

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:

Caractérisation de traceurs naturels pour l'identification d'effluents gazeux dans des zones de stockage de gaz naturel

Characterization of natural tracers for the identification of gaseous effluents in gas storage areas

RESUME :

Le sujet de recherche proposé dans le cadre de cette thèse de doctorat s'inscrit dans le contexte de la conversion énergétique et de la réduction de l'impact environnemental des activités industriels. Il s'agira de contribuer à un des enjeux majeurs auxquels sont confrontés les industriels gaziers : celui de la détection, l'identification et la réduction des fuites non contrôlées lorsque des activités de stockage souterrain sont mises en œuvre. Les travaux à réaliser associeront étroitement :

(i) mesures pour détecter, identifier et caractériser des traceurs naturels (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 de gaz naturel.

Le doctorat se déroulera au sein du tout nouveau Laboratoire commun SENGA (TEREGA-UPPA).

ABSTRACT:

The research topic proposed in this PhD thesis falls within the context of energy conversion and the reduction of the environmental impact of industrial activities. It will contribute to one of the major issues that gas industries are facing: the detection, the identification and the mitigation of uncontrolled leaks when underground storage activities are implemented. The work to be carried out will 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 the brand-new SENGA Joint Laboratory (TEREGA-UPPA).

Mots clés (Keywords): Traceurs, gaz naturel, biogénique, mesures, isotopie, modélisation (*Tracers, natural gas, biogenics, measurements, isotopes, modeling*)

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): Janvier - Février 2021

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 des fluides pétroliers (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 petroleum fluids (oils, gases)*

I. Le contexte scientifique / Scientific Context

La détection et la réduction des fuites d'effluents gazeux constitue un des enjeux majeurs auxquels sont confrontés les industriels gaziers notamment lorsque des activités de stockage souterrain sont mises en œuvre. Il s'agit à la fois de répondre à des impératifs de sécurité immédiate préservant les personnels et les installations mais aussi, compte tenu des volumes impliqués, à des enjeux économiques et écologiques. En effet, un site de stockage de gaz naturel de taille moyenne pourra compter plusieurs dizaines de puits injecteurs, producteurs et de surveillance. Il s'agit donc à l'échelle mondiale de plusieurs dizaines de milliers d'unités. Ces puits impliquent nécessairement un contact entre le stockage et l'atmosphère. La parfaite intégrité du stockage est garantie par une étanchéité totale 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 non seulement particulièrement difficiles à détecter, mais peuvent être confondues avec des émanations naturelles de méthane biogénique produit par la dégradation de matière organique dans le sol. 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 physico-chimiques 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 TEREKA depuis plusieurs années sur des sujets connexes (3,4). Le doctorat sera donc réalisé dans un environnement scientifique de haut niveau et stimulant.

Detecting and reducing gas effluent leaks is one of the major challenges that gas companies are facing, particularly when underground storage activities are implemented. The aim is to meet not only immediate safety requirements to protect personnel and facilities, but also, given the volumes involved, economic and environmental issues.

Indeed, a medium-sized natural gas storage site may have several dozen injector, producer and monitoring wells. On a global scale, this means several tens of thousands of units. These wells necessarily involve contact between the storage and the atmosphere. The perfect integrity of the storage is guaranteed by a total tightness obtained through adequate engineering and the use of appropriate materials. However, various physico-chemical phenomena can alter well completions and cementing and lead to leaks (1,2). These are very often progressive and present very low flow rates. They are not only particularly difficult to detect, but can also be confused with natural emanations of biogenic methane produced by the degradation of organic matter in the soil. 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 FLCR 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 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. Le projet concerne d'une part la quantification et la détermination du fractionnement isotopique du carbone des BTEX, du CO₂ et du CH₄ et éventuellement du deutérium du CH₄ dans des échantillons de gaz.

D'autre part, il s'agira d'optimiser le développement d'un préconcentrateur pour la détermination des rapports isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ des BTEX ou d'autres composés traces d'intérêt dans les échantillons de gaz en conditions de stockage. La liste des éléments précédents n'est pas exhaustive car si cela s'avère nécessaire, d'autres éléments et composés jugés d'intérêt pourront être inclus. La caractérisation des composés majeurs du gaz (hors CO₂) par chromatographie en phase gaz (C₁ à C₃, H₂, H₂S) complètera l'étude.

Le travail de doctorat ne traitera pas exclusivement des aspects analytiques : il intégrera une dimension de 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 measurements and modelling for the characterization of the nature and origin of gaseous effluents present in underground natural gas storage areas. This project concerns on the one hand the quantification and determination of the isotopic fractionation of carbon from BTEX, CO₂ and CH₄ and possibly deuterium from CH₄ in gas samples.

it will involve optimizing the development of a preconcentrator for the determination of isotope ratios $\delta^{13}\text{C}$ of BTEX or other 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 CO₂) by gas chromatography (C₁ to C₃, H₂, H₂S) will complete the study.

The PhD work will not deal exclusively with analytical aspects: it will integrate an essential dimension of 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.
- 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) at 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.*
- *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., Bouyssièrè B., Carrier H., Garraud H., Caumette G., Le Hécho I., *Energy and Fuels*, 2017, 31 (4), 4294-4300
- [P 4] Cachia M., Bouyssièrè 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/ École d'Ingénieur (*candidate's MSc/engineering school marks and ranking*)
- Lettres de recommandation (*any letters of recommendation*)

DATE LIMITE DE DEPOT DU DOSSIER (limiting date):

15 Décembre 2020

CONTACTS

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