different origins of the sampled gases in the context of the emergence of renewable gas*
- *Modelling. Using the analytical results obtained, an equilibrium model will be proposed to estimate the effects on isotopic tracers of the biophysical-chemical mechanisms of action.*

IV. Références bibliographiques (Literature References)

- [P 1] California Council on Science and Technology (2018). <https://ccst.us/publications/2018/2018NGS.php>.
- [P 2] Bérest P, Réveillère A., Evans D., Stöwer M., Oil Gas Sci. Technol. (74), 2019, 27.
- [P 3] Cachia M., Bouyssiere B., Carrier H., Garraud H., Caumette G., Le Hécho I., Energy and Fuels, 2017, 31 (4), 4294-4300
- [P 4] Cachia M., Bouyssiere B., Carrier H., Garraud H., Caumette G., Le Hécho I., Energy Fuels, 2018, 32 (5), 6397–6400

COMPÉTENCES REQUISES / REQUIRED COMPETENCES

- *Connaissances approfondies (Master ou diplôme équivalent) en chimie analytique, chimie des solutions, chimie pour l'environnement, procédés, hydrogéologie, hydrogéochimie.*
- *Aptitude expérimentale*
- *Aptitude à la modélisation*
- *Initiative, Autonomie, sens de l'organisation et rigueur*
- *Anglais lu, parlé et écrit*
- *The candidate must hold a master or equivalent degree with majors in analytical chemistry, solution chemistry, environmental chemistry, chemical engineering, hydrogeology, geochemistry*
- *Experimental skills / hands on activities*
- *Modeling skills*
- *Sense of initiative, autonomy, organization and thoroughness, good relational qualities.*
- *Good knowledge in English and good writing skills are a plus.*

CRITÈRES D'ÉVALUATION DE LA CANDIDATURE / CRITERIA USED TO SELECT CANDIDATE

Processus de sélection (Selection process steps):

- Constitution d'un Jury de sélection. (*Establishment of the selection committee.*)
- Sélection des candidats sur dossier de candidature. (*evaluation of the applicants cv's*)
- Audition des candidats et classement. (*Interview with the selected candidates and ranking*)

Critères d'évaluation de la candidature (Criteria used in selection of the candidate):

- La motivation, la maturité scientifique et la curiosité du candidat. (*The candidate's motivation, scientific maturity and curiosity.*)
- Ses connaissances en chimie analytique, chimie-physique, géochimie et modélisation. (*candidate's knowledge in organic and physical chemistry, geochemistry and modelling*)
- Ses compétences rédactionnelles (*candidate's writing skills*)
- Ses notes et son classement en Master ou en école d'ingénieur. (*candidate's marks and rankings in M1 and M2 or engineering school*)
- Maîtrise de l'anglais. (*English proficiency*)

CONSTITUTION DU DOSSIER DE CANDIDATURE, DATE LIMITE DE DEPOT / REQUIRED DOSSIER, DATE

Envoyer par email un dossier de candidature comprenant (send an e-mail with your candidature containing):

- CV (CV)
- Lettre de motivation (*cover letter detailing candidate's motivations*)
- Relevé de notes et classements en Master (*candidate's MSc marks and ranking*)
- Lettres de recommandation (*any letters of recommendation*)

DATE LIMITE DE DEPOT DU DOSSIER (limiting date):

30 juin 2022

CONTACTS

e-mail : isabelle.lehecho@univ-pau.fr / herve.carrier@univ-pau.fr