Développements de protocoles méthodologiques pour le monitoring géochimique appliqué à la détection de fuite d'hydrogène (H) à l'aplomb des sites de stockage souterrain

Elodie Lacroix

▶ **To cite this version:**

Elodie Lacroix. Développements de protocoles méthodologiques pour le monitoring géochimique appliqué à la détection de fuite d'hydrogène (H) à l'aplomb des sites de stockage souterrain. Géochimie. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT : 2021LORR0342 . tel-03665471

HAL Id: tel-03665471

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03665471

Submitted on 11 May 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Ecole Doctorale SIReNa

Laboratoire GeoRessources

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : GEOSCIENCES

Par : **Elodie LACROIX**

Sous la direction de : de DONATO Philippe (CNRS/UL)
Encadrement scientifique : LAFORTUNE Stéphane (Ineris)

Développements de protocoles méthodologiques pour le monitoring géochimique appliqué à la détection de fuite d'hydrogène (H_2) à l'aplomb des sites de stockage souterrain

Developments of methodological protocols for geochemical monitoring applied to the detection of hydrogen (H_2) leakages directly from underground storage sites

Date de soutenance : 17 décembre 2021

Membres du jury :

Directeur de thèse :	M. Philippe de DONATO	Directeur de recherche CNRS, Laboratoire GeoRessources – (UL-CNRS), Vandœuvre-lès-Nancy
Rapporteurs :	M. Emeric FREJAFON	Directeur adjoint de la Direction Eau, Environnement, Procédés et Analyses, BRGM, Orléans
	M. Bruno GARCIA	Chef de projet, IFPEN, Rueil Malmaison
Président :	M. Fabrice GOLFIER	Professeur, Université de Lorraine – Laboratoire GeoRessources, Vandœuvre-lès-Nancy
Examinateurs :	Mme. Anne-Gaëlle BADER	Cheffe de projet - Géologue, BRGM, Orléans
	M. Jacques PIRONON	Directeur de recherche CNRS - Laboratoire GeoRessources, Université de Lorraine – Nancy
	M. Stéphane LAFORTUNE	Ingénieur de recherche, Ineris, Verneuil-en-Halatte
Membres invités :	M. Simon JALLAIS	Expert Senior International, Air Liquide, Paris Saclay
	Mme. Natalia QUISEL	Cheffe de projet, VEOLIA ENVIRONNEMENT, Paris

geoRessources

INERIS maîtriser le risque pour un développement durable

La résilience ne s'apprend pas, elle est innée.

Le meilleur est l'ennemi du bien.

L'écoute de chacun est la règle de l'apprentissage.

Tout se construit step by step.

A ma famille,

A mes amis,

A ma musique, ma clarinette.

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers mon directeur de thèse M. Philippe de DONATO ainsi que ma reconnaissance envers mon encadrant de thèse M. Stéphane LAFORTUNE qui se sont beaucoup investis dans mes travaux. Merci pour vos nombreuses réunions scientifiques et vos nombreux conseils rédactionnels tout au long de ces 3 années et demie. Merci de votre soutien en cette période si compliquée et unique mondialement que ce soit en présentiel et si souvent à distance. Merci aussi de votre disponibilité, écoute et patience.

Je tiens par avance à remercier vivement les rapporteurs ainsi que tous les membres du jury, dont je reconnais la tâche ardue et professionnelle, à l'intérêt porté à ce sujet innovant, dynamique et d'actualité, vos disponibilités et apports respectifs, c'est au combien utile et enrichissant.

Je voulais aussi remercier le GIS Géodénergies (financeur) ainsi que l'ensemble des partenaires du projet Rostock'H pour cette thématique de R&D regroupant l'intérêt scientifique et technique incluant de nombreux échanges pluridisciplinaires. Vous avez su apporter vos expériences pour la bonne réalisation de mes travaux de thèse afin de les mener à son terme, avec des résultats utiles pour la science, notre environnement et l'avenir.

Je tiens à remercier l'équipe du laboratoire *GeoRessources* de l'Université de Loraine et tout particulièrement Marie-Camille CAUMON et Odile BARRES pour vos aides précieuses dans tous les domaines, scientifiquement (spécialistes Raman et infrarouge), techniquement mais aussi moralement, votre énorme disponibilité, merci pour vos nombreux conseils et vos grandes expériences personnelles et professionnelles. Je remercie pareillement Xuan LIU, le monsieur Chauvenet, nous avons appris à travailler ensemble sur nos domaines d'expertises, ou chaque échange pouvait à la fois remettre en question la méthode d'approche mais aussi faire avancer la science.

Je voulais aussi remercier l'équipe *SIT* de l'Ineris que j'ai intégrée durant ces années de thèse notamment Arnaud CHARMOILLE, avec qui nous avons pu atteindre ensemble les objectifs du projet de thèse incluant une grande diversité et richesse scientifique, possible grâce à l'expérience et les apports de chacun : je pense notamment à Zbigniew POKRYSZKA, toujours disponible, le monsieur expert de tous les domaines à l'humanité par excellence (*avec cette réplique humoristique : Es-tu malade cette semaine ? Tu n'es pas venue me poser des questions.*), merci à Philippe GOMBERT, le monsieur Catenoy dans toutes les valises et réunions qui nous fait progresser scientifiquement, pas facile d'être un héros, et merci à tous ceux qui m'ont aidé et soutenu y compris les participants des réunions de suivi mises en place en dernière année de thèse. Merci pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble tout au long du projet de ces 3 longues années, et qui nous ont permis de mieux appréhender les méthodes de monitoring des gaz intégrant l'H_2, ainsi que la chimie des eaux avec une application en milieu aquifère. J'ai aussi une profonde gratitude pour Nicolas PILCH pour son énorme soutien à chaque épreuve, son intervention précieuse lors de missions de terrain, ses valeurs humaines et son humour. Et oui j'étais la seule à avoir travaillé dans un vaisseau spatial (*en Haute-Savoie des plaines !!*) durant toute la période unique que nous avons traversée.

Merci à Monsieur RUBE le Maire, son fils et à toute l'équipe de la mairie de Catenoy qui nous ont permis de monter ce projet et de réaliser toutes ces expériences dans un milieu communal durant toutes ces années pour le projet Rostock'H.

Je souhaite également exprimer mes remerciements à tous les sous-traitants respectifs des équipes de l'Université de Lorraine et de l'Ineris, plus particulièrement aux personnes de la société *SOLEXPERTS France* (Médéric PIEDEVACHE, Marion DERRIEN, Alain LAURENT et Alexis CHRETIEN) pour leur investissement et la mise en place du dispositif de complétion à membrane semi-perméable. Merci pour nos discussions sur le plan scientifique et technologique avec votre sympathie, convivialité et assistance lors de missions de terrain.
Je pense aussi à l'équipe *CETRAHE* de l'Université d'Orléans (Nevila JOZJA) et l'équipe *Chrono-environnement* de l'Université de Franche-Comté (Christophe LOUP et Nadia CRINI) pour avoir fait en sorte de nous transmettre des résultats d'analyses fiables dans des délais exceptionnels pour les échantillons d'eau. Merci pour votre professionnalisme.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des intervenants pour la bonne réalisation du projet dont notamment l'équipe des foreurs de la société *Picardie forages SARL* (création d'un nouveau forage sur le site expérimental), l'équipe d'Arnaud PAPIN (analyses des échantillons d'eau prélevés) et du service Achats de l'Ineris (suivis et retraits des commandes de matériels indispensables) ainsi que le personnel administratif de l'Université de Lorraine et de l'Ineris (organisation des missions terrain à Catenoy, événements scientifiques à Paris et missions professionnelles à Nancy).

Je n'oublie pas dans mes remerciements les aides chaleureuses des personnes hiérarchiques de l'Ineris et du laboratoire *GeoRessources* qui m'ont épaulé dans les décisions et les actions à mener pour avoir fait bouger les mammouths et les situations. Un grand merci également à mon équipe de Master, m'ayant épaulé envers toutes les situations, soirées et weekends : je pense en particulier à Jean CAUZID qui a toujours su être là, trouver les mots justes et les bonnes actions mais aussi merci à Yoram TEITLER et Michel CATHELINEAU.

Un grand merci pour les aides permanentes du service informatique de l'Université dont notamment Delphine MARTIN qui a toujours su trouver la solution et les plateformes pour permettre une meilleure productivité au travail à distance, qui m'a aidé et facilité dans les méandres des procédures. C'est une dame au grand cœur, toujours prête à apporter son soutien à distance et en présentiel lorsque tout tombe par terre.

Je tiens bien entendu à remercier l'ensemble des doctorants (Didi, Malik, Elza, Martin, Abdel, Andrea, Camille…), des chercheurs et techniciens du laboratoire *GeoRessources* avec qui nous avons toujours passé de bons moments de créativité, convivialité et d'échanges au sujet d'expériences personnelle ou professionnelle, des petits conseils qui nous font tous gagner des heures par la suite aussi merci à tous.

Je ne saurais jamais assez exprimer mon immense gratitude envers ma famille proche, ce soutien sans limite de jour comme de nuit, pour votre patience infinie, pour chacun de ces précieux moments passés. Merci d'avoir toujours été là et d'avoir parcouru la France entière pour me soutenir, m'aider et supporter à tout moment de la vie. La période entière d'une thèse est tellement intense, éprouvante : c'est une expérience unique riche en rebondissements humains et professionnels. Enorme merci pour tout et vous comprendrez qu'il n'y a pas de mots assez grands et forts pour le dire.

Je n'oublie pas au combien le personnel de la Maison des Chercheurs de Vandœuvre-lès-Nancy qui a toujours trouvé la solution pour mon logement à Nancy et m'a toujours permis de travailler en journée ou très tard le soir et le weekend malgré les méandres et contraintes administratives sans avoir à déménager mon package escargot ou tortue (certains à la fac aussi se reconnaîtront sur ces derniers mots).

A mes amis à travers le monde, que ce soit au Canada, Russie, Allemagne, France, Suisse, en Europe et en Afrique, mes amis musiciens de tous les orchestres à vents des trois régions de France (Haute-Savoie, Meurthe-et-Moselle et Oise), mes amis mosellans des mines, j'exprime une grande reconnaissance pour tout ce que nous avons partagé et que nous partagerons toujours. Je pense aussi à Touti et Nouni (*ou comme je l'écris souvent Tutti et Nunni*) qui, avec leur grand vécu, ont un énorme cœur, des échanges sur des sujets sans barrières ni frontières. Je ne saurais trouver limite à mes mots pour vous dire merci pour chaque instant partagé et de soutien.

Je rends également hommage à Marina, une étoile, un bonheur dans la vie et à *GeoRessources* qui nous a malheureusement quitté beaucoup trop tôt.

Je n'oublie pas tous ceux et celles qui m'ont apporté leur soutien et lumière amenant joie et réconfort à tout instant en cette période si intense et particulière.

Résumé

Associé à la transition énergétique, le stockage souterrain d'H_2 est une solution de stockage de l'énergie. Le projet de recherche « Rostock'H » intégrant ce travail de thèse a associé l'Université de Lorraine et l'Ineris pour développer des méthodes de monitoring géochimique afin d'en analyser les risques et opportunités. Il s'agit de pouvoir stocker l'H_2 dans un volume allant jusqu'à 1 000 000 m^3 entre 300 et 1400 m de profondeur. Le développement d'un site de stockage souterrain implique une maîtrise des risques anté, syn et post-opérationnels par des méthodes de surveillance géochimique. Incolore et inodore, l'H_2 est un gaz volatil et explosif. Une attention particulière est donc portée sur les risques de fuite en subsurface à partir de ces sites de stockage et sur la métrologie associée à cette détection.

Ce travail de thèse a eu trois objectifs : (i) expérimenter des méthodes de monitoring *in situ* et continu à partir d'injections de gaz dissous sur un site expérimental, (ii) déterminer les impacts potentiels d'une fuite dans les « sols » et « nappes phréatiques » avec une analyse modélisée du comportement géochimique de l'H_2 et des paramètres associés, (iii) établir une stratégie de monitoring recommandé pour les sites de stockages souterrains, afin de prévenir de potentielles fuites d'H_2.

Composé d'un aquifère semi-captif à partir de 13 m de profondeur, ce site expérimental du Bassin parisien dispose de plusieurs puits et équipements atteignant les zones saturée et non saturée. Oxydantes, oxygénées et modérément minéralisées, les eaux de cet aquifère ont une composition chimique initiale appartenant au faciès bicarbonaté calcique avec une légère altération en nitrates et sulfates.

Plusieurs étapes ont été nécessaires pour simuler et modéliser une fuite potentielle :

- ✓ Préparation du site et choix des systèmes métrologiques
- ✓ Etablissement de l'état initial du site (ligne de base géochimique) définit à partir de mesures du niveau piézométrique, des paramètres physico-chimiques, d'analyses d'espèces ioniques et des mesures de gaz dissous en puits dédié en combinant spectroscopies Raman (N_2, O_2, CO_2, H_2 et CH_4) et infrarouge (CO_2, CH_4) à l'aide de capteurs optiques
- ✓ Co-injection d'He dissous et de traceurs hydrogéologiques validant le protocole expérimental d'injection d'H_2 et une première analyse de la dynamique de l'aquifère
- ✓ Co-injection d'H_2 dissous et de traceurs sélectionnés selon le protocole adapté lié au retour d'expérience
- ✓ Suivi post-injection déterminant les impacts et la cinétique du retour à l'état initial de la nappe à l'aide notamment du puits dédié et du développement du système de monitoring des gaz dissous par capteurs optiques.

Une concentration initiale d'H_2 dissous à 1,78 $mg.L^{-1}$ a été injectée en conditions de surface durant 2,5 heures dans la nappe. La migration du panache d'H_2 dissous ainsi que d'autres gaz initialement présents dans l'aquifère a été suivie à la fois par méthode continue (spectroscopies Raman et infrarouge) et mesures discontinues (dégazage partiel).

Une dynamique de transfert d'H_2 décroissante dans la nappe a été observée jusqu'à 20 m en aval du puits d'injection : 0,6 $mg.L^{-1}$ à 5 m, 0,17 $mg.L^{-1}$ à 7 m puis $1,8*10^{-3}$ $mg.L^{-1}$ d'H_2 à 10 et 20 m lors de la première semaine. À la suite de l'ajout d'$H_{2(aq)}$, la physico-chimie de l'aquifère a été modifiée avec une augmentation du pH, une diminution du potentiel rédox et de la concentration

en $O_{2(aq)}$. A partir des mesures Raman (à 7 m en aval), un modèle 2D a été établi sur la base d'un processus mixte de diffusion/advection de l'H_2 en supposant un écoulement monocanal au sein de l'aquifère.

Ces résultats expérimentaux acquis valident, sur le long terme, les choix métrologiques appliqués, avec une limite de détection d'H_2 en aquifère à 0,02 $mg.L^{-1}$. Ils confirment ainsi la faisabilité du suivi d'H_2 dans les aquifères peu profonds et mettent en évidence les impacts potentiels des fuites des stockages souterrains atteignant la surface.

Mots clés : Hydrogène, géochimie, monitoring, spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge, aquifère, gaz dissous, stockage souterrain, fuite, impact environnemental, cavité saline.

Publications associées à cette thèse :

Lacroix, E., Lafortune, S., de Donato, P., Gombert, P., Pokryszka, Z., Adélise, F., Caumon, M.-C., Barrès, O., Rupasinghe, S., 2020a. *Development of monitoring tools in soil and aquifer for underground H2 storages and assessment of environmental impacts through an in-situ leakage simulation.* Virtual EGU General Assembly 2020. https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-17949 (Chapitres 2 et 4)

Lafortune, S., Gombert, P., Pokryszka, Z., Lacroix, E., de Donato, P. de, Jozja, N., 2020. *Monitoring Scheme for the Detection of Hydrogen Leakage from a Deep Underground Storage. Part 1: On-Site Validation of an Experimental Protocol via the Combined Injection of Helium and Tracers into an Aquifer.* Applied Sciences 10, 6058-6076. https://doi.org/10.3390/app10176058 (Chapitres 2 et 3)

Lacroix, E., Lafortune, S., de Donato, P., Gombert, P., Pokryszka, Z., Caumon, M.-C., Liu, X., Barrès, O., 2020b. *Metrological assessment of on-site geochemical monitoring methods within an aquifer applied to the detection of H2 leakages from deep underground storages*. Virtual AGU American Geophysical Union-Fall Meeting 2020. https://doi.org/10.1002/essoar.10505922.1 (Chapitres 3 et 4)

Gombert, P., Lafortune, S., Pokryszka, Z., Lacroix, E., de Donato, P., Jozja, N., 2021. *Monitoring Scheme for the Detection of Hydrogen Leakage from a Deep Underground Storage. Part 2: Physico-Chemical Impacts of Hydrogen Injection into a Shallow Chalky Aquifer.* Applied Sciences 11, 2686. https://doi.org/10.3390/app11062686 (Chapitre 4)

Lacroix E., de Donato Ph., Lafortune S., Caumon M.-C., Barres O., X. Liu, Derrien M. and Piedevache M., 2021. *In situ continuous monitoring of dissolved gases (N_2, O_2, CO_2, H_2) prior to H_2 injection in an aquifer (Catenoy, France) by on-site Raman and infrared spectroscopies: instrumental assessment and geochemical baseline establishment*. Analytical Methods 13, 3806–3820. https://doi.org/10.1039/D1AY01063H (Chapitres 2 et 3)

Abstract

Combined with the energy transition, underground H_2 storage is a storage solution for the energy. The research project named "Rostock'H" integrating this thesis work associated the University of Lorraine and Ineris to develop geochemical monitoring methods in order to analyze the risks and opportunities. This project aims to study the risks and opportunities of H_2 storage in salt caverns. The next goal is to be able to store H_2 in a volume of up to 1,000,000 m^3 between 300 and 1,400 m deep. The development of an underground storage site involves controlling pre, syn and post-operational risks by geochemical monitoring methods. Colorless and odorless, H_2 is a volatile and explosive gas. A particular attention is therefore paid to the risks of subsurface leakage from these storage sites and to the metrology associated with this detection.

This thesis work had three main objectives: (i) to experiment in-situ and continuous monitoring methods from dissolved gas injections on a dedicated experimental site, (ii) to determine the potential impacts of a leak in “soils” and “aquifers” with a modeled analysis of the geochemical behavior of H_2 and associated parameters, (iii) to establish recommendations and a monitoring strategy for existing or future underground storage sites to prevent potential H_2 leakages.

Composed of a semi-confined aquifer from 13 m deep, this experimental site in the Paris Basin has several wells and equipments reaching the saturated and unsaturated zones. Oxidizing, oxygenated and moderately mineralized, the waters of this aquifer have an initial chemical composition belonging to the calcium bicarbonate facies with a slight alteration in nitrates and sulphates. Several steps were necessary to simulate and model a potential leak:

- ✓ Preparation of the site and choice of the metrological systems that will be deployed
- ✓ Establishment of the initial state of the site through the definition of a geochemical baseline from measurements of the piezometric level, physico-chemical parameters, analyzes of ionic species and dissolved gas measurements in a dedicated well by combining of the Raman and infrared spectroscopies
- ✓ Co-injection of dissolved He and hydrogeological tracers to validate the experimental protocol of the H_2 injection and to allow a first analysis of the aquifer dynamics
- ✓ Co-injection of dissolved H_2 and tracers selected according to the adapted protocol linked to the experience feedback from the He injection
- ✓ Post-injection monitoring to determine the impacts and the kinetics of return in the initial state of the aquifer using in particular the monitoring system of dissolved gases by optical sensors.

An initial concentration of H_2 dissolved at 1.78 $mg.L^{-1}$ was injected under surface conditions for 2.5 hours into the aquifer. The migration of the dissolved H_2 plume as well as other gases initially present in the aquifer was monitored both by continuous method (Raman and infrared spectroscopies) and discontinuous measurements (partial degassing).

A dynamic of H_2 transfer in the water table was observed up to 20 m downstream from the injection well: 0.6 $mg.L^{-1}$ at 5 m, 0.17 $mg.L^{-1}$ at 7 m then $1.8*10^{-3}$ $mg.L^{-1}$ of H_2 at 10 and 20 m during the first week. Following the addition of $H_{2(aq)}$, the physico-chemistry of the aquifer was modified with an increase of pH, a decrease of redox potential and of the $O_{2(aq)}$ concentration. From continuous measurements by Raman spectroscopy (at 7 m downstream the injection well), a 2D model was established on the basis of a mixed H_2 diffusion/advection process, assuming a single-channel flow in the aquifer.

The experimental results acquired in this thesis work validate, over the long term, the metrological choices applied, with a detection limit of H_2 in aquifer lowered to 0.02 $mg.L^{-1}$. These results thus confirm the feasibility of monitoring dissolved H_2 in shallow aquifers and highlight the potential impacts of leakages from underground storage reaching the surface.

Keywords: Hydrogen, geochemistry, monitoring, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, aquifer, dissolved gas, underground storage, leakage, environmental impact, salt caverns.

Publications associated with this thesis:

Lacroix, E., Lafortune, S., de Donato, P., Gombert, P., Pokryszka, Z., Adélise, F., Caumon, M.-C., Barrès, O., Rupasinghe, S., 2020a. *Development of monitoring tools in soil and aquifer for underground H2 storages and assessment of environmental impacts through an in-situ leakage simulation.* Virtual EGU General Assembly 2020. https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-17949 (Chapitres 2 et 4)

Lafortune, S., Gombert, P., Pokryszka, Z., Lacroix, E., de Donato, P. de, Jozja, N., 2020. *Monitoring Scheme for the Detection of Hydrogen Leakage from a Deep Underground Storage. Part 1: On-Site Validation of an Experimental Protocol via the Combined Injection of Helium and Tracers into an Aquifer.* Applied Sciences 10, 6058-6076. https://doi.org/10.3390/app10176058 (Chapitres 2 et 3)

Lacroix, E., Lafortune, S., de Donato, P., Gombert, P., Pokryszka, Z., Caumon, M.-C., Liu, X., Barrès, O., 2020b. *Metrological assessment of on-site geochemical monitoring methods within an aquifer applied to the detection of H2 leakages from deep underground storages*. Virtual AGU American Geophysical Union-Fall Meeting 2020. https://doi.org/10.1002/essoar.10505922.1 (Chapitres 3 et 4)

Gombert, P., Lafortune, S., Pokryszka, Z., Lacroix, E., de Donato, P., Jozja, N., 2021. *Monitoring Scheme for the Detection of Hydrogen Leakage from a Deep Underground Storage. Part 2: Physico-Chemical Impacts of Hydrogen Injection into a Shallow Chalky Aquifer.* Applied Sciences 11, 2686. https://doi.org/10.3390/app11062686 (Chapitre 4)

Lacroix E., de Donato Ph., Lafortune S., Caumon M.-C., Barres O., X. Liu, Derrien M. and Piedevache M., 2021. *In situ continuous monitoring of dissolved gases (N_2, O_2, CO_2, H_2) prior to H_2 injection in an aquifer (Catenoy, France) by on-site Raman and infrared spectroscopies: instrumental assessment and geochemical baseline establishment*. Analytical Methods 13, 3806–3820. https://doi.org/10.1039/D1AY01063H (Chapitres 2 et 3)

Table des matières

Introduction 1

Chapitre 1 : Contexte, problématique et questionnements scientifiques 4

1.1) Contexte et sites de stockage de gaz 4

1.2) Stockage souterrain de gaz en cavités salines 10

1.3) Monitoring des sites de stockages souterrains de gaz 16

1.3.1) Méthodologies de prélèvements d'échantillons d'eau ou de gaz 17

1.3.2) Description des principales techniques analytiques 20

1.3.3) Analyses in situ et continues couplées au travers d'un dispositif spécifique 31

1.4) Mécanismes de transport de l'H_2 et processus hydrogéochimiques associés 34

1.5) Projet ANR ROSTOCK'H et orientation des travaux de recherche 42

1.5.1) Le projet ANR ROSTOCK'H 42

1.5.2) Problématiques et objectifs de la thèse 43

Chapitre 2 : Présentation du site expérimental, des méthodes de monitoring employées et du protocole d'injection 46

2.1) Caractéristiques du site d'injection et de monitoring : site de Catenoy (Oise) 46

2.2) Suivi de la Zone Saturée (ZS) : dispositif et analyseurs installés 51

2.2.1) Dispositif de monitoring en continu des gaz dissous 51

2.2.2) Dispositif de monitoring de mesures discontinues 59

2.3) Suivi des gaz dans la Zone Non Saturée (ZNS) : dispositifs et analyseurs installés 62

2.4) Suivi des paramètres atmosphériques 64

2.5) Protocole des simulations de fuites par injection d'He ou d'H_2 66

2.5.1) Validation du protocole par injection préliminaire d'eau saturée en He 68

2.5.2) Protocole établi pour l'injection d'eau saturée en H_2 80

Chapitre 3 : Evaluations métrologiques, définition d'une ligne de base hydrogéochimique au sein de l'aquifère calcaire du site avant l'injection d'H_2 dissous 87

3.1) Détermination d'une ligne de base hydrogéologique et physico-chimique 87

3.2) Détermination d'une ligne de base des espèces ioniques 92

3.3) Evaluation métrologique et définition d'une ligne de base géochimique des gaz dissous 97

3.3.1) Suivi des gaz dissous par spectroscopie Raman 98

3.3.2) Suivi du CO_2 dissous par spectroscopie infrarouge 107

3.3.3) Évaluation instrumentale entre les données Raman et infrarouge 112

Chapitre 4 : Etude des impacts hydrogéochimiques et des mécanismes d'échange des gaz au sein de l'aquifère calcaire du site pendant et post-injection d'H_2 dissous 127

4.1) Suivi de l'H_2 dissous et des différents paramètres associés 127

4.2) Analyse des impacts hydrodynamiques de l'aquifère 133

4.3) Analyses des impacts géochimiques (physico-chimiques et ioniques) dans l'aquifère 138

4.3.1) Impacts physico-chimiques 138

4.3.2) Impacts ioniques 148

4.4) Dynamiques de transfert des gaz dissous et d'évolution des paramètres hydrogéochimiques au sein de l'aquifère 158

4.4.1) Modélisation 2D de l'injection d'H_2 dissous 163

4.4.2) Modélisation d'advection-diffusion 168

Chapitre 5 : Recommandations pour le monitoring géochimique à l'aplomb des cavités salines de stockage de gaz comme l'H_2 179

5.1) Rappels du comportement physico-chimique et géochimique de l'H_2 179

5.2) Recommandations à la suite du retour d'expérience acquis sur le terrain 180

Chapitre 6 : Conclusion générale et Perspectives 189

6.1) Conclusion générale de l'étude 189

6.2) Perspectives 198

Références 203

Annexes 227

Annexe A : Fiche descriptive à l'utilisation et du principe de fonctionnement des techniques permettant l'analyse des traceurs hydrogéologiques et espèces ioniques 228

Annexe B : Fiche descriptive à l'utilisation et du principe de fonctionnement des techniques permettant l'analyse des gaz. 231

Annexe C : Synthèses, réalisées en 2018, de l'ensemble des analyseurs et capteurs transportables et portables détectant le H_2 en phases gazeuse et dissoute disponibles dans l'industrie. 237

Annexe D : Bilan des achats effectués des équipements nécessaires aux travaux de la thèse. 246

Annexe E : Bilan des tests de calibration en laboratoire des trois analyseurs ExTox acquis pour des mesures de concentrations du H_2 en phase gazeuse 247

Annexe F : Article publié dans la revue « *Analytical Methods* » en 2021 dans le cadre des travaux de thèse sur le monitoring des gaz dissous par spectroscopies Raman et infrarouge au cours de la ligne de base. 248

Annexe G : Fiches descriptives des capteurs de fibres optiques et de capteurs semi-conducteurs dopés de type HEMT. 270

Table des figures

Figure 1 : Schéma de l'ensemble de la filière « hydrogène » intégrant les sources, les moyens de production de l'H_2, les types de stockages et les différentes applications de ce gaz (d'après Klotz, 2013; Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018; Bouet, 2019; AFHYPAC, 2021). 5
Figure 2 : Répartition de la production d'H_2 en quatre catégories principales dans le monde (A) et en France (B) (d'après Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018). 6
Figure 3 : Représentation schématique des deux typologies de formations salifères contenant les cavités salines (Tarkowski and Czapowski, 2018). 10
Figure 4 : Etapes de méthodologies appliquées pour le potentiel technique d'une cavité saline intégrant un exemple de résultats d'éligibilité territoriale situé au centre de l'Allemagne pour des cavités salines ayant un volume de 500 et 750 km^3 (Caglayan et al., 2020)..... 12
Figure 5 : Carte de l'Europe identifiant les gisements de sel (identifiés en jaune, vert et gris selon leur âge géologique) et des structures salines (identifiées en bleu) à la suite de l'évaluation de l'aptitude à l'hydrogène souterrain (Caglayan et al., 2020). 13
Figure 6 : Etapes de la création et d'opérationnalité d'une cavité saline par lessivage (Hévin, 2019). 14
Figure 7 : Localisation des différentes fuites potentielles d'H_2 le long de puits pour un stockage en cavité saline (Bai et al., 2014)..... 15
Figure 8 : Représentation graphique des différentes phases de gestion au sein d'un projet de stockage souterrain de gaz (Sorensen et al., 2014)..... 16
Figure 9 : Développement de méthodes de monitoring géochimique dépendant de deux types de mesures pour les analyses des concentrations ioniques, de traceurs et de gaz utilisant différentes techniques. 17
Figure 10 : Protocole intégrant les étapes nécessaires à la planification d'essais de traçages hydrogéologiques (Société suisse d'hydrologie, 2022). 19
Figure 11 : Développements successifs du dispositif de mesures in situ et en continu des gaz sur site de 2008 à 2012 (d'après Vinsot et al. 2008; Pironon et al., 2009; Gal et al., 2010; de Donato et al., 2012). 32
Figure 12 : Dispositif générique de GeoRessources et Solexperts « SYSMOG » (SYStème de MOnitoring des Gaz) utilisé sur le site de Lacq-Rousse, intégrant trois modules (Labat et al., 2015). 33
Figure 13 : Evolution de la saturation en H_2 dans une eau douce à une pression d'1 bar (d'après les travaux de Grishuk (1957) dans Kolev (2011))..... 38
Figure 14 : Ensemble des thématiques de recherche du projet ROSTOCK'H (Jallais and Air Liquide, 2019). 43
Figure 15 : Exemple de stockages souterrain d'H_2 en cavité saline..... 44
Figure 16 : Déroulé opérationnel mis en place au cours de la thèse..... 45
Figure 17 : Localisation du site expérimental de Catenoy sur la carte géologique au 1/250 000 (BRGM, carte n°82 – XXV-10 ; d'après Gombert et al., 2012)..... 47

Figure 18 : Coupe schématique du site expérimental de Catenoy (formations géologiques, équipements, ouvrages d'injection et de surveillance) (d'après Gombert et al., 2014). 49
Figure 19 : Photographies (A, B et C) et représentation schématique (D) de la réalisation du piézomètre PZ2 ter sur le site de Catenoy (d'après Derrien et Navelot, 2019). 51
Figure 20 : Dispositif expérimental utilisé sur le site de Catenoy pour des mesures de gaz in situ et en continu par spectroscopies FTIR et Raman (d'après Taquet et al., 2013; Derrien et Navelot, 2019)..... 52
Figure 21 : Installation du module de complétion dans le PZ2 ter sur le site de Catenoy avec le packer et les lignes de circulation de gaz (Photographie de Solexperts, d'après Derrien and Navelot, 2019). 53
Figure 22 : Photographies du système de monitoring des mesures in situ et en continu des gaz dans l'aquifère mis en place sur le site de Catenoy (d'après Lacroix et al., 2020a). 55
Figure 23 : Interfaces des logiciels et plateformes d'acquisition, d'enregistrement automatique et d'extraction de données ainsi que de visualisation des données intégrant les caractéristiques des capteurs correspondants mis en place sur le site de Catenoy, logiciels développés par la société SolExperts..... 56
Figure 24 : Représentation schématique du dispositif d'analyse Raman pour les gaz (Taquet et al., 2013; Taquet 2012)..... 58
Figure 25 : Dispositifs de monitoring concernant la Zone Non Saturée (ZNS) à travers les piézairs, installés sur le site de Catenoy..... 63
Figure 26 : Station météorologique "HOBO" intégrant l'ensemble des capteurs des paramètres atmosphériques mesurés, installée sur le site de Catenoy proche du local technique. 66
Figure 27 : Installation du matériel et protocole expérimental de l'essai d'injection d'eau saturée en He en représentations schématiques et photographies (modifié d'après Lacroix et al., 2020b). 71
Figure 28 : Modèle prédictif en 1D (selon la dimension longitudinale) de propagation du panache d'He dissous (concentrations en $mg.L^{-1}$) à partir des résultats de Gal et al. (2014) et de Gombert et al. (2014) pour les piézomètres PZ2 bis à PZ6 durant 24 jours à l'aide du logiciel PhreeqC-3 avec la database PhreeqC.dat (Lafortune et al., 2020). 72
Figure 29 : Représentation schématique des mesures de concentrations de gaz (ex. He) par dégazage partiel dans les échantillons d'eau prélevés. 73
Figure 30 : Protocole de mesures d'He dissous dans un contenant d'1L par dégazage à la suite de l'agitation mécanique par les deux analyseurs XL3000flex de Inficon et ASM 122D de Alcatel 74
Figure 31 : Evolution des concentrations en lithium et en uranine ($\mu g.L^{-1}$) sur l'axe vertical gauche et en He ($mg.L^{-1}$) sur l'axe vertical droit pour les PZ2 bis (A), PZ3 (B) et PZ4 (C). 79
Figure 32 : Prélèvements manuels d'échantillons d'eau pour différentes catégories de mesures et d'analyses hydrogéochimiques (modifié d'après Lacroix et al., 2020a). 86
Figure 33 : Variation du niveau piézométrique (en m NGF) selon les piézomètres de fin avril 2018 à début novembre 2019 (A) et du 6 avril au 5 mai 2019 (B) sur le site de Catenoy. 88

Figure 34 : Dispersion des mesures par la méthode statistique des boîtes de Turkey (ou boxplot) pour les valeurs d'ORP en mV (A) et les concentrations d'O_2 dissous en $mg.L^{-1}$ (B) durant la ligne de base géochimique (modifié d'après Lafortune et al., 2020). 90
Figure 35 : Dispersion des mesures par la méthode statistique des boîtes de Turkey pour les valeurs de niveau piézométrique normalisées à la côte NGF durant la ligne de base géochimique. 91
Figure 36 : Dispersion des mesures par la méthode statistique des boîtes de Turkey pour la somme des concentrations de l'ensemble des espèces ioniques majeures par piézomètre durant la ligne de base géochimique. 93
Figure 37 : Dispersion des mesures par la méthode statistique des boîtes de Turkey pour la somme des concentrations de l'ensemble des espèces ioniques mineures par piézomètre durant la ligne de base géochimique. 94
Figure 38 : Exemple de spectre Raman obtenu durant la période de ligne de base géochimique (Lacroix et al., 2021). 99
Figure 39 : Evolution quantitative de la concentration en N_2 dissous (les valeurs des données sont indiquées en bleu et celles de la moyenne mobile en orange) et de la concentration en O_2 dissous (les valeurs des données sont indiquées en noir et celles de la moyenne mobile en jaune) du 7 mai au 19 novembre 2019, calculée à partir des données spectrales Raman (Lacroix et al., 2021). 104
Figure 40 : Evolution quantitative des concentrations en CO_2 dissous (les valeurs des données sont indiquées en violet et la moyenne mobile en orange) du 7 mai au 19 novembre 2019, calculée à partir des données spectrales Raman (Lacroix et al., 2021). 105
Figure 41 : Evolution quantitative des concentrations en H_2 dissous (les valeurs des données sont indiquées en noir et la moyenne mobile en orange) du 7 mai au 19 novembre 2019, calculée à partir des données spectrales Raman (Lacroix et al., 2021). 107
Figure 42 : Exemple de spectres infrarouges typiques enregistrés dans le puits PZ2 ter sur le site de Catenoy (Lacroix et al., 2021). 108
Figure 43 : Exemple de l'aire du pic étudié pour le signal infrarouge du CO_2 sur l'ensemble des spectres acquis permettant le calcul des concentrations absolues en CO_2 de l'équation 20. 109
Figure 44 : Evolution quantitative des concentrations en CO_2 dissous (les valeurs des données sont indiquées en violet et la moyenne mobile en orange) du 7 mai au 19 novembre 2019, calculée à partir des données spectrales infrarouges (Lacroix et al., 2021). 111
Figure 45 : Représentation schématique des paramètres à déterminer pour le calcul du Signal-to-Noise Ratio (SNR) par la méthode Peak-to-Peak (PP) concernant chaque gaz étudié sur chaque spectre Raman acquis (modifié d'après Shrivastava and Gupta, 2011). 113
Figure 46 : Évolution du rapport signal/bruit (SNR) de N_2, O_2 et CO_2 durant la période de ligne de base géochimique du 7 mai au 19 novembre 2019 (Lacroix et al., 2021). 116

Figure 47 : Raman (figurés en ronds bleus) et infrarouge (figurés en triangles orange) pour les concentrations de CO_2 dissous sur une période de 203 jours correspondant à celle de la ligne de base géochimique du 7 mai (date = 0) au 19 novembre 2019 (Lacroix et al., 2021). 118
Figure 48 : Evolution du ratio entre les concentrations de moyennes mobiles des concentrations de CO_2 dissous mesurées par infrarouge et celles mesurées par Raman au cours de la période du 19 mai au 19 juin 2019 (Lacroix et al., 2021). 119
Figure 49 : Détermination de la concentration moyenne en CO_2 dissous par une simulation géochimique à l'aide du logiciel PhreeqC-3 avec la database PhreeqC.dat prenant en compte les valeurs moyennes des paramètres physico-chimiques (pH, température et masse volumique) et ioniques (HCO_3^-, Ca^{2+}, Cl^-, K^+, Mg^{2+}, Na^+, NO_3^- et SO_4^{2-}) des eaux de Catenoy prélevées et analysées au cours de la période de ligne de base géochimique (c'est-à-dire de mai 2019 à novembre 2019). 121
Figure 50 : Evolution des concentrations en CO_2 dissous ($mg.L^{-1}$) du 19 mai au 19 novembre 2019 par calcul de la Transformée de Fourier réalisé à partir des données d'origine en infrarouge (figure a, courbe rouge) et Raman (figure b, courbe violette). 123
Figure 51 : Représentations photographique (à gauche) et schématique (à droite) de l'impact potentiel des fluctuations de la teneur en CO_2 atmosphérique sur les mesures acquises par le spectromètre FTIR. ... 124
Figure 52 : Evolution des concentrations en CO_2 mesurées en ppmv dans la cellule infrarouge (sur l'axe vertical gauche) et de la température extérieure mesurée à l'ombre en °C au niveau de la station météorologique du site de Catenoy (sur l'axe vertical droit). 125
Figure 53 : Photographies présentant les différents dispositifs d'injection d'H_2 dissous sur le site de Catenoy (Lacroix et al., 2020b; Gombert et al., 2021). 128
Figure 54 : Evolution de la concentration en H_2 dissous dans la cuve de 5 m^3 durant la mise en solution d'H_2 (Gombert et al., 2021). 129
Figure 55 : Évolution des paramètres physico-chimiques pendant la mise en solution de l'H_2 dans la cuve de 5 m^3 contenant l'eau extraite de la nappe de Catenoy (Gombert et al., 2021). 130
Figure 56 : Dispositifs de prélèvements d'échantillons d'eau et de mesures in situ mis en place au puits d'injection et aux puits de surveillance en amont et en aval proches (modifié d'après Gombert et al., 2021). 132
Figure 57 : Mesures du niveau piézométrique de la nappe sur le site de Catenoy pour les piézomètres PZ1 à PZ2 bis et PZ3 à PZ6 au moment de l'injection d'H_2 dissous précédée de celle des traceurs mélangés et saturés dans l'eau extraite (Gombert et al., 2021). 133
Figure 58 : Evolution de la concentration des traceurs hydrogéologiques (uranine (courbe verte) et lithium (courbe rouge)) et gazeux (He (courbe bleue)) en $\mu g.L^{-1}$ durant une période de 50 jours de mesures à partir du début de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe (Gombert et al., 2021)..... 135
Figure 59 : Evolution des concentrations maximales mesurées pour les trois traceurs (Uranine, Lithium et He) à 5 m en aval (PZ2 bis) du puits d'injection en $\mu g.L^{-1}$ par échelle logarithmique durant 2 jours de mesures à partir du processus de double injection dans la nappe (Gombert et al., 2021). 136

Figure 60 : Évolution comparative du potentiel d'oxydoréduction (ORP en mV) et de la concentration de traceur uranine (en µg.L^{-1}) à 20 m en amont (PZ1), au puits d'injection (PZ2) et à 5 m en aval (PZ2BIS) (modifié d'après Gombert et al., 2021). 140
Figure 61 : Évolution comparative du potentiel d'oxydoréduction (ORP en mV) et de la concentration en uranine (en µg.L^{-1}) sur des distances en aval du puits d'injection avec pour référence les valeurs du PZ1 (20 m en amont) durant 30 jours depuis le début de l'injection (Gombert et al., 2021)..... 141
Figure 62 : Évolution comparative des concentrations en O_2 dissous (en mg.L^{-1}) et de la concentration de traceur (uranine en µg.L^{-1}) à 20 m en amont (PZ1), au puits d'injection (PZ2) et à 5 m en aval (PZ2BIS) (modifié d'après Gombert et al., 2021). 143
Figure 63 : Évolution comparative du pH et de la concentration en uranine à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) (modifié d'après Gombert et al., 2021). 145
Figure 64 : Évolution comparative de la conductivité électrique (EC) et de la concentration en uranine à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) (Gombert et al., 2021). 147
Figure 65 : Evolutions comparatives des concentrations d'ions dominants (Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^-) en mg.L^{-1} et d'uranine en µg.L^{-1} à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) du puits d'injection suite à l'injection d'H_2 dissous. 151
Figure 66 : Évolution comparative des concentrations d'ions dominants (Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^-) en mg.L^{-1} et de la concentration en uranine (en µg.L^{-1}) sur des distances en aval du puits d'injection avec pour référence les valeurs du PZ1 (20 m en amont) durant 50 jours (Gombert et al., 2021). 152
Figure 67 : Évolution comparative des concentrations en ions des métaux alcalins (Na^++K^+) et de l'halogène (Cl^-) en mg.L^{-1} mais aussi en uranine en µg.L^{-1} à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) du puits d'injection à partir du processus de la double injection en novembre 2019. 153
Figure 68 : Evolution de la concentration en ions nitrates (NO_3^-), sulfates (SO_4^{2-}) et ammonium (NH_4^+) en mg.L^{-1} selon la distance par rapport au puits d'injection : de 20 m en amont jusqu'à 60 m en aval à partir de l'injection en novembre 2019 (Gombert et al., 2021)..... 156
Figure 69 : Evolution des concentrations en H_2 dissous détectées par deux méthodes d'analyse différentes : mesures par dégazage partiel et mesures par spectroscopie Raman du 19 novembre (moment de l'injection) au 28 novembre 2019 (soit sur une période de 10 jours) selon la distance en aval par rapport au puits d'injection (modifié d'après Lacroix et al., 2020b). 160
Figure 70 : Zoom du pic d'H_2 sur le spectre Raman au maximum de la concentration mesurée, 23 heures après l'injection d'H_2 dissous dans la nappe. 161
Figure 71 : Représentation schématique de la méthode d'injection sur le site expérimental de Catenoy à travers le PZ2 où le niveau piézométrique est localement situé à 12 m de profondeur..... 164
Figure 72 : Représentation schématique du modèle en 2D tenant compte des profils de concentration vertical (à gauche) et horizontal (à droite) du panache injecté. 165
Figure 73 : Représentation schématique de la forme initiale simulée du panache d'eau saturée en H_2 injecté dans la nappe. 168

Figure 74 : Représentation schématique en 1D d'une injection brève d'un soluté de masse M_0 selon un axe longitudinal au sein d'un milieu infini (Klinka et al., 2012; Gutierrez et al., 2013). 168
Figure 75 : Solution schématique de l'évolution des concentrations maximales mesurées à des instants t_1, t_2 et t_3 lorsque le panache se déplace vers l'aval selon l'équation d'advection-diffusion en 1D (Socolofsky and Jirka, 2002; Eq.24)..... 169
Figure 76 : Carte piézométrique du site de Catenoy à la date du 01/04/2019 (veille de l'injection d'He dissous)..... 171
Figure 77 : Représentation schématique de l'avancement du panache en bleu du soluté injecté (sur la base d'une injection brève) à deux dimensions avec une direction spécifique de l'écoulement de la nappe par rapport à l'axe des abscisses pris comme axe de référence, dépendant de l'angle θ (Klinka et al., 2012; Gutierrez et al., 2013)..... 171
Figure 78 : Courbe de restitution la plus adaptée (en rouge) par rapport aux données de moyennes mobiles des concentrations en H_2 dissous calculés à partir des mesures spectroscopiques Raman (en bleu) durant les 123 premières heures (soit les 5 premiers jours) après l'injection. 174
Figure 79 : Représentation schématique de la modélisation multicanale du point d'injection jusqu'au point de détection du soluté (modifiée d'après Leibundgut et al., 2009 dans Bodin, 2020). 178
Figure 80 : Principe de fonctionnement du phénomène d'excitation SPR (résonnance plasmonique de surface) (Cai et al., 2019). 187
Figure 81 : Représentation schématique de la conception d'un capteur HEMT (High Electron Mobility Transistors) (Sokolovskij et al., 2017). 188
Figure 82 : Equations permettant de calculer la section efficace au Raman d'un gaz d'après Schrötter and Klöckner (1979) et Garcia-Baonza et al. (2012) (A) puis Taquet et al. (2013) (B). 199

Table des tableaux

Tableau 1 : Présentation des catégories géologiques de stockage souterrain les plus adaptées pour le gaz naturel, le CO_2 et le H_2 (d'après Buschbach and Bond, 1974; Katz and Tek, 1981; Laier and Øbro, 2009; Bondarev et al., 2018 ; Hendriks and Blok, 1993; Koide et al., 1993; Maldal and Tappel, 2004; Solomon, 2007 ; Lord et al., 2014; Crotogino, 2016; Ineris, 2016; Tarkowski, 2017; Lemieux et al., 2019; Tarkowski, 2019)..... 9
Tableau 2 : Caractéristiques des cavités salines présentes et exploitées pour le stockage d'H_2, aux Etats-Unis et au Royaume-Uni (modifié d'après Crotogino, 2016; DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2017 et Hévin, 2019). 11
Tableau 3 : Types de technologies principales d'analyses des concentrations en traceurs hydrogéologiques et en espèces ioniques (d'après Fritz, 1987; Stetzenbach et al., 1994; Barwick et al., 1999; Fernández-Turiel et al., 2000; Jackson, 2000; Goldscheider et al., 2008; El-Said et al., 2009; Sánchez Rojas and Bosch Ojeda, 2009; Pröfrock and Prange, 2012; Tissue, 2012; Gal et al., 2014; Gombert et al., 2014b; Sun, 2015; Petit et al., 2021)..... 23
Tableau 4 : Types de technologies principales de capteurs de gaz décrivant leurs caractéristiques techniques générales (d'après Jessop, 1966; Lee et al. 2003; Bouchet et al., 2009; Liu et al. 2013; Larin et al. 2015; Bishop et al., 2016; ASCH and POUSSERY, 2017; Dai et al. 2017; Sokolovskij et al., 2017; Yang et al. 2018; Cai et al. 2019; Kim et al., 2019; Prinzhofer et al., 2019). 27
Tableau 5 : Types de technologies principales d'analyseurs de gaz décrivant leurs caractéristiques techniques générales (d'après Morville et al., 2004; Lombardi et al., 2006; Bouchet et al., 2009; Gal et al., 2010; de Donato et al., 2011; Larin et al. 2015; Zazzeri et al., 2015; Jehlička et al., 2017; Vinsot et al., 2017; Berta et al., 2018; Kim et al., 2019; Lowry et al., 2020). 30
Tableau 6 : Caractéristiques techniques des piézomètres installés sur le site de Catenoy. 50
Tableau 7 : Concentration maximale de chaque traceur hydrogéochimique par piézomètre (modifié d'après Lafortune et al., 2020). 76
Tableau 8 : Planning et nombre de prélèvements d'eau réalisés pour les analyses des traceurs hydrogéologiques : He et traceurs fluorescent comme l'uranine et ionique comme le lithium pour chaque piézomètre. 81
Tableau 9 : Planning et nombre de prélèvements d'eau réalisés pour les analyses des éléments chimiques majeurs et mineurs pour chaque piézomètre (A) et détaillé pour le PZ2bis au cours de la semaine n°1 (B). 82
Tableau 10 : Planning et nombre de mesures physico-chimiques réalisées pour chaque piézomètre (A) et détaillé au cours de la semaine n°1 (B). 83
Tableau 11 : Planning et nombre des mesures de niveau piézométrique réalisées pour chaque piézomètre (A) et détaillé au cours de la semaine n°1 (B). 84

Tableau 12 : Planning et nombre de mesures de gaz dissous par prélèvement d'eau et de gaz en phase gazeuse réalisées pour chaque piézomètre (A), détaillées au cours de la semaine n°1 (B) et mesures du H_2 en phase gazeuse dans le volume du piézomètre PZ2 selon la profondeur au-dessus du niveau piézométrique (C). 85
Tableau 13 : Principales caractéristiques des paramètres physicochimiques pendant la ligne de base géochimique (de fin avril 2018 à mi-novembre 2019) 89
Tableau 14 : Principales caractéristiques des concentrations en $mg.L^{-1}$ des espèces ioniques majeures présentes (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}) dans la nappe de Catenoy durant la ligne de base géochimique (de fin avril 2018 à mi-novembre 2019) (modifié d'après Lafortune et al., 2020) 92
Tableau 15 : Principales caractéristiques des concentrations en $mg.L^{-1}$ des espèces ioniques mineures présentes (NO_2, NH_4^{+}, SO_3^{2-}, S^{2-}, Fe et Mn totaux) dans la nappe de Catenoy durant la ligne de base géochimique (de fin avril 2018 à mi-novembre 2019) (modifié d'après Lafortune et al., 2020). 94
Tableau 16 : Comparaison des concentrations en $mg.L^{-1}$ (moyenne et incertitude de mesure) des espèces ioniques majeures présentes (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}) dans la nappe de Catenoy entre l'étude actuelle et les travaux de Gombert et al. (2014). 95
Tableau 17 : Comparaison des concentrations en $mg.L^{-1}$ (moyenne et incertitude de mesure) des espèces ioniques mineures présentes (NO_2^{-}, NH_4^{+}, Fe et Mn totaux) dans la nappe de Catenoy entre l'étude actuelle et les travaux de Gombert et al. (2014). 96
Tableau 18 : Résultats d'analyse des concentrations ioniques (en $mg.L^{-1}$) d'une eau souterraine provenant d'un aquifère calcaire d'eau douce (modifié d'après Dassargues, 2020; Petit et al., 2021). 97
Tableau 19 : Section efficace de diffusion relative au Raman pour chaque gaz étudié (Schrötter and Klöckner, 1979; Burke, 2001; Garcia-Baonza et al., 2012) 100
Tableau 20 : Moyenne et incertitude (écart-type standard) des concentrations en N_2 et O_2 dissous ($mg.L^{-1}$) déterminées à partir des valeurs des données Raman pour chacune des neuf périodes de la ligne de base géochimique (Lacroix et al., 2021) 104
Tableau 21 : Moyenne et incertitude (écart-type standard) des concentrations en CO_2 dissous ($mg.L^{-1}$) déterminées à partir des valeurs des données Raman pour chacune des neuf périodes de la ligne de base géochimique (Lacroix et al., 2021) 106
Tableau 22 : Moyenne et incertitude (écart-type standard) des concentrations en CO_2 dissous ($mg.L^{-1}$) déterminées à partir des valeurs des données infrarouges pour chacune des sept périodes de la ligne de base géochimique (Lacroix et al., 2021) 111
Tableau 23 : Paramètres saisis pour la modélisation géochimique à l'aide du logiciel PhreeqC-3 avec la database PhreeqC.dat. Ils sont valables pour un échantillon d'eau prélevé le 19/11/2019 vers la fin du processus d'injection d'H_2 au fond de la cuve de 5 m^3. 149
Tableau 24 : Valeurs caractéristiques générales de la conductivité hydraulique K (en $m.s^{-1}$) selon le type de lithologie et d'objets structuraux (modifié d'après Dassargues, 2020b). 167

Tableau 25 : Valeurs et définition des paramètres hydrodynamiques du transfert de l'H_2 dissous dans la nappe à 7 m en aval du puits d'injection. 173
Tableau 26 : Caractéristiques du transfert de l'H_2 dissous injecté dans la nappe jusqu'à une distance de 7 m en aval du puits d'injection entre le modèle 2D définies par le logiciel TRAC et la tendance des données de moyennes mobiles calculées à partir des mesures spectroscopiques Raman. 175
Tableau 27 : Liste des solutions analytiques pré-définies avec les paramètres, dans la version 1.6.8 du logiciel TRAC (Klinka et al., 2012). 177
Tableau 28 : Proposition des paramètres hydrogéochimiques à suivre pour la détection et la surveillance d'une fuite d'H_2 avec la compréhension des processus biogéochimiques afin d'en déterminer les impacts observés en aquifère de subsurface selon les conditions de l'étude sur le site de Catenoy. 184

Liste des abréviations

Abréviations des organismes et organisations

AIE	Agence Internationale de l'Energie
ANR	Agence Nationale de la Recherche
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CEI	Communauté des Etats Indépendants
EPIC	Etablissement Public à caractère Industriel et Commercial
GIEC (ou IPCC)	Groupe d'Expert Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (ou Intergovernmental Panel on Climate Change)
GIS	Groupement d'Intérêt Scientifique
IPCEI	Important Projects of Common European Interest
IPGP	Institut de Physique du Globe de Paris
WPs	Work Packages
ZERT	Zero Emission Research and Technology center

Abréviations des techniques analytiques, des appareils et mesures associés

CCD	Charge-Coupled Device
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy
FBG	Fiber Bragg Grating
FTIR	Fourier Transform InfraRed
GC	Gas Chromatography
HEMT	High Electron Mobility Transistors
IC	Ion-exchange Chromatography
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
LOD (ou LD)	Limit Of Detection (ou Limite de Détection)
PE	Pleine Echelle
PES	PolyEster Sulfone
PP	Peak-to-Peak
RRSCS	Raman Relative Scattering Cross Section
SNR	Signal-to-Noise Ratio
SPR	Surface Plasmon Resonance
SYSMOG	SYStème de MOnitoring des Gaz
TFBG	Titled Fiber Bragg Grating
UV	Ultra-Violet

Abréviations des domaines et paramètres scientifiques

ATEX	ATmosphère EXplosive
CCS	Carbon Capture and Storage
CEC	Capacité d'Echange Cationique
EC	Electrical Conductivity
GES	Gaz à Effet de Serre
LIE	Limite d'Inférieure d'Explosivité
NGF (ou ASL)	Nivellement Général de la France (ou Above Sea Level)
(C) NTP	(Conditions) Normales de Température et de Pression
ORP	Oxydo-Reduction Potentiel
PA	Piézair
PhreeqC	PH REdox EQuilibrium in C language
PZ	Piézomètre
Rostock'H	Risques et Opportunités sur les STOCKages d'Hydrogène
SI	Saturation Index
TDS	Total des Solides Dissous
ZNS	Zone Non Saturée
ZS	Zone Saturée

Introduction

Le stockage de l'hydrogène (H_2) en cavité saline est envisagé comme une solution de stockage de l'électricité produite grâce aux énergies renouvelables intermittentes (éolien, photovoltaïque) dans le cadre de la transition énergétique. Le projet de recherche « Rostock'H » dans lequel s'inscrit ce travail de thèse est piloté par le Groupement d'Intérêt Scientifique (GIS) Géodénergies et a associé plusieurs partenaires dont l'Université de Lorraine et un EPIC (Etablissement Public à caractère Industriel et Commercial), l'Ineris pour étudier les risques et opportunités du stockage de l'H_2 dans ces cavités. Il s'agit, dans un avenir proche, de pouvoir stocker l'H_2 dans un volume compris entre 200 000 et 1 000 000 m^3 à des profondeurs variant de 300 à 1400 m. Quatre cavités salines sont actuellement exploitées à l'échelle internationale pour le stockage de ce gaz : une au Royaume-Uni (Teesside) et trois au Texas, États-Unis (Clemens, Moss Bluff et Spindletop). Des perspectives pour ce type de stockage existent en Europe, notamment en France à Etrez.
Cependant, le développement d'un site de stockage souterrain implique une maîtrise des risques anté, syn et post-opérationnels, notamment par des méthodes de surveillance environnementale géochimiques. Incolore et inodore, l'H_2 est aussi un gaz très volatil et sa gamme d'explosivité est large puisqu'elle se situe entre 4 et 75 %vol. en termes de teneur dans l'air atmosphérique. Par conséquent, une attention particulière est portée sur la possibilité des risques de fuite dans la géosphère proche de la surface à partir de ces stockages souterrains.

Pour répondre à cette problématique, ce travail de thèse s'est axé sur trois objectifs principaux reposant sur l'utilisation de méthodes de monitoring *in situ* et continu sur site, la détermination des impacts potentiels d'une fuite au sein de la géosphère plus particulièrement dans les sols et nappes phréatiques puis l'établissement des recommandations et d'une stratégie de monitoring pour les sites de stockages souterrains en prévention de potentielles fuites d'H_2.
Pour mener à bien ces objectifs, un site expérimental a été dédié. Il se situe dans le Bassin parisien à 20 km de nord de l'Ineris, sur le territoire de la commune de Catenoy. Ce site est composé d'un aquifère semi-captif localisé dans la craie du Sénonien (Crétacé) contenant majoritairement de la calcite, principale phase minérale de la roche-réservoir. D'un niveau piézométrique moyen à 13 m de profondeur, cet aquifère crayeux est recouvert par des couches de la série sableuse, argileuse et silteuse datées du Tertiaire. Ayant déjà fait l'objet d'études antérieures de simulation de fuite par injection de gaz (He et CO_2), ce site dispose de plusieurs puits atteignant les zones saturée et non saturée alignés principalement dans le sens d'écoulement principal de l'aquifère, d'une station météorologique et d'un local technique permettant d'acquérir des mesures

d'analyses en continu avec une alimentation électrique du circuit mais aussi de stocker l'ensemble des appareils nécessaires aux prélèvements d'échantillons d'eau. Les eaux de cet aquifère ont une composition chimique initiale appartenant principalement au faciès bicarbonaté calcique avec une légère altération en nitrates et sulfates. Elles sont proches de la neutralité, oxydantes, oxygénées et modérément minéralisées.

Afin de réaliser l'injection d'H_2 dissous au sein de cet aquifère et d'interpréter les résultats obtenus, plusieurs étapes de méthodologie ont été nécessaires comme les phases de (i) préparation du site et d'établissement de l'état initial du site avec des mesures du niveau piézométrique, des paramètres physico-chimiques, d'analyses d'espèces ioniques et des mesures gaz dissous par spectroscopies Raman et infrarouge, (ii) co-injection d'hélium (He) dissous et de traceurs hydrogéologiques avec 3 fluorescents et 2 ioniques pour servir de test initial et valider la protocole expérimental retenu, (iii) co-injection d'H_2 dissous et de traceurs sélectionnés avec 1 fluorescent, 1 ionique et l'He selon le protocole adapté en lien avec le retour d'expérience de l'injection d'He, puis (iv) suivi post-injection afin de déterminer les impacts et la cinétique du retour à l'état initial de la nappe.

Le manuscrit s'articule en 6 chapitres de la manière suivante :

- Chapitre 1 : Présentation du contexte, de la problématique et des questionnements scientifiques à l'aide d'une synthèse bibliographique sur les applications de l'H_2, les caractéristiques des sites de stockage de ce gaz, les différentes techniques et méthodes de monitoring hydrogéochimiques ainsi que les mécanismes de transfert de l'H_2 dans un milieu fluide et les processus hydrogéochimiques associés. Les objectifs des travaux de recherche sont donc définis dans ce chapitre.
- Chapitre 2 : Description des expérimentations sur site et travaux de recherche à entreprendre en intégrant la présentation du site expérimental dédié, le dispositif et analyseurs nécessaires au suivi de la zone saturée pour des mesures continues et discontinues, ceux nécessaires au suivi de la zone non saturée puis ceux utiles pour le suivi des paramètres atmosphériques. Le protocole des injections de gaz dissous (He puis H_2) est également explicité dans ce chapitre.
- Chapitre 3 : Évaluations métrologiques ainsi que la définition d'une ligne de base hydrogéochimique (hydrodynamique, physico-chimie et chimie ionique) et des gaz dissous au sein de l'aquifère calcaire avant injection d'H_2 dissous.

- Chapitre 4 : Étude des impacts hydrogéochimiques (hydrodynamique, physico-chimie et chimie ionique) et des mécanismes d'échange des gaz au sein de cet aquifère pendant et après l'injection d'H_2 dissous.
- Chapitre 5 : Recommandations pour le monitoring des futures cavités salines de stockage d'H_2 en s'appuyant sur le retour d'expérience technique et méthodologique de l'ensemble des travaux et des discussions détaillées dans les chapitres précédents, pour ensuite l'extrapoler aux conditions potentiellement rencontrées dans le cadre d'un stockage profond de gaz.
- Chapitre 6 : Conclusion générale de l'étude soulignant l'ensemble des résultats obtenus avec les innovations techniques et méthodologiques mises à disposition pour cette étude afin de permettre d'établir des recommandations. Présentation des perspectives établies pour des développements futurs en termes de méthodologies, mais aussi de connaissances scientifiques.

Chapitre 1 : Contexte, problématique et questionnements scientifiques

1.1) Contexte et sites de stockage de gaz

A l'échelle mondiale, le système énergétique actuel est principalement basé sur l'utilisation des énergies fossiles telles que le pétrole, le gaz et le charbon incluant le développement de sites de stockage souterrain (Laier and Øbro, 2009; Plaat, 2009; Total, 2015; Sunjay and Singh, 2019) et l'exploitation de mines et de réservoirs (Gal et al., 2010). Par conséquent, des concentrations importantes de certains Gaz à Effet de Serre (GES) comme le CO_2 ont été émises au sein de l'atmosphère (Choi et al., 2009). Ce phénomène est l'une des causes du changement climatique évoquées par le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC ou IPCC en anglais, (IPCC, 2018)). En sachant que la consommation énergétique mondiale ne cessera de croître au fil des années (Choi et al., 2009), des solutions à la fois environnementales, économiques et de santé publique sont recherchées depuis ces dernières décennies afin de lutter contre le dérèglement climatique, en développant notamment les énergies renouvelables (Adisaputro and Saputra, 2017; Bader and Lipiński, 2017; Kotzebue and Weissenbacher, 2020; Millot et al., 2020).

Ce changement progressif, appelé « transition énergétique », permet de développer le secteur des énergies à faible empreinte ou neutre en carbone en termes de sources, moyens de production, stockage et applications comme les énergies nucléaires et renouvelables. Ces dernières sont tout d'abord constituées de sources d'énergies hydraulique, éolienne, solaire, géothermique et celle liée à la biomasse (Jacquelin and Bader, 2013; Gielen et al., 2019). Cependant, certaines de ces sources sont intermittentes comme celles liées aux énergies éolienne et solaire puisqu'elles ne peuvent produire de l'énergie que sous certaines conditions saisonnières ou climatiques. Cette intermittence de production d'énergie électrique est actuellement compensée par l'utilisation de centrales thermiques fossiles, des réacteurs nucléaires et des barrages hydroélectriques pour permettre l'utilisation de cette énergie sur demande (AFHYPAC, 2016; Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018).

Parmi toutes les sources d'énergie, celle du dihydrogène (H_2) est particulièrement étudiée puisqu'elle peut être un moyen de transport de l'énergie, c'est le principe du vecteur énergétique (Jacquelin and Bader, 2013; Klotz, 2013; Abe et al., 2019; Ghazvini et al., 2019; Abdin et al., 2020). Parmi les diverses technologies de production appliquées sur l'ensemble de ces sources d'énergies existantes, celle basée sur l'énergie géothermique pour la production d'hydrogène est

très prometteuse : le coût de production et la mise en œuvre de cette méthode sont compétitifs par rapport à ceux des méthodes relatives aux énergies éolienne et solaire (Ghazvini et al., 2019). Ces technologies de production d'H_2 sont donc considérées comme à faible empreinte carbone ou neutres en carbone (Figure 1).

Actuellement, 61 millions de tonnes d'H_2 sont produites intentionnellement chaque année à l'échelle internationale (dont par exemple 11 Mt aux Etats-Unis, 9 Mt en Europe et le reste principalement en Asie, Australie, Afrique du Sud et Arabie Saoudite) dont 1 million de tonnes par an en France à partir des sources d'énergies fossiles par les réactions suivantes (Klotz, 2013; AFHYPAC, 2016; Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018; Figure 1) :

- De reformage : vaporeformage du méthane et reformage autothermique
- D'oxydation partielle.

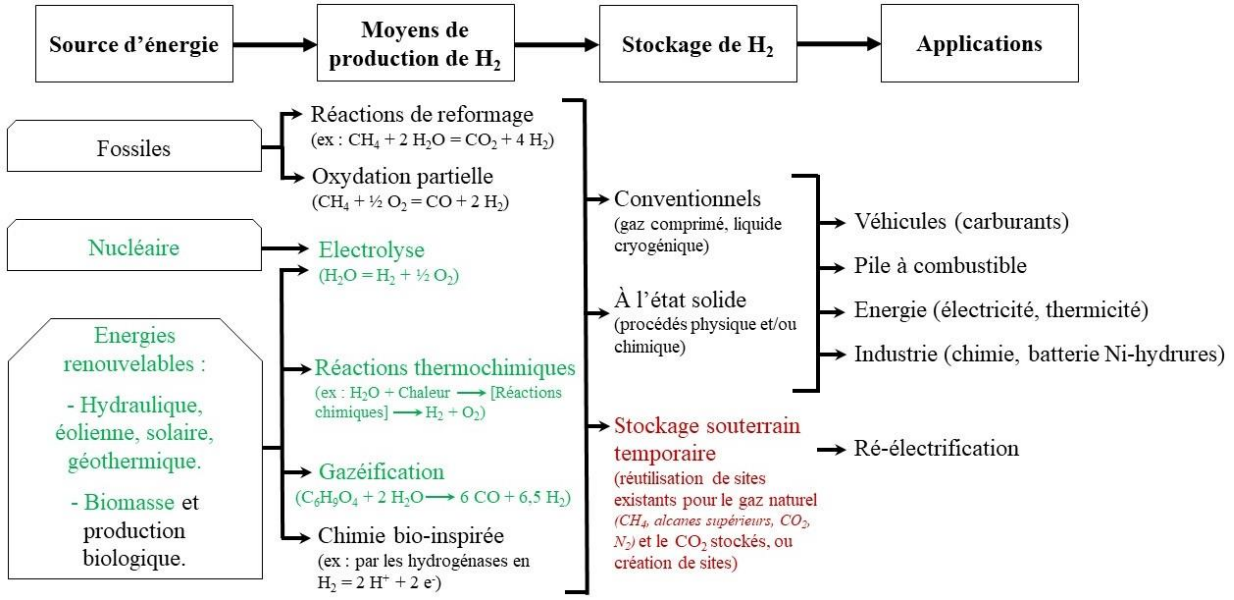


Figure 1 : Schéma de l'ensemble de la filière « hydrogène » intégrant les sources, les moyens de production de l'H_2, les types de stockages et les différentes applications de ce gaz (d'après Klotz, 2013; Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018; Bouet, 2019; AFHYPAC, 2021).

Les techniques de sources et de productions d'énergie à faible empreinte ou neutre en carbone sont représentées en vert. Les problématiques relatives au stockage souterrain temporaire d'H_2 représenté en rouge sont particulièrement analysées dans cette étude.

L'hydrogène peut se trouver également en coproduit dans des fabrications de produits chimiques comme l'éthylène ou le chlore. Ainsi, la production d'H_2 à l'échelle mondiale et à l'échelle française en 2018 se répartit en quatre catégories principales de réactions chimiques (AFHYPAC, 2016; Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018; Figure 2) :

- Le vaporeformage du Gaz naturel à 48 % dans le monde et 41 % en France

- L'oxydation partielle des hydrocarbures à 30 % dans le monde et 40 % en France
- La gazéification du charbon à 18 % dans le monde et 14 % en France
- L'électrolyse pour le chlore à 4 % dans le monde et 6 % en France.

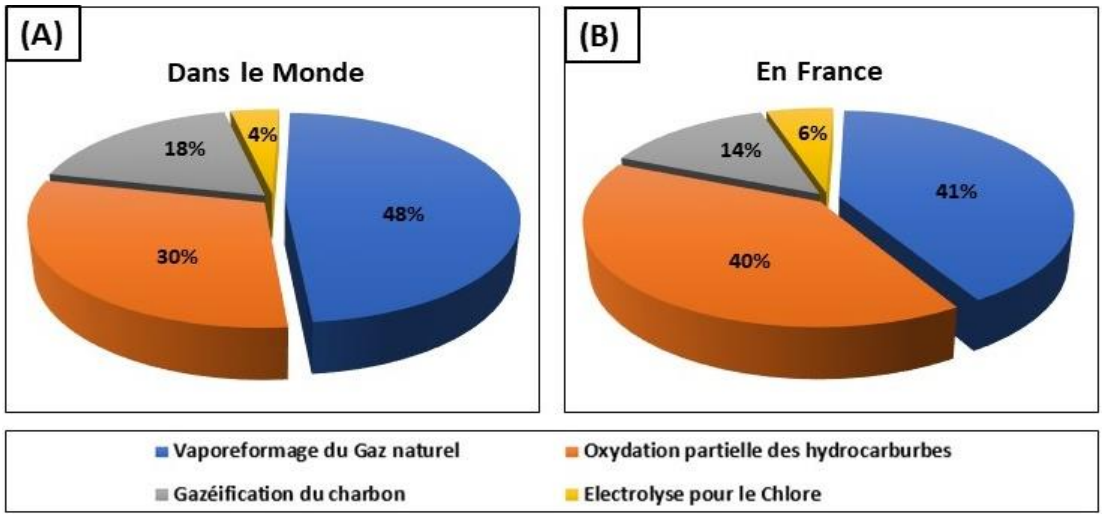


Figure 2 : Répartition de la production d'H_2 en quatre catégories principales dans le monde (A) et en France (B) (d'après Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018).

Cependant, dans l'industrie pétrolière, les raffineries produisent massivement des composés ou substances tels que l'essence, le diesel, le kérosène selon les normes en vigueur et sous-produisent de l'H_2 par cracking thermique ou catalytique et reformage catalytique : ces procédés ne sont pas comptabilisés dans la Figure 2.

La production d'H_2 intentionnelle ou non est ensuite utilisée pour des applications industrielles liées à la chimie, aux raffineries, aux piles à combustibles, aux véhicules et à l'électricité dans une moindre mesure : il s'agit de la filière « Hydrogène » (Jacquelin and Bader, 2013; AFHYPAC, 2021; Figure 1). D'un point de vue sociétal et géopolitique, l'H_2 est caractérisé de deux manières principales selon les conséquences environnementales liées à son mode de production à partir de ces énergies fossiles : il est nommé « H_2 gris » lorsque le CO_2 généré par les réactions citées précédemment est rejeté dans l'atmosphère et « H_2 bleu ou H_2 décarboné » lorsque ce CO_2 est capté puis stocké dans les couches géologiques du sous-sol constituant des applications de CCS (Carbon Capture and Storage). Cependant, ces modes de production en H_2 ne sont pas neutres en carbone (Figure 1).

En développant davantage cette énergie « Hydrogène » dans le cadre de la transition énergétique, les besoins mondiaux pourront s'accroître rapidement dans les prochaines décennies, en particulier dans la filière « Power to Gas ». Ceci pourrait permettre de réguler et de valoriser

l'utilisation des énergies renouvelables pour produire et stocker le H_2 (il s'agit géopolitiquement de l'H_2 vert) en palliant l'intermittence de production de celles-ci, afin de produire et de consommer de l'électricité en continu (Pfeiffer and Bauer, 2015; Sainz-Garcia et al., 2017). De plus, l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) rassemblant une vingtaine de pays a été créée pour éviter l'augmentation des émissions de CO_2 (300 Gt estimés) (Abdin et al., 2020) et ainsi étudier certaines thématiques liées au développement de dihydrogène dans le monde jusqu'à l'horizon 2050, comme la recherche fondamentale et appliquée sur la production et le stockage, la sécurité (Congrès OSE, 2019; Abdin et al., 2020).

La part des énergies renouvelables dans la consommation énergétique, impliquant le dihydrogène, augmentera de manière importante d'ici 2023 quelque soit le pays considéré ou la région du monde : +51 % en Inde, +20,3 % en Europe et +16 % en Chine (REN21, 2019). Par ailleurs, le Conseil de l'hydrogène a été créé lors du Forum économique mondial en 2017 à Davos (Suisse) pour s'associer à l'AIE, afin d'accélérer les investissements public-privé et encourager les principaux acteurs du développement et de la commercialisation liés à ce secteur « Hydrogène » (Hydrogen Council, 2020a, 2020b; IEA, 2020). Ce Conseil estime actuellement que l'hydrogène fournira 18 % de la demande énergétique mondiale d'ici 2050 (Hydrogen Council, 2020a). Toutes ces projections sont fortement dépendantes de notre capacité à développer une filière durable et sûre de stockage souterrain d'H_2 pour des volumes élevés (Ozarslan, 2012; Bai et al., 2014; Crotogino, 2016; Ineris, 2016; Le Duigou et al., 2017; Caglayan et al., 2020). Contrairement aux méthodes de stockage actuelles comme la compression, la liquéfaction, la physisorption, les hydrures métalliques et les hydrures complexes dont les dimensions et volume de stockage sont limitées (Zhou, 2005; Barthelemy et al., 2017; Abe et al., 2019; Congrès OSE, 2019; Kayfeci and Keçebas, 2019; Moradi and Groth, 2019), le stockage souterrain présente plusieurs avantages indéniables d'après Crotogino (2016) :

- Une meilleure sûreté intrinsèque de stockage et de sécurité avec peu d'influences des conditions météorologiques ou phénomènes anthropiques et biologiques
- Des capacités de stockage très élevées par la combinaison de plusieurs volumes géométriques associés et de pressions élevées
- Une faible emprise visible et nécessaire en surface
- Des impacts modérés ou mineurs sur l'environnement
- Un faible coût d'investissement et d'exploitation dû en grande partie à un environnement souterrain préexistant, facilement disponible ou à créer.

Sur le plan de la sécurité, le gouvernement français a réalisé deux types de document :

- Les plans d'action dans le domaine des normes de sécurité puisque le dihydrogène est considéré comme une substance dangereuse (Tigreat et al., 2009; Bouet, 2019) en raison de son large domaine d'explosivité (entre 4 et 75 %vol. dans l'air atmosphérique) et de son caractère fortement volatil avec une densité plus faible (0,08375 kg/m^3) que celle de l'air atmosphérique (1,2401 kg/m^3) aux conditions NTP[1] (conditions Normales de Température et de Pression) (Tarkowski, 2019).
- Un plan de déploiement de l'hydrogène dans le cadre de la transition énergétique en 2018 (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018) suite au vote de la loi n° 2015-992 du 17 août 2015 (Légifrance, 2015).

Les plans d'action et de déploiement de l'hydrogène cités précédemment ont permis de fixer des objectifs à atteindre comme celui de 40 % d'énergies renouvelables dans la production d'électricité d'ici 2030. Ce jalon peut être réalisé autour de 3 axes de développement : la production du dihydrogène par électrolyse pour l'industrie, la valorisation par des usages de la mobilité en complément des filières liées aux batteries et la stabilisation des réseaux énergétiques sur le moyen-long terme (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018; Congrès OSE, 2019).

Sur le plan du stockage souterrain durable de capacité élevée, plusieurs types de gaz ont été stockés sur différents sites :

- Le gaz naturel (mélange d'hydrocarbures) depuis au moins une centaine d'années (Buschbach and Bond, 1974; Katz and Tek, 1981; Laier and Øbro, 2009; Bondarev et al., 2018). La composition du gaz naturel injecté sur ces sites de stockage varie selon les pays exploitants comme sur les sites de :
  - Stenlille au Danemark où le gaz est composé en moyenne de 90,6 %vol. de CH_4 et de 8,2 %vol. d'alcanes supérieurs (Laier and Øbro, 2009)
  - Sredne-Botuobinskoye dans la République de Sakha (Yakutia) en Russie où le gaz est injecté sous forme liquide et est composé de 85,9 %vol. de CH_4, 11 %vol. d'alcanes supérieurs, 0,05 %vol. de CO_2, 2,64 %vol. de N_2, 0,14 %vol. de H_2 et 0,28 %vol. de He (Bondarev et al., 2018).
- Le CO_2 depuis quelques décennies (Hendriks and Blok, 1993; Koide et al., 1993; Maldal and Tappel, 2004; Solomon, 2007).

[1] Les conditions NTP (conditions Normales de Température et de Pression) sont fixées à une température de 20°C (soit 293,15°K) et à une pression de 1,013 bar (soit 1,013*10^5 Pa).

En 2010, 643 sites de stockage de gaz que ce soit pour le gaz naturel ou le CO_2 ont été exploités à l'échelle mondiale dont 449 situés en Amérique du Nord, 130 en Europe, 50 dans les pays de la CEI (Communauté des Etats Indépendants), 12 en Asie et Océanie, un en Amérique du Sud et un en Argentine. Ces sites de stockage mondiaux sont localisés au sein de différents encaissants géologiques, et sont répartis en trois catégories principales (Tarkowski, 2019; Tableau 1) :

- En gisements pétroliers déplétés à hauteur de 483 (soit 75,11 % de l'ensemble des sites)
- En aquifères à hauteur de 83 représentants 12,91 %
- En cavités salines à hauteur de 77 (soit 11,98 %).

Ce nombre total de sites de stockage a augmenté à l'échelle mondiale en 2015 pour atteindre 680 (Tarkowski, 2019).

Ces sites de stockage peuvent être réadaptés et réaménagés pour le stockage d'H_2 (Lord et al., 2014; Crotogino, 2016; Ineris, 2016; Tarkowski, 2017; Lemieux et al., 2019; Tarkowski, 2019; Tableau 1). En 2016, sur les 94 sites de stockage de gaz naturel situés en Europe, 40 peuvent être retenus pour le stockage souterrain d'H_2 (Caglayan et al., 2020).

Tableau 1 : Présentation des catégories géologiques de stockage souterrain les plus adaptées pour le gaz naturel, le CO_2 et le H_2 (d'après Buschbach and Bond, 1974; Katz and Tek, 1981; Laier and Øbro, 2009; Bondarev et al., 2018 ; Hendriks and Blok, 1993; Koide et al., 1993; Maldal and Tappel, 2004; Solomon, 2007 ; Lord et al., 2014; Crotogino, 2016; Ineris, 2016; Tarkowski, 2017; Lemieux et al., 2019; Tarkowski, 2019)

Catégorie géologique de stockage de gaz	***Gaz naturel***	***CO_2***	***H_2***
En gisements pétroliers déplétés	X	X	
En formations salines profondes	X (en cavités)	X (en couches)	X (en cavités)
En aquifère profonds	X	X (salins)	X (salins)
Dans les veines de charbon inexploitées		X	
En formations basaltiques		X	

1.2) Stockage souterrain de gaz en cavités salines

Parmi les trois catégories de stockages souterrains mentionnées précédemment, celle liée aux cavités salines (ou cavités de dissolution) répond davantage aux caractéristiques nécessaires concernant l'H_2. En effet, les roches de couverture de ces cavités (le sel gemme) ont une très faible perméabilité, et une très faible porosité : elles sont considérées comme non fissurées (roches ductiles), résistantes à la rupture hydraulique et inertes vis-à-vis des matériaux de stockage (Crotogino, 2016; Tarkowski, 2019).

L'utilisation et le développement de ces cavités présentent ainsi un vif intérêt pour la filière « Hydrogène », en particulier le stockage d'H_2 dans les années futures (Ozarslan, 2012; Bai et al., 2014; Lord et al., 2014; Tarkowski, 2017; Flesch et al., 2018; Tarkowski and Czapowski, 2018; Tarkowski, 2019; Caglayan et al., 2020). À titre d'exemple, il s'agit de pouvoir stocker ce gaz dans des cavités contenues au sein de deux typologies différentes de formations salifères, en dôme ou stratiforme (Figure 3), ayant des volumes de l'ordre de centaines de milliers de m^3 voire du million de m^3 et situées à des profondeurs moyennes entre 300 et 1400 m (Ineris, 2016; Tarkowski and Czapowski, 2018; Tarkowski, 2019).

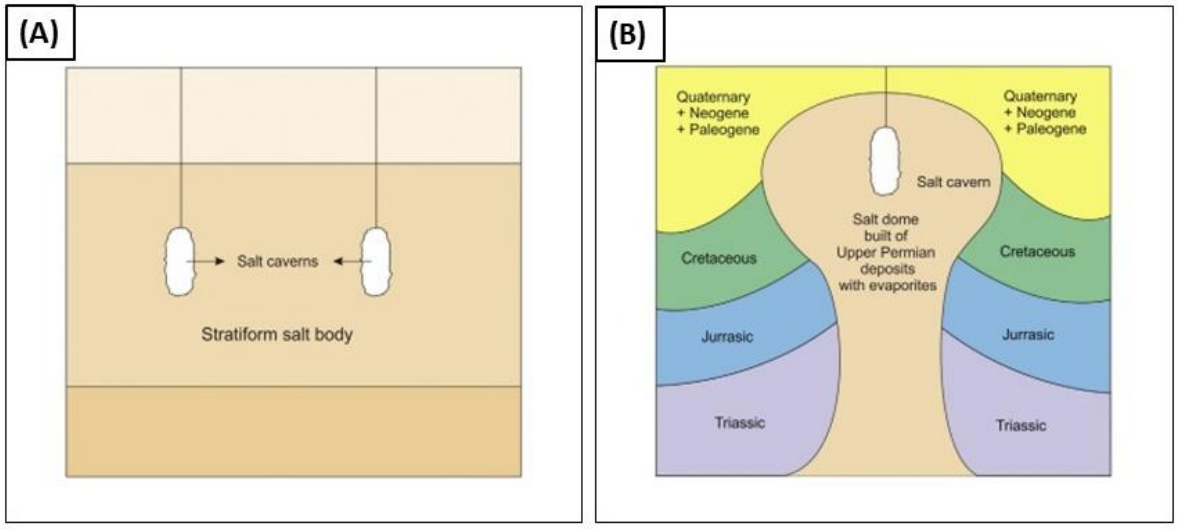


Figure 3 : Représentation schématique des deux typologies de formations salifères contenant les cavités salines (Tarkowski and Czapowski, 2018).

(A) = Cavités salines au sein de formation salifère stratiforme et (B) = Cavité saline au sein de formations salifères en dôme.

Actuellement, quatre cavités salines sont industrialisées/exploitées pour le stockage d'H_2 (Crotogino, 2016; DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2017) : une au Royaume-Uni à Teesside depuis 1972, trois aux Etats-Unis dans l'Etat du Texas, à Clemens depuis 1983, à Moss Bluff depuis 2007 (Tarkowski and Czapowski, 2018; Tarkowski, 2019) et à Spindletop depuis 2014 (Hévin, 2019; Caglayan et al., 2020) (Tableau 2).

Tableau 2 : Caractéristiques des cavités salines présentes et exploitées pour le stockage d'H_2, aux Etats-Unis et au Royaume-Uni (modifié d'après Crotogino, 2016; DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2017 et Hévin, 2019).

Le volume total mentionné à Teesside (Royaume-Uni) regroupe trois petites cavités salines de 70 000 m^3 chacune, ce qui correspond à un volume global de 210 000 m^3.

	Royaume-Uni	***Etats-Unis (Texas)***		
Caractéristiques	***Teesside***	***Clemens Dome***	***Moss Bluff***	***Spindletop***
Géologie	Litage de sel	Dôme de sel		
Opérateur	Sabic Petrochemicals	ConocoPhilips	Praxair	Air Liquide
Année d'exploitation	1972	1983	2007	2014
Volume total (m^3)	3*70 000	580 000	566 000	906 000
Profondeur moyenne de la cavité (m)	365	1 000	1 200	1 340
Gamme de pression (bar)	45	70-137	55-152	68-202
Quantité d'H_2 produit (tonnes)	810	2 400	3 690	8 230

En se basant sur les expériences de ces cavités existantes (Tableau 2) et les normes européennes, une méthodologie a été établie pour la localisation ainsi que les potentiels technique, économiques et écologiques de ces cavités en Europe (Caglayan et al., 2020; Figure 4) :

- Identification des gisements de sels sur le territoire
- Évaluation de l'adéquation des dépôts de sels permettant d'accueillir un certain volume de gaz
- Géoréférencement et numérisation des gisements de sels sur une carte
- Éligibilité territoriale de ces gisements en termes de superficie selon des caractéristiques thermodynamiques du milieu et de potentiels technico-économiques et technico-écologiques : un exemple de résultats d'éligibilité est situé au centre de l'Allemagne pour des cavités salines ayant un volume de 500 000 et 750 000 m^3.

- Emplacements, formes, dimensionnements et capacité de stockage de gaz des cavités salines.

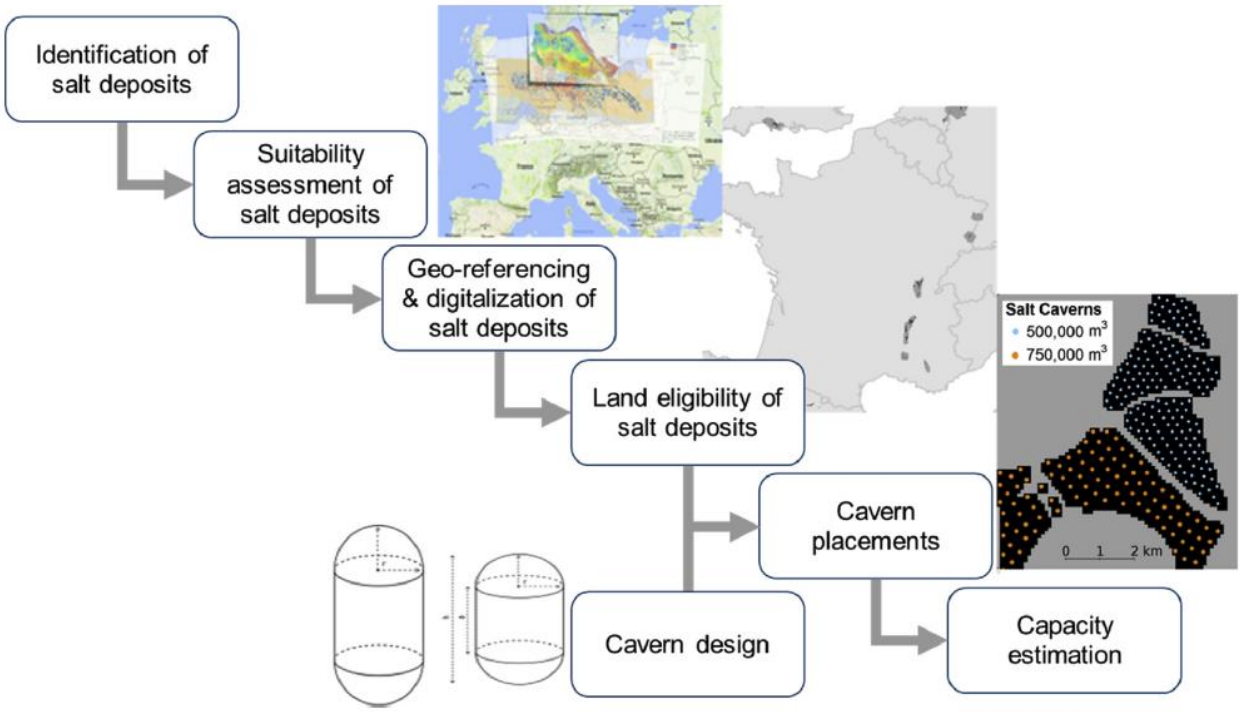


Figure 4 : Etapes de méthodologies appliquées pour le potentiel technique d'une cavité saline intégrant un exemple de résultats d'éligibilité territoriale situé au centre de l'Allemagne pour des cavités salines ayant un volume de 500 et 750 km^3 (Caglayan et al., 2020).

Par conséquent, plusieurs zones de stockage d'H_2 en cavités salines respectent ces critères dans différents pays européens comme en Turquie (Ozarslan, 2012), en Roumanie (Iordache et al., 2014), en Pologne (Tarkowski, 2017; Tarkowski and Czapowski, 2018), aux Pays-Bas (DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2017), en Allemagne (Henkel et al., 2013) ou encore en France (Le Duigou et al., 2017; Hévin, 2019; Reveillere and Hévin, 2019) (Caglayan et al., 2020; Figure 5).

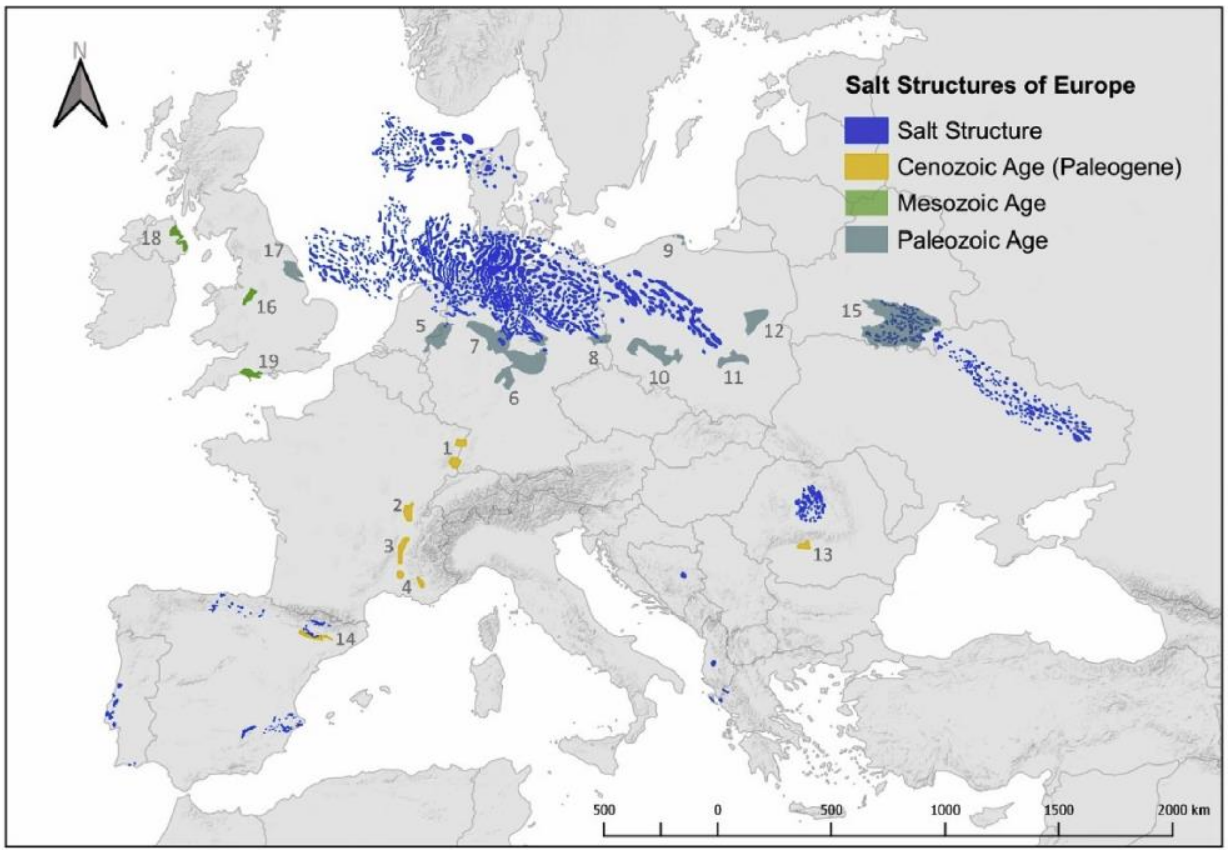


Figure 5 : Carte de l'Europe identifiant les gisements de sel (identifiés en jaune, vert et gris selon leur âge géologique) et des structures salines (identifiées en bleu) à la suite de l'évaluation de l'aptitude à l'hydrogène souterrain (Caglayan et al., 2020).

Sur cette carte, les numéros correspondent à chaque gisement de sel situé géographiquement : de 1 à 4 en France (1 = Bassin Alsacien, 2 = Bassin de la Bresse (Vosges), 3 = Bassin de Gréoux, 4 = Bassin de Valence) ; de 5 à 8 en Allemagne (5 = Bassin du Rhin inférieur, 6 = Bassin de la Hesse incluant la rivière Werra, 7 = Bassin sub-hercynien au Nord, 8 = Bassin minier de Lusace à l'Est vers la frontière polonaise) ; de 9 à 12 en Pologne (9 = Sel de Leba au Nord, 10 = structure monoclinale d'une des phases orogénique du cycle de la chaîne hercynienne (phase sudète, 11 = avant-fosse des Carpathes, 12 = dépression carbonifère de Lublin) ; en 13 = Mine de sel à Ocnele Mari en Roumanie ; en 14 = Formation saline de Cardona au Nord de l'Espagne ; 15 = Bassin de la rivière Pripiat au Sud de la Biélorussie ; en 16 et 17 au Royaume-Uni (16 = Bassin sédimentaire du Cheshire, 17 = Bassin carbonaté évaporitique du Zechstein (Permien supérieur) à l'Est) ; en 18 = gisements de sel de la région de la Larne en Irlande du Nord ; en 19 = Bassin pétrolier du Wessex au Sud du Royaume-Uni.

La création d'une cavité saline souterraine s'effectue par lessivage au sein de la roche salifère et nécessite plusieurs mois voire plusieurs années. Les travaux de Bai et al. (2014) donnent l'exemple d'une cavité au Texas de stockage de gaz d'une capacité de $1{,}35*10^8$ m^3 ayant été réalisée en 22 mois. La conception d'une cavité consiste en quatre étapes principales (d'après Storengy, filiale GDF Suez dans Djizanne (2014); Figure 6) :

1. Forage d'un puits cuvelé et cimenté jusqu'à la formation salifère : Un tube est alors introduit et suspendu en tête du puits, puis un second tube est mis en place de façon à créer

deux espaces annulaires dont celui extérieur est rempli par un fluide inerte (« blanket » sur la Figure 6).

2. Lessivage en trois phases :
    - Injection d'eau douce à travers le tube central
    - Production de saumure plus ou moins saturée suite à la dissolution du sel par l'eau
    - Remontée de la saumure formée à travers l'espace annulaire intermédiaire jusqu'à saturation complète de la saumure.
3. Remplissage de la cavité en gaz : le gaz est injecté dans l'espace annulaire intermédiaire du tube central qui refoule verticalement et progressivement la saumure. Cette phase est aussi nommée « Debrining ».
4. Exploitation du stockage de gaz : une faible quantité de saumure est laissée au fond de la cavité afin d'entretenir le stockage du gaz en conditions humides. Pour le stockage de gaz naturel, un cycle saisonnier d'exploitation du gaz peut alors débuter avec une phase de soutirage durant la période hivernale et une phase d'injection durant la période estivale.

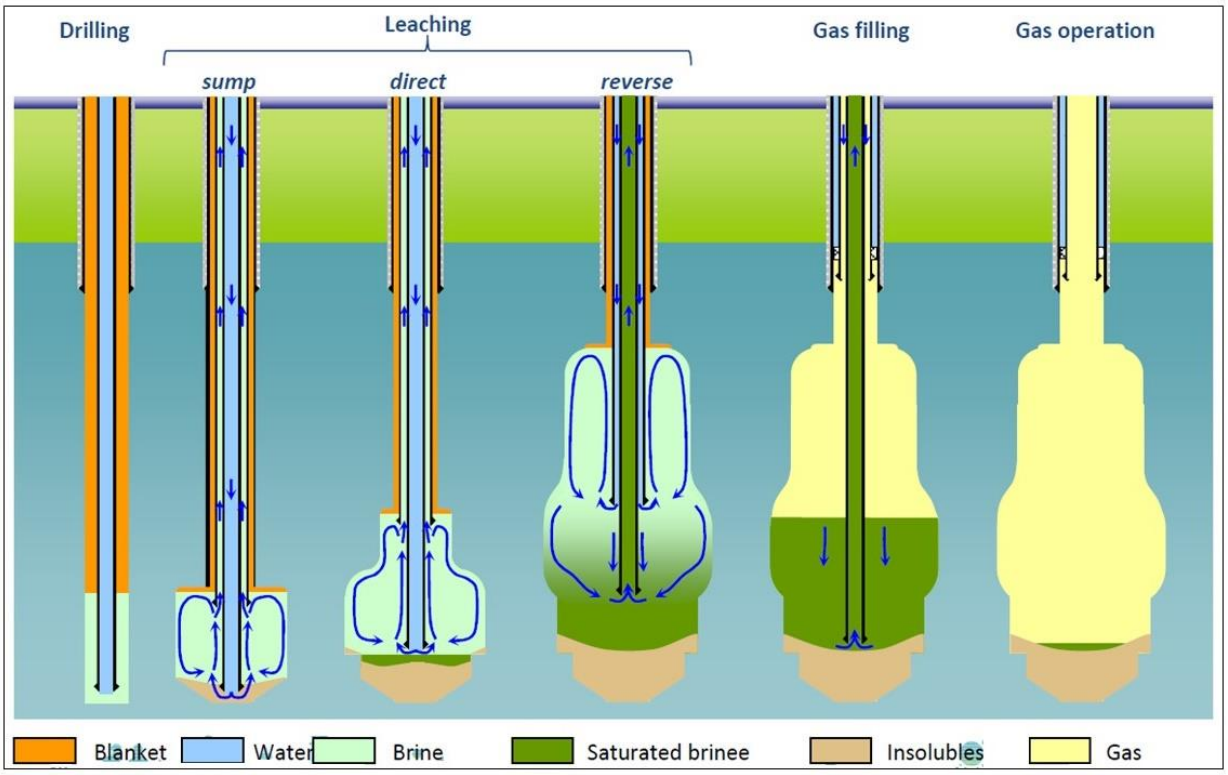


Figure 6 : Etapes de la création et d'opérationnalité d'une cavité saline par lessivage (Hévin, 2019).

Le maintien de l'intégrité des puits par lesquels est injecté et récupéré le gaz doit être assuré dans le temps (Bai et al., 2014; Ineris, 2016; Berest et al., 2018; Gombert et al., 2018; Kayfeci and Keçebas, 2019) en raison du faible poids moléculaire de l'H_2 en comparaison aux autres gaz stocké comme le CH_4 ou le CO_2. Ce maintien est réalisé par la prise en compte de certains paramètres : l'ancrage du tubage au sein de la formation salifère, la prévention des fuites à travers le ciment (qui doit être résistant et étanche aux gaz stockés) dans la formation et de la stabilisation de la complétion au sein du forage (Bai et al., 2014; DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2017; Figure 7).

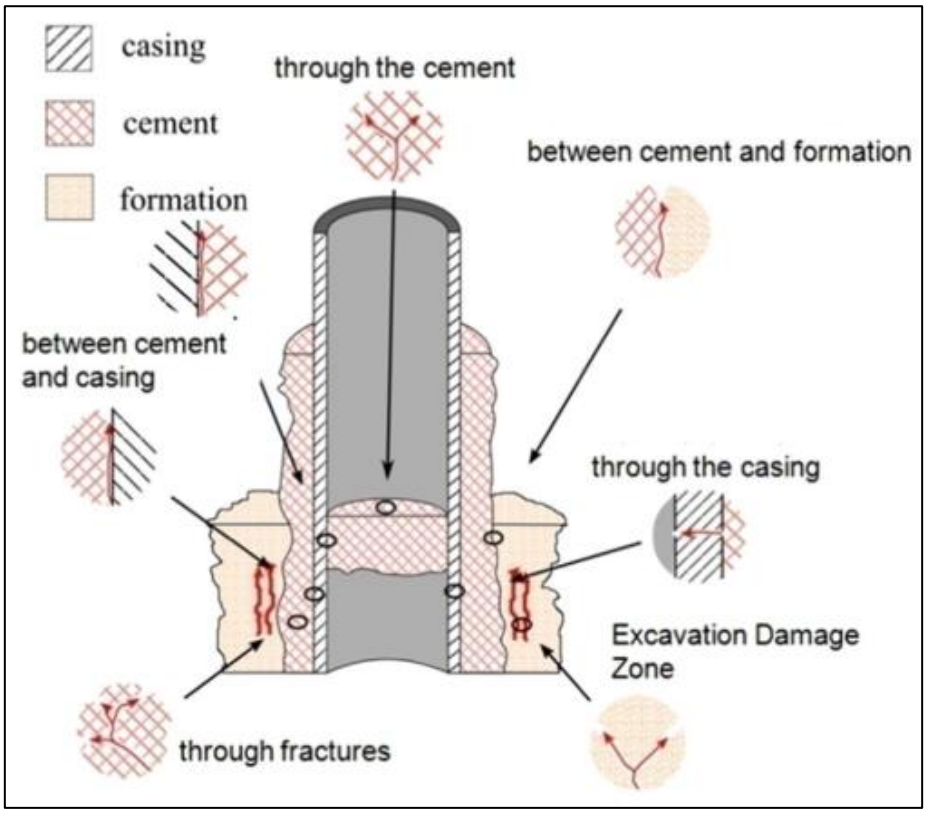


Figure 7 : Localisation des différentes fuites potentielles d'H_2 le long de puits pour un stockage en cavité saline (Bai et al., 2014).

Afin de limiter les zones et risques de fuites verticales ou latérales d'H_2 ou d'obstructions (dans le cas d'un effondrement de la cavité) lors de l'exploitation de la cavité saline au sein des formations salifères, plusieurs pré-requis sont nécessaires (Bai et al., 2014; Crotogino, 2016) :

- Une roche de couverture d'épaisseur adéquate et de faible perméabilité
- Une pression de formation initiale suffisamment élevée
- Une pression de stockage d'H_2 contrôlée et maintenue dans une gamme de valeurs comprises entre le gradient de pression hydraulique et la limite du gradient de surpression: pour des raisons économiques, des valeurs de 8-10 MPa sont généralement privilégiées

- Une pression d'exploitation toujours inférieure à la pression initiale de formation de la cavité avec une valeur maximale conseillée de 80 %.

1.3) Monitoring des sites de stockages souterrains de gaz

L'intégration d'un projet de stockage souterrain de gaz dans le territoire est composée de plusieurs phases de gestion dont celle sur les études de faisabilité qui permet de définir ensuite les éléments de la phase de conception (Sorensen et al., 2014; Figure 8). Durant ces deux phases de gestion, la sécurisation du site anté, syn et post-opérationnelle est prise en considération et adaptée pour chaque site étudié à l'aide de méthodes de surveillance dites de « monitoring » environnementales géophysiques et géochimiques (Chadwick et al., 2006, 2009; Laier and Øbro, 2009; Gal et al., 2013; Lafortune et al., 2013; Taquet et al., 2013; Leung et al., 2014; Matter et al., 2014; Schacht and Jenkins, 2014; Sorensen et al., 2014; Garcia et al., 2017; Kervévan et al., 2017; Sainz-Garcia et al., 2017; Jenkins, 2020). Ces méthodes de monitoring ont été utilisées pour des applications liées au stockage souterrain des déchets radioactifs avant les années 2000 (Bossart et al., 2017) ou encore celui des gaz à effet de serre comme le CO_2 à partir de 2005 intégrant les technologies du captage-stockage de ce gaz (CCS ou Carbon Capture and Storage) (Lombardi et al., 2006; Leung et al., 2014; Sorensen et al., 2014; Sawada et al., 2018; Kim et al., 2019; Raza et al., 2019).

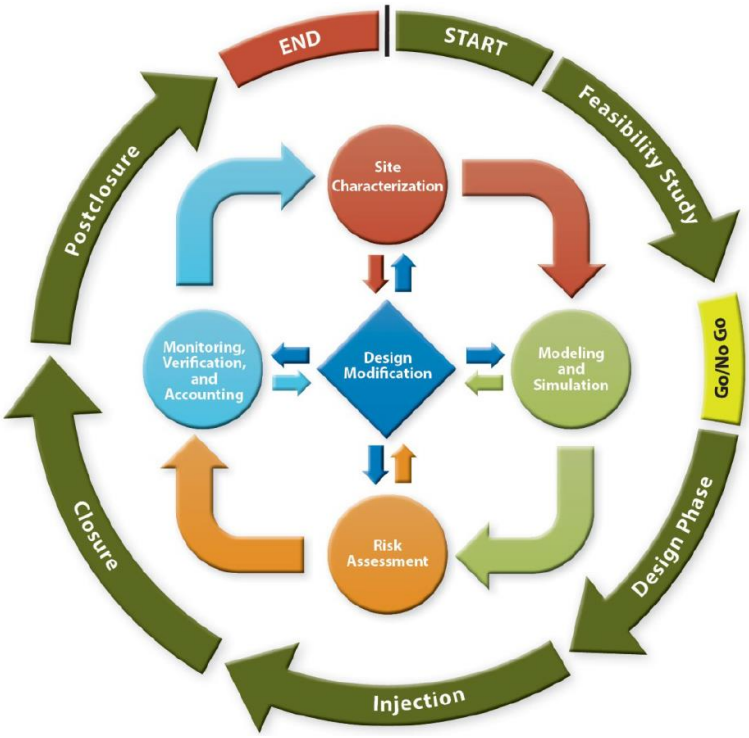


Figure 8 : Représentation graphique des différentes phases de gestion au sein d'un projet de stockage souterrain de gaz (Sorensen et al., 2014).

Afin d'étudier les impacts hydrologiques et géochimiques (évolution des concentrations ioniques, de traceurs et en gaz) sur ces sites ou proche de ces derniers, les méthodes de monitoring géochimique appliquées peuvent être classées sous deux catégories de mesures (Figure 9) :

- Discontinues par prélèvements d'échantillons d'eau ou de gaz
- Continues par la mise en place d'un dispositif de monitoring *in situ* en puits dédiés

Certaines de ces mesures utilisent tout d'abord plusieurs techniques analytiques complémentaires de manière indépendante tandis que d'autres profitent par la suite du couplage de quelques unes de ces techniques au travers de dispositifs spécifiques (Figure 9) permettant de compléter les données acquises et de les modéliser. Chaque partie résumée dans cette Figure 9 est détaillée dans les sous-parties de cette section *1.3*, c'est-à-dire (i) méthodologie de prélèvements d'échantillons, (ii) description de principales techniques analytiques et (iii) retour d'expérience des études permettant des analyses *in situ* et continues couplées au travers d'un dispositif spécifique.

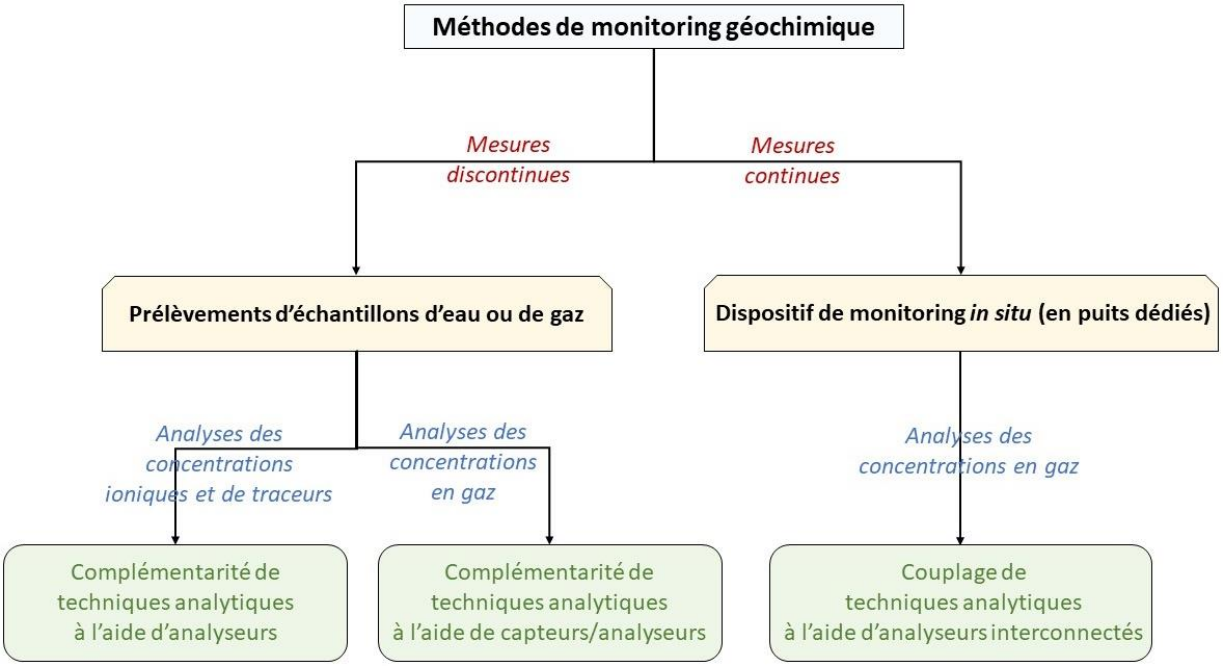


Figure 9 : Développement de méthodes de monitoring géochimique dépendant de deux types de mesures pour les analyses des concentrations ioniques, de traceurs et de gaz utilisant différentes techniques.

1.3.1) Méthodologies de prélèvements d'échantillons d'eau ou de gaz

De nombreuses études ont permis d'évaluer la pertinence de méthodes de monitoring à l'aide de différents matériels et protocoles à partir de prélèvements d'échantillons d'eau ou de gaz.

Ces méthodes ont tout d'abord été appliquées dans des problématiques de suivi de traçages hydrogéologiques afin de déterminer les caractéristiques hydrodynamiques du milieu étudié que

ce soit en contexte géologique comme un aquifère, une cavité souterraine ou encore en contexte de sites potentiellement contaminés ou autour de forages (Société suisse d'hydrologie, 2002; Gombert, 2007; Goldscheider et al., 2008).

Par conséquent, des guides pratiques concernant la préparation et la réalisation d'essais de ces traçages ont été établis décrivant les étapes pour des applications en contexte d'aquifère karstique calcaire ou en aquifère en roches meubles (Société suisse d'hydrologie, 2002; Gombert, 2007, 2008; Goldscheider et al., 2008). A titre d'information, ces étapes sont illustrées dans la Figure 10 (Société suisse d'hydrologie, 2002) :

- Obtention d'informations minimales par point d'injection ou par injection : description géographique et géologique du milieu, localisation du terrain étudié, identification des horizons géologiques servant à l'injection, description temporelle de l'injection, définition du type de traceur(s) (fluorescent, ionique ou sous forme de particules) et détermination de la quantité de liquide de rinçage avant et après injection
- Application d'une méthode d'échantillonnage : description du lieu de prélèvements, du type d'échantillonnage et de la nature du pompage
- Description et analyses des résultats selon les critères précédemment cités
- Identification de l'instance de contact : organismes et personnes en charge de l'essai, de l'échantillonnage, du transport et de l'analyse en laboratoire
- Etablissement d'un plan de situation intégrant le fond topographique, la localisation de(s) point(s) d'injection et d'échantillonnage, le traçage des liaisons hydrauliques ou des courbes équipotentielles.

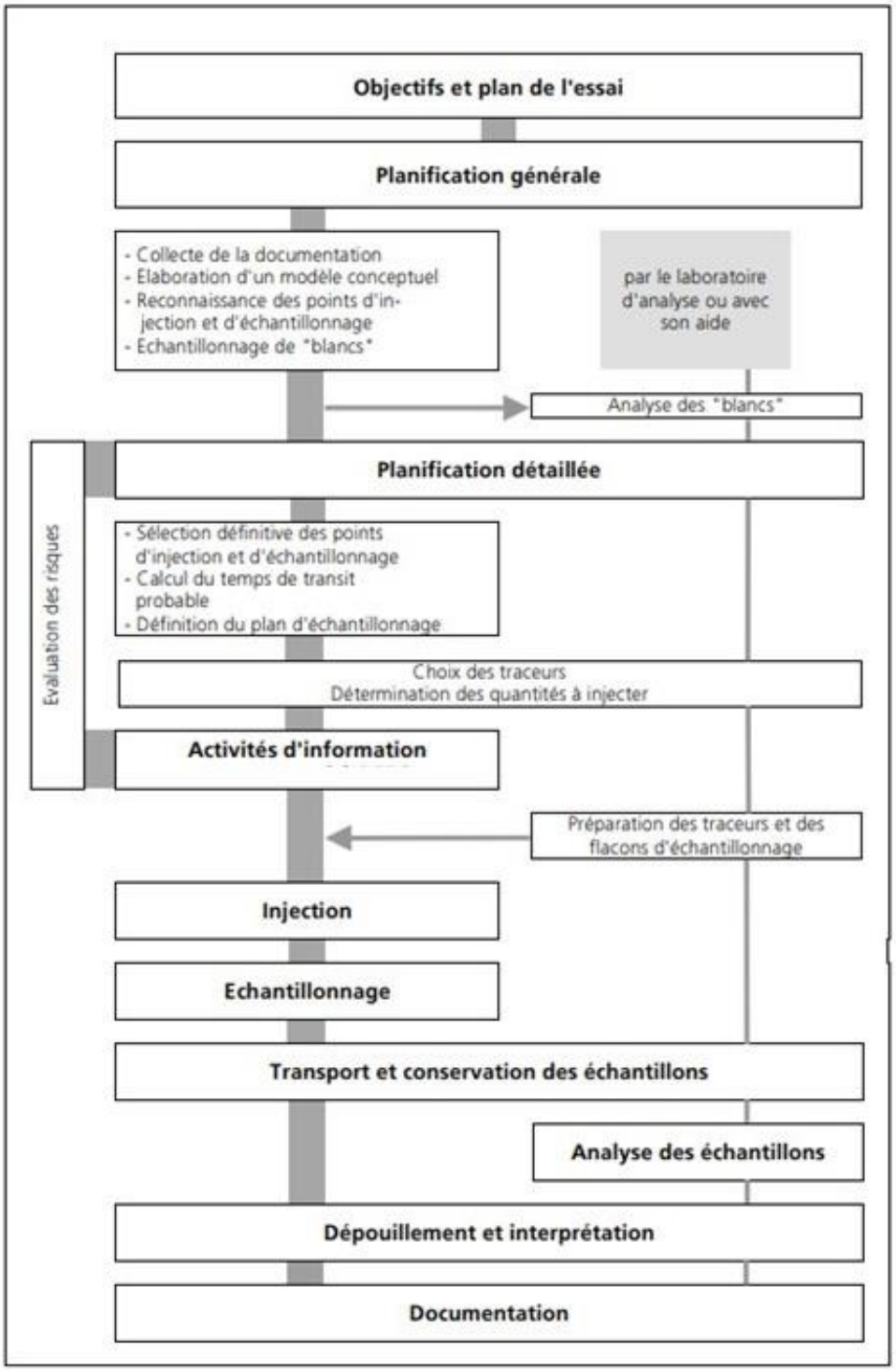


Figure 10 : Protocole intégrant les étapes nécessaires à la planification d'essais de traçages hydrogéologiques (Société suisse d'hydrologie, 2022).

Les méthodes d'analyses par prélèvements d'échantillons, transportés et analysés en laboratoire selon les normes en vigueur (Figure 10), ont également été appliquées dans les cas d'études d'impacts géochimiques en contexte aquifère pour une problématique de stockage souterrain de CO_2.

Ces études ont permis d'analyser l'évolution des traceurs co-injectés avec le CO_2 (gaz acide), l'évolution des paramètres physico-chimiques, des concentrations d'espèces ioniques et gazeuses (directement en phase gazeuse ou indirectement par dégazage partiel pour la phase dissoute) présentes dans la nappe pour prévenir d'une fuite et d'en déterminer les impacts environnementaux (Apps et al., 2011; Gal et al., 2014; Gombert et al., 2014b; Romanak et al., 2013; Petit et al., 2021).

1.3.2) Description des principales techniques analytiques

Afin d'obtenir les données nécessaires au projet en appliquant la méthodologie décrite en Figure 10, plusieurs techniques analytiques regroupées en deux catégories principales d'instrument de mesure (capteurs et analyseurs) sont employées selon la nature de l'objet d'étude comme les traceurs hydrogéologiques, les espèces ioniques et gazeuses.

Les notions de capteurs et d'analyseurs se différencient selon plusieurs critères comme le type de données acquises, l'utilisation de réactifs chimiques externes pour le fonctionnement, l'intervention d'un opérateur pour le traitement des données (ASCH and POUSSERY, 2017). Ainsi, ces notions se définissent de la manière suivante :

- Un capteur est un instrument de mesure capable d'afficher directement la valeur chiffrée d'intérêt au sein de l'échantillon prélevé sans utilisation de réactifs chimiques externes nécessaires à la mesure et sans intervention d'un opérateur à chaque mesure ou lots de mesures.
- Un analyseur est un système de mesure composé de plusieurs parties pour une analyse précise de l'échantillon prélevé, où un traitement des données par un opérateur (ex. étalonnage, traitement du signal, utilisation de réactifs chimiques externes) est nécessaire à chaque mesure ou lots de mesures pour obtenir la valeur chiffrée d'intérêt.

En tant qu'éléments de mesure, ces capteurs et analyseurs peuvent être considérés comme passifs ou actifs selon leur régime de sortie : un capteur/analyseur actif fournit l'énergie nécessaire à la mesure (comme un générateur) tandis qu'un capteur/analyseur passif n'en fournit pas (comme une impédance) (ASCH and POUSSERY, 2017).

En ce qui concerne l'analyse des concentrations en traceurs hydrogéologiques et en espèces ioniques dans un échantillon d'eau prélevé, plusieurs techniques complémentaires sont utilisées principalement en laboratoire et décrites de la manière suivante (Tableau 3 et Annexe A pour toutes précisions sur le fonctionnement de ces techniques) :

- *La spectrofluorimétrie (ou spectroscopie de fluorescence)* (Goldscheider et al., 2008; Gal et al., 2014) :

Couramment utilisée, cette technique permet d'analyser la fluorescence d'un échantillon dans la gamme du spectre électromagnétique par l'utilisation d'un faisceau lumineux (ex. ultra-violet : UV) excitant les électrons des molécules de certains composés (ex. l'acido-amine G ($C_{10}H_8NO_6S_2Na$), la fluorescéine sodique ($C_{20}H_{10}Na_2O_5$), la sulforhodamine B ($C_{27}H_{30}N_2O_7S_2$)). La quantification d'ultra-traces (c'est-à-dire de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$), s'effectue généralement par création d'un phénomène de fluorescence atomique. Il existe deux types d'analyseurs correspondants : les fluorimètres à filtres et les spectrofluorimètres à monochromateurs réseau.

- *La spectroscopie d'absorption* (Sánchez Rojas and Bosch Ojeda, 2009; Tissue, 2012; Gombert et al., 2014b) :

Moléculaire ou atomique, cette technique utilise également les gammes du spectre électromagnétique pour déterminer la concentration et la structure d'une substance en mesurant l'intensité I du rayonnement qu'elle absorbe à des longueurs d'ondes différentes par l'application de la loi de Beer-Lambert ci-dessous (équation 1) :

$$I = I_0 * e^{-\mu.\rho.x} \quad (1)$$

Où I_0 = Intensité incidente de la radiation λ
μ = Coefficient d'absorption qui dépend du type de la substance et de λ
ρ = Masse volumique de la substance
Et x = Distance parcourue dans la substance

Deux types d'études peuvent être effectués : la première sur les propriétés des substances chimiques en fonction de l'environnement par une analyse qualitative et la seconde sur les propriétés des substances chimiques selon la concentration des espèces par une analyse quantitative. Les spectrophotomètres permettent de quantifier certaines espèces comme l'uranine, la sulforhodamine B et l'acido-amine G par la mesure des radiations dans le domaine qui s'étend de l'UV au visible.

- *Chromatographie ionique (IC)* (Fritz, 1987; Jackson, 2000; El-Said et al., 2009; Sun, 2015; Petit et al., 2021) :

La chromatographie ionique permet la quantification des espèces ioniques contenues dans certains traceurs hydrogéologiques comme les ions bromures (Br^-) du bromure de potassium (KBr) et les ions lithium (Li^+) du chlorure de lithium (LiCl). La quantification des espèces ioniques majeures (ex. Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) et mineures (ex. NH_4^+, NO_2^-) naturellement présentes dans le milieu aqueux s'effectue également par cette technique.

- *Titration chimique* (Gombert et al., 2014b; Sun, 2015) :

Réalisée par un opérateur, cette méthode est couramment utilisée pour déterminer la concentration de certaines espèces comme les ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) présents dans un échantillon d'eau, considérés comme des ampholytes par les couples suivants : $HCO_{3\,(aq)}^-$ / $CO_{3\,(aq)}^{2-}$ et $CO_{2(g)}$, H_2O / $HCO_{3\,(aq)}^-$ intervenant dans les réactions chimiques (Eq.2 et 3) ci-dessous :

$$HCO_{3\,(aq)}^- + H_2O = H_3O^+ + CO_{3\,(aq)}^{2-} \quad (2)$$

$$HCO_{3\,(aq)}^- + H_2O = HO^- + CO_{2(g)}, H_2O \quad (3)$$

En étudiant le diagramme de distribution, les domaines de prédominance de chaque espèce réagissant avec les ions HCO_3^- sont délimités : l'espèce CO_2, H_2O prédomine à des pH inférieurs à 6,4 tandis que l'espèce HCO_3^- prédomine à des pH compris entre 6,4 et 10,3 et l'espèce CO_3^{2-} à des pH supérieurs à 10,3. Ceci permet ainsi de comprendre le comportement naturel de ces ions au cours de temps ou lors de perturbations au sein du milieu.

- *Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS))* (Stetzenbach et al., 1994; Barwick et al., 1999; Fernández-Turiel et al., 2000; Pröfrock and Prange, 2012) :

Cette technique d'analyse qualitative multi-élémentaire permet également de quantifier les espèces métalliques et non-métalliques à des concentrations très faibles voire à l'état de traces (en général, au ppb) dans le cas d'un bruit de fond isotopique peu présent ou peu interférent. Cette technique permet d'effectuer des analyses précises, rapides (quelques minutes pour 20 à 30 éléments chimiques) dans le cas d'une routine mise en place dans la programmation du système d'acquisition. Cependant, certains éléments (H, He, N, O, F et Ne) ne peuvent pas être quantifiés.

Tableau 3 : Types de technologies principales d'analyses des concentrations en traceurs hydrogéologiques et en espèces ioniques (d'après Fritz, 1987; Stetzenbach et al., 1994; Barwick et al., 1999; Fernández-Turiel et al., 2000; Jackson, 2000; Goldscheider et al., 2008; El-Said et al., 2009; Sánchez Rojas and Bosch Ojeda, 2009; Pröfrock and Prange, 2012; Tissue, 2012; Gal et al., 2014; Gombert et al., 2014b; Sun, 2015; Petit et al., 2021).

Technologies	***Type d'instrument de mesure***	***Objets d'études***	***Références***
Spectrofluorimétrie (ou spectroscopie de fluorescence)	Analyseur	Traceurs hydrogéologiques fluorescents	Goldscheider et al., 2008; Gal et al., 2014
Spectroscopie d'absorption			Sánchez Rojas and Bosch Ojeda, 2009; Tissue, 2012; Gombert et al., 2014b
Chromatographie ionique (IC)	Analyseur	Traceurs hydrogéologiques ioniques et Espèces ioniques majeures et mineures présentes dans le milieu	Fritz, 1987; Jackson, 2000; El-Said et al., 2009; Sun, 2015; Petit et al., 2021
Titration chimique	Méthode	Espèces ioniques comme HCO_3^-	Gombert et al., 2014b; Sun, 2015
Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	Analyseur	Espèces métalliques et non-métalliques mineures et traces (sauf H, He, N, O, F et Ne)	Stetzenbach et al., 1994; Barwick et al., 1999; Fernández-Turiel et al., 2000; Pröfrock and Prange, 2012

En lien avec les études sur la problématique des impacts géochimiques lors d'un stockage souterrain de CO_2 citées précédemment telles que Apps et al. (2011), Gal et al. (2014), Gombert et al. (2014b), Romanak et al. (2013) et Petit et al. (2021), des analyses de gaz par prélèvements d'échantillons à l'aide de capteurs et analyseurs ont été réalisées afin de comprendre les échanges gazeux à travers les horizons géologiques d'un même site. En guise d'exemple, les travaux de Romanak et al. (2013) ont permis de valider l'approche méthodologique des mesures de gaz dissous (N_2, O_2 et CO_2) au sein d'un aquifère d'eau douce en les comparant aux mesures des gaz du sol, lors d'une simulation de fuite de CO_2 sur le site d'un Centre de Recherche et de Technologie de Zéro Emission (ZERT en anglais) de l'Université de Montana situé à Bozeman aux Etats-Unis. Cette aproche méthodologique a mise en évidence les processus naturels de production et de consommation du CO_2 à travers ces deux horizons dans cette étude.

Ainsi, les différentes technologies de capteurs et d'analyseurs de gaz (comme N_2, O_2, CO_2, H_2O, CH_4, H_2 et He), que ce soit pour la détection ou la quantification de ces espèces chimiques en phase gazeuse ou dissoute, étudiées en laboratoire et/ou en industrie sont décrites respectivement ci-après (ASCH and POUSSERY, 2017; Tableau 4; Tableau 5; Annexe C). Pour rappel, des précisions sur les principes de fonctionnement de chaque technologie présentée se trouvent en Annexe B afin de simplifier la lecture de ce manuscrit.

Tout d'abord, six catégories principales de capteurs de gaz existent (ASCH and POUSSERY, 2017; Tableau 4; Annexes B, C.1-C.3 et C.6-C.8) :

- *Les catharomètres* (Daynes and Shakespear, 1920; Jessop, 1966; Bouchet et al., 2009; ASCH and POUSSERY, 2017) :

Dès leur première utilisation en 1880, ces capteurs passifs sont utilisés pour la quantification de l'H_2, du CO_2, de l'O_2 et du N_2 avec des concentrations élevées jusqu'à 100 %vol. mais aussi les mélanges gazeux. Cependant, certains gaz non inflammables (comme le CO_2) détectables par cette technologie peuvent interférer avec la mesure d'un autre gaz inflammable.

Ces capteurs présentent les avantages d'une utilisation simple et d'un usage peu coûteux. Néanmoins, un gaz spécifique ne peut pas être uniquement quantifié (nécessité de connaître les constituants de mélanges binaires lors du dosage), l'utilisation d'un gaz de référence est nécessaire et des réactions chimiques peuvent se produire entre les gaz au contact du composant interne métallique.

- *Les capteurs catalytiques ou pellistor* (Jones and Nevell, 1989; Bouchet et al., 2009; ASCH and POUSSERY, 2017) :

Ces capteurs, non sélectifs, sont principalement utilisés en industrie pour la détection des gaz inflammables et explosifs tels que le CH_4, le butane, le H_2 ou le CO dans la gamme des % : en général de 0 à 100 % de la Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) pour chaque gaz étudié. Pour une détection des gaz autre que le CH_4 par ces capteurs, il est nécessaire d'étudier expérimentalement la sensibilité du capteur au composé recherché à l'aide d'une ou plusieurs calibration(s).

De plus, ces capteurs fonctionnent pour des mesures de concentrations en gaz lorsque le milieu est constitué de 10 à 12 % d'O_2 au minimum. En dessous de cette limite, il peut y avoir une ambiguïté de la lecture par le capteur (sous-estimation de la concentration réelle du gaz). Par conséquent, il est fortement déconseillé de suivre l'évolution d'une concentration de gaz inflammables dans un milieu inerte (canalisations et équipements associés) avec cette technologie catalytique.

- *Les capteurs paramagnétiques* (ASCH and POUSSERY, 2017) :

Ces capteurs utilisent les propriétés magnétiques de certains gaz comme le O_2, NO et NO_2 (considérés comme paramagnétiques), contrairement à d'autres tels que l'H_2, N_2, CO_2 et CH_4. Ces capteurs quantifient donc ces premiers gaz pour des concentrations supérieures à 0,1 % et existent sous deux types : magnétodynamiques et à convection thermomagnétique.

Ces capteurs ont l'avantage de posséder une bonne précision des mesures jusqu'à des échelles de l'ordre de 1 % avec un calibrage en un seul point. Cependant, il est nécessaire d'utiliser une solution d'analyse extractive « à froid » sur un gaz sec avec un réglage de la référence « zéro » délicat et difficile à maintenir temporellement.

- *Les capteurs électrochimiques à électrolyte solide* (Bouchet et al., 2009; Mallard et al., 2011; Larin et al., 2015; ASCH and POUSSERY, 2017; Prinzhofer et al., 2019) :

Bien développés depuis quelques dizaines d'années pour des mesures de concentrations d'O_2 allant jusqu'à la dizaine de %, ces capteurs actifs sont au stade de l'étude et du développement pour les mesures d'H_2. Ils sont sensibles aux équilibres d'oxydoréduction entrant en jeu au sein des réactions chimiques. Il en existe trois types : potentiométriques, ampérométriques et conductimétriques.

Même si ces capteurs sont conçus pour mesurer la concentration d'un gaz spécifique, ils sont généralement soumis aux phénomènes d'interférences avec d'autres gaz, perturbant l'analyse.

- *Les capteurs à fibre optique* (Giallorenzi et al., 1982; Lee, 2003; Liu et al., 2013; ASCH and POUSSERY, 2017; Dai et al., 2017; Yang et al., 2018; Cai et al., 2019) :

Développés de manière intensive dès 1977, ces capteurs ont ensuite été appliqués dans divers domaines comme la télécommunication, la chimie, le monitoring des gaz (ex. : le CH_4, l'O_2) dans des mines de charbon. Ils permettent de quantifier les concentrations des gaz (CH_4 et O_2) de l'ordre de 0 à 100 %. En ce qui concerne la quantification de l'H_2, ils sont au stade de l'étude et du développement en laboratoire avec des concentrations de l'ordre de la dizaine ou centaine de ppm. Il existe deux types de capteurs : à fibre optique extrinsèque et à fibre optique intrinsèque.

Ces capteurs présentent les avantages de réaliser des mesures à distance à l'aide de dispositif d'acquisition de mesures et de fonctionner à une large gamme de température en milieu corrosif. Cependant, ils sont sensibles à la lumière ambiante et sont complexes dans leur mise en œuvre.

- *Les capteurs semi-conducteurs* (Clifford and Tuma, 1982; Bishop et al., 2016; ASCH and POUSSERY, 2017; Sokolovskij et al., 2017) :

Développés depuis les années 1980, ces capteurs sont constitués de plusieurs petits capteurs semi-conducteurs formant un réseau afin de quantifier les gaz comme le O_2, CH_4 en contexte industriel jusqu'à des concentrations de 10 000 ppm. Pour la quantification du H_2, ils sont au stade de l'étude

et du développement en laboratoire mesurant des concentrations de l'ordre de la dizaine ou la centaine de ppm.

Ils sont simples d'utilisation, très sensibles mais présentent une dérive élevée des mesures de gaz.

L'ensemble de ces technologies de capteurs de gaz ainsi que leurs caractéristiques techniques, avantages et inconvénients sont résumés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Types de technologies principales de capteurs de gaz décrivant leurs caractéristiques techniques générales (d'après Jessop, 1966; Lee et al. 2003; Bouchet et al., 2009; Liu et al. 2013; Larin et al. 2015; Bishop et al., 2016; ASCH and POUSSERY, 2017; Dai et al. 2017; Sokolovskij et al., 2017; Yang et al. 2018; Cai et al. 2019; Kim et al., 2019; Prinzhofer et al., 2019).

T_R est le temps de réponse des capteurs. Pour la précision des mesures, $\Delta P/P$ est le ratio entre la variation de pression partielle d'un gaz et la pression partielle mesurée de ce même gaz.
*Les capteurs sont développés actuellement *en industrie, **en industrie et en laboratoire et *** en laboratoire.*

Technologies	*In situ*	Avantages et Inconvénients	Gaz analysé	Etendues des concentrations	Précision	T_R	Interférences
Catharométrie	Non	Peu coûteux. Utilisation simple Pas de sélectivité, ni de mesure absolue, interférences avec d'autres gaz.	H_2O*	1-100 %	3 %	-	H_2, CH_4, SO_2, …
			O_2**		2 %	30 - 40 s	H_2, CH_4, SO_2, CO_2, N_2, …
			CO_2*	De > 10 ppmv aux %	0,5 %	2-3 min	H_2O, CHx, …
			H_2*		0,5 %	30 s	SO_2, Ar, CO_2, CHx, …
			He*	1-100 %	1-3 %	10-20 s	Polymères, H_2S
Catalyse	-	Utilisation simple. Non sélectif, utilisation dans un milieu composé à 10 -12 % d'O_2 minimum.	CH_4*	0-5 %	-	10 - 30 s	-
			H_2*	0-4 %			
Paramagnétique	Non	Sélectif, bien connu et peu coûteux. Pas de mesure absolue. Faible sensibilité.	O_2**	> 0,1 %	1-2 % éch.	10 s – 1 min	NOx, H_2O
Electrochimie à électrolyte solide	Oui	Sélectif, mesure absolue. Reproductibilité. Miniaturisation. Incertitude élevée et interférences.	O_2**	De > 0,1 ppmv aux %	$\Delta P/P$ < 5% Ou 0,5 % par °C	Qq s – Qq min	CO, H_2, CHx, NOx
			H_2**	Traces (ppm)	10 %	30s – Qq min	CO, H_2S, NO, HCN, C_2H_4
Fibre optique	Oui	Miniaturisation, mesure à distance, connexion de plusieurs capteurs à même instrument de mesure, possibilité de fonctionnement à Hte T et en milieu corrosif, explosif. Sensibilité à la lumière ambiante, complexité de l'instrumentation, vieillissement.	O_2**	0-100 %	5 %	25 s	Aucune
			CH_4**	1-100 %	3 %	-	
			H_2***	Traces (10 - 4000 ppmv)	-	20 s – Qq min	
Réseaux de semi-conducteurs	-	Utilisation simple, sensibilité élevée. Dérive élevée des mesures de gaz, analyse multivariable des résultats.	O_2**	Traces (jusqu'à 10 000 ppm)	2-3 %	< 2 min	-
			CO_2**				
			CH_4**				
			H_2***	Traces (5-500 ppmv)	-	Qq min	-

En outre, cinq catégories principales d'analyseurs de gaz existent (Tableau 5; Annexes B, C.1, C.4, C.5, C.7, C.8) :

- *Les spectromètres de masse* (Nier, 1947; Hunter et al., 1949; Hoch and Kok, 1963; Lafortune et al., 2009; Gal et al., 2010; Labat et al., 2015) :

La spectrométrie de masse est une technique sélective et présente l'avantage de n'avoir aucune interférence pour des mesures de concentrations de gaz (ex. N_2, O_2, CO_2, H_2O, CH_4, H_2 et He) dans une gamme allant de l'ordre du ppb aux %. Le spectromètre de masse est un analyseur passif divisé en 3 parties : une source d'ions, un ou plusieurs analyseurs et un détecteur.

Il présente l'avantage d'analyser de très faibles concentrations de gaz étudié dans un échantillon mais nécessite une manipulation délicate de ce dernier pour un coût élevé.

- *Les chromatographes en phase gazeuse* (Serpinet, 1968; Lombardi et al., 2006; Laier and Øbro, 2009; Gal et al., 2010; Mallard et al., 2011; Larin et al., 2015; Vinsot et al., 2017; Berta et al., 2018; Kim et al., 2019) :

Les techniques chromatographiques comme celles en phase gazeuse permettent la séparation d'un mélange de molécules volatiles, nommées « analytes », afin d'identifier des molécules organiques (hydrocarbures) ou composés gazeux (ex. N_2, CO_2, O_2, CH_4, Ar, H_2).

Consitués de plusieurs parties, le chromatographe en phase gazeuse permet d'évaluer en continu la quantité de chacun des constituants séparés avec une sensibilité élevée à l'aide d'un détecteur spécifique.

- *Les analyseurs par la technique CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy)* (Morville et al., 2004; de Donato et al., 2011; Zazzeri et al., 2015; Kim et al., 2019; Lowry et al., 2020) :

Les spectromètres relatifs à cette technique utilisent des propriétés optiques telles que l'absorption pour analyser la signature isotopique des gaz analysés comme le CO_2, CH_4 et l'H_2O afin d'en déterminer la concentration de ces derniers dans des gammes de l'ordre des ppb ou ppm.

Cette technique présente plusieurs avantages comme sa grande sensibilité de mesures et l'analyse de molécules gazeuses dans des larges domaines d'énergie se situant entre l'UV-visible et l'infrarouge (c'est-à-dire de l'ordre de 10 à 10^6 nm). Cependant, elle a l'inconvénient d'émettre une mauvaise qualité du faisceau émis (impulsion laser) : perte de sélectivité au niveau des molécules à analyser en raison de l'élargissement du spectre du laser.

- *Les spectromètres infrarouges* (Goddard, 1997; Elrod, 1999; Sharpe et al., 2004; Pironon et al., 2009; Gal et al., 2010; Cailteau et al., 2011a, 2011b; Mallard et al., 2011; Humbert et al., 2012; Taquet et al., 2013; Schädle et al., 2016a, 2016b) :

L'étude du suivi des concentrations des gaz par spectroscopie infrarouge est connue depuis plusieurs décennies et a sans cesse été développée du stade de mesures de laboratoire jusqu'aux

mesures sur site comme dans l'atmosphère ou encore dans la biosphère avec des concentrations allant des ppmv jusqu'à la dizaine de %vol. Cette technique utilise le principe d'absorption de radiations électromagnétiques par les molécules hétéronucléaires qu'elles soient inorganiques comme le NaCl, le CO_2 ou organiques telles que le CH_4, l'acido-amine G ($C_{10}H_8NO_6S_2Na$), la fluorescéine sodique ($C_{20}H_{10}Na_2O_5$), la sulforhodamine B ($C_{27}H_{30}N_2O_7S_2$). Les spectres d'absorption obtenus sont caractéristiques pour chaque gaz au sein d'un mélange. Cette technique est donc un moyen d'identification certaine de la nature de ce mélange : la teneur de chaque gaz est déterminée par la loi de Beer-Lambert (Eq.1) en fonction notamment de la longueur de la cellule de mesure.

Très utilisée, de très bonne sensibilité et stabilité des mesures, cette technique est employée dans plusieurs types d'analyseurs comme ceux composés d'un monochromateur fixe ou d'un filtre lorsqu'une mesure de longueur d'onde unique suffit, ainsi que des spectromètres à Transformée de Fourier (FTIR) effectuant des analyses simultanées sur l'ensemble de la gamme spectrale (proche, moyen et lointain infrarouge). D'autres analyseurs permettent le couplage des mesures infrarouges avec d'autres types comme ceux utilisant la chromatographie gazeuse.

- *Les spectromètres Raman* (Magat, 1937; Berjot et al., 1967; Schrötter and Klöckner, 1979; Barbillat et al., 1999; Garcia-Baonza et al., 2012; Rull, 2012; Taquet et al., 2013; Jehlička et al., 2017) :

L'étude du suivi des concentrations des gaz par spectroscopie Raman est également connue depuis plusieurs décennies et a sans cesse été développée du stade de mesures de laboratoire jusqu'aux mesures continues *in situ*. Cette technique permet d'analyser le mouvement des molécules par les vibrations des liaisons interatomiques de celles-ci. Contrairement à la technique infrarouge, la spectroscopie Raman quantifie tout type de molécule présente dans le milieu étudié comme les molécules hétéronucléaires (ex. CO_2, CH_4) mais aussi les molécules diatomiques homonucléaires (ex. H_2, O_2, N_2) avec des concentrations de l'ordre de 0,1 % à quelques dizaines de %. Cette technique repose sur le principe d'irradiation d'un échantillon (solide, liquide ou gazeux) par un faisceau laser monochromatique intense dans la gamme de l'UV-visible. Comme la technique infrarouge, la spectroscopie Raman détermine la nature du mouvement associé à chaque liaison interatomique de la molécule. Plusieurs types de spectromètres Raman existent à ce jour comme ceux transportables ou portables. Leur différence réside principalement dans la longueur d'onde et la puissance du faisceau laser, la gamme et la résolution spectrales.

Effectuant des mesures relatives de chaque molécule en fonction de l'ensemble des composés présents dans le milieu, la technique Raman peut être couplée à d'autres techniques comme la microscopie, la fibre optique ou l'infrarouge afin d'obtenir des informations complémentaires tant sur la structure de l'échantillon que sur la quantité absolue du gaz étudié.

L'ensemble de ces technologies d'analyseurs de gaz ainsi que leurs caractéristiques techniques, avantages et inconvénients sont résumés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Types de technologies principales d'analyseurs de gaz décrivant leurs caractéristiques techniques générales (d'après Morville et al., 2004; Lombardi et al., 2006; Bouchet et al., 2009; Gal et al., 2010; de Donato et al., 2011; Larin et al. 2015; Zazzeri et al., 2015; Jehlička et al., 2017; Vinsot et al., 2017; Berta et al., 2018; Kim et al., 2019; Lowry et al., 2020).

T_R est le temps de réponse des analyseurs.
*Les analyseurs sont développés actuellement *en industrie, **en industrie et en laboratoire et *** en laboratoire.*

Technologies	*In situ*	Avantages et Inconvénients	Gaz analysé	Etendues des concentrations	Précision	T_R	Interférences
Spectrométrie de masse	Non	Sélectif, grande sensibilité, micro-dosage. Pas de mesure absolue. Coût élevé et manipulation délicate.	H_2O**	Des traces aux %	-	-	Aucune
			O_2**	De > 5 ppmv aux %	1 %	<1 s	
			CO_2**	Des traces aux %	-	-	
			H_2**		1 %	<1 s	
			CH_4**	Traces (0,001 ppmv)			
			He**	Des traces aux %			
Chromatographie en phase gazeuse	Non	Très utilisé et possibilité d'intégrer un type de détecteur différent selon l'étude. Sensibilité élevée. Choix de la phase mobile. Accumulation possible de composés non volatils dans la colonne.	N_2**	Des traces (ppb) aux %	Dépend de la nature et qualité de l'étalonnage (un étalon par gaz)	Qq s – Qq min	Quasiment aucune (dépendant de l'étalonnage)
			O_2**				
			CO_2**				
			CH_4**				
			H_2**				
Spectroscopie infrarouge	Non	Très utilisé, sélectif. Bonnes sensibilité et stabilité des mesures. Coût moyen et manipulation délicate.	H_2O**	Des ppmv	5 %	Qq s	Avec l'$H_2O_{(aq)}$
			CO_2**	De > 1 ppmv aux %	5 % éch		
			CH_x**	Des traces aux %			
Technique CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy)	Oui	Très grande sensibilité. Domaine d'énergie large. Sélectif. Largeur du spectre de l'impulsion laser.	CO_2**	Traces (ppm)	0,3 % éch	Qq s	Possibilité en cas de fortes concentrations de CO_2 ou NH_3 dans le mélange
			CH_4**	Traces (ppm – ppb)	0,3 ppb		
			H_2O**	Traces (ppm)	-		
Spectroscopie Raman	Oui	Détection de tout type de molécule, méthode non invasive. Possibilité d'élargir la gamme de détection par une connexion de deux détecteurs. Mesures relatives des composés. Manipulation délicate.	N_2**	De 0,1 % à qqs dizaines de %	< 1 %	< 1 s	$H_2O_{(aq)}$ et si un composé induit un phénomène de fluorescence
			O_2**				
			CO_2**				
			CH_4***				
			H_2O***				
			H_2***				

1.3.3) Analyses in situ et continues couplées au travers d'un dispositif spécifique

Les études de suivi des concentrations de gaz dans la géosphère bénéficient du développement successif des dispositifs métrologiques pour des mesures continues sur site. Ceci a eu pour objectif de minimiser les dimensions des systèmes de mesure, de simplifier les protocoles expérimentaux, d'établir et d'optimiser les courbes d'étalonnage des gaz (Vinsot et al., 2008; Pironon et al., 2009; Riding and Rochelle, 2009; Gal et al., 2010; Cailteau et al., 2011a, 2011b; de Donato et al., 2011, 2012; Schloemer et al., 2013; Shitashima et al., 2013; Labat et al., 2015; Total, 2015; Schädle et al., 2016a, 2016b; Vinsot et al., 2017).

Ainsi, certaines techniques d'analyses chimiques ont bénéficié d'un couplage d'analyseurs tels qu'un chromatographe en phase gazeuse relié à un spectromètre de masse (Kim et al., 2019) ou connecté à un dispositif spécifique reliant un spectromètre infrarouge avec une chromatographe en phase gazeuse (Gal et al., 2010; Vinsot et al., 2017). Il en est de même pour le couplage des techniques Raman et infrarouge effectué à l'aide d'un dispositif spécifique décrit ci-dessous et amélioré dans le cadre de cette étude appliquée à un autre contexte.

Ces deux dernières techniques sont en effet complémentaires : la spectroscopie Raman permet de détecter une grande variété de molécules gazeuses comme le N_2, O_2, CO_2, CH_4 et H_2 avec une faible sensibilité, tandis que seuls les CH_4 et CO_2 dans cette liste peuvent être détectés par spectroscopie infrarouge avec une meilleure sensibilité (Kiefer, 2015).

Plusieurs études nationales et internationales effectuées par certaines équipes françaises de recherche ont permis, depuis plusieurs années, le développement des dispositifs utilisant les techniques spectroscopiques (Figure 11). Ce développement a débuté par la mise en place des spectromètres infrarouge par transformée de Fourrier dans un dispositif *in situ* pour l'étude de certains gaz comme le CO_2 dans le laboratoire souterrain du Mont-Terri localisé dans le Jura suisse (Vinsot et al., 2008; Figure 11A) puis le CO_2 et le CH_4 sur le site de Montmiral localisé dans la Drôme (Pironon et al., 2009; Figure 11B). La deuxième étape de ce développement a consisté en l'installation d'un système intégrant un packer dans le sol (à 1 m de profondeur), relié à un micro-chromatographe en phase gazeuse sur ce même site (Gal et al., 2010; Figure 11C). L'étape suivante dans ce développement du monitoring des gaz a été la mise en place d'un système de multi-packer. Ce système a eu pour objectif d'intégrer des lignes de circulation des gaz, des capteurs de pression et de température ainsi que l'utilisation de spectromètres infrarouges équipés d'une cellule à chemin optique variable et d'un spectromètre Raman associé à une fibre optique

dans des forages atteignant 10 et 30 m de profondeur au sein d'un aquifère à Claye-Souilly localisé en Seine-et-Marne (de Donato et al., 2011, 2012) (Figure 11D).

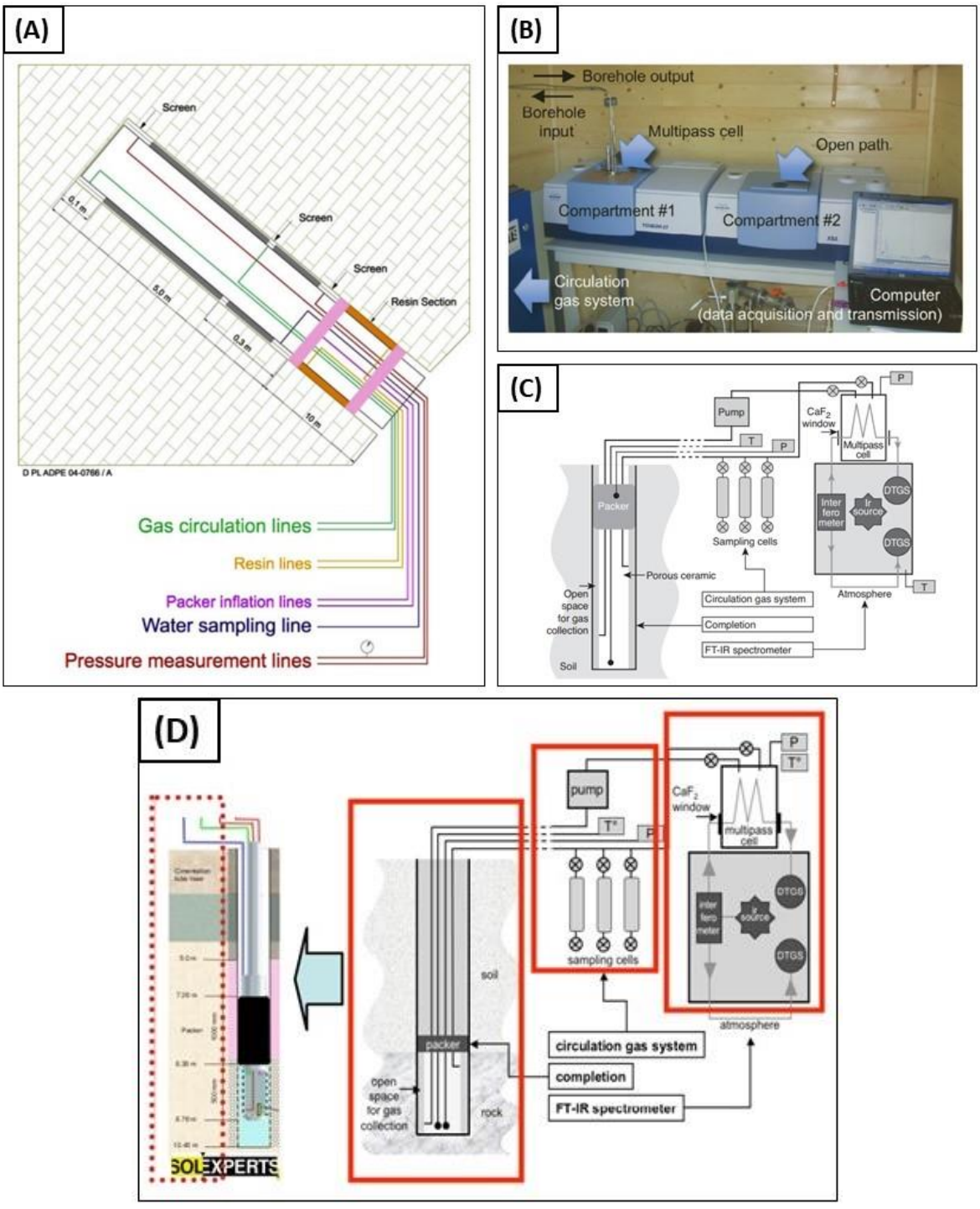


Figure 11 : Développements successifs du dispositif de mesures in situ et en continu des gaz sur site de 2008 à 2012 (d'après Vinsot et al. 2008; Pironon et al., 2009; Gal et al., 2010; de Donato et al., 2012).

(A) = Pour l'étude de CO_2 dans un puits de 15 m de longueur au sein du laboratoire souterrain du Mont-Terri situé dans le Jura suisse (Vinsot et al. 2008) ; (B) et (C) = Pour l'étude du CO_2 et du CH_4 où le puits atteignait entre 1 et 1,5 m de profondeur sur le site de Montmiral localisé dans la Drôme (Pironon et al., 2009; Gal et al., 2010) ; (D) = Pour l'étude du CO_2 où le puits atteignait 10,5 m de profondeur sur le site de Claye-Souilly situé en Seine-et-Marne (de Donato et al. 2012).

Ces études ont permis de fiabiliser les systèmes de mesures implémentés sur site sur des durées supérieures à trois ans. Elles ont également permis de mettre au point *in situ* un dispositif générique « SYSMOG » (SYStème de MOnitoring des Gaz) constitué de trois modules en intégrant les spectromètres Raman et infrarouge (Taquet et al., 2013; Labat et al., 2015; Figure 12). Ces modules sont composés de la manière suivante :

- Un **module de complétion** (Figure 12A) composé d'une ligne de circulation de gaz et d'un packer (Figure 12A) permettant d'isoler une portion du forage dédié au monitoring des gaz dissous dans la zone saturée (ZS ; c'est-à-dire la nappe phréatique),
- Un **module de circulation des gaz** (Figure 12B) comprenant plusieurs capteurs de pression et de température mais aussi une pompe. Ce module rend possible l'aspiration et le refoulement des gaz à travers un circuit fermé,
- Un **module d'analyse** (Figure 12C) composé de spectromètres infrarouge et Raman. La flexibilité du système permet l'ajout d'un troisième instrument de mesure sur ce module qui possède en outre six sorties pour des prélèvements en ampoules en vue de l'analyse des gaz en laboratoire.

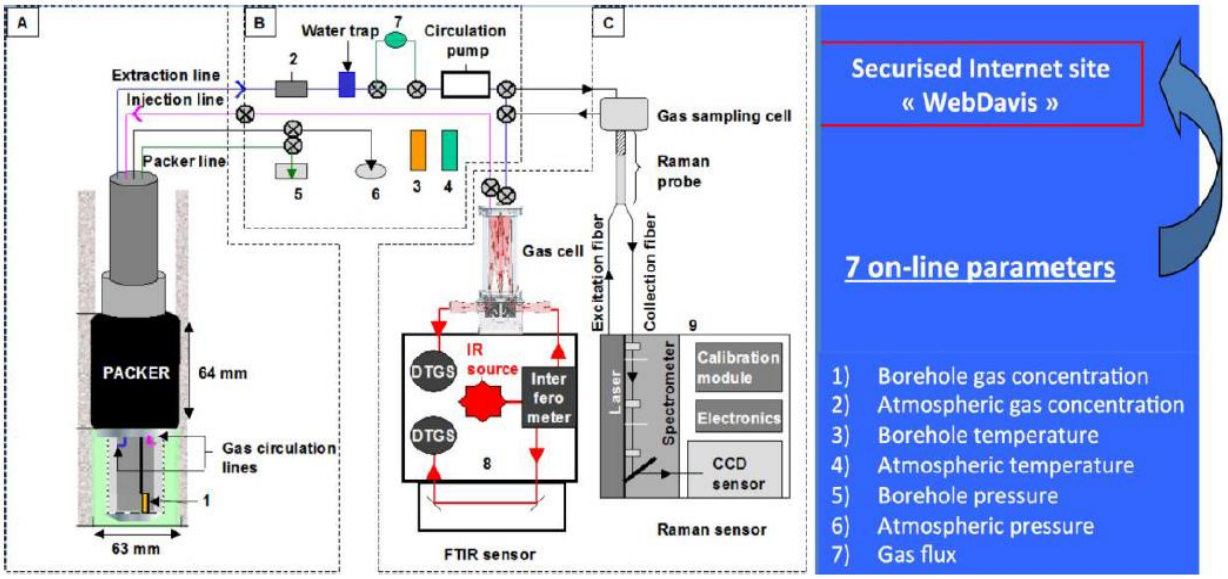


Figure 12 : Dispositif générique de GeoRessources et Solexperts « SYSMOG » (SYStème de MOnitoring des Gaz) utilisé sur le site de Lacq-Rousse, intégrant trois modules (Labat et al., 2015).

Le (A) constitue le module de complétion, le (B) celui de circulation des gaz et le (C) celui d'analyseurs optiques.

1.4) Mécanismes de transport de l'H_2 et processus hydrogéochimiques associés

Ces méthodes de monitoring complétées par des mesures ou analyses biogéochimiques, physico-chimiques permettent de prédire et modéliser les processus hydrogéochimiques suite à l'apport d'H_2 dans les milieux environnant un stockage souterrain. Ces processus concernent le transfert de gaz, l'activité microbienne et les impacts géochimiques à l'aplomb des sites de stockage, en particulier au sein d'un aquifère (Christensen et al., 2000; Apps et al., 2011; Ebigbo et al., 2013; Henkel et al., 2013; Taquet et al., 2013; Bai et al., 2014; Pfeiffer and Bauer, 2015; Toleukhanov et al., 2015; Bossart et al., 2017; Garcia et al., 2017; Vinsot et al., 2017; Sainz-Garcia et al., 2017; Flesch et al., 2018; Kim et al., 2019).

Pour la création d'un stockage souterrain d'H_2 en milieu poreux, des modèles numériques peuvent être réalisés afin de répondre à la demande de besoins énergétiques comme celui basé sur une structure géologique réelle située au nord de l'Allemagne (Pfeiffer and Bauer, 2015). Cependant, cette simulation de stockage ne peut répondre qu'à 20 % de la demande moyenne en énergie électrique et ce durant une semaine en raison de certains facteurs non pris en compte comme :

- La résistance de la roche encaissante à la pénétration d'H_2
- L'importance de la diffusion de gaz par le mélange d'autres composants gazeux
- Les interactions biogéochimiques entre la phase gazeuse, l'eau résiduelle ou la saumure et la matrice rocheuse.

Au sujet de la résistance de la roche encaissante à la pénétration d'H_2, les caractéristiques nécessaires ainsi que les risques associés ont été explicités dans la partie *1.2) Stockage souterrain de gaz en cavités salines* de ce chapitre.

Par analogie avec le gaz produit par la gazéification du charbon contenant 50-60 % d'H_2 et d'autres composants gazeux (CO, CO_2, CH_4 et N_2) mais aussi avec la réutilisation de certaines cavités ayant servi préalablement au stockage de gaz naturel (mélange d'hydrocarbures), une activité bactérienne intense peut être produite au contact de l'H_2 par des réactions catalytiques en milieu poreux. Ces dernières réduisent ainsi les quantités d'H_2 et de CO_2 ou CO pour augmenter celles du CH_4 (Ebigbo et al., 2013; Bai et al., 2014; Toleukhanov et al., 2015; Tarkowski, 2019). Quatre types de réactions chimiques (équations 4.1, 4.2, 5 et 6) impliquant les microorganismes et les gaz peuvent intervenir lors d'une concentration élevée d'H_2 (Ebigbo et al., 2013; Toleukhanov et al., 2015) :

- La méthanogenèse : $4\ H_2 + CO_2 = CH_4 + 2\ H_2O$ (4.1)
  $3\ H_2 + CO = CH_4 + H_2O$ (4.2)
- L'acétogenèse : $4\ H_2 + 2\ CO_2 = CH_3COOH + 2\ H_2O$ (5)
- L'acétotrophie : $CH_3COO^- + H^+ = CH_4 + CO_2$ (6)

Selon la nature du gaz stocké, les réactions de méthanogenèse et d'acétogenèse (Eq.4.1 et 5) peuvent être en compétition pour le H_2 et le CO_2 dans l'eau (Ebigbo et al., 2013). Un exemple d'activité bactérienne intense produite par méthanogenèse a été mis en évidence à Lobodice en République Tchèque où la moitié de l'H_2 stocké dans la cavité a été transformée en méthane (CH_4) par la biodégradation de l'H_2 en réaction avec le CO (Eq.4.2) et le CO_2 (Eq.4.1) (Tarkowski, 2019).

De plus, les bactéries méthanogènes subissent un phénomène de chimiotaxie par cette réaction chimique catalysée entre le H_2 et le CO_2. L'impact de cette chimiotaxie sur le stockage souterrain d'H_2 a donc été étudié en établissant un modèle numérique basé sur un écoulement à deux phases couplées à la dynamique de deux populations bactériennes : l'une vivant dans l'eau et la seconde appelée « neuston », biofilm situé à l'interface eau-gaz. Le processus de la chimiotaxie a permis à la première population de ressentir la présence de nutriments dans le gaz injecté et de se déplacer dans la direction de l'interface eau-gaz. En supposant que le processus de chimiotaxie soit faible, le modèle a révélé l'apparence d'une distribution spatiale périodique d'H_2 dans la solution. Par conséquent, la chimiotaxie a perturbé la périodicité du système correspondant au mouvement physique orienté des bactéries (Toleukhanov et al., 2015).

Pour compléter les connaissances sur les réactions de méthanogenèse, une simulation en laboratoire d'une expérience d'injection d'H_2 en conditions d'aquifères de subsurface ou d'aquifères profonds a été réalisée. Lors de cette expérience mettant en équilibre les sédiments de l'aquifère et l'H_2 avec une pression partielle entre 2 et 15 bars, aucune réaction de méthanogenèse n'a été observée pendant les différents stades de l'expérience d'une durée globale de 8 mois (Berta et al., 2018).

Dans le cas du transport des molécules d'H_2 dans une eau salée à diverses profondeurs depuis un stockage souterrain, des prédictions du comportement de ces molécules ont été simulées numériquement. Ces simulations ont été réalisées par la méthode de Monte-Carlo dans des solutions aqueuses de NaCl (solutions salines) selon différentes plages de température, de

solubilité et de profondeur au sein des systèmes binaire $H_2 + H_2O$ et ternaire $H_2 + H_2O + NaCl$ en reproduisant les constantes de Henry correspondantes avec un écart moyen de 6 %. Ainsi, l'H_2 se comporte différemment selon trois types principaux de contextes géologiques (Lopez-Lazaro et al., 2019) :

- Dans les environnements profonds ou hydrothermaux (augmentation de la température et de la pression), une plus grande quantité d'H_2 peut être dissoute dans l'eau ; elle est d'environ 100 fois plus élevée à 1000 m de profondeur qu'en surface. Ceci traduit une migration majeure de l'H_2 au sein de ces environnements
- Dans des stockages souterrains (où la température est inférieure à 60 °C), la variation de pression influence l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse de l'H_2
- A faible profondeur (inférieure à 200 m), une faible solubilité de l'H_2 est caractéristique, ce qui induit une faible migration d'H_2 lors de son transport à travers la phase aqueuse en proche surface.

En outre, des processus de migration des gaz ont été mis en évidence au sein de la matrice rocheuse. Ceci a rendu possible l'évaluation de la concentration et des propriétés de rétention des gaz dissous dans la roche encaissante par la mise en oeuvre notamment de deux expériences réalisées durant 7 et 12 ans respectivement dans la couche argileuse d'Opalinus au sein du laboratoire souterrain de roche Mont Terri (Jura Suisse) à 280 m de profondeur. Ces expériences ont permis de déterminer les compositions isotopiques du carbone et compositions chimiques des gaz dissous au sein de l'eau interstitielle dans laquelle le N_2 dissous est le plus abondant des gaz ($2,2 \pm 0,5$ mmol.L^{-1}) (Vinsot et al., 2017). Depuis 2009, le comportement de l'H_2 dissous, à savoir son transport et sa réactivité au sein d'un milieu poreux, est étudié par un dispositif *in situ* de circulation de gaz à travers un puits oblique. Ce dernier a été mis en place dans la couche argileuse sur le site de Mont Terri. Le dispositif expérimental utilisé se base sur la même méthode mise en place lors d'une étude antérieure sur la quantification du CO_2 (Vinsot et al., 2014). En 2011, des expériences d'injection de gaz (He à 5 %vol. et Ne à 5 %vol.) accompagnés d'H_2 à 5 %vol. ont été réalisées en remplacement du gaz naturellement présent dans ce puits afin de compléter les connaissances sur les propriétés de transport de ces gaz y compris l'H_2, à savoir la dissolution naturelle dans l'eau interstitielle de cette couche argileuse d'Opalinus (Vinsot et al., 2014, 2017). Étant des gaz non réactifs, He et Ne ont servi de références pour la calibration du modèle de transport réactif de l'H_2 à l'aide du logiciel PhreeqC-3. Après une détection maximale de chacun de ces trois gaz, les concentrations en H_2 ont diminué à une vitesse plus élevée que celles en He et en Ne (Vinsot et al. 2014 dans Vinsot et al., 2017). Cependant, une différence entre ces deux

derniers gaz subsiste dans la modélisation du transport gazeux. En tenant compte des phénomènes présents dans cette eau interstitielle, l'évolution des concentrations en Ne suit un modèle de diffusion au cours de la première année d'expérimentation, *a contrario* pour le He. En effet, ce dernier gaz a une masse et un rayon atomiques plus faibles que ceux du Ne : il a donc tendance à fuir du milieu par des chemins préférentiels à travers l'eau interstitielle, les matériaux et analyseurs du dispositif expérimental. Néanmoins, dans le cas du H_2, ses concentrations évoluent de manière plus rapide que dans le cas d'une potentielle fuite de ce gaz. Ceci tend à démontrer une évolution indépendante des teneurs en H_2 par rapport à celle des deux autres gaz dissous non réactifs (He et Ne), le H_2 serait consommé chimiquement (Vinsot et al., 2017).

En effet, au contact avec les minéraux sulfurés de la matrice poreuse, l'H_2 peut provoquer la formation de sulfates et de carbonates générant eux-mêmes des gaz acides et toxiques comme le H_2S, le SO_2 et le CO_2, au contact avec les minéraux sulfurés (Bai et al., 2014).

Afin de suivre et d'analyser les impacts hydrogéochimiques de l'apport du gaz d'intérêt au sein d'un aquifère dans une problématique d'une détection de fuite depuis un stockage souterrain, une caractérisation physico-chimique et ionique est nécessaire comme cela a été auparavant le cas dans des études de suivi du CO_2 dissous dans ce milieu (Gal et al., 2014; Gombert et al., 2014b).

Cette caractérisation peut être transposable pour le suivi de l'H_2 dissous en contexte aquifère ou de milieu poreux en tenant compte de réactions chimiques potentielles influencées par la présence ou l'apport de ce gaz. Avant toute analyse du comportement de l'H_2 en milieu aqueux aux conditions de subsurface, il est nécessaire de connaître les conditions théoriques de saturation et la cinétique de dissolution de ce gaz. D'après la loi de Henry, avec un volume molaire de 23,35 $L.mol^{-1}$ dans une eau douce à une température de 11,5 °C et une pression atmosphérique (environ 1 bar), la saturation théorique du H_2 dissous est de 0,9 $mmol.L^{-1}$ (soit 1,8 ppm en proportions massiques ou $mg.L^{-1}$). Ceci est en corrélation avec les travaux de Grishuk (1957) dans Kolev (2011) (Figure 13).

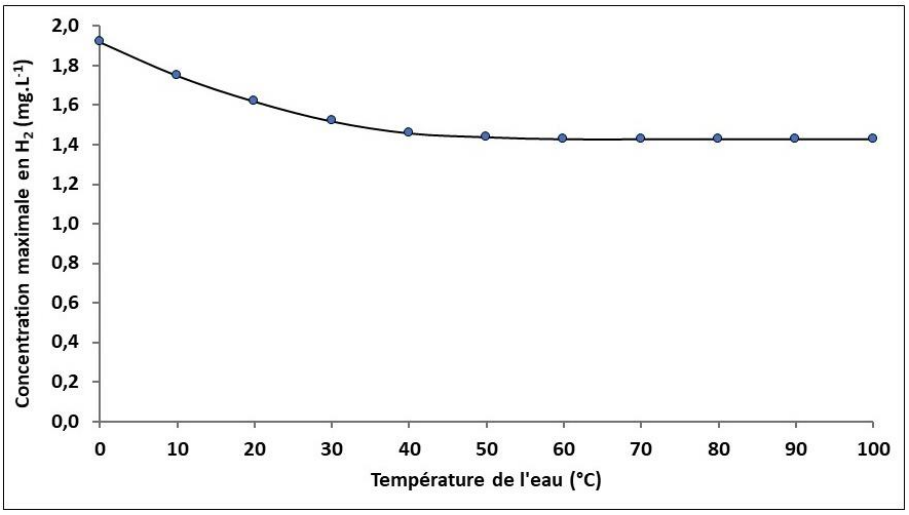


Figure 13 : Evolution de la saturation en H_2 dans une eau douce à une pression d'1 bar (d'après les travaux de Grishuk (1957) dans Kolev (2011))

Le volume molaire pris en compte dans ces travaux est de 24 L.mol^{-1}.

La présence ou l'apport d'H_2 dissous peut provoquer des modifications physico-chimiques indésirables aux conditions de subsurface, dans la composition des eaux souterraines potables. Ces réactions sont classées sous différentes catégories :

- *Minéralogique produisant aussi du gaz* :

Une production principale de méthane et des minéraux de calcite à partir de l'H_2 et des minéraux de dolomite au sein d'un milieu aqueux carbonaté (Eq.7) (DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2017) :

$$5\ H_2 + MgCa(CO_3)_2 = CH_4 + Mg^{2+} + 3\ H_2O + CaCO_3 \qquad (7)$$

- *Physico-chimique* :
  - Une augmentation du pH (Lassin et al., 2011; Berta et al., 2018)
  - Une diminution de la teneur en O_2 dissous (Eq.8) (Christensen et al., 2000; Berta et al., 2018; Lapin et al., 2019) :

$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O \qquad (8)$$

  - Une baisse du potentiel redox (« Eh » ou « ORP »), étant donné que l'H_2 est une espèce réductrice et intervient dans le couple H^+ ou H_3O^+/H_2 fixant la valeur de référence du potentiel à 0 V (Eq.8) (Berta et al., 2018; Lapin et al., 2019).

Des réactions d'oxydo-réduction peuvent notamment se produire au contact de l'H_2 :

Le fer III se réduisant en fer II (Eq.9.1, 9.2 et 9.3) (Christensen et al., 2000 (Eq.9.1); DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2017 (Eq.9.2); Berta et al., 2018 (Eq.9.3)) :

$$H_2 + 2\ FeOOH + 4\ H^+ = 2\ Fe^{2+} + 4\ H_2O \quad (9.1)$$

$$3\ H_2 + 2\ FeO_3 = 2\ FeOOH + 2\ H_2O \quad (9.2)$$

$$H_2 + 2\ Fe(OH)_3 = 2\ Fe(OH)_2 + 2\ H_2O \quad (9.3)$$

Le manganèse IV se réduisant en manganèse II (Eq.10) (Christensen et al., 2000; Berta et al., 2018) :

$$H_2 + MnO_2 = Mn(OH)_2 \quad (10)$$

- *Bactériologique* : certaines réactions d'oxydo-réduction traduisent une activité bactérienne comme celle des bactéries sulfato-réductrices qui se développent en milieu oxique. Ces réactions sont les suivantes :
  - la réduction des nitrates en azote gazeux (Eq.11.1) ou ammonium (Eq.11.2) (Berta et al., 2018) :

$$5\ H_2 + 2\ H^+ + 2\ NO_3^- = N_2 + 6\ H_2O \quad (11.1)$$

$$4\ H_2 + 2\ H^+ + NO_3^- = NH_4^+ + 3\ H_2O \quad (11.2)$$

  - la réduction des sulfates en sulfures d'hydrogène (Eq.12) (Christensen et al., 2000; Bai et al., 2014; DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2017; Berta et al., 2018) :

$$4\ H_2 + 2H^+ + SO_4^{2-} = H_2S + 4\ H_2O \quad (12)$$

Dans le cas simulé de milieu poreux à salinité croissante jusqu'à des valeurs supérieure à 35 $g.L^{-1}$, la consommation de l'hydrogène par la réduction des sulfates et la production d'acétate s'est arrêtée (Berta et al., 2018).

Néanmoins, lorsque l'aquifère peu profond surveillé est équipé de tubages métalliques de forage ou traverse des horizons géologiques composés d'anciens ouvrages géotechniques, forages d'eau potable, des réactions chimiques abiotiques concernant la mise en solution d'éléments traces

métalliques peuvent également se produire. Les anciens ouvrages souterrains peuvent être constitués de fer, de cuivre ou de palladium et certains tubages métalliques de forage d'acier doux E24, d'acier inox 304L (contenant 17-19 % de Cr, 9-11 % de Ni et 2 % de Mn), d'acier inox 310 (contenant 23-26 % de Cr, 18-21 % de Ni et 2 % de Mn) ou encore 316L (contenant 16-18 % de Cr, 10,5-13 % de Ni, 2-2,5 % de Mo et 2 % de Mn) (BRGM and Bourgeois, 1976). Les éléments métalliques comme le nickel, le fer, le chrome, le cuivre et le palladium sont considérés comme des catalyseurs métalliques en réaction avec le H_2 (Bart and Société Johnsonscreens, 2009). Aussi, ces réactions se produisent notamment dans des milieux à des pH compris entre 5 et 11, sous une température de 7 à 25 °C et une pression partielle d'H_2 jusqu'à 0,5 bar. Elles impactent principalement les nitrates en utilisant un catalyseur monométallique comme le Fe (à la fois catalyseur ou réactif : Eq.13.1 (Siantar et al., 1996)) ou un catalyseur bimétallique comme le Pd/Cu (Eq.13.2.1 et 13.2.2 (Sell et al., 1993; Siantar et al., 1996; Lüdtke et al., 1998)) :

$$Fe° + NO_3^- + 2\ H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O + NO_2^- \quad (13.1)$$

$$5\ H_2 + 2\ NO_3^- \xrightarrow{\textbf{Pd/Cu}} N_2 + 4\ H_2O + 2\ OH^- \quad (13.2.1)$$

$$2\ H_2 + 2\ NO_3^- \xrightarrow{\textbf{Pd/Cu}} 2\ NO_2^- + 2\ H_2O \quad (13.2.2)$$

Des processus d'échange de gaz à l'interface entre la roche saturée et une phase gazeuse ont également été constatés notamment dans les études relatives au comportement des gaz (Romanak et al., 2013; Garcia et al., 2017; Vinsot et al., 2017; Kim et al., 2019) :

- Une formation de bulles de gaz dans la paroi rocheuse comme celle observée au sein des galeries de Mont Terri dans un milieu où la pression totale hydraulique était inférieure à 3,4 bars (Vinsot et al., 2017).
- Une estimation des processus de transport des gaz par diffusion et convection à partir d'une co-injection du gaz d'intérêt et de gaz traceurs comme réalisée dans les travaux de Garcia et al. (2017) par un ensemble de trois injections de CO_2 associées à des gaz traceurs (He et Kr) à 9 m de profondeur en zone carbonatée sur le site de Saint-Emilion en France.
- Une compréhension des processus géochimiques comme la respiration biologique, les interactions eau-roche-gaz avec oxydation du CH_4 par comparaison des données de gaz dissous et de gaz du sol en étudiant les ratios d'espèces gazeuses coexistantes comme dans

les travaux de Romanak et al. (2013) pour une problématique de détection de fuite de CO_2 lors d'un stockage souterrain sur le site du ZERT de Bozeman aux Etats-Unis (mesures prélevées entre 1 et 6 m de profondeur).

- Un dégazage au niveau du toit de la nappe phréatique concernant le gaz aqueux injecté, une fuite de ce gaz à travers l'atmosphère du puits et un écoulement de gaz par advection dans le sol jusqu'à atteindre la surface notamment constatée dans les travaux de Kim et al. (2019) sur l'étude du comportement du CO_2 à travers les couches géologiques dans la région de Daepyeong en Corée du Sud. En effet, des mesures et analyses de concentrations de gaz et compositions isotopiques du CO_2 par prélèvement d'échantillons de gaz, d'eau et de flux ont été effectuées dans le sol à 60 cm de profondeur (zone non saturée) en-dessous duquel se trouve un aquifère composé d'eaux riches en CO_2 (zone saturée). Des gradients de flux linéaires directionnels autour de cette zone en surface ont également été observés par la modélisation spatiale du flux de CO_2, sans corrélation avec les concentrations de CO_2 en surface et dans le sol.

La surveillance des gaz du sol, en surface et au sein de l'atmosphère est utile pour détecter les fuites de gaz lors d'un stockage souterrain :

- Compréhension de la variation de la concentration en CO_2 dans le sol (à 3,4 m de profondeur) étudiée sur le site pilote de stockage de CO_2 de Lacq-Rousse (France) ainsi que son origine aux échelles mensuelles et quotidiennes : forte diminution de la dynamique des échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère mais aussi influence potentielle des concentrations de gaz dans le sol par trois facteurs (localisation des nappes phréatiques perchées, gradient thermique entre le sol et l'atmosphère et activité biologique) (Taquet et al., 2013).

L'ensemble des résultats hydrogéochimiques acquis sur un même site conduisent à un modèle multiparamétrique complet comme dans le cas des travaux de Bossart et al. (2017). Ces travaux de recherches expérimentales concernaient les dépôts géologiques de déchets radioactifs au sein du laboratoire souterrain de roche du Mont Terri (Jura suisse) dans la couche argileuse d'Opalinus effectués durant 20 ans. L'objectif de ces recherches était d'étudier l'évolution et les facteurs de risques d'un stockage localisé dans ce type de roche. Outre les paramètres structuraux et minéralogiques du site, des analyses hydrogéologiques ont également été effectuées comme la conductivité hydraulique ($2*10^{-13}$ $m.s^{-1}$), la nature du transport du soluté (contrôlé par la diffusion moléculaire), la composition de l'eau interstitielle (Na-Cl-SO_4 avec une valeur du Total des Solides Dissous ou TDS à 18,3 $g.L^{-1}$) et la capacité d'échange cationique (CEC à 11,1 meq pour 100 g de roche). La phase opérationnelle de ce projet intègre la mise en place des déchets, du

tampon et du remblayage ainsi que des phases de surveillance et du scellage des déchets avec une simulation sur 100 ans. Durant cette phase, les conditions d'oxydo-réduction également étudiées dans la zone non saturée ont montré un changement de nature de cette zone en une atmosphère oxydante (Bossart et al., 2017).

1.5) Projet ANR ROSTOCK'H et orientation des travaux de recherche

Afin de répondre à plusieurs problématiques liées à la transition énergétique, les objectifs fixés à l'horizon 2050 par l'AIE précédemment cités (Congrès OSE, 2019; REN21, 2019; Abdin et al., 2020) ont permis de développer plusieurs projets de recherche pilotés par le Groupement d'Intérêt Scientifique (GIS) Géodénergies (Géodénergies, n.d., 2019).

1.5.1) Le projet ANR ROSTOCK'H

Dans ces problématiques, le projet ROSTOCK'H a été créé. Il est financé en partie par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et associe plusieurs partenaires tels que Air Liquide, Géostock, l'Université de Lorraine, ARMINES et l'Ineris (Rigollet, 2018; Jallais and Air Liquide, n.d., 2019). Dans un besoin croissant de stocker une quantité élevée d'H_2 dans un grand volume souterrain par le biais de cavités salines, ce projet étudie les Risques et Opportunités du STOCKage de l'H_2 en cavités salines, en particulier aux échelles française et européenne (Rigollet, 2018; Jallais and Air Liquide, n.d., 2019). Il a débuté fin novembre 2016 et sa fin est prévue en fin d'année 2021. Son programme se déroule en plusieurs étapes afin de lever les barrières technologiques et défis industriels (Jallais and Air Liquide, n.d., 2019) :

- Compréhension du comportement géochimique et thermo-hydro-mécanique de l'H_2 en interaction avec le sel et au sein des cavités salines
- Développement d'un modèle numérique à multi-échelle
- Évaluations des conditions de sécurité d'exploitation et de suivi
- Analyses de la viabilité économique, réglementaire et de l'acceptation de la population.

L'ensemble de ces étapes est abordé au travers de plusieurs thématiques de recherche (Work Packages : WPs) permettant de réaliser des essais au laboratoire, de modéliser le fonctionnement d'une cavité saline, de conceptualiser à l'échelle réduite un site pilote, d'effectuer des analyses de risques, de monitoring et de procéder à des essais *in situ* mais aussi d'évaluer la viabilité sociéto-économique du projet et de mettre en valeur l'ensemble du projet pour en rédiger

un guide de référence et manuel de bonnes pratiques (Jallais and Air Liquide, 2019; Figure 14). Tout ceci rendra possible à court terme la réalisation de stockages souterrains d'H_2 en France et en Europe pour les différents besoins et marchés énergétiques futurs.

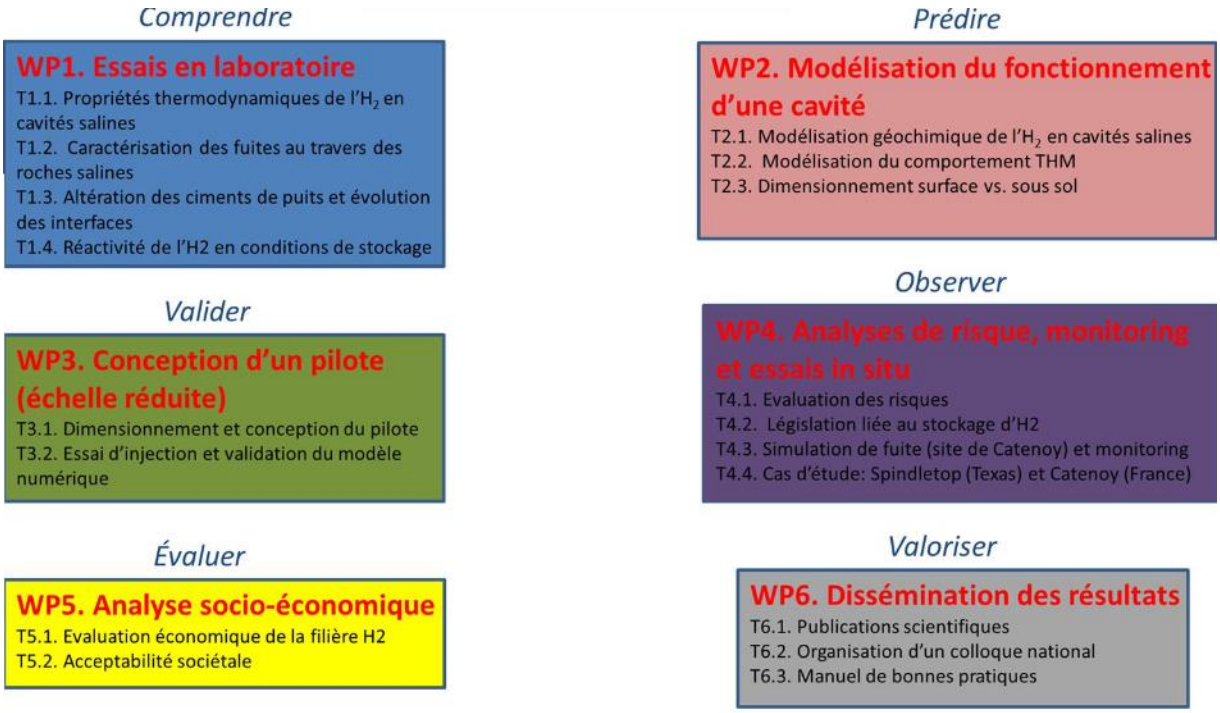


Figure 14 : Ensemble des thématiques de recherche du projet ROSTOCK'H (Jallais and Air Liquide, 2019).

1.5.2) Problématiques et objectifs de la thèse

Dans le cadre de ce projet Rostock'H, un travail de recherche a été développé pour répondre à une double problématique (Figure 15) :

- Détecter et quantifier les potentielles fuites d'H_2 en proche surface (au sein d'un aquifère) depuis des stockages souterrains dans les milieux géologiques comme une cavité saline
- Caractériser les impacts et processus de transfert associés suite à une fuite d'H_2.

Trois principaux objectifs ont été ainsi définis concernant cette thèse :

(i) Tester/développer des méthodes de monitoring *in situ* et continues à partir d'expérimentations d'injection sur un site dédié à cet effet au sein d'un aquifère situé dans le Bassin parisien.

(ii) Déterminer les impacts potentiels d'une fuite au sein de la géosphère en ciblant plus particulièrement les compartiments « sols » et « nappes phréatiques ». Cette approche s'étudie en analysant le comportement géochimique de l'H_2 (changements de la

composition des gaz du sol, de la qualité des eaux, compréhension du comportement d'H_2, dynamique du transfert d'échange des gaz spatialement et temporellement).

(iii) Établir des recommandations et une stratégie de monitoring pour les sites de stockages souterrains afin de prévenir de potentielles fuites d'H_2.

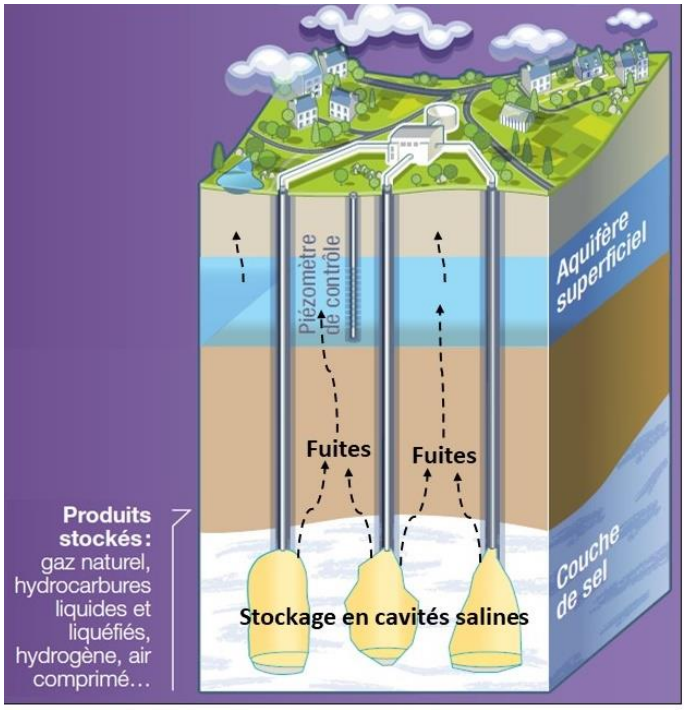


Figure 15 : Exemple de stockages souterrain d'H_2 en cavité saline.

Les flèches noires en pointillées représentent les potentielles fuites d'H_2 remontant vers la surface en rencontrant un aquifère superficiel (modifié d'après Ineris 2016).

Afin de répondre aux différents objectifs, un déroulé opérationnel a été mis en place tout au long de la thèse selon plusieurs phases de méthodologie (Figure 16) :

- Préparation du site et définition des critères de la ligne de base géochimique (durant 19 mois) :
  - Gestion administrative du site expérimental : accords de la mairie et de l'hydrogéologue agréé, rédactions des plans de sécurisation pour les intervenants et d'information auprès de la population.
  - Adaptabilité du site : réalisation d'un nouveau forage, instrumentation (sélection, achats ou remplacements, calibration puis installation des capteurs et analyseurs) (Annexes C à E).
  - Définition de la ligne de base géochimique : mesures du niveau piézométrique, des paramètres physico-chimiques, analyses des espèces ioniques présentes et mesures des gaz dissous dans la nappe par spectroscopies Raman et infrarouge.

- Protocole d'expérimentation par injection préliminaire d'He dissous avec adjonction de traceurs hydrogéochimiques.

- Injection d'H_2 dissous avec ajout de traceurs hydrogéochimiques et gazeux puis monitoring et collecte des données selon les paramètres définis lors de la phase précédente (durant 2 mois)
- Interprétation des données, études des impacts géochimiques et valorisation scientifique des travaux de thèse (durant 17 mois).

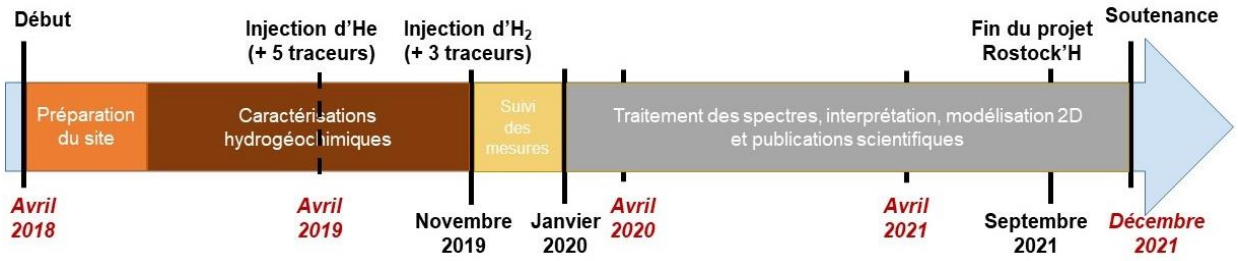


Figure 16 : Déroulé opérationnel mis en place au cours de la thèse.

Ces travaux de recherche expérimentaux permettront la réalisation du suivi hydrogéochimique complet (compositions physico-chimique, ionique et des gaz) au sein des aquifères tant sur les mesures et analyses *in situ* continues que discontinues, en particulier dans une problématique en lien avec les fuites possibles depuis les sites de stockage souterrain d'H_2. Les différentes phases de méthodologie du déroulé opérationnel présentées en Figure 16 sont décrites et explicitées de manière détaillée dans les chapitres suivants.

Chapitre 2 : Présentation du site expérimental, des méthodes de monitoring employées et du protocole d'injection

- Lacroix, E., Lafortune, S., de Donato, P., Gombert, P., Pokryszka, Z., Adélise, F., Caumon, M.-C., Barrès, O., Rupasinghe, S., 2020a. *Development of monitoring tools in soil and aquifer for underground H2 storages and assessment of environmental impacts through an in-situ leakage simulation*. Virtual EGU General Assembly 2020. https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-17949
- Lafortune, S., Gombert, P., Pokryszka, Z., Lacroix, E., de Donato, P. de, Jozja, N., 2020. *Monitoring Scheme for the Detection of Hydrogen Leakage from a Deep Underground Storage. Part 1: On-Site Validation of an Experimental Protocol via the Combined Injection of Helium and Tracers into an Aquifer*. Applied Sciences 10, 6058-6076. https://doi.org/10.3390/app10176058
- Lacroix E., de Donato Ph., Lafortune S., Caumon M.-C., Barres O., X. Liu, Derrien M. and Piedevache M., 2021. *In situ continuous monitoring of dissolved gases (N_2, O_2, CO_2, H_2) prior to H_2 injection in an aquifer (Catenoy, France) by on-site Raman and infrared spectroscopies: instrumental assessment and geochemical baseline establishment*. Analytical Methods 13, 3806–3820. https://doi.org/10.1039/D1AY01063H

Le chapitre 2 décrit successivement le site expérimental de Catenoy, les dispositifs utilisés pour le suivi de la zone saturée (ZS) et de la zone non saturée (ZNS) ainsi que les protocoles de mesures associés.

2.1) Caractéristiques du site d'injection et de monitoring : site de Catenoy (Oise)

La simulation de fuite par injection d'H_2 ainsi que le développement du monitoring géochimique associé ont pu être réalisés sur le terrain par la mise à disposition d'un site expérimental dédié à cet effet. Ce site se situe au sein de la commune de Catenoy, située entre Sacy-Le-Grand et Clermont (Figure 17) dans le Bassin parisien (région Hauts-de-France, Oise) à 20 km au nord de l'Ineris. Ce site est instrumenté depuis 2012 et a déjà été utilisé lors de plusieurs expérimentations comparables portant sur le dioxyde de carbone (CO_2) dans le cadre des projets de recherche, CIPRES et CO_2QUEST (Gal et al., 2014; Gombert et al., 2014b; Porter et al., 2016).

Ce site expérimental est constitué d'un aquifère semi-captif localisé dans la couche crayeuse du Sénonien (Crétacé). Dans cette zone d'étude, la craie est composée entre 95,6 et 98,3 % de calcite et constitue la roche-réservoir. D'une épaisseur totale d'environ 220 m, cet aquifère crayeux est recouvert par 6-7 m d'épaisseur de sables de Bracheux (Tertiaire) composés de sables argileux, de sables fins à silex, de sables silteux, de silts sablonneux et de silts (BRGM, n.d., Figure 17 et Figure 18).

La nappe se situe à une profondeur moyenne de 13 m et s'écoule à une vitesse de l'ordre de 3 m/jour suivant un axe local ouest-est. Les études antérieures de ce site ont permis de connaître

les caractéristiques physico-chimiques et géochimiques de la nappe de la craie. Il s'agit d'une eau de faciès bicarbonaté calcique avec un pH proche de la neutralité et une conductivité électrique comprise entre 500 et 900 µS.cm^{-1}, tant d'un point de vue spatial que temporel, dont la moyenne mesurée sur une année est de 667 µS.cm^{-1}. Certains éléments majeurs ont été analysés dans l'eau comme les nitrates et les sulfates. Ces derniers sont présents à une concentration moyenne respective de 35 mg.L^{-1} et 24 mg.L^{-1}. Quant aux éléments traces métalliques dissous (ex. Fe, Mn), leurs concentrations sont de l'ordre du µg.L^{-1} (Gal et al., 2014; Gombert et al., 2014b).

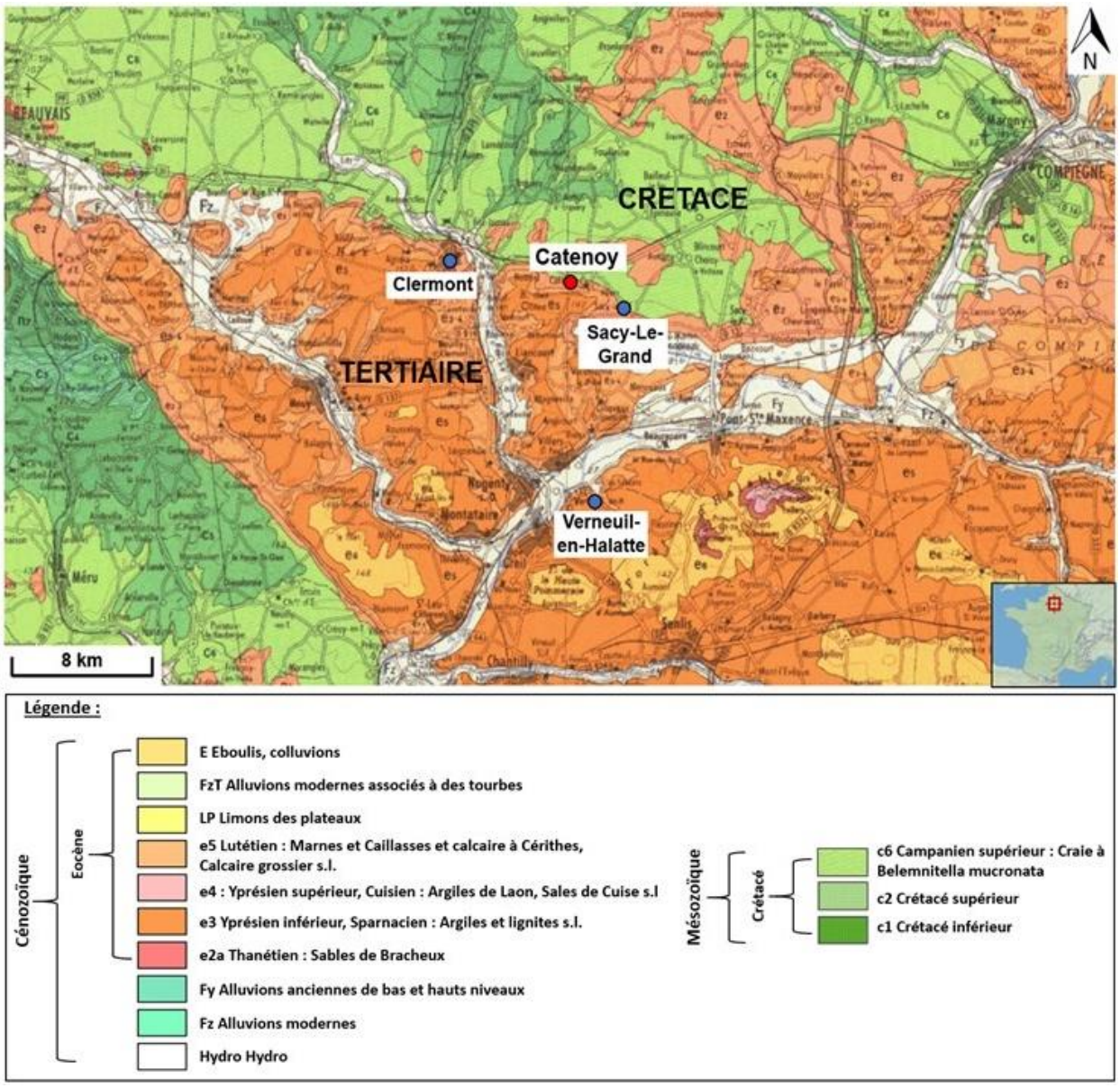


Figure 17 : Localisation du site expérimental de Catenoy sur la carte géologique au 1/250 000 (BRGM, carte n°82 – XXV-10 ; d'après Gombert et al., 2012)

Le siège social de l'Ineris se situe à Verneuil-en-Halatte.

Le site expérimental est équipé de plusieurs piézomètres (PZ1 à PZ10) permettant la caractérisation hydrogéochimique du site, explicitée précédemment. Étant situés dans la zone latérale éloignée, les piézomètres PZ9 et PZ10 ne seront pas influencés par les travaux réalisés et pourront donc être utilisés comme témoins. Alignés sur une longueur de 80 m, les piézomètres PZ1 à PZ8 ont un diamètre intérieur de 51 à 80 mm et captent la ZS de la nappe entre 25 et 27 m de profondeur. La limite supérieure des crépines varie de 10,5 à 15 m de profondeur selon les piézomètres (Figure 18 et Tableau 6).

Ce site est également composé de « piézairs » (PA1 à PA5) d'un diamètre intérieur de 84 à 90 mm et crépinés à partir d'une profondeur de 3 m. Ils atteignent l'ensemble de la ZNS jusqu'à 11 m de profondeur. Par opposition aux piézomètres, les piézairs ne sont pas en contact avec la nappe (Gombert et al., 2014; Figure 18). Les mesures effectuées en 2013 dans ces piézairs ont permis de déterminer l'évolution naturelle du CO_2 et de l'O_2 sur 3 mois durant la saison estivale selon la profondeur et la distance. Les concentrations de CO_2 variaient de 0,5 à 2,5 %vol. et celles du O_2 de 18 à 20 %vol. dont leur évolution respective est anti-corrélée entre elles jusqu'à des profondeurs de 4 à 6 m. Cette constatation s'explique par le remplacement de l'O_2 atmosphérique par le CO_2 pédogénétique, phénomène caractéristique de la respiration du sol où le CO_2 est produit par des mécanismes biologiques (Gombert et al., 2014b).

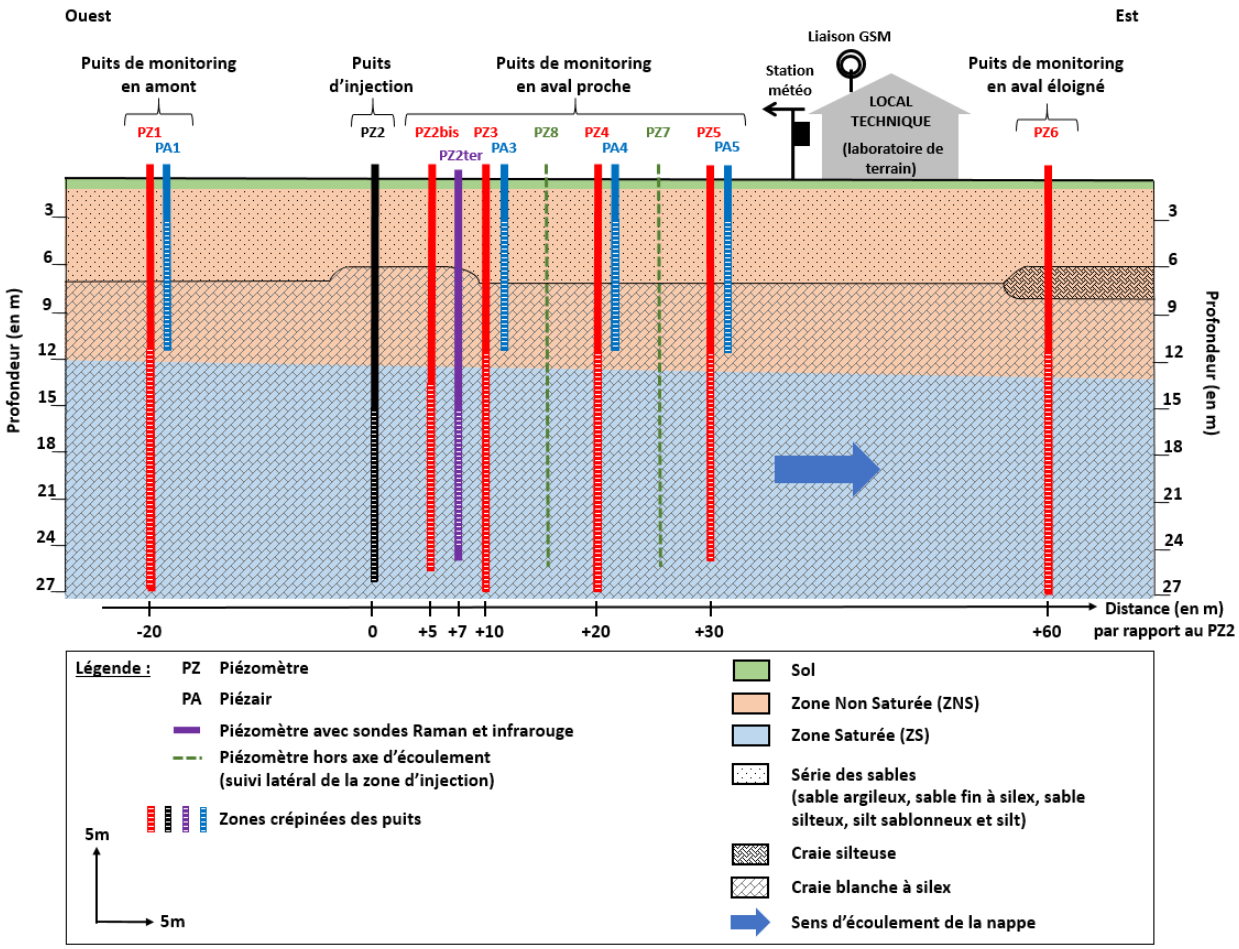


Figure 18 : Coupe schématique du site expérimental de Catenoy (formations géologiques, équipements, ouvrages d'injection et de surveillance) (d'après Gombert et al., 2014).

Pour une meilleure visibilité, les dimensions des PZ, PA, de la station météorologique et du local technique ne sont pas à l'échelle. De plus, les PZ et les PA sont tous projetés selon un même plan sur cette coupe, alors que chaque PZ et son PA respectif sont séparés d'une distance de 2 m environ en direction du Sud.

Les caractéristiques techniques des piézomètres antérieurement forés sont synthétisées dans le Tableau 6. Seule la profondeur dans chaque puits a pu être de nouveau contrôlée en 2019 afin de vérifier la bonne fonctionnalité (absence de bouchon de boue à l'intérieur) des piézomètres plusieurs années après leur dernière utilisation (Tableau 6).

Tableau 6 : Caractéristiques techniques des piézomètres installés sur le site de Catenoy.

Référence du piézomètre	***Profondeur totale par rapport au sol (m)***	***Limite supérieure des crépines par rapport au sol (m)***	***Diamètre interne du tubage (mm)***
PZ1	27,0	11	80
PZ2	26,5	15	80
PZ2 bis	26,0	13,5	80
PZ2 ter	25	15	80
PZ3	27,0	11	80
PZ4	27,0	11	80
PZ5	25,0	11	52
PZ6	27,0	11	80

Ayant été réalisé spécialement pour cette étude, le piézomètre PZ2 ter fait ici l'objet d'une description détaillée de ses caractéristiques. Il a été foré en utilisant la méthode Rotary par l'entreprise « Picardie forages SARL » avec un diamètre de 220 mm, jusqu'à une profondeur de 25 m. Ce piézomètre a ensuite été équipé d'un filtre en plastique entre 15 et 24 m de profondeur avec un diamètre de 80 mm (interne) à 90 mm (externe). De part et d'autre des limites externes de ce filtre, l'espace du forage a été rempli de graviers constitués de sable quartzeux, intercalés par des couches de billes d'argile. Le sommet du forage a été scellé par du ciment et de la bentonite (Figure 19; Derrien and Navelot, 2019; Lacroix et al., 2021). Après les opérations de forage, le piézomètre a été nettoyé par airlift (injection d'air comprimé), avant l'installation à l'intérieur d'un dispositif de monitoring dédié qui sera explicité dans la partie suivante *2.2) Dispositif et analyseurs nécessaires au suivi de la Zone Saturée (ZS)* (Lacroix et al., 2021).

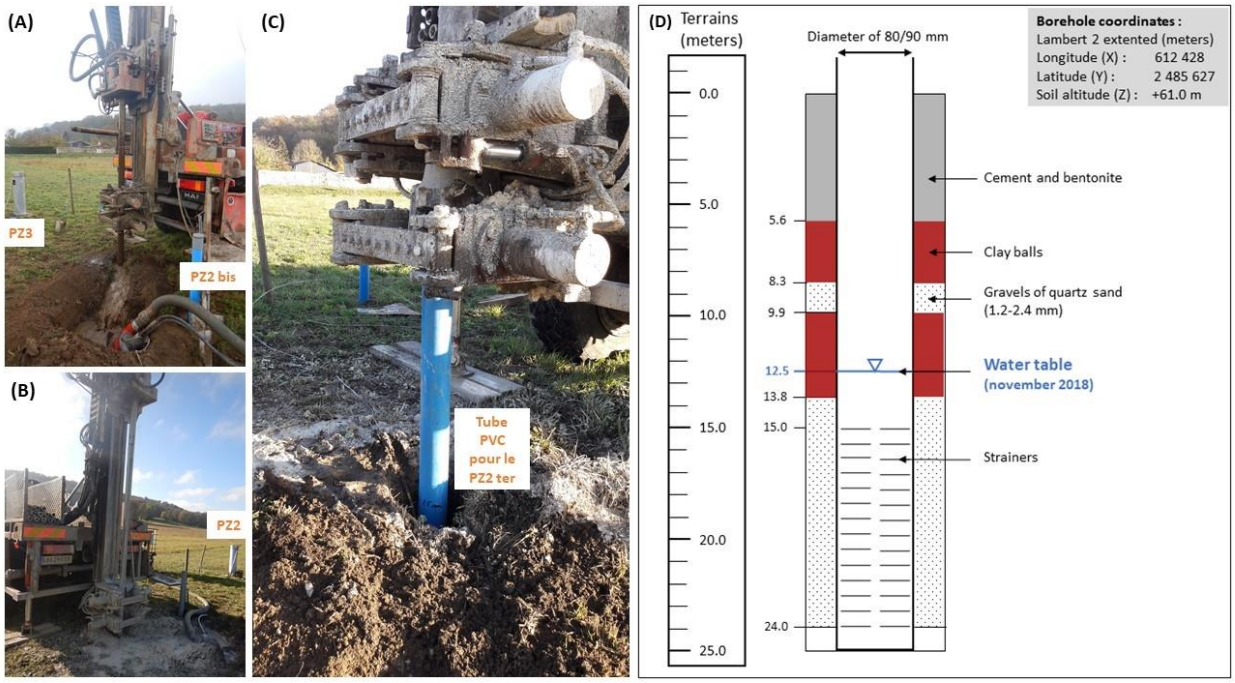


Figure 19 : Photographies (A, B et C) et représentation schématique (D) de la réalisation du piézomètre PZ2 ter sur le site de Catenoy (d'après Derrien et Navelot, 2019).

2.2) Suivi de la Zone Saturée (ZS) : dispositif et analyseurs installés

2.2.1) Dispositif de monitoring en continu des gaz dissous

La description, la méthodologie ainsi que les résultats associés au dispositif de monitoring *in situ* et en continu des gaz dissous au sein de la zone saturée liés au piézomètre PZ2 ter font l'objet d'une publication acceptée, au sein de la revue Analytical Methods : *In situ continuous monitoring of dissolved gases (N_2, O_2, CO_2, H_2) prior to H_2 injection in an aquifer (Catenoy, France) by on-site Raman and infrared spectroscopies: instrumental assessment and geochemical baseline establishment*, présentée en détail en Annexe F (Lacroix et al., 2021).

Certaines de ces descriptions et résultats sont explicités ci-après ainsi que dans la partie *3.3) Evaluation métrologique et établissement d'une ligne de base géochimique des gaz dissous* du chapitre 3.

Le dispositif se compose de trois modules interconnectés entre eux (Figure 20) :

- Un module de complétion conçu et installé par la société Solexperts (Vandœuvre-lès-Nancy, France)

- Un module externe de circulation de gaz
- Un module d'analyseurs optiques composé de spectromètres Raman et infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

Cette configuration est similaire au système installé sur le site pilote de stockage de CO_2 de Lacq-Rousse pour la surveillance en continu des concentrations de gaz dans les sols à 3,4 m de profondeur (Taquet et al., 2013; Labat et al., 2015). Certaines améliorations techniques ont été apportées sur le site de Catenoy pour tenir compte de l'application dans les aquifères en profondeurs plus élevées, à 25 m de profondeur. L'ensemble des composants de ce système est détaillé ci-dessous (Lacroix et al., 2021; Figure 20).

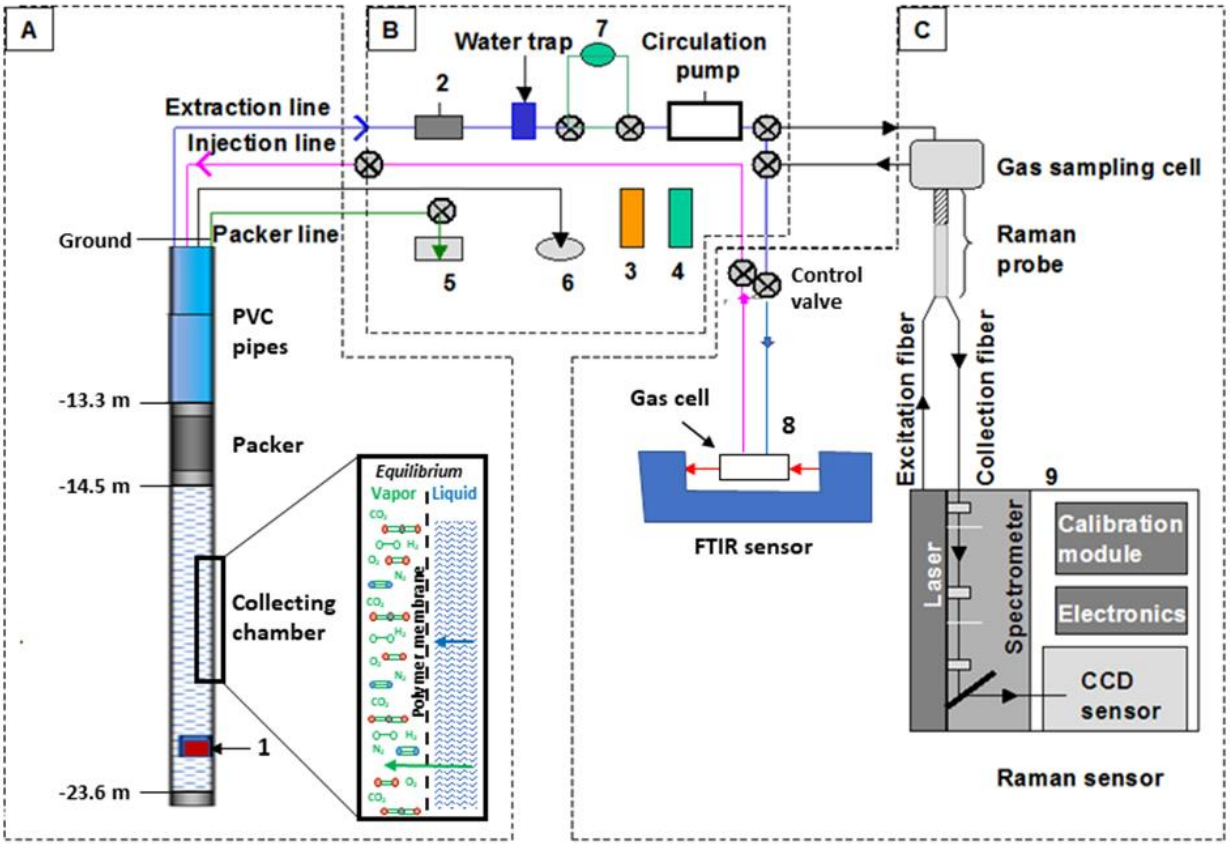


Figure 20 : Dispositif expérimental utilisé sur le site de Catenoy pour des mesures de gaz in situ et en continu par spectroscopies FTIR et Raman (d'après Taquet et al., 2013; Derrien et Navelot, 2019).

(A) = module de complétion mis en place dans le puits PZ2ter avec une représentation schématique des réactions à l'équilibre entre les phases gazeuses et liquides à travers la membrane (1: capteur de température); (B) = module de circulation de gaz (2: capteur de pression, 3: capteur de pression atmosphérique, 4: capteur de température atmosphérique, 5: capteur de pression du packer, 6: indicateur de température de forage et 7: débitmètre); (C) = module d'analyseurs optiques (8: spectromètre FTIR à compartiment simple BRUKER ALPHA et 9: spectromètre Raman Kaiser Optical System RXn1).

La complétion :

La complétion se compose, de bas en haut, des trois éléments suivants (Lacroix et al., 2021; Figure 20A et Figure 21) :

- Une chambre de collecte des mesures de neuf mètres de longueur. Elle comprend une membrane polymère semi-perméable pour collecter les gaz dissous dans l'aquifère sous forme gazeuse tout en évitant la circulation d'eau dans la chambre. Un thermocouple est également placé à l'extrémité inférieure au sein de la chambre pour en mesurer la température.
- Un système mono-packer d'un mètre de longueur (dispositif gonflable) permettant d'isoler la chambre de collecte.
- Des tubes en PVC.

Le système est tout d'abord installé avec des tiges en plastique dans le trou de forage, puis le packer est gonflé (Figure 20 et Figure 21). À l'intérieur de ce système de complétion, deux lignes en acier traversent toute la longueur du puits (Figure 21) permettant le prélèvement continu des gaz en circuit fermé (aspiration et refoulement de l'intégralité des gaz dans la chambre) par une pompe électrique dans le deuxième module.

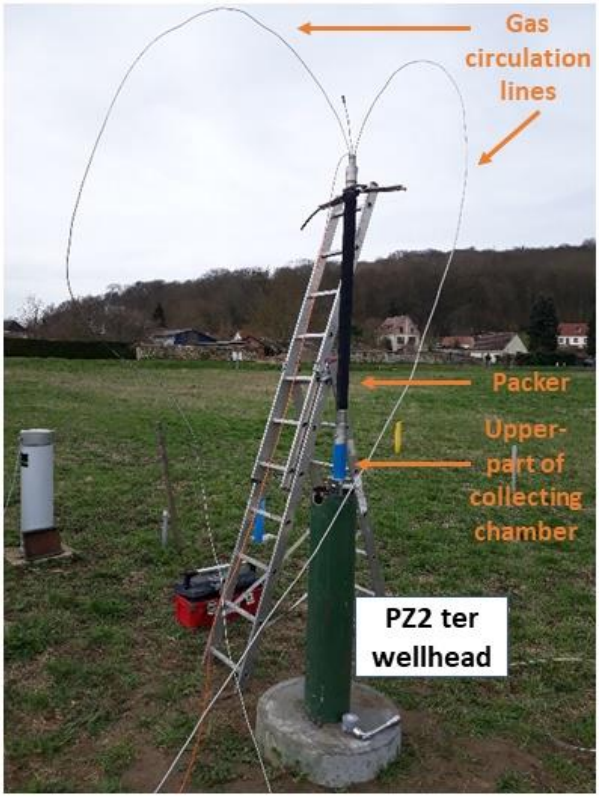


Figure 21 : Installation du module de complétion dans le PZ2 ter sur le site de Catenoy avec le packer et les lignes de circulation de gaz (Photographie de Solexperts, d'après Derrien and Navelot, 2019).

Le module de circulation des gaz :

Ce module de circulation permet aux différents gaz de circuler depuis la complétion installée dans le PZ2 ter jusqu'aux analyseurs de gaz situés en surface, à travers un circuit en boucle fermée afin de maintenir une pression totale du système de mesure constante sans influence du milieu extérieur (chauffage/refroidissement). En effet, toutes les lignes de gaz composées d'acier inoxydable allant du puits au module de circulation de gaz sont enterrées (~1 m de profondeur). L'équipement de ce module est regroupé dans une armoire au sein du local technique sur le site de Catenoy, situé à 25 m de distance du PZ2 ter mais aussi à l'abri de l'humidité extérieure, du vandalisme et des animaux. Ce module est composé de plusieurs éléments suivants (Lacroix et al., 2021; Figure 20B et Figure 22B) :

- Un capteur de pression dans la chambre de collecte
- Un piège à eau pour empêcher toute eau, dans les lignes, qui pourrait interférer les mesures
- Un régulateur de débit de gaz
- Une pompe spécifique de circulation de gaz
- Un capteur de pression atmosphérique
- Un capteur de température
- Un système d'acquisition et d'enregistrement automatique de données (SDLTool2013), qui sont envoyées à une plateforme interactive de visualisation en ligne, MissionOS (Figure 23).

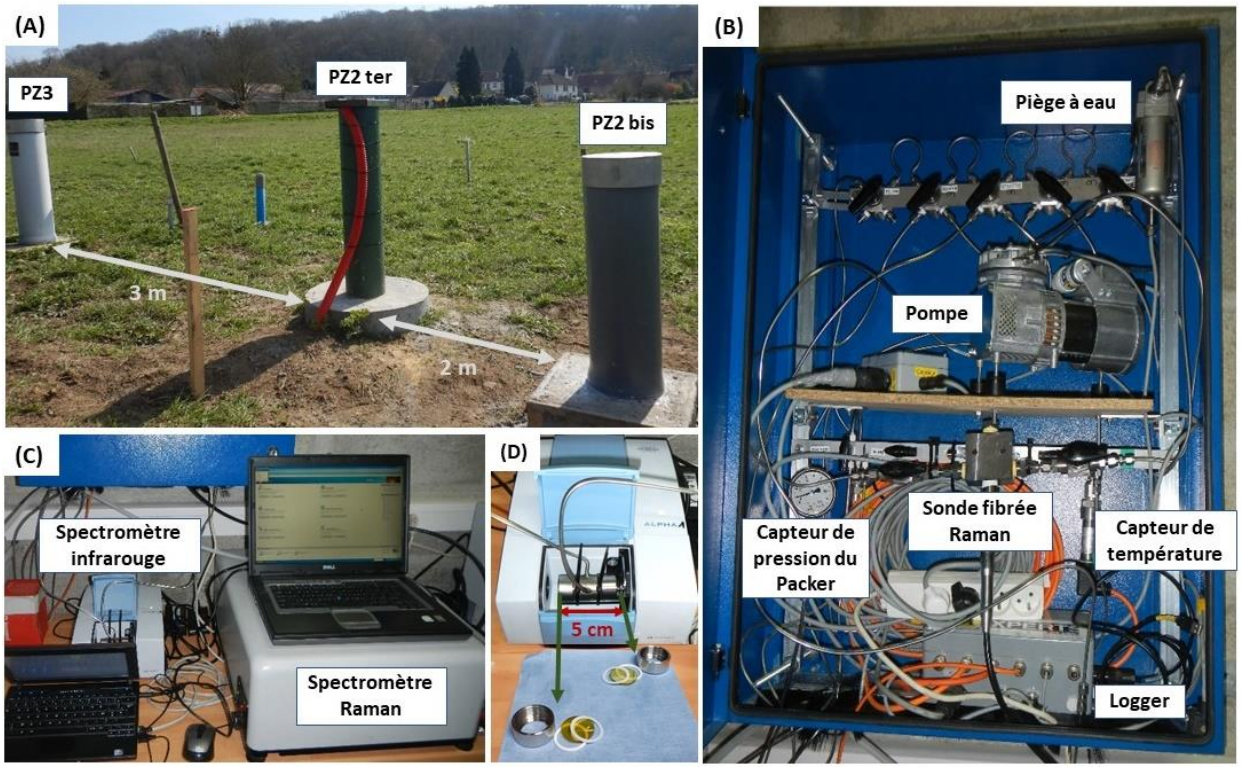


Figure 22 : Photographies du système de monitoring des mesures in situ et en continu des gaz dans l'aquifère mis en place sur le site de Catenoy (d'après Lacroix et al., 2020a).

(A) = localisation sur le site du PZ2 ter pour lequel ce dispositif a été mis en place, (B) = module de circulation de gaz associé avec la cellule Raman, (C) = module d'analyseurs optiques Raman et infrarouge et (D) = cellule du spectromètre infrarouge dans l'axe du faisceau infrarouge puis de part et d'autre de cette cellule, les connecteurs à fenêtres ZnSe désassemblées.

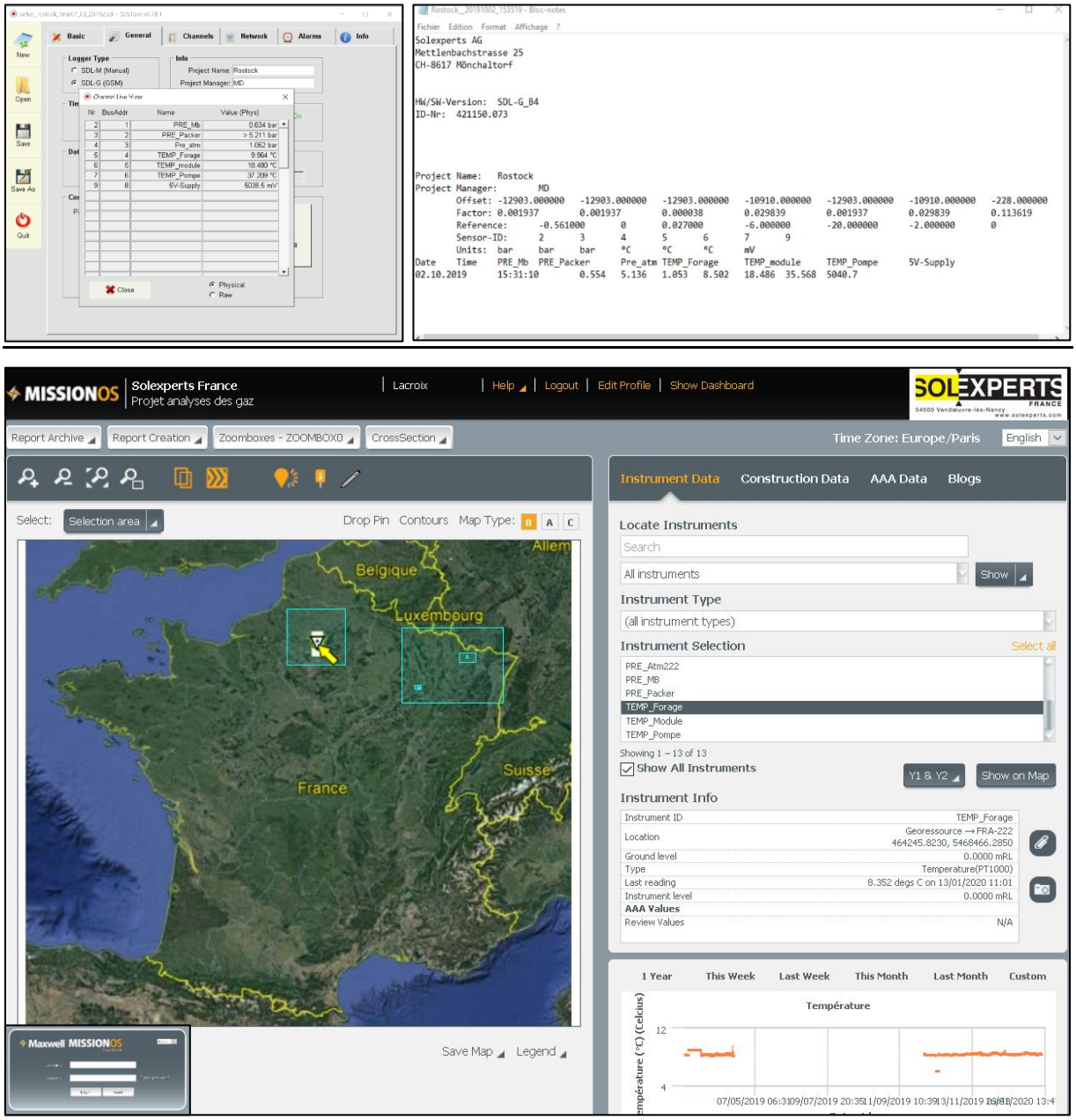


Figure 23 : Interfaces des logiciels et plateformes d'acquisition, d'enregistrement automatique et d'extraction de données ainsi que de visualisation des données intégrant les caractéristiques des capteurs correspondants mis en place sur le site de Catenoy, logiciels développés par la société SolExperts.

(en haut) = Pour le logiciel SDLTool2013 permettant d'acquérir, d'enregistrer automatiquement (à gauche) et d'extraire (à droite) les données ; (en bas) = Pour la plateforme interactive de visualisation des données en ligne MissionOS intégrant également les caractéristiques des capteurs correspondants mis en place sur le site de Catenoy.

Le module d'analyseurs optiques :

Le module d'analyseurs optiques se compose d'un spectromètre Raman et d'un spectromètre FTIR (*Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) (Lacroix et al., 2020; Figure 22C et Figure 22D).

Pour rappel, les techniques Raman et infrarouge sont utiles pour quantifier les concentrations de gaz : le mouvement de liaison interatomique des molécules comme le CO_2, CH_4 et H_2, O_2, N_2 est actif par la technique Raman, tandis que seul celui des molécules telles que le CH_4 et CO_2 dans cette liste est actif par infrarouge (Barbillat et al., 1999; Humbert et al., 2012).

Le spectromètre Raman est un analyseur RXn1 (Kaiser Optical Systems, Inc.) équipé de plusieurs sous-ensembles (Taquet, 2012; Lacroix et al., 2021 et Figure 24) :

- Un laser d'excitation Nd-YAG à 532 nm avec une puissance initiale de 50 mW à l'étalonnage
- Une fibre optique et une tête de sonde (AirHeadTM, Kaiser Optical Systems, Inc.) composée d'une cellule à gaz (Figure 24A) reliée au circuit de gaz
- Un dispositif optique atypique permettant de disperser le faisceau incident rendu parallèle par une fente, à l'aide d'un système de transmission holographique « Holoplex » afin d'amplifier et de collecter le signal Raman (Figure 24B) sur une gamme du nombre d'ondes allant de 100 à 4400 cm^{-1} avec une résolution spectrale instrumentale d'environ 5 cm^{-1}
- Un détecteur de type CCD (*Charge-Coupled Device*) (Figure 24B) permettant de transformer chaque photon incident en électrons qui sont ensuite collectés et rassemblés sous forme de spectre
- Un module de calibrage automatique des mesures (Figure 24B)
- Un système d'acquisition et d'enregistrement continu des données.

La cellule Raman est placée à l'intérieur de l'armoire du module de circulation de gaz (Figure 22B) pour éviter la présence d'eau sous forme liquide à l'intérieur de la cellule, ce qui endommagerait les miroirs internes et perturberait les mesures.

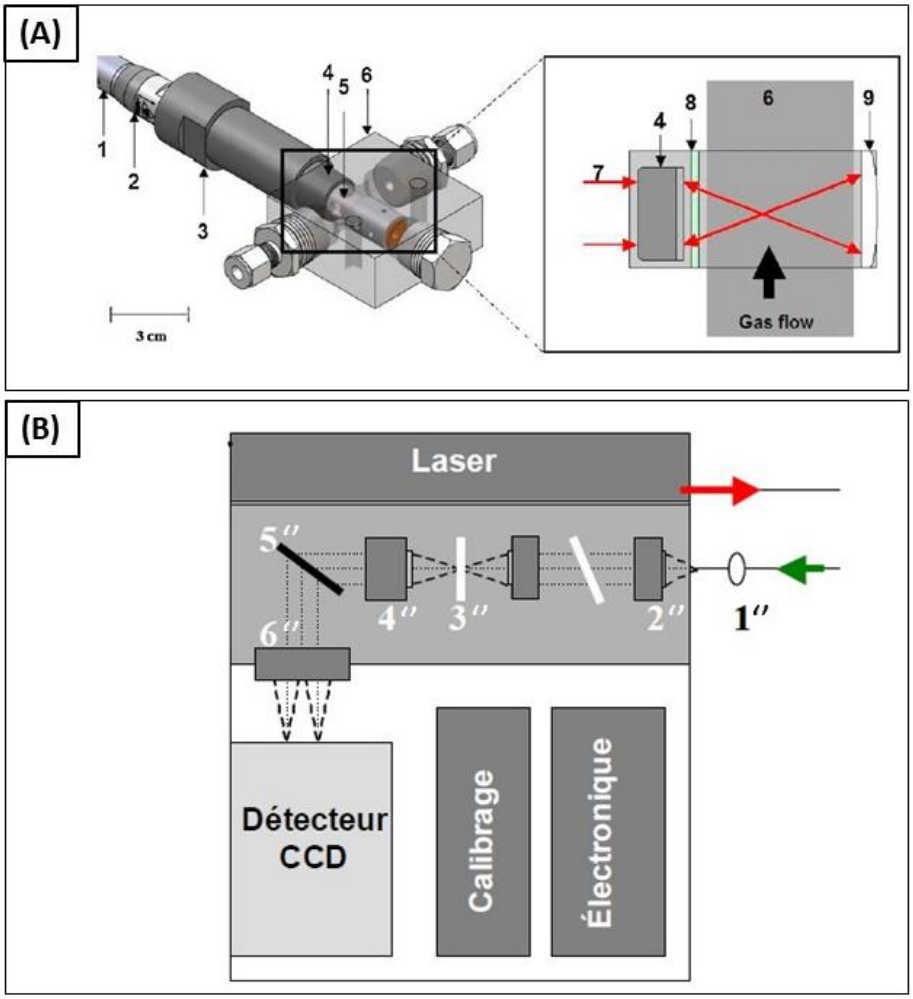


Figure 24 : Représentation schématique du dispositif d'analyse Raman pour les gaz (Taquet et al., 2013; Taquet 2012).

(A) = Sonde fibrée de type « Airhead probe » avec en 1 : la fibre optique, en 2 : l'indicateur Laser, en 3 : la tête Raman, en 4 : l'optique de focalisation, en 5 : la zone à échantillon (ici, le flux de gaz entrant), en 6 : la cellule à gaz, en 7 : le faisceau Laser, en 8 : la fenêtre en saphir et en 9 : les réflecteurs (Taquet et al., 2013).
(B) = Eléments composant du spectromètre RXn1 avec la flèche verte qui correspond au laser émis depuis la sonde fibrée et la flèche rouge au laser excité allant vers la sonde fibrée. En 1'' : le filtre pour récolter le signal d'intérêt, en 2'' : la lentille de focalisation du spectromètre, en 3'' : la fente d'entrée du spectromètre, en 4'' : le collimateur, en 5'' : le réseau holographique de type « Holoplex » et en 6'' : la lentille focale (modifié d'après Taquet 2012).

Les spectres infrarouges sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre infrarouge portable ALPHA fourni par BRUKER (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Allemagne) à compartiment simple (Figure 22C). Une cellule à gaz avec une longueur de trajet de 5 cm est équipée de part et d'autre de fenêtres de séléniure de zinc (ZnSe). Elle est placée dans le module d'échantillonnage (Figure 22D) et est connectée au module de circulation de gaz (Figure 22B). Les spectres sont acquis avec 10 scans dans le domaine de l'infrarouge moyen (4000-600 cm^{-1}) avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1}.

2.2.2) *Dispositif de monitoring de mesures discontinues*

Les suivis anté, pendant et post-injection des différents paramètres hydrogéochimiques mesurés au sein de la ZS à travers les PZ1, PZ2, PZ2bis, puis PZ3 à PZ8 ont été effectués à l'aide de plusieurs analyseurs et sondes dont les caractéristiques techniques sont mentionnées ci-dessous :

- Pour les mesures de niveau statique de la nappe, une sonde piézométrique a été employée afin d'étudier les fluctuations de la nappe dans chaque piézomètre et selon les saisons.

- Pour les mesures des paramètres physico-chimiques, deux types de sondes multiparamétriques de terrain ont été utilisés :
  - La première catégorie nommée « HI9828 » de l'entreprise Hanna Instruments permet de mesurer (Hanna Instruments, n.d.) :
    - La température de -5,00 à 55,00 ± 0,15 °C
    - Le pH de 0 à 14,00 ± 0,02
    - La conductivité de 0 à 200,000 $mS.cm^{-1}$ (± 1% de la lecture)
    - La salinité de 0 à 70,00 PSU (*Practical Salinity Unit* sachant que 1 PSU vaut 1 g de NaCl par kg d'eau de mer) dont l'incertitude instrumentale est de 2 % de la lecture
    - Le potentiel d'oxydo-réduction (ORP) de -2000,0 à +2000,0 ± 1,0 mV
    - L'O_2 dissous de 0 à 50,00 ± 0,10 $mg.L^{-1}$
  - La deuxième catégorie nommée « Quanta » de l'entreprise Hydrolab Corporation peut mesurer (Hydrolab Corporation, 2002) :
    - La température de -5,0 à 50,0 ± 0,2 °C
    - Le pH de 2,0 à 12,0 ± 0,2
    - La conductivité de 0 à 100,0 $mS.cm^{-1}$ (± 1% de la lecture)
    - La salinité de 0 à 70,00 PSS (*Practical Salinity Scale*) dont l'incertitude instrumentale est de 1 % de la lecture
    - Le potentiel d'oxydo-réduction (ORP) de -999 à +999 ± 25 mV
    - L'O_2 dissous de 0 à 50,0 dont l'incertitude instrumentale est de ± 0,2 $mg.L^{-1}$ pour les valeurs ≤ 20 $mg.L^{-1}$ et de ± 0,6 $mg.L^{-1}$ pour les valeurs ≥ 20 $mg.L^{-1}$
    - La turbidité de l'eau de 0 à 1000 NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*) dont l'incertitude instrumentale est de 5 % de la lecture.

- Pour les analyses ioniques des échantillons d'eau prélevés, elles ont été réalisées au sein des laboratoires de l'Ineris dans l'Oise mais aussi au laboratoire Chrono-environnement de l'Université de Franche-Comté à Besançon. Pour éviter une déstabilisation de certaines espèces ioniques dans les échantillons prélevés, une faible quantité d'acide nitrique a été ajoutée dans certains échantillons pour les analyses des cations comme le Fe et le Mn.

Ces analyses ioniques ont également été effectuées au cours des 24 heures suivant le prélèvement de chaque échantillon :

- Pour les ions majeurs, c'est-à-dire les espèces ioniques dont leur concentration aqueuse est supérieure à 5 $mg.L^{-1}$ (Dassargues, 2020a) (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}). Ils sont répertoriés en trois classes selon la méthode d'analyse effectuée :
  - Les ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} : par chromatographie ionique avec des limites de détection (LD) de 0,05 $mg.L^{-1}$
  - Les ions HCO_3^{-} : par une méthode de titration avec une LD de 0,04 $mg.L^{-1}$
  - Les anions Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-} : par chromatographie ionique avec des LD respectives de 0,01 $mg.L^{-1}$ pour le Cl^{-} et le SO_4^{2-} et de 0,02 $mg.L^{-1}$ pour le NO_3^{-}.
- Pour les ions mineurs, c'est-à-dire les espèces ioniques dont leur concentration aqueuse est comprise entre 0,1 et 5 $mg.L^{-1}$ et les traces dont leur concentration aqueuse est inférieure à 0,1 $mg.L^{-1}$ (Dassargues, 2020a) (NO_2^{-}, NH_4^{+}, SO_3^{2-}, S_2^{-}, Fe, Mn). Ils sont classés en deux groupes selon la méthode d'analyse effectuée :
  - Les ions NO_2^{-}, NH_4^{+}, SO_3^{2-}, S_2^{-} : par chromatographie ionique avec des LD respectives de 0,02 $mg.L^{-1}$ pour le NO_2^{-} puis de 0,01 $mg.L^{-1}$ pour le NH_4^{+}, SO_3^{2-} et S_2^{-}
  - Les ions Fe et Mn : par la méthode ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) avec une LD respective de 0,001 $mg.L^{-1}$.

- Pour les mesures de concentrations d'H_2, une intercomparaison des 43 analyseurs disponibles dans l'industrie en 2018 a été établie afin de répondre de manière adaptée aux besoins de notre étude (Annexe C) :
  - Pour les mesures du H_2 dissous, la sonde nommée « AMT » de l'entreprise AMT Analysenmmesstechnik GmbH distribuée par l'entreprise AquaMS (*Aqua Monitoring System S.A.S*) a été retenue avec une gamme de détection allant de 0,2 $\mu g.L^{-1}$ à 3 $mg.L^{-1}$ (± 2 % dans la gamme de mesure). Constituée d'un micro-capteur à membrane avec un catalyseur d'oxydo-réduction, elle fonctionne par méthode électrochimique, plus particulièrement par ampérométrie. Cette sonde peut être immergée dans le forage dont la longueur de câble peut être adaptée à la demande.
  - Pour celles du H_2 dissous par dégazage partiel, l'analyseur portable « Biogaz5000 » de l'entreprise GeoTech, distribué par l'entreprise Equipement Scientifique S.A a été sélectionné puisqu'il permet de détecter l'H_2 de 0 à 1000 ppmv dont l'incertitude instrumentale est de 2,5 % de la pleine échelle (soit ± 25 ppmv de la gamme de mesure). Il fonctionne par méthode électrochimique avec une pompe intégrée permettant l'aspiration et le refoulement du gaz dans le système. Cependant, l'utilisation de cet analyseur implique l'absence de certains composés comme le CO pour éviter les interférences (si le

CO est > 1% vol., l'analyseur ne doit pas être utilisé lorsque les concentrations d'H_2 sont supérieures à 10 000 ppmv). Dans cette étude, la teneur en CO est inférieure à 1 %vol. : cet analyseur est donc adapté.

- Pour les mesures de concentrations des autres gaz associés (O_2, CO_2, CH_4 et H_2S) par dégazage partiel, trois analyseurs portables multigaz ont été utilisés :
  - L'un nommé « X-am 7000 » de l'entreprise Dräger permet de détecter plusieurs gaz (H_2, CO_2, O_2, CH_4 et H_2S) sur une même mesure intégrant une pompe d'aspiration et de refoulement du gaz dans le système. Des capteurs spécifiques au sein de cet analyseur mesurent les gaz suivants avec leurs propres caractéristiques (Dräger, 2017) :
    - Pour le CO_2, la cellule est de type infrarouge avec une gamme de détection de 0 à 5 %vol.
    - Pour l'O_2, la cellule est de type électrochimique avec une gamme de détection de 0 à 25 %vol.
    - Pour le CH_4, la cellule est de type catalytique avec une gamme de détection de 0 à 4,5 %vol.
    - Pour le H_2S, la cellule est de type électrochimique avec une gamme de 0 à 100 ppmv
    - Pour l'H_2, il est possible de calibrer l'analyseur par rapport au H_2 sur la cellule liée au CH_4 pour une mesure semi-quantitative puisque ces deux gaz sont inflammables et que la cellule catalytique repose sur le principe d'une réaction d'oxydation du gaz inflammable sur une platine chauffée.
  - Le second, décrit précédemment, le « Biogaz5000 » qui détecte les gaz suivants :
    - L'O_2 de 0 à 25,0 ± 1,0 %vol.
    - Le CO_2 de 0 à 60,0 ± 0,5 %vol. et de 60,0 à 100,0 ± 1,5 %vol.
    - Le CH_4 de 0 à 70,0 ± 0,5 %vol. et de 70,0 à 100,0 ± 1,5 %vol.
    - Le H_2S de 0 à 500,0 ppmv ± 2,0 % de la pleine échelle (soit ± 10 ppmv dans cette gamme de mesure)
  - Le dernier nommé « Inspectra Laser » de l'entreprise Gazomat détecte le CH_4 de 1 à 10 000 ppmv avec une LD de 1 ppmv par une diode laser à rétroaction diffractée redirigée vers une longueur d'onde d'absorption spécifique de ce gaz. Une pompe est intégrée à cet analyseur permettant l'aspiration et le refoulement du gaz dans le système (Gazomat, 2007).

2.3) Suivi des gaz dans la Zone Non Saturée (ZNS) : dispositifs et analyseurs installés

Afin d'assurer le suivi des gaz dans la ZNS, les piézairs (PA1 à PA5) sont reliés par des lignes de circulation de gaz, en circuit fermé pour permettre le prélèvement et le refoulement des gaz (Figure 25A à 25C), à des analyseurs (Figure 25D) installés à l'intérieur du local technique. Ces analyseurs mesurent en continu les concentrations de gaz en phase gazeuse comme le CO_2, O_2 et H_2 à des intervalles de temps programmés et fixés à 5 minutes sur une centrale d'acquisition des mesures, DataTaker DT80. Après configuration et calibration en laboratoire, ils ont été mis en place sur le site de Catenoy à partir de fin mars 2019 pour le O_2 et CO_2 et à partir de fin juillet 2019 pour l'H_2 en raison d'un taux d'humidité trop élevé dans les lignes de prélèvement gaz. Celles-ci ont donc dû être préalablement séchées. Ces analyseurs de gaz possèdent les caractéristiques suivantes :

- Pour les mesures de CO_2, deux catégories d'analyseurs fonctionnant par la technologie de l'infrarouge ont été installés :
  - Celui nommé « LI-820 » de l'entreprise LiCOR, intègre un chemin optique de 14 cm et détecte le CO_2 dans une gamme de 0 à 20 000 ppmv (± 3 %vol. de la lecture).
  - Le deuxième analyseur appelé « Polytron IR » de l'entreprise Dräger détecte le CO_2 de 0 à 10 %vol.
- Pour les mesures d'O_2, il s'agit d'un analyseur nommé « CTX300 » de l'entreprise Oldham, constitué d'une cellule électrochimique, dont la durée de vie est de 5 ans, remplacée avant toute expérience d'injection de gaz dans la nappe. Cet analyseur a une gamme de détection entre 0 et 30 %vol. (± 1,5 %vol. de la pleine échelle).
- Pour les mesures d'H_2, il s'agit d'un analyseur appelé « ExTox – Sens(-I) » de l'entreprise ExTox – Gasmess-Système GmbH pouvant détecter de 0 à 1 000 ppmv par la technologie des méthodes électrochimiques, dont l'incertitude instrumentale est de 2 % de la pleine échelle (soit ± 20 ppmv de la gamme de mesure). Cependant, l'utilisation de cet analyseur implique l'absence de certains composés comme le H_2S, NO, HCN, C_2H_4 et les hydrocarbures, surestimant de quelques ppmv la concentration en H_2, mais aussi l'absence d'humidité au cours de l'étude.

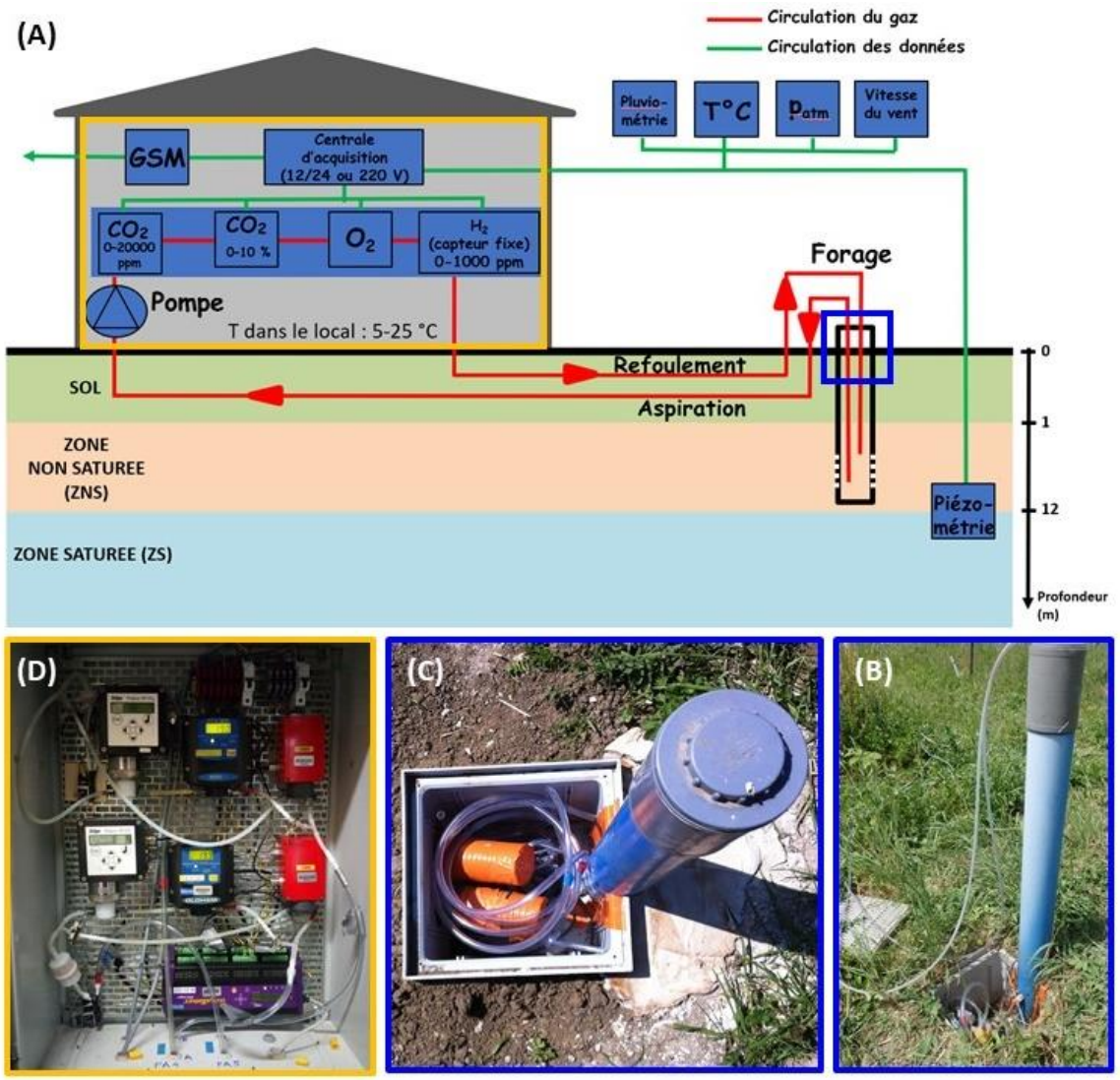


Figure 25 : Dispositifs de monitoring concernant la Zone Non Saturée (ZNS) à travers les piézairs, installés sur le site de Catenoy.

(A) = Coupe schématique de l'installation du dispositif général. Lignes de circulation des gaz mises en place dans les piézairs de manière verticale jusqu'à 11 m de profondeur (B) et de manière horizontale jusqu'aux stations de mesure au sein du local technique (C). (D) = Circuit de mesures de gaz au sein du local technique, intégrant une pompe, un filtre, des analyseurs CO_2, O_2 et H_2 pour chaque piézair (ici, le système de mesure représente deux piézairs, à titre d'exemple).

En se basant sur le retour d'expérience des études réalisées sur le comportement du CO_2 explicité dans la section *1.4* du chapitre 1, un échange des gaz s'effectue entre la ZS et la ZNS par un dégazage, une diffusion, une advection des gaz dissous. Ceci peut également être le cas pour l'H_2.

Néanmoins, dans les travaux de Gal et al. (2014) montrant les impacts hydrogéochimiques au sein du système ZS-ZNS sur ce même site de Catenoy suite à l'injection de CO_2 dissous (20 kg de CO_2 saturé dans 10 m^3 d'eau), aucun changement dans l'évolution des concentrations de gaz au sein de la ZNS n'a été observé suite à l'injection : seules les variations saisonnières sur l'évolution des

gaz, identiques à celles observées dans les travaux de Gombert et al. (2014b) ont été mises en évidence.

Dans cette étude relative à la détection de l'H_2, il a été prévu d'injecter une très faible quantité d'H_2 dissous dans la nappe de ce site en ayant au préalable saturé l'eau en ce gaz aux conditions de surface (maximum théorique atteint à 1,8 $mg.L^{-1}$ d'après la Figure 13 : section *1.4* du chapitre 1). De plus, il est également prévu de concevoir le tube d'injection de sorte à n'avoir que peu de risques de dégazage, le protocole d'injection est expliqué dans la section *2.5* de ce chapitre. Par conséquent, il était nécessaire de se concentrer en premier lieu plus particulièrement sur le monitoring et la quantification du H_2 mais aussi des paramètres associés dans la ZS afin de déterminer un changement potentiel dans la composition de l'eau impactant sa qualité. Les résultats acquis par le suivi réalisé au niveau des piézairs dans le cadre des travaux de thèse ne sont pas présentés dans ce manuscrit. Un travail complémentaire doit être effectué en particulier sur la justesse des capteurs mis en place dans cette ZNS pour évaluer la qualité et la fiabilité des données acquises.

2.4) Suivi des paramètres atmosphériques

Afin de déterminer l'influence des conditions atmosphériques sur les phénomènes liés au sol et à l'aquifère anté, syn et post-injection de gaz dans la nappe, une station météorologique « HOBO » distribuée par l'entreprise Prosensor a été mise en place sur le site de Catenoy vers le local technique à partir de mi-janvier 2019.

Elle est composée des éléments suivants recalibrés en laboratoire pour cette étude (Figure 26) :

- Un capteur de pression barométrique « S-BPB-CM50 » permet de mesurer de 660,0 à 1070,0 mbar dont l'incertitude instrumentale est de ± 3,0 mbar sur toute la plage de pression à 25 °C puis jusqu'à ± 5,0 mbar pour des températures allant de -40 à 70 °C. La dérive instrumentale de ce capteur est de 1,0 mbar par année.
- Deux capteurs de température et d'humidité relative :
  - L'un mis à l'ombre « S-THB-M002 » permettant de mesurer les températures de -40 à 75 °C (± 0,2 °C pour des valeurs mesurées entre 0 et 50 °C) mais aussi l'humidité relative de à 0 à 100 % dont l'incertitude instrumentale est de ± 2,5 % pour des valeurs mesurées entre 10 et 90 %. Ce capteur est placé à l'intérieur d'un boitier d'antiradiation solaire « RS1, M-RAS ou RS3 ». Les valeurs du point de rosée correspondant sont obtenues par un calcul à partir des mesures de température et l'humidité relative.

  - Le second mis au soleil « S-THB-M002 » a les mêmes caractéristiques techniques que le premier explicité précédemment mais il est placé sans abri. Les valeurs du point de rosée correspondant sont obtenues par le calcul à partir des mesures de température et l'humidité relative.

- Un pluviomètre « S-RGB-M002 » dont le principe de mesure s'effectue par comptage du nombre de basculement d'un godet en inox. Il permet de détecter de 0 à 12,7 cm/heure ou par 4000 basculements du godet pendant un intervalle de mesure (soit 800 mm). L'incertitude de mesure est de ± 1,0 % jusqu'à 20 mm/heure.
- Un anémomètre « S-WSA-M003 » permet de mesurer la vitesse du vent de 0,0 à 45,0 ± 1,1 $m.s^{-1}$. Les rafales de vent sont également mesurées par ce capteur dans la même gamme de valeur avec la même incertitude.
- Un capteur de rayonnement solaire « S-LIB-M003 » permet de mesurer la puissance du rayonnement solaire de 0 à 1280 ± 10 $W.m^{-2}$ (soit une gamme de longueur d'onde comprise entre 300 à 1100 nm). La dérive instrumentale de ce capteur est de ± 2 % par année.
- Une centrale d'acquisition et d'enregistrement des données « RX3003-00-01 » (Logger) limitée à 3 m de distance du secteur a été mise en place à proximité du local. Elle intègre les éléments suivants :
  - Une batterie interne qui prend le relai durant plusieurs heures en cas de coupure d'électricité sur le site.
  - Une migration des données mesurées sur le site vers un stockage carte SIM de la station météorologique (HoboLink) afin de contrôler le pas de temps des mesures et de vérifier le bon fonctionnement d'enregistrement de l'ensemble des données collectées.

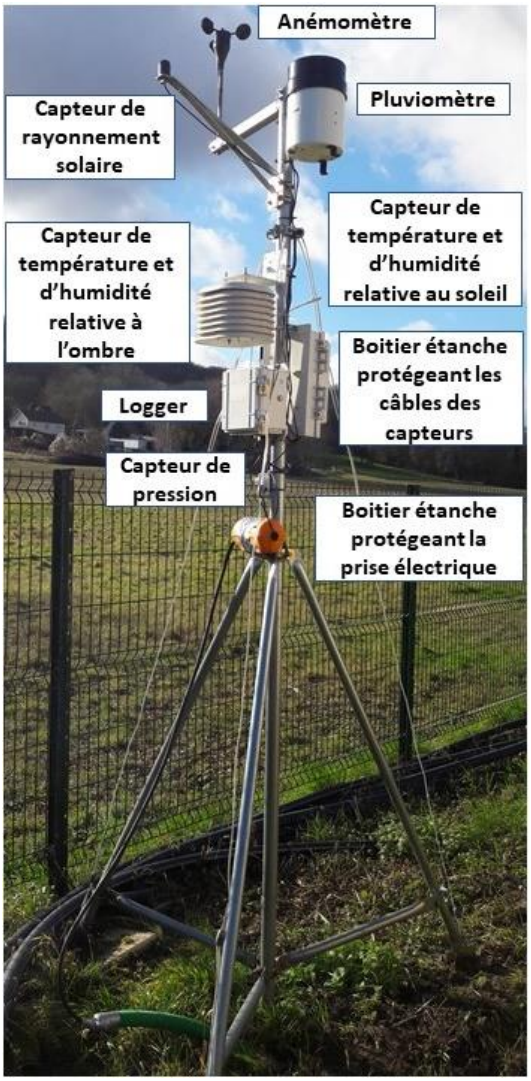


Figure 26 : Station météorologique "HOBO" intégrant l'ensemble des capteurs des paramètres atmosphériques mesurés, installée sur le site de Catenoy proche du local technique.

2.5) Protocole des simulations de fuites par injection d'He ou d'H_2

Suite aux retours d'expériences des travaux de Gal et al. (2013), de Gombert et al. (2014b) et de Gal et al. (2014), il est nécessaire de procéder à deux étapes principales, au préalable de toute simulation de fuite de gaz sur site (ex. au sein d'un aquifère) :

- La première étape concerne la préparation du site et son adaptation à cette étude en définissant le protocole d'injection incluant le matériel nécessaire. Certains équipements en place suite aux précédents travaux ont été remplacés et d'autres acquis après calibration en laboratoire pour leur utilisation. Il s'agit d'analyseurs pour la mesure des gaz, d'électrodes pour les sondes physico-chimiques et de capteurs intégrés à la station météorologique.

Une prévision du volume de la cuve contenant l'eau de l'aquifère saturée en gaz à injecter dans la nappe est indispensable pour la représentativité de l'étude.

- La seconde étape concerne la mise au point du protocole expérimental de la simulation de fuite et la vérification de sa faisabilité : elle a consisté à tester le protocole dans le but de vérifier la coordination et l'intervalle temporel des mesures et des échantillonnages ainsi que le débit d'injection en fonction des ressources matérielles et humaines mises à disposition. Cette étape a aussi concerné l'établissement de la ligne de base, c'est-à-dire du bruit de fond géochimique naturel initial de l'aquifère, qu'il est important d'en vérifier les caractéristiques même après quelques années entre la dernière utilisation du site et l'utilisation actuelle lors de cette étude comme le montre les travaux de Petit et al. (2021).

Ainsi, dans le cadre de projets de recherche, l'utilisation des gaz rares comme l'He a été étudiée pour le monitoring géochimique des sites de stockage géologique de CO_2. Le gaz He présente plusieurs avantages (Lafortune et al., 2009; Gal et al., 2010; Gombert et al., 2014b) pour cette étude à Catenoy :

- Une inactivité chimique ne provoquant aucun retard de migration dans le milieu en cas de fuite
- Une utilité à s'ajouter comme traceur en co-injection avec d'autres gaz comme ce fut le cas pour la surveillance de sites de stockages ou de réservoirs géologiques
- Une similitude des propriétés physico-chimiques en termes de solubilité et de masses molaires avec l'H_2 (Fernández-Prini et al., 2003; Kolev, 2011; Bai et al., 2014; Vinsot et al., 2017).

Les propriétés physiques de l'He et de l'H_2 étant très proches avec des solubilités très faibles (section *1.4* du chapitre 1), nous avons pris en référence un volume total à atteindre pour le H_2 de 100 Litres (soit 20 $L.m^{-3}$) à injecter en conditions de surface dans la nappe afin de maximiser la quantité d'H_2 injectée. Par conséquent, la cuve contenant le fluide à injecter (eau de l'aquifère saturée en gaz) doit respecter une capacité de 5 m^3. En référence à la loi des gaz parfaits (Eq.14), la quantité de gaz dissous est en partie dépendante de sa pression partielle dans l'atmosphère à l'équilibre.

$$PV = nRT \qquad (14)$$

Où P = Pression totale du système en Pa (dans le cas d'un mélange de gaz, P est la somme des pressions partielles de ce mélange par la loi de Dalton)

V = Volume total du système en m^3 (dans le cas d'un mélange de gaz, V est la somme des volumes partiels de ce mélange par la loi d'Amagat)

n = Quantité de matière de gaz en nombre de moles

R = Constante universelle des gaz parfaits ($\approx 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T = Température absolue du système en degrés Kelvin.

Dans le cas où l'He et le H_2 sont dans la même cuve contenant le fluide à injecter, la solubilité de l'H_2 sera de moitié. Par conséquent, une seconde cuve contenant l'eau de l'aquifère saturée en He (gaz traceur) avec une capacité de 1 m^3 a été utilisée dans cette étude. Afin d'anticiper la détection et l'arrivée d'H_2 dans les puits de monitoring en aval du puits d'injection, il a été jugé utile d'injecter l'He préalablement à l'H_2. Inodores et incolores, ces gaz en injection nécessitent l'adjonction de traceurs hydrogéochimiques afin de monitorer leur détection et leur concentration maximale mesurée. En complément des travaux de Société suisse d'hydrologie (2002), de Gombert (2007 et 2008), de Gal et al. (2014) et de Gombert et al. (2014) sur la détermination de méthodes et guides pratiques de traçages hydrogéologiques, cinq traceurs hydrogéochimiques ont été sélectionnés dans notre étude. Ils sont classés sous deux types :

- Organiques fluorescents : fluorescéine sodique ou uranine (colorant vert), de la sulforhodamine B (colorant rouge) et de l'acido-amine G (incolore mais détectable aux UV).
- Inorganiques incolores (ioniques) : lithium (sous forme de chlorure de lithium LiCl) et brome (sous forme de bromure de potassium KBr).

Le protocole d'injection reprenant l'ensemble des caractéristiques décrites précédemment est détaillé dans la partie suivante.

2.5.1) Validation du protocole par injection préliminaire d'eau saturée en He

Une injection d'He dissous intégrant l'ajout des traceurs hydrogéochimiques a été réalisée début avril 2019 en suivant le protocole envisagé pour l'injection d'H_2.

Le protocole expérimental défini et mis en place pour l'injection préliminaire d'He est le suivant (Figure 27) :

1. Extraire de l'eau de la nappe à travers le PZ2 puis la stocker en surface dans deux cuves isolées par l'ouverture d'une vanne (Figure 27A), l'une de 5 m^3 pour le He et la seconde de 1 m^3 pour les traceurs hydrogéologiques (Figure 27C).

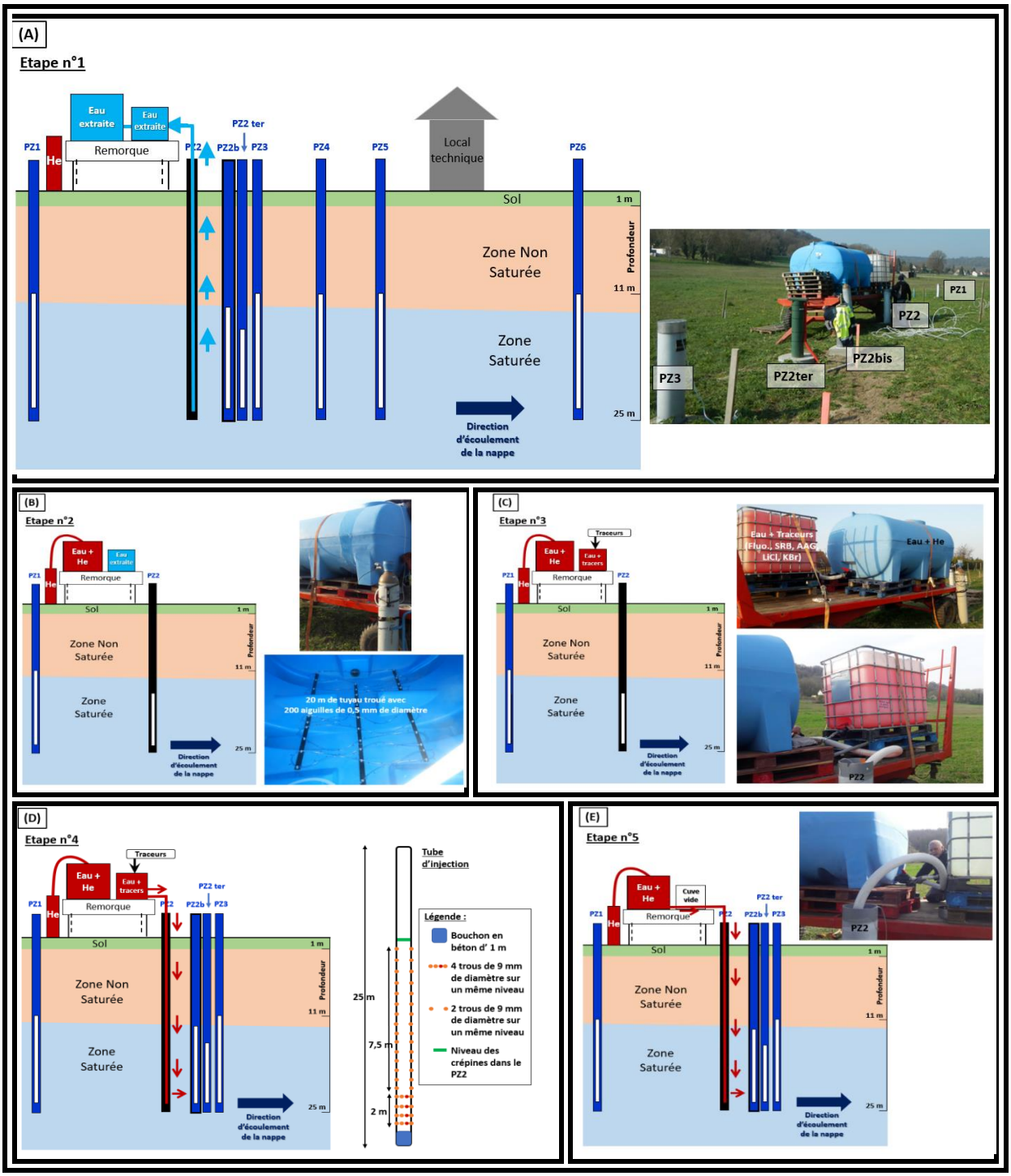
2. Soumettre l'eau de la cuve de 5 m^3 à un flux de gaz (He) jusqu'à saturation (≈ 1,5 $mg.L^{-1}$ dans une eau à 20 °C), durant une période de l'ordre de 20 heures (Figure 27B).

3. Ajouter et mélanger les cinq traceurs choisis (uranine, sulforhodamine B, acido-amine G, LiCl et KBr) (Gombert, 2007) dans la cuve de 1 m^3 (Figure 27C). Pour éviter de perturber la force ionique de l'eau et sa densité, une masse de 1 g de chaque traceur a été utilisée (soit une concentration initiale de 1 $mg.L^{-1}$), équivalent à une masse totale de 6,14 g de poudre LiCl et 1,49 g de poudre KBr.

4. Injecter l'eau de la cuve contenant les traceurs par voie gravitaire dans le PZ2 au moyen d'un tube d'injection de 63 mm de diamètre interne et perforé sur toute la hauteur noyée (Figure 27D). Ce tube est directement branché sur la sortie de la cuve de 5 m^3 et est raccordé à la sortie de la cuve de 1 m^3. Il est obturé, lesté à son extrémité inférieure et percé de 46 trous de 9 mm de diamètre. Les trous ont été réalisés deux par deux de 15,2 à 23 m de profondeur, et quatre par quatre de 23 à 25 m de profondeur afin de mieux répartir le fluide injecté sur toute la hauteur crépinée du forage d'injection en tenant compte de la pression exercée par l'eau (Figure 27D). Les premiers trous se trouvent par ailleurs à 0,2 m sous la surface de la nappe, permettant une injection du fluide immédiate en légère sous-saturation en gaz par rapport à la pression hydrostatique et un non-dégazage du fluide. Cette injection permet d'anticiper l'arrivée de l'He dans les puits de suivi avec un débit d'injection du volume d'1 m^3 mesurés de 1,7 $m^3.h^{-1}$.

5. Injecter, par la suite, l'eau saturée en He dans le PZ2 par voie gravitaire à travers le tube d'injection perforé (Figure 27E) avec un débit d'injection du volume de 5 m^3 à 3,2 $m^3.h^{-1}$.

6. Effectuer le suivi sur six semaines des mesures des traceurs, de l'He et de la physico-chimie des eaux (Figure 27F), plusieurs fois dans la journée durant la semaine suivant l'injection avec un intervalle de mesure moins fréquent par la suite.


(A)
Etape n°1
Eau extraite
Eau extraite
Remorque
He
PZ1
PZ2
PZ2b
PZ2 ter
PZ3
PZ4
PZ5
PZ6
Local technique
Sol
1 m
Zone Non Saturée
Profondeur
11 m
Zone Saturée
25 m
Direction d'écoulement de la nappe
PZ1
PZ2
PZ2bis
PZ2ter
PZ3
(B)
Etape n°2
Eau + He
Eau extraite
Remorque
Sol
Zone Non Saturée
Zone Saturée
Direction d'écoulement de la nappe
20 m de tuyau troué avec 200 aiguilles de 0,5 mm de diamètre
(C)
Etape n°3
Traceurs
Eau + He
Eau + tracers
Remorque
Eau + Traceurs (Fluo., SRB, AAG, LiCl, KBr)
Eau + He
PZ2
(D)
Etape n°4
Traceurs
Eau + He
Eau + tracers
Remorque
Tube d'injection
Légende :
Bouchon en béton d' 1 m
4 trous de 9 mm de diamètre sur un même niveau
2 trous de 9 mm de diamètre sur un même niveau
Niveau des crépines dans le PZ2
25 m
7,5 m
2 m
(E)
Etape n°5
Eau + He
Cuve vide
Remorque
PZ2

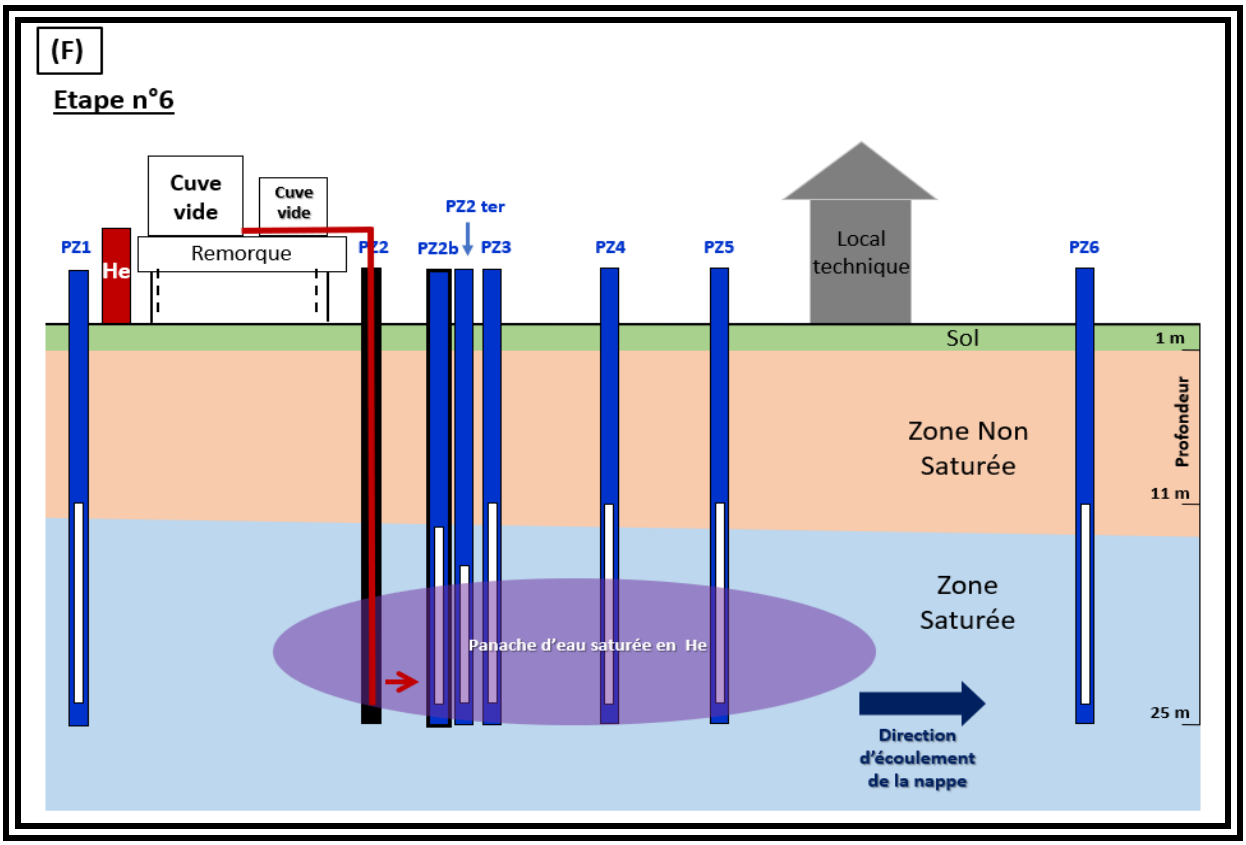


Figure 27 : Installation du matériel et protocole expérimental de l'essai d'injection d'eau saturée en He en représentations schématiques et photographies (modifié d'après Lacroix et al., 2020b).

(A) = Disposition des cuves sur le site. (B) = Mise en place de la mise en solution du gaz dans l'eau à l'intérieur de la cuve de 5 m^3 avec un circuit de 20 m de tuyau (saturation de l'eau en He). (C) = Contenu de chaque cuve utilisée. (D) = Injection de l'eau avec les traceurs au sein de l'aquifère à l'aide du tube d'injection perforé mis en place dans le PZ2. (E) = Injection de l'eau saturée en He dans le même tube d'injection au PZ2. (F) = Suivi du panache des fluides injectés dans la nappe par des mesures de traceurs, d'He et de physico-chimie des eaux à travers les piézomètres en aval (PZ2 bis, PZ3 à PZ6).

Préalablement à ce test d'injection, il a été nécessaire d'établir un modèle prédictif simple de la propagation du panache d'He dissous en 1D à l'aide du logiciel PhreeqC-3 afin d'obtenir des informations spatio-temporelles selon l'alignement des piézomètres et de déterminer le pas de temps des mesures à effectuer. Les paramètres de modélisation ont été déterminés à partir des résultats des tests d'injection d'études antérieures réalisés sur ce même site (Gal et al., 2014; Gombert et al., 2014b). Une concentration maximale d'He dissous est attendue entre 1,46 et $8*10^{-21}$ $mg.L^{-1}$ avec des concentrations maximales détectées à partir de 2 heures et au bout du 23ème jour suite à l'injection jusqu'à 60 m en aval (PZ6) du puits d'injection. Les valeurs maximales attendues à partir d'une distance de 30 m en aval (PZ5 et PZ6) du puits d'injection devraient être infimes et inférieures à $1*10^{-3}$ $mg.L^{-1}$, il sera donc très difficile de mesurer à cette distance des concentrations d'He dissous (Lafortune et al., 2020; Figure 28).

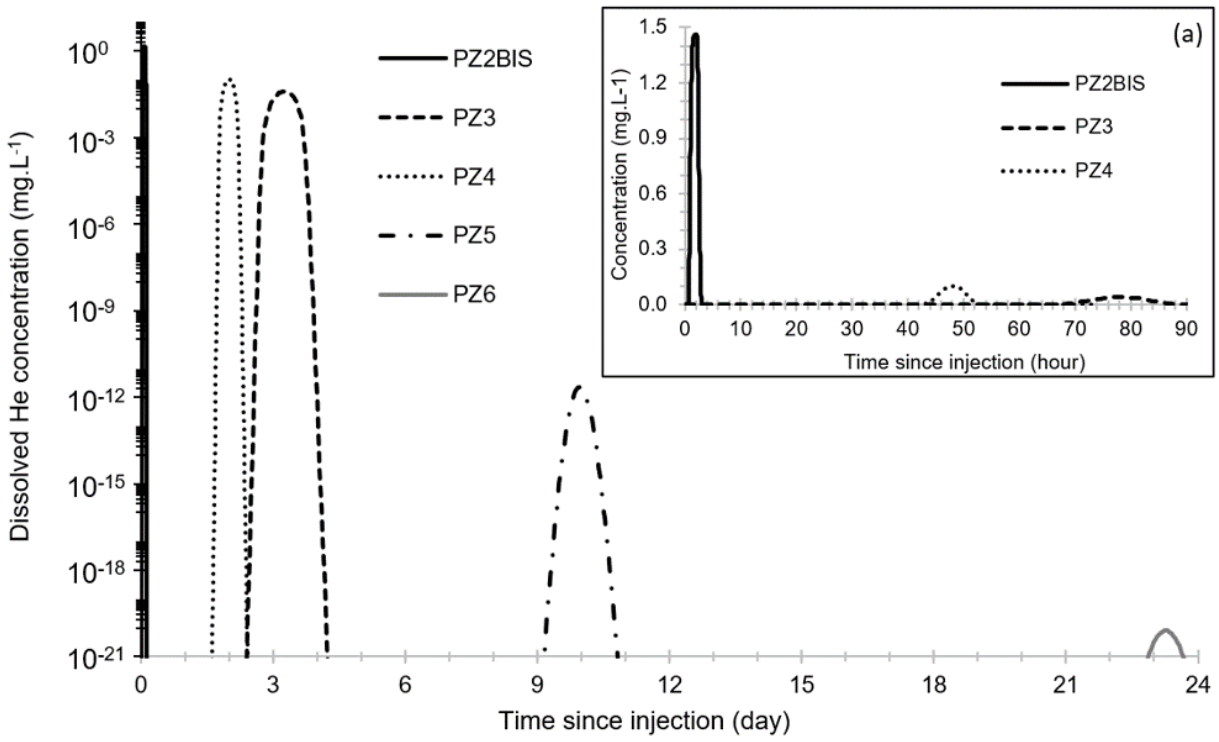


Figure 28 : Modèle prédictif en 1D (selon la dimension longitudinale) de propagation du panache d'He dissous (concentrations en mg.L^{-1}) à partir des résultats de Gal et al. (2014) et de Gombert et al. (2014) pour les piézomètres PZ2 bis à PZ6 durant 24 jours à l'aide du logiciel PhreeqC-3 avec la database PhreeqC.dat (Lafortune et al., 2020).

La figure (a) est un zoom des concentrations en He dissous pour les PZ2 bis, PZ3 et PZ4 sur une période de 90 heures (soit environ 4 jours) à partir du moment de l'injection. L'arrivée du pic d'He au PZ4 avant le PZ3, visible sur les résultats du modèle, est observée sur le terrain. Elle est explicable soit par une baisse de la perméabilité dans le champ proche du PZ3 (colmatage partiel du volume poral lors du forage) ou d'une augmentation dans la zone proche du PZ4 (fissuration). Les paramètres physico-chimiques et analyses ioniques n'ont pas été pris en compte dans cette modélisation.

Afin de suivre les évolutions et mesurer les concentrations d'He dissous, un dégazage partiel a été réalisé par une agitation mécanique d'un échantillon d'eau de 500 ml au sein d'un contenant d'1L (Figure 29 et Figure 30). Ces prélèvements d'eau ont été effectués avec un pas de temps régulier.

Les mesures de concentrations d'He sont semi-quantitatives puisqu'elles quantifient la concentration de ce gaz dans sa phase gazeuse libérée et estiment celle dans sa phase dissoute par une application de la loi de Henry, lors du dégazage de l'échantillon d'eau (Figure 29 et Eq.15).

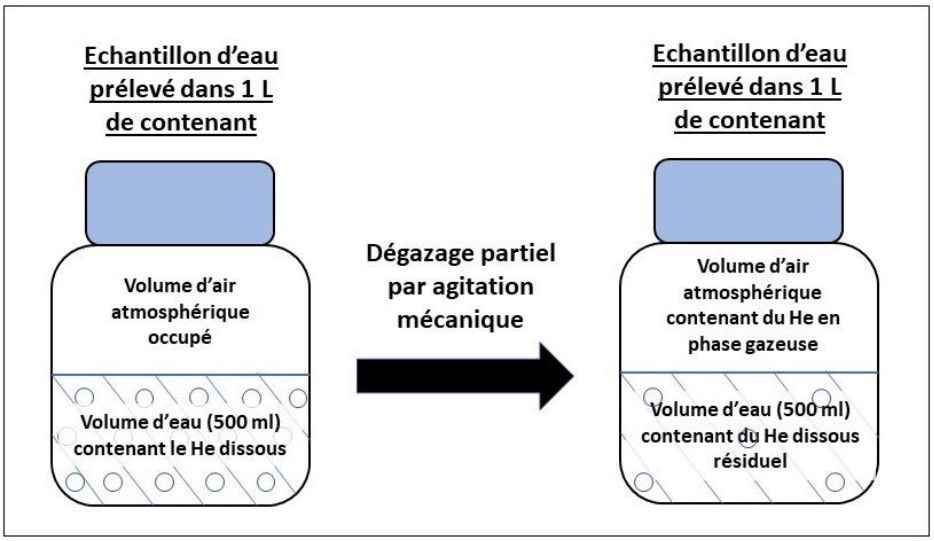


Figure 29 : Représentation schématique des mesures de concentrations de gaz (ex. He) par dégazage partiel dans les échantillons d'eau prélevés.

Par conséquent, les concentrations d'He ont été calculées avec une température de l'eau à 11 °C et sous une pression de 1 atm selon l'équation générale suivante (Eq.15) :

$$Q_{i\ estimée\ de\ gaz\ (aq)} = Q_{gaz\ (g)} - Q_{i\ gaz\ (g)} + Q_{r\ gaz\ (aq)} \qquad (15)$$

Où $Q_{i\ estimée\ de\ gaz\ (aq)}$ = Quantité initiale de gaz dissous prélevée (en $mg.L^{-1}$)
$Q_{gaz\ (g)}$ = Quantité de gaz en phase gazeuse après le dégazage partiel de l'échantillon
$Q_{i\ gaz\ (g)}$ = Quantité de gaz en phase gazeuse initialement présente dans le contenant d'1L correspondant à la concentration du gaz atmosphérique (soit 5,2 ppmv pour l'He)
Et $Q_{r\ gaz\ (aq)}$ = Quantité résiduelle du gaz en phase dissoute

Ces mesures d'He ont été effectuées sur site par deux analyseurs transportables disponibles (Figure 30) quantifiant un taux de fuite[2] avec une incertitude des mesures de ± 1 ppmv dans le meilleur des cas en tenant compte également des calibrations linéaires réalisées (non détaillées ici) permettant d'obtenir une correspondance avec les concentrations volumiques en He.

Ces deux analyseurs ont les caractéristiques suivantes :

- L'un nommé « ASM 122D » de l'entreprise Alcatel dont sa limite de détection (LD) est de $5*10^{-12}$ mbar.L/s (ALCATEL, n.d.). Cependant dans les conditions expérimentales sur

[2] Un taux de fuite (appelé également « débit de fuite ») correspond à la quantité de matière perdue par le produit (volume occupé par le gaz * pression du système) et a pour dimension ((volume * pression) /temps), c'est-à-dire des mbar.L/s comme unité usuelle européenne.

le site, elle était de $6*10^{-9}$ mbar.L/s et de $2*10^{-7}$ mbar.L/s avec des standards respectifs à 0 et 5,2 ppmv d'He.

- Le second nommé « XL3000flex » de l'entreprise Inficon dont sa LD est de $2*10^{-7}$ mbar.L/s (INFICON, n.d.). Cependant dans les conditions expérimentales sur le site, elle était entre 0,10 et 4 ppmv avec des standards à 5,2 ppmv d'He.

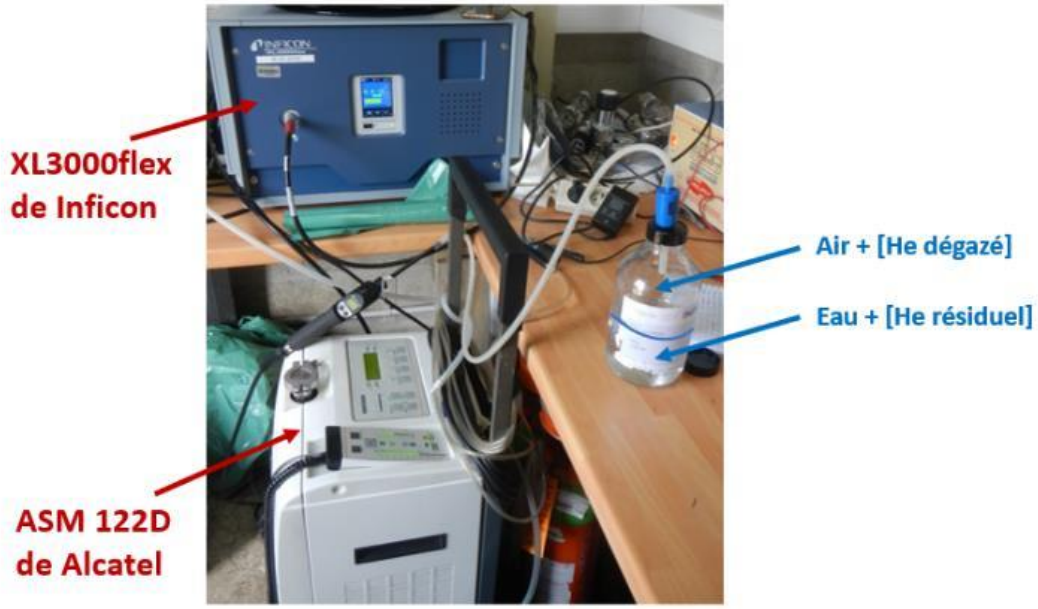


Figure 30 : Protocole de mesures d'He dissous dans un contenant d'1L par dégazage à la suite de l'agitation mécanique par les deux analyseurs XL3000flex de Inficon et ASM 122D de Alcatel

Les analyses des traceurs fluorescents ont été réalisées par prélèvements d'échantillons d'eau à l'aide de deux méthodes d'analyses différentes :

- Sur le site, à l'aide d'un fluorimètre de surface nommé « GGUN-FL30 Fluoremeter » de la société Albillia possédant une LD pour l'uranine de 0,02 $\mu g.L^{-1}$ (Albillia, n.d., n.d.)
- En laboratoire, par l'entité nommée « CETRAHE » de l'Université d'Orléans par spectrofluorimétrie à l'aide du spectrophotomètre Hitachi F7000 ayant un double balayage synchronisé dont la LD est de 0,001 $\mu g.L^{-1}$ pour l'uranine, de 0,050 $\mu g.L^{-1}$ pour la sulforhodamine B et de 0,100 $\mu g.L^{-1}$ pour l'acido-amine G.

Quant aux analyses des traceurs ioniques, elles ont été effectuées dans le même laboratoire par chromatographie à l'aide de l'analyseur ICS900 pour les ions bromures dont la LD est de 1 $\mu g.L^{-1}$ et par l'analyseur ICS1100 pour les ions lithium dont la LD est de 1 $\mu g.L^{-1}$.

L'évolution des concentrations maximales des traceurs a été ainsi obtenue pour chaque piézomètre, selon la distance parcourue par rapport au puits d'injection (PZ2) (Lafortune et al., 2020; Tableau 7).

Le panache des traceurs n'a pas atteint l'amont hydrogéologique du puits d'injection (PZ1). À 5 m en aval (PZ2 bis), les 5 traceurs ont clairement été détectés et quantifiés dans l'ordre décroissant de la concentration maximale mesurée : le lithium (148,1 $\mu g.L^{-1}$), le bromure (45,7 $\mu g.L^{-1}$), l'acido-amine G (30,0 $\mu g.L^{-1}$), la sulforhodamine B (21,1 $\mu g.L^{-1}$) et l'uranine (19,8 $\mu g.L^{-1}$).

À 10 m en aval (PZ3), ne sont présents que le bromure (5,0 $\mu g.L^{-1}$), le lithium (3,4 $\mu g.L^{-1}$), l'uranine (1,2 $\mu g.L^{-1}$) et la sulforhodamine B (0,3 $\mu g.L^{-1}$). La différence de concentration de chaque traceur diminuant d'un ordre de grandeur au PZ2 bis par raport au PZ3 est principalement due à la dilution de l'injection. A 20 m en aval (PZ4), les mêmes traceurs qu'au piézomètre précédent sont présents mais avec des concentrations moindres.

Ensuite, à 30 m en aval (PZ5), les concentrations en lithium, bromure et uranine sont respectivement de 2,0 ; 0,5 et 0,3 $\mu g.L^{-1}$.

A 60 m en aval (PZ6), ne sont présents que le lithium (1,8 $\mu g.L^{-1}$) et le bromure (0,9 $\mu g.L^{-1}$).

Par conséquent, seul un traceur de chaque type, l'un fluorescent (l'uranine) et le second ionique (le lithium) sont présents jusqu'à 30 m en aval (Lafortune et al., 2020; Tableau 7) : ces deux traceurs sont donc sélectionnés pour déterminer les caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère et suivre l'injection d'H_2 dissous lors de cette étude.

Tableau 7 : Concentration maximale de chaque traceur hydrogéochimique par piézomètre (modifié d'après Lafortune et al., 2020).

Les concentrations encadrées en orange-rouge représentent le signal des traceurs influencés par l'injection dans la nappe, par rapport au signal du bruit de fond déterminé lors de mesures au PZ1 (standard). A noter que les prélèvements d'échantillons d'eau pour les PZ1, PZ2BIS, PZ3, PZ4, PZ5 et PZ6 ont été réalisés durant l'injection et après celle-ci tandis que ceux pour le PZ2 ont été effectués après l'injection.

Piezometer	Distance * (m)	Uranine (DL = 0.001)	Sulforhodamine (DL = 0.050)	AGA (DL = 0.100)	Lithium (DL = 0.5)	Bromide (DL = 0.5)
PZ1	−20	0.0	0.0	0.0	2.0 *	2.8 *
PZ2	0	10.2	4.1	23.9	22.0	3.1
PZ2BIS	+5	19.8	21.1	30.0	148.1	45.7
PZ3	+10	1.2	0.3	0.0	3.4	5.0
PZ4	+20	0.5	0.1	0.0	2.7	1.1 *
PZ5	+30	0.3	0.0	0.0	2.0 *	0.5 *
PZ6	+60	0.0	0.0	0.0	1.8 *	0.9 *

Legend: Distance = Distance from injection well in the downstream direction (positive values) and upstream direction (negative value), DL = Detection Limit, AGA = Amino G Acid, * background noise.

Les évolutions des concentrations maximales mesurées pour l'uranine et le lithium ont permis de déterminer une porosité de $5{,}97*10^{-2}$ et une vitesse d'écoulement du fluide (appelée également « conductivité hydraulique ») de $4{,}11*10^{-3}$ $m.s^{-1}$ au sein de cet aquifère d'après les travaux de Lafortune et al. (2020), à l'aide du logiciel de traceurs hydrogéologiques développé par le BRGM : TRAC (Gutierrez et al., 2012; Klinka et al., 2012; Gutierrez et al., 2013).

Une description détaillée de l'utilisation de ce logiciel sera explicitée dans le chapitre 4 au sein de la section *4.4) Dynamiques de transfert des gaz dissous et d'évolution des paramètres hydrogéochimiques au sein de l'aquifère*.

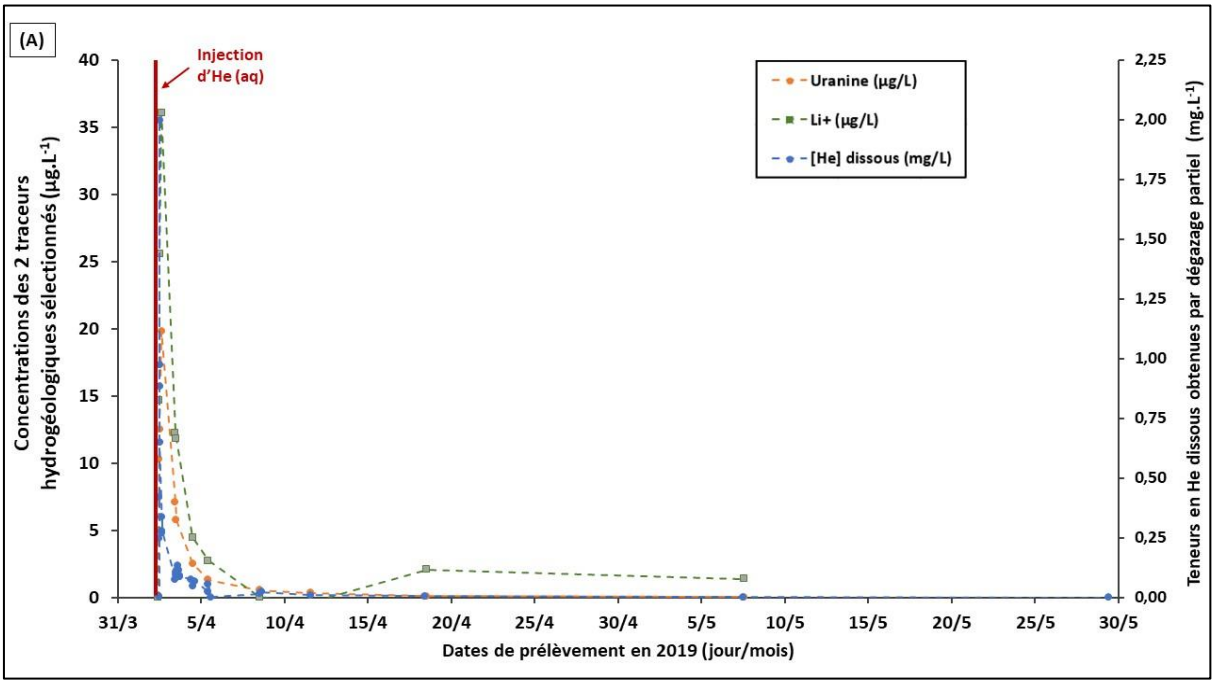
De plus, l'He a pu être détecté depuis le moment de l'injection qui a duré 1 heure et 36 minutes après l'injection le 2 avril 2019 jusqu'au 29 mai 2019 (soit durant 58 jours). Au cours des 9 jours suivant l'injection d'He, les concentrations d'He, d'uranine et de lithium présentent une décroissance générale rapide pour ensuite diminuer très lentement jusqu'à l'arrêt des prélèvements d'eau. Les concentrations de ces trois paramètres jusqu'à principalement 20 m du puits d'injection (jusqu'au PZ4) sont indiquées dans la Figure 31. Les résultats des concentrations d'He dissous sont présentés ci-après en fonction des mesures effectuées à l'aide du spectromètre de masse « ASM 122D » au vu de sa large gamme de détection et de sa calibration : cet analyseur est le plus adapté à notre étude.

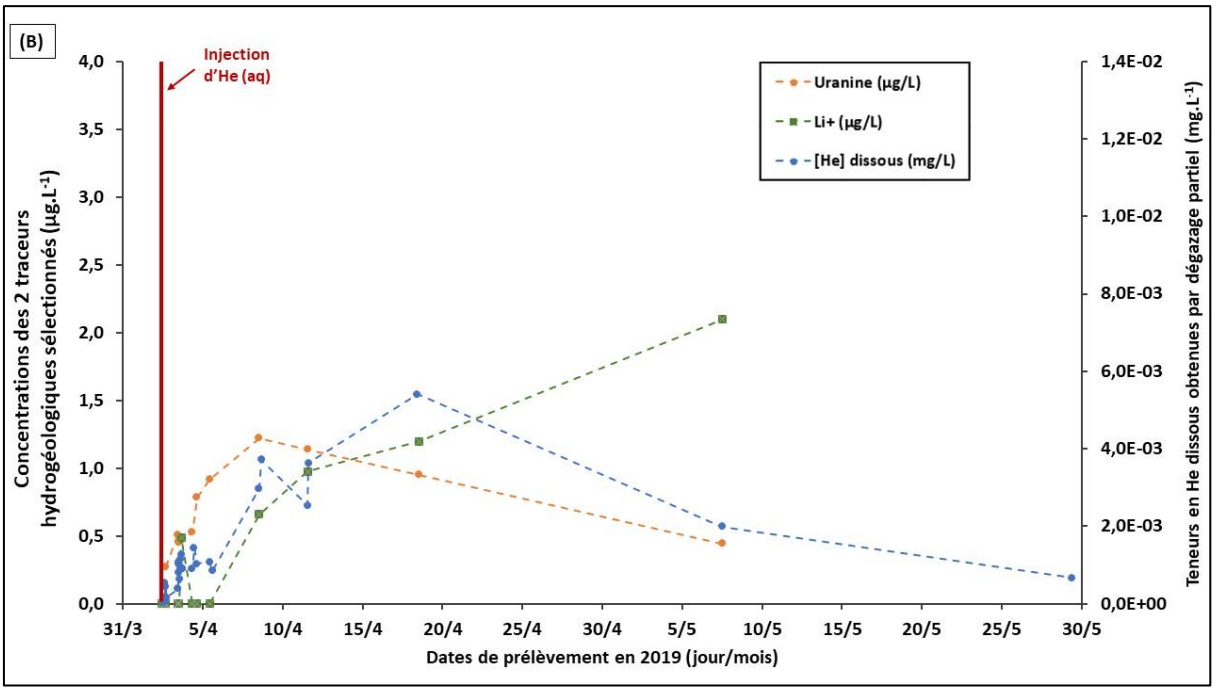
À 5 m en aval (PZ2 bis), les concentrations d'He ont augmenté pour atteindre jusqu'à 2,0 $mg.L^{-1}$, 57 minutes après le début de l'injection. Par la suite, les concentrations ont diminué très lentement, tout comme pour le PZ2, jusqu'à l'arrêt des mesures (Figure 31A).

À 10 m en aval (PZ3), les concentrations en uranine augmentent de 0 à 1,2 $\mu g.L^{-1}$ jusqu'au 4ème jour suivant l'injection (c'est-à-dire le 8 avril) puis diminuent avec une pente plus faible jusqu'à 0,4 $\mu g.L^{-1}$ 36 jours après l'injection (soit le 7 mai). Celles en lithium augmentent fortement de 2,7 à 4,7 $\mu g.L^{-1}$ également jusqu'au 8 avril pour ensuite réaugmenter jusqu'à 6,1 $\mu g.L^{-1}$ le 7 mai. De manière générale, les concentrations en He croissent fortement jusqu'à 5,4 $\mu g.L^{-1}$ 16 jours après l'injection (soit le 18 avril) avec de légères variations durant cette période, pour ensuite baisser jusqu'à $6,7*10^{-1}$ $\mu g.L^{-1}$ au 29 mai (Figure 31B).

À 20 m en aval (PZ4), les concentrations en uranine et en lithium ont fortement augmenté (0-0,5 $\mu g.L^{-1}$ et 3,9-5,5 $\mu g.L^{-1}$ respectivement) jusqu'à 53 heures après le début de l'injection des traceurs. Par la suite, elles forment un autre pic plus large 9 jours suivant l'injection (le 11 avril) pour l'uranine à 0,5 $\mu g.L^{-1}$ et 16 jours après l'injection (le 18 avril) pour le lithium à 6,9 $\mu g.L^{-1}$, avant de diminuer jusqu'à 0,2 et 3,7 $\mu g.L^{-1}$ respectivement 36 jours après l'injection (le 7 mai). Quant aux mesures de concentrations d'He, elles ont fortement augmenté jusqu'à $1,3*10^{-2}$ $mg.L^{-1}$ au 18 avril avec de légères variations. Par la suite, celles-ci ont diminué très lentement, tout comme au PZ3, jusqu'à 2,2 $\mu g.L^{-1}$ au 29 mai (Figure 31C). Les concentrations d'He ont été mesurées sur le terrain jusqu'à la 10ème semaine afin de vérifier toute disparition de trace d'He provenant de cette injection dans l'aquifère. Ainsi, il a été préférable de reporter l'injection d'H_2, afin de s'assurer du retour aux conditions initiales de l'aquifère en termes de concentration en He dissous.

Au vu des concentrations maximales plus élevées mais synchrones détectées au PZ4 par rapport au PZ3, un chemin préférentiel différent à travers la roche crayeuse notamment par des fissures a pu donc être emprunté par l'He dissous entre les distances PZ2-PZ3 (10 m) et PZ2-PZ4 (20 m). Par conséquent, l'aquifère peut présenter deux régimes hydrodynamiques distincts : l'un lié à une porosité matricielle crayeuse et le second lié à une porosité fissurale à travers la roche. Cette hypothèse a été discutée dans les travaux de Lafortune et al. (2020) et est détaillée dans le chapitre 4 à la section *4.4) Dynamiques de transfert des gaz dissous et d'évolution des paramètres hydrogéochimiques au sein de l'aquifère*.


(A)
Injection d'He (aq)
Uranine (µg/L)
Li+ (µg/L)
[He] dissous (mg/L)
Concentrations des 2 traceurs hydrogéologiques sélectionnés (µg.L-1)
Teneurs en He dissous obtenues par dégazage partiel (mg.L-1)
Dates de prélèvement en 2019 (jour/mois)
31/3
5/4
10/4
15/4
20/4
25/4
30/4
5/5
10/5
15/5
20/5
25/5
30/5


(B)
Injection d'He (aq)
Uranine (µg/L)
Li+ (µg/L)
[He] dissous (mg/L)
Concentrations des 2 traceurs hydrogéologiques sélectionnés (µg.L-1)
Teneurs en He dissous obtenues par dégazage partiel (mg.L-1)
Dates de prélèvement en 2019 (jour/mois)
31/3
5/4
10/4
15/4
20/4
25/4
30/4
5/5
10/5
15/5
20/5
25/5
30/5

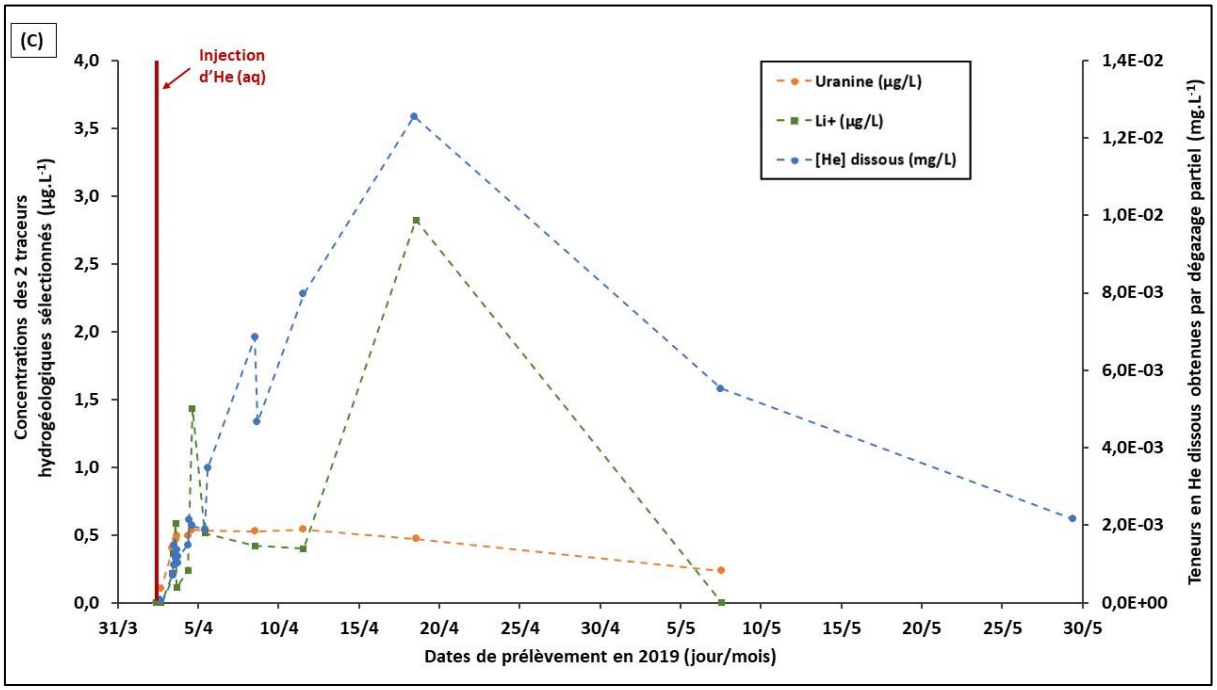


Figure 31 : Evolution des concentrations en lithium et en uranine (µg.L^{-1}) sur l'axe vertical gauche et en He (mg.L^{-1}) sur l'axe vertical droit pour les PZ2 bis (A), PZ3 (B) et PZ4 (C).

Ainsi, l'injection et l'évolution post-injection d'He dissous comprenant l'adjonction de cinq traceurs hydrogéologiques (trois organiques fluorescents et deux inorganiques incolores : ioniques) ont permis d'établir la faisabilité des étapes du protocole expérimental en vue de les optimiser pour l'injection d'H_2 dissous :

- Réussite du protocole expérimental intégrant une injection à deux cuves de volume varié (Figure 27) :
  - 1 m^3 contenant les cinq traceurs hydrogéologiques précités
  - 5 m^3 contenant l'He dissous (saturation d'une durée d'environ 20 heures)
- Suivi de la propagation du panache d'He dissous dans la nappe avec les dispositifs d'analyse mis en œuvre (Figure 31) :
  - Analyses au spectromètre de masse du mélange gazeux obtenu à l'aide d'un dégazage partiel d'échantillons d'eau (Figure 30)
  - Détection d'He jusqu'à 20 m en aval du puits d'injection (de PZ2 à PZ4)
- Parmi les cinq traceurs hydrogéologiques utilisés, choix porté sur les deux traceurs hydrogéologiques les plus performants en vue de l'injection d'H_2 dissous (Tableau 7) :
  - L'un, fluorescent coloré : uranine
  - Le second, ionique incolore : lithium

  Il est prévu de compléter l'analyse en laboratoire de ces traceurs prélevés à partir d'échantillons d'eau par des mesures *in situ* à l'aide d'un fluorimètre de forage (GGUN-FL24 Fluoremeter de la société Albillia) pour l'uranine avec une limite de détection à

0,02 µg.L^{-1} (Albillia, n.d., n.d.). Ce fluorimètre sera installé dans certains piézomètres durant quelques semaines afin de pouvoir identifier le pic de ce traceur 24h/24 et par conséquent anticiper la circulation du panache d'H_2 dissous.

- Selon la distance par rapport au puits d'injection, caractérisation de deux régimes hydrodynamiques distincts :
  - L'un lié à une porosité matricielle crayeuse (Figure 31B)
  - Le second lié à une porosité fissurale à travers la roche encaissante (Figure 31C)
- Adaptabilité du protocole expérimental en vue de l'injection d'H_2 dissous :
  - Préparation de l'injection :
    - Utilisation de l'He dissous comme traceur gazeux dans la cuve de 1 m^3 et de l'H_2 dissous dans la cuve de 5 m^3 afin d'éviter toute concurrence potentielle de la solubilité des deux gaz au sein d'un même milieu.
    - Renforcement du dispositif d'injection pour augmenter la cinétique de saturation du gaz dissous (ajouts de points de bullage) et sécuriser la zone expérimentale.
    - Multiplication par dix de la masse de chaque traceur hydrogéologique afin d'obtenir un meilleur signal et d'éviter une dilution trop importante.
    - Injection à un même débit pour les deux cuves mais attente d'une heure pour l'injection respective de ces deux cuves afin d'éviter une perturbation élevée induite.
  - Modification de l'organisation du monitoring : suivi différent par piézomètre (en intégrant les prélèvements d'eau pour les analyses ioniques et les autres gaz dissous) et allongement de la durée du suivi afin de maximiser le nombre de mesures autour de chaque pic d'une espèce.

2.5.2) Protocole établi pour l'injection d'eau saturée en H_2

Les tableaux suivants (Tableau 8 à 12) présentent l'ensemble des analyses qui ont été effectuées sur le site de Catenoy consécutivement à la simulation expérimentale d'injection d'H_2. L'ensemble de la période de mesures s'étale du 18 novembre 2019 (semaine 1 – injection de l'H_2 et des traceurs associés) au 13 janvier 2020 (semaine 8 – fin des opérations de monitoring post-injection).

La semaine -2 (du 6 au 11 novembre 2019) correspond quant-à-elle, aux dernières mesures associées à la détermination de la ligne de base géochimique de l'aquifère du site de Catenoy.

Concernant les prélèvements d'eau pour l'analyse des traceurs hydrogéologiques tels que l'uranine, le lithium et l'He dissous (Tableau 8), les mesures ont été effectuées au minimum

une fois pendant la semaine n°-2 au PZ8 afin de s'assurer de la concentration résiduelle d'ions de ces traceurs injectés début avril 2019. Ensuite, les prélèvements ont eu lieu jusqu'à quatre fois par jour aux PZ1, PZ2, PZ3 et PZ4 durant la semaine d'injection (n°1), excepté au PZ7 (non prévu), et au PZ2bis avec des prélèvements plus nombreux en raison de sa proximité en aval du puits d'injection. Les semaines suivantes (à partir de la semaine n°2), les prélèvements ont été moins nombreux et plus espacés temporellement.

Pour rappel, d'autres mesures en continu de concentrations de traceurs comme celles liées à l'uranine, non représentées dans le tableau 8, ont été effectuées à l'aide du fluorimètre de forage installé dans certains piézomètres durant quelques semaines, dela manière suivante :

- Pour le PZ2bis, 6 954 mesures ont été réalisées du 19 au 22 novembre 2019
- Pour le PZ4, 1 736 mesures ont été effectuées du 22 novembre au 12 décembre 2019
- Pour le PZ5, 2 531 mesures ont été acquises du 12 décembre 2019 au 8 janvier 2020.

Tableau 8 : Planning et nombre de prélèvements d'eau réalisés pour les analyses des traceurs hydrogéologiques : He et traceurs fluorescent comme l'uranine et ionique comme le lithium pour chaque piézomètre.

La semaine de l'injection (semaine 1) est surlignée en bleu pour la distinguer des autres semaines. Durant les semaines n°6 et 7 (surlignées en orange), aucune mesure n'est prévue pour des raisons de sécurité humaine et administrative. Chaque prélèvement unitaire correspond à un ensemble de traceurs fluorescent (uranine) et ionique (lithium).

(A)

N° Semaine \ Piézomètre	PZ1		PZ2		PZ2bis		PZ3		PZ4		PZ5		PZ6		PZ8	
	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique
Semaine -2 : 4 -9/11/19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Semaine 1 (injection) : 18-22/11/19	3	1	1	3	20	4	12	4	8	4	3	2	-	1	-	-
Semaine 2 : 25-29/11/19	3	1	4	1	4	2	4	1	4	2	4	1	2	1	-	-
Semaine 3 : 2-6/12/19	1	-	2	1	2	1	3	-	3	1	3	1	1	-	-	-
Semaine 4 : 9-13/12/19	-	-	-	-	-	-	4	1	4	1	4	-	1	-	-	-
Semaine 5 : 16-20/12/19	-	-	-	1	-	1	2	1	2	1	2	1	2	1	-	-
Semaine 6 : 23-27/12/19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 7 : 30/12-3/01/20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 8 : 6-13/01/20	1	1	1	-	1	-	2	1	2	1	2	1	2	1	-	-

(B)

Piézomètre \ Jour de la semaine 1	PZ1		PZ2		PZ2bis		PZ3		PZ4		PZ5		PZ6		PZ8	
	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique	He	Traceurs fluorescent et ionique
Jour 0 : 18/11/19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jour 1 : 19/11/19	1	1	-	-	13	1	4	1	3	1	-	1	-	1	-	-
Jour 2 : 20/11/19	-	-	-	1	3	1	4	1	1	1	-	-	-	-	-	-
Jour 3 : 21/11/19	1	-	-	1	3	1	3	1	3	1	2	1	-	-	-	-
Jour 4 : 22/11/19	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-

Les échantillons d'eau pour les analyses des éléments chimiques majeurs et mineurs (Tableau 9) ont été prélevés une fois pendant la semaine n°-2 pour chaque piézomètre, puis chaque jour de la semaine d'injection, excepté pour le PZ2bis qui a été particulièrement suivi durant la semaine d'injection (n°1). Ensuite, le prélèvement a eu lieu deux fois par semaine jusqu'à la semaine n°4 puis une seule fois par semaine pour chaque piézomètre durant les semaines n°5 et 8. Quant au prélèvement dans les PZ7 et PZ8, il s'est arrêté à la fin de la semaine n°1.

Tableau 9 : Planning et nombre de prélèvements d'eau réalisés pour les analyses des éléments chimiques majeurs et mineurs pour chaque piézomètre (A) et détaillé pour le PZ2bis au cours de la semaine n°1 (B).

La semaine de l'injection (semaine 1) est surlignée en bleu pour la distinguer des autres semaines. Durant les semaines n°6 et 7 (surlignées en orange), aucune mesure n'est prévue pour des raisons de sécurité humaine et administrative. Chaque prélèvement unitaire correspond à un ensemble d'ions majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}) et mineurs (NO_2^{-}, NH_4^{+}, SO_3^{2-}, S^{2-}, Fe, Mn). Les 2 prélèvements pour chacune des semaines n°2, 3 et 4 se sont effectués en début et fin de semaine.

(A)

N° Semaine \ Piézomètre	PZ1	PZ2	PZ2bis	PZ3	PZ4	PZ5	PZ6	PZ7	PZ8
Semaine -2 : 4 -9/11/19	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Semaine 1 (injection) : 18-22/11/19	5	4	8	6	6	4	4	1	1
Semaine 2 : 25-29/11/19	2	2	2	2	2	2	2	-	-
Semaine 3 : 2-6/12/19	2	2	2	2	2	2	2	-	-
Semaine 4 : 9-13/12/19	2	2	2	2	2	2	2	-	-
Semaine 5 : 16-20/11/19	1	1	1	1	1	1	1	-	-
Semaine 6 : 23-27/12/19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 7 : 30/12-3/01/20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 8 : 6-13/01/20	1	1	1	1	1	1	1	-	-

(B)

Piézomètre \ Jour de la semaine 1	PZ1	PZ2	PZ2bis	PZ3	PZ4	PZ5	PZ6	PZ7	PZ8
Jour 0 : 18/11/19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jour 1 : 19/11/19	1	-	3	1	1	1	1	1	1
Jour 2 : 20/11/19	2	1	2	2	2	2	1	-	-
Jour 3 : 21/11/19	1	2	2	2	2	-	1	-	-
Jour 4 : 22/11/19	1	1	1	1	1	1	1	-	-

Les mesures physico-chimiques ont été effectuées par prélèvement d'eau pour chaque puits de monitoring (Tableau 10). Ces mesures sont composées des paramètres suivants : la température, le pH, la conductivité électrique (EC), la salinité, la concentration en O_2 dissous et le potentiel d'oxydo-réduction (ORP). Le nombre de mesures prévues par jour et par semaine pour chacun des puits a été établi à raison d'une mesure anté et post-injection durant les semaines n°-2, 5 et 8, de deux mesures par piézomètre (PZ2 à PZ6) pour les semaines n°2 à 4 (Tableau 10A). Durant la semaine de l'injection, les mesures ont été réalisées avec un pas de temps court de l'ordre de 4 à 16 mesures par jour au PZ2 bis (Tableau 10B).

Tableau 10 : Planning et nombre de mesures physico-chimiques réalisées pour chaque piézomètre (A) et détaillé au cours de la semaine n°1 (B).

La semaine de l'injection (semaine 1) est surlignée en bleu pour la distinguer des autres semaines. Durant les semaines n°6 et 7 (surlignées en orange), aucune mesure n'est prévue pour des raisons de sécurité humaine et administrative. Chaque prélèvement unitaire correspond à un ensemble de paramètres mesurés : la température, le pH, la conductivité électrique (EC), la salinité, la concentration en O_2 dissous et le potentiel d'oxydo-réduction (ORP).

(A)

N° Semaine \ Piézomètre	PZ1	PZ2	PZ2bis	PZ3	PZ4	PZ5	PZ6	PZ7	PZ8
Semaine -2 : 4 -9/11/19	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Semaine 1 (injection) : 18-22/11/19	8	5	39	10	10	10	9	2	2
Semaine 2 : 25-29/11/19	1	2	2	2	2	1	2	-	1
Semaine 3 : 2-6/12/19	2	2	2	2	2	2	2	-	-
Semaine 4 : 9-13/12/19	2	2	2	2	2	2	2	-	-
Semaine 5 : 16-20/12/19	1	1	1	1	1	1	1	-	-
Semaine 6 : 23-27/12/19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 7 : 30/12-3/01/20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 8 : 6-13/01/20	1	1	1	1	1	1	1	-	-

(B)

Piézomètre \ Jour de la semaine 1	PZ1	PZ2	PZ2bis	PZ3	PZ4	PZ5	PZ6	PZ7	PZ8
Jour 0 : 18/11/19	-	-	2	-	-	-	-	-	-
Jour 1 : 19/11/19	1	-	16	2	2	2	2	2	2
Jour 2 : 20/11/19	3	2	11	4	4	4	3	-	-
Jour 3 : 21/11/19	3	2	6	3	3	3	3	-	-
Jour 4 : 22/11/19	1	1	4	1	1	1	1	-	-

Lors de l'injection d'eau saturée en gaz dans l'aquifère, deux phénomènes peuvent se produire comme un transfert de masse correspondant au déplacement physique du fluide injecté et un transfert de pression provoquant une modification de la profondeur du niveau piézométrique selon les propriétés hydrodynamiques de l'aquifère. Ces phénomènes ont par ailleurs été discutés dans les travaux de Petit et al. (2021).

Les mesures de niveau piézométrique ont donc été effectuées dans chaque puits de monitoring (Tableau 11). Le nombre de mesures prévues par jour et par semaine a été établi à raison d'une mesure anté et post-injection durant les semaines n°-2, 5 et 8, de deux mesures par piézomètre (PZ2 à PZ6) pour les semaines n°2 à 4 (Tableau 11A). Durant la semaine de l'injection, les mesures ont été réalisées avec un pas de temps court de l'ordre de 1 à 16 mesures par jour au PZ2 bis (Tableau 11B).

Tableau 11 : Planning et nombre des mesures de niveau piézométrique réalisées pour chaque piézomètre (A) et détaillé au cours de la semaine n°1 (B).

La semaine de l'injection (semaine 1) est surlignée en bleu pour la distinguer des autres semaines. Durant les semaines n°6 et 7 (surlignées en orange), aucune mesure n'est prévue pour des raisons de sécurité humaine et administrative.

(A)

N° Semaine \ Piézomètre	PZ1	PZ2	PZ2bis	PZ3	PZ4	PZ5	PZ6	PZ7	PZ8
Semaine -2 : 4 -9/11/19	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Semaine 1 (injection) : 18-22/11/19	6	2	20	6	6	6	4	5	5
Semaine 2 : 25-29/11/19	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Semaine 3 : 2-6/12/19	2	2	2	2	1	1	2	2	2
Semaine 4 : 9-13/12/19	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Semaine 5 : 16-20/12/19	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Semaine 6 : 23-27/12/19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 7 : 30/12-3/01/20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 8 : 6-13/01/20	1	1	1	1	1	1	1	1	1

(B)

Piézomètre \ Jour de la semaine 1	PZ1	PZ2	PZ2bis	PZ3	PZ4	PZ5	PZ6	PZ7	PZ8
Jour 0 : 18/11/19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jour 1 : 19/11/19	2	-	16	3	3	3	2	3	3
Jour 2 : 20/11/19	2	-	2	1	1	1	1	1	1
Jour 3 : 21/11/19	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Jour 4 : 22/11/19	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Lors de l'injection, les mesures de concentrations de gaz dissous ont été effectuées à 17 m de profondeur et celles de gaz en phase gazeuse (O_2, CO_2, CH_4, H_2, H_2S) dans le volume du piézomètre PZ2. Ces mesures ont été complétées par d'autres selon la profondeur au-dessus du niveau piézométrique pour chacun des puits de monitoring suivants. Le nombre de mesures prévues par jour, par semaine et par piézomètre a donc été établi (Tableau 12) à raison de :

- Deux à quatre mesures post-injection respectivement de gaz dissous et de gaz en phase gazeuse durant les semaines n°2 à 5 puis une seule pendant les semaines suivantes (Tableau 12A).

- Une à treize mesures par jour durant la semaine de l'injection concernant les gaz dissous ainsi que les gaz en phase gazeuse notamment au PZ2 bis, puits le plus proche du puits d'injection (Tableau 12B). Quant aux mesures de gaz en phase gazeuse, une surveillance de la concentration de dégazage de l'H_2 a été particulièrement nécessaire dans le volume du piézomètre PZ2 au-dessus du niveau piézométrique afin de rester sous la Limite d'Explosivité Inférieure (LIE en anglais) de l'H_2 (4 %vol.) d'un point de vue sécuritaire afin d'éviter la formation d'une ATmosphère EXplosive (ATEX) (Tableau 12C). Si cette concentration atteint cette limite ou en est proche, un temps d'attente et de précaution est indispensable avant de réaliser toute autre mesure dans ce PZ2 (Tableau 12B et Tableau 12C).

Tableau 12 : Planning et nombre de mesures de gaz dissous par prélèvement d'eau et de gaz en phase gazeuse réalisées pour chaque piézomètre (A), détaillées au cours de la semaine n°1 (B) et mesures du H_2 en phase gazeuse dans le volume du piézomètre PZ2 selon la profondeur au-dessus du niveau piézométrique (C).

La semaine de l'injection (semaine 1) est surlignée en bleu pour la distinguer des autres semaines. Durant les semaines n°6 et 7 (surlignées en orange), aucune mesure n'est prévue pour des raisons de sécurité humaine et administrative.

(A)

Piézomètre / N° Semaine	PZ1	PZ2	PZ2bis		PZ3		PZ4		PZ5		PZ6
	Gaz dissous	Gaz dissous	Gaz dissous	Gaz*	Gaz dissous	Gaz*	Gaz dissous	Gaz*	Gaz dissous	Gaz*	Gaz dissous
Semaine -2 : 4 -9/11/19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 1 (injection) : 18-22/11/19	3	7	21	31	12	9	9	9	3	7	-
Semaine 2 : 25-29/11/19	2	4	4	2	4	2	4	2	4	2	2
Semaine 3 : 2-6/12/19	1	2	2	2	4	2	4	2	4	2	1
Semaine 4 : 9-13/12/19	-	-	-	2	4	3	4	2	4	2	1
Semaine 5 : 16-20/12/19	-	-	-	1	2	1	2	1	2	1	2
Semaine 6 : 23-27/12/19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 7 : 30/12-3/01/20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Semaine 8 : 6-13/01/20	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2

** Nombre de mesures de gaz en phase gazeuse dans le volume du piézomètre au-dessus du niveau piézométrique.*

(B)

Jour de la semaine 1 /Piézomètre	PZ1	PZ2	PZ2bis		PZ3		PZ4		PZ5		PZ6
	Gaz dissous	Gaz dissous	Gaz dissous	Gaz*	Gaz dissous	Gaz*	Gaz dissous	Gaz*	Gaz dissous	Gaz*	Gaz dissous
Jour 0 : 18/11/19	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
Jour 1 : 19/11/19	1	3	13	13	4	-	3	-	-	-	-
Jour 2 : 20/11/19	-	-	4	12	4	4	2	4	-	2	-
Jour 3 : 21/11/19	1	3	3	3	3	3	3	3	2	3	-
Jour 4 : 22/11/19	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	-

** Nombre de mesures de gaz en phase gazeuse dans le volume du piézomètre au-dessus du niveau piézométrique.*

(C)

		Profondeur au tubage (m)	Nbre de mesures	Teneurs mesurées en H_2 (g) en %(**)
Semaine 1 (injection)	Jour 2	0	1	0.00
		-1	1	0.34
		-3	1	0.94
		-5	1	1.82
		-7	1	3.14
		-8	1	3.71
		-9	1	>4 (***)
	Jour 3	0	1	0.10
		-1	1	0.10
		-2	1	0.20
		-3	1	0.38
		-4	1	0.52
		-5	1	0.76
		-6	1	1.18
		-7	1	1.62
		-8	1	1.96
		-9	1	2.50
		-10	1	2.98
		-11	1	3.20
	Jour 4	-11	2	0 (****)
Semaine 2		-11	1	0 (****)
Semaine 3		-11	2	0 (****)
Semaine 4		-11	2	0 (****)
Semaine 5		-11	1	0 (****)
Semaine 8		-11	1	0 (****)

(**) Teneurs mesurées avec un analyseur portable, à titre indicatif.
(***) Seuil de saturation de l'analyseur
(****) Valeur obtenue avec un autre analyseur portable détectant au ppm

Ainsi, le suivi des différents paramètres hydrogéochimiques mesurés ou analysés par prélèvement d'échantillons d'eau a été organisé à partir de l'injection d'H_2 dissous jusqu'à la 8ème semaine (Tableau 8 à 12 et Figure 32) de la manière suivante en termes de nombre et type de mesures :

- 166 mesures pour analyses de traceurs hydrologiques (Figure 32A) dont 120 concernant le He dissous et 46 concernant les traceurs fluorescent (uranine) et ionique (lithium) (Tableau 8)
- 104 mesures respectives pour analyses d'ions majeurs et d'ions mineurs (Tableau 9 et Figure 32C)
- 159 mesures des paramètres physico-chimiques (Tableau 10 et Figure 32B)
- 139 mesures du niveau piézométrique (Tableau 11)
- 129 mesures pour analyses de gaz dissous (Figure 32C) et 89 mesures pour analyses de gaz en phase gazeuse (Tableau 12).

Pour l'ensemble des échantillons d'eau, le prélèvement a été effectué entre 16 et 17 m de profondeur puisque cet aquifère présente une anisotropie verticale : l'eau circule davantage avec un débit plus important à cette profondeur, ce qui correspondrait à une zone plus perméable d'après les travaux de Gal et al. (2014) et de Gombert et al. (2014).

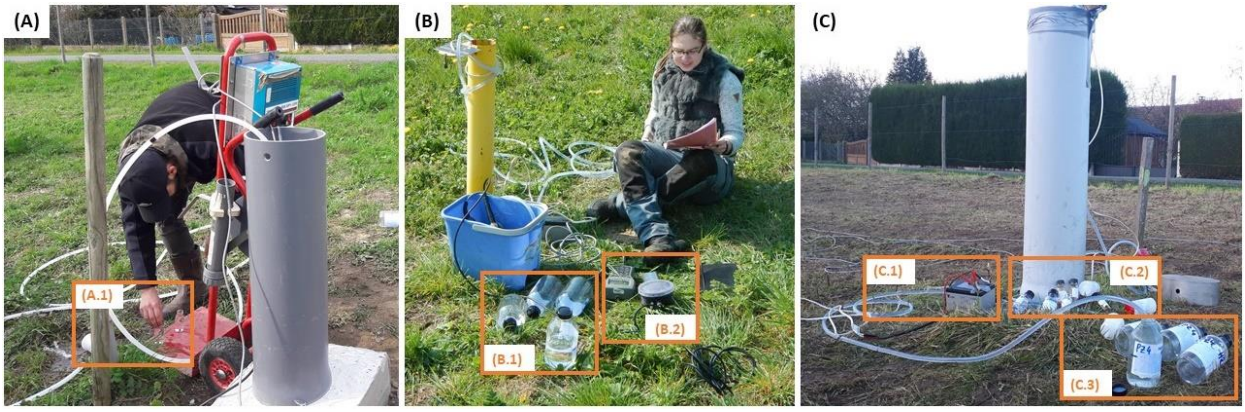


Figure 32 : Prélèvements manuels d'échantillons d'eau pour différentes catégories de mesures et d'analyses hydrogéochimiques (modifié d'après Lacroix et al., 2020a).

(A) = Prélèvement d'eau à l'aide d'une électropompe MP1 et filtré à 0,45 µm pour les analyses de traceurs hydrologiques (A.1) ; (B) = Prélèvements d'eau pour les mesures de la concentration en gaz dissous (B.1) et des paramètres physico-chimiques (B.2) ; (C) = Prélèvements d'eau à l'aide d'une pompe Twister branchée sur batterie (C.1) pour les analyses ioniques dans une eau filtrée à 0,45 µm (C.2) et de la concentration en gaz dissous (C.3).

Ces mesures manuelles (Figure 32) sont complétées par des mesures automatiques de gaz dissous, de température et de pression hydrostatique au sein de la zone saturée mais aussi de gaz en phase gazeuse dans la zone non saturée dont les dispositifs et analyseurs ont été explicitées dans les sections précédentes de ce chapitre.

Chapitre 3 : Evaluations métrologiques, définition d'une ligne de base hydrogéochimique au sein de l'aquifère calcaire du site avant l'injection d'H_2 dissous

- Lafortune, S., Gombert, P., Pokryszka, Z., Lacroix, E., de Donato, P. de, Jozja, N., 2020. *Monitoring Scheme for the Detection of Hydrogen Leakage from a Deep Underground Storage. Part 1: On-Site Validation of an Experimental Protocol via the Combined Injection of Helium and Tracers into an Aquifer.* Applied Sciences 10, 6058-6076. https://doi.org/10.3390/app10176058
- Lacroix, E., Lafortune, S., de Donato, P., Gombert, P., Pokryszka, Z., Caumon, M.-C., Liu, X., Barrès, O., 2020b. *Metrological assessment of on-site geochemical monitoring methods within an aquifer applied to the detection of H2 leakages from deep underground storages*. Virtual AGU American Geophysical Union-Fall Meeting 2020. https://doi.org/10.1002/essoar.10505922.1
- Lacroix E., de Donato Ph., Lafortune S., Caumon M.-C., Barres O., X. Liu, Derrien M. and Piedevache M., 2021. *In situ continuous monitoring of dissolved gases (N_2, O_2, CO_2, H_2) prior to H_2 injection in an aquifer (Catenoy, France) by on-site Raman and infrared spectroscopies: instrumental assessment and geochemical baseline establishment*. Analytical Methods 13, 3806–3820. https://doi.org/10.1039/D1AY01063H

3.1) Détermination d'une ligne de base hydrogéologique et physico-chimique

Les mesures prises en compte pour la définition de la ligne de base hydrogéochimique au sein de l'aquifère du site de Catenoy ont été effectuées sur chacun des piézomètres positionnés selon l'écoulement principal (Ouest-Est) de la nappe : des PZ1 à PZ2 bis et des PZ3 à PZ6. La ligne de base complète a été établie du 27/10/2018 au 18/11/2019 correspondant à plus de 200 mesures pour chacun des paramètres physico-chimiques considérés.

Un total de 26 mesures du niveau piézométrique a également été réalisé dans chaque piézomètre durant la ligne de base, du 27/04/2018 au 6/11/2019. Ceci a permis de définir une profondeur moyenne de 12,8 m de ce niveau (soit 47,36 m NGF ou Nivellement Général de la France). Les différences observées entre les niveaux piézométriques relevés dans chaque puits ont confirmé un écoulement local de la nappe principalement d'Ouest en Est et ont permis d'apprécier la variabilité du niveau piézométrique selon les saisons (Figure 33A). Habituellement en période estivale (basses eaux), il diminue et en période hivernale (hautes eaux), il croît. Pourtant, le niveau des hautes eaux de l'année 2019 ont été anormalement basses par rapport aux années précédentes avec des perturbations hydrogéologiques qui se sont produites cette année-là en raison notamment d'une sécheresse exceptionnelle avec une recharge dans les nappes peu abondante (BRGM, 2019a, 2019b). Dans notre étude, les variations du niveau piézométrique sont très faibles (Figure 33). Un très léger dôme du niveau piézométrique est toutefois visible à la suite de l'injection d'eau saturée en He réalisée l'après-midi du 2 avril 2019 (Figure 33B).

Ce phénomène a été également observé dans les travaux de Petit et al. (2021) suite à une injection de CO_2 dissous dans la nappe sur le site de Saint-Emilion.

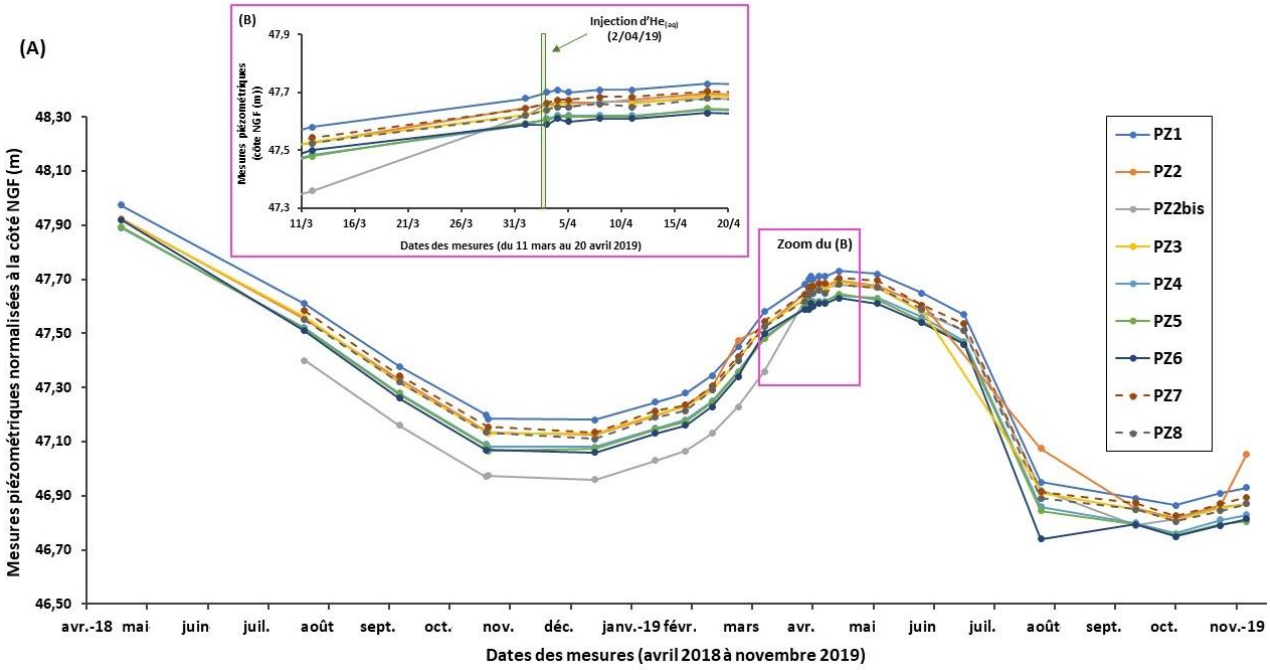


Figure 33 : Variation du niveau piézométrique (en m NGF) selon les piézomètres de fin avril 2018 à début novembre 2019 (A) et du 6 avril au 5 mai 2019 (B) sur le site de Catenoy.

L'eau de la nappe est proche de la neutralité avec une valeur moyenne de pH de 7,3 (± 0,3), moyennement minéralisée avec une conductivité électrique moyenne de 562 ± 66 $\mu S.cm^{-1}$. Elle a les caractéristiques d'une eau douce (Dassargues, 2020a) avec une valeur moyenne de la salinité proche de 0,29 ± 0,02 PSU. Cette eau est également oxygénée avec une concentration moyenne en O_2 dissous égale à 5,4 ± 1,7 $mg.L^{-1}$ et généralement oxydante avec une valeur moyenne du potentiel d'oxydo-réduction de 103 ± 89 mV (Tableau 13). Certaines mesures physico-chimiques ont été réalisées avec les deux sondes à disposition (Quanta et Hanna) pour une meilleure représentativité des données et d'autres uniquement avec une seule (Hanna) en raison de leur disponibilité ou non lors des campagnes de terrain et/ou de la dérive instrumentale de la seconde sonde (limite technique due à la saturation à partir de certaines valeurs de concentrations).

Tableau 13 : Principales caractéristiques des paramètres physicochimiques pendant la ligne de base géochimique (de fin avril 2018 à mi-novembre 2019)

T = Température, EC = Conductivité Electrique, O_2 = Oxygène dissous, ORP = Potentiel d'Oxydo-Réduction. Le coefficient de variation est le rapport entre l'écart-type standard et la moyenne.

Paramètre (unité)	***T (°C)***	***pH***	***EC (µS.cm^{-1})***	***Salinité (PSU)***	***ORP (mV)***	***O_2 dissous (mg.L^{-1})***
Nombre de mesures	224	223	223	103	221	208
Moyenne	12,1	7,3	562	0,29	103	5,4
Ecart-type	0,6	0,3	66	0,02	89	1,7
Coefficient de variation (%)	4,9	4,7	12	0,07	87	31,3

De plus, les valeurs de l'ORP et de l'O_2 dissous ont des coefficients de variation plus élevés (87 et 31,3 %) que ceux des autres paramètres physico-chimiques (Tableau 13). Ainsi, pour comprendre davantage la dispersion des mesures concernant les valeurs d'ORP et les concentrations d'O_2 dissous, la méthode statistique des boîtes de Turkey (ou boxplot ou boîte à moustaches) a été utilisée (Figure 34). Cette méthode se base sur le calcul du premier et du troisième quartiles ainsi que de la médiane (Feinberg, 1996; Massart et al., 1998a, 1998b; Feinberg, 2009). Pour l'ensemble des piézomètres suivis durant cette période de ligne de base géochimique, environ 50 % des valeurs de l'ORP (Figure 34A) et de l'O_2 dissous (Figure 34B) sont situées sur les moustaches inférieures et supérieures avec une longueur de 1,5 fois l'écart interquartile (Q3-Q1). La médiane des valeurs d'ORP évolue entre 70 et 100 mV et celles des concentrations d'O_2 dissous entre 4,4 et 6,2 mg.L^{-1} (Figure 34). Ceci explique la dispersion des données observée pour ces deux paramètres physico-chimiques.

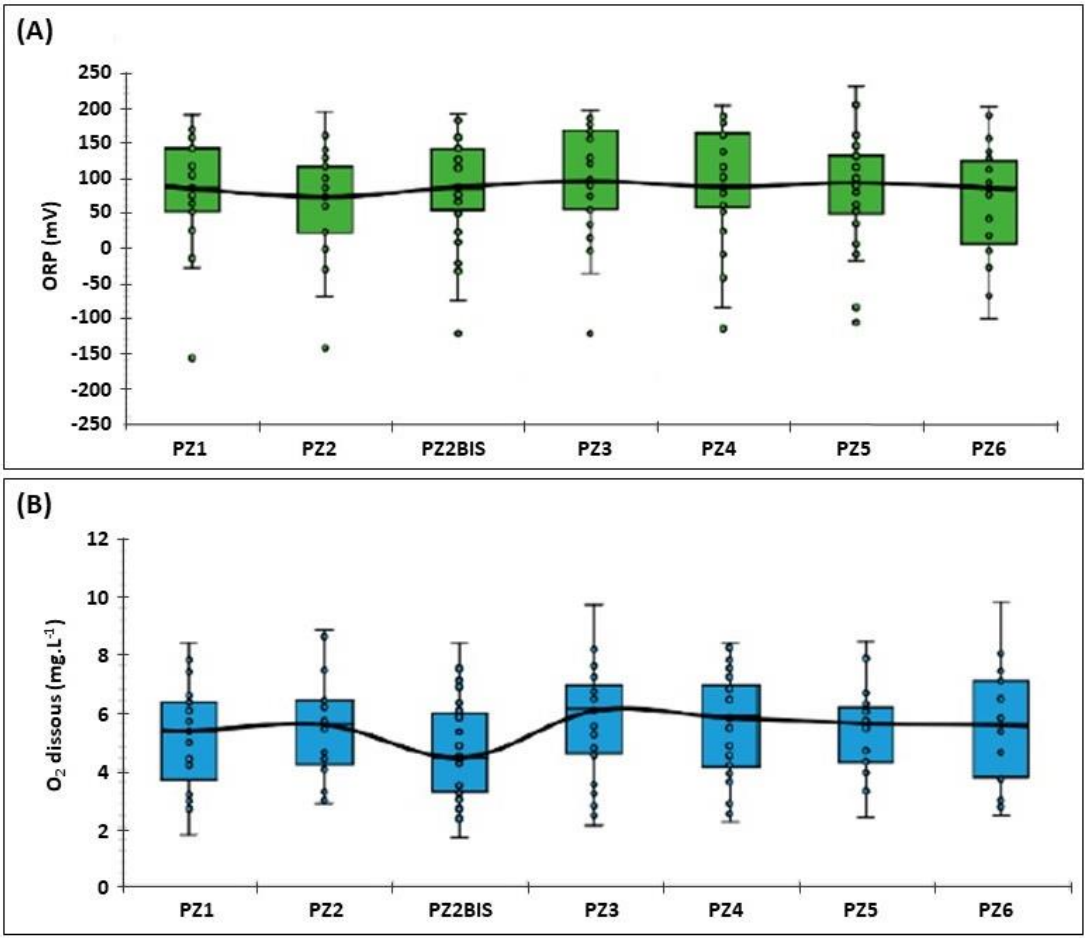


Figure 34 : Dispersion des mesures par la méthode statistique des boîtes de Turkey (ou boxplot) pour les valeurs d'ORP en mV (A) et les concentrations d'O_2 dissous en mg.L^{-1} (B) durant la ligne de base géochimique (modifié d'après Lafortune et al., 2020).

Les limites inférieures et supérieures de chaque domaine coloré sont représentées respectivement par le premier quartile (Q1) et le troisième quartile (Q3), les points correspondent aux valeurs mesurées et la médiane est représentée par la courbe noire reliant les données par piézomètre entre elles. Les extrémités inférieures et supérieures des moustaches valent respectivement Q3-1,5(Q3-Q1) et Q1+1,5*(Q3-Q1). La longueur des moustaches varie donc de 1,5 fois l'écart interquartile. Les mesures aberrantes (ou « outliers ») sont identifiées par les points en dehors de ces extrémités : graphique (A).*

Pour l'ensemble des piézomètres suivis durant cette période de ligne de base géochimique, les valeurs du niveau piézométrique sont normalisées à la côte NGF. La majorité de ces valeurs sont situées à l'intérieur du domaine de l'écart interquartile et leur médiane évolue entre 47,23 et 47,51 m (Figure 35). La tendance de cette médiane est similaire à celle de l'O_2 dissous, mais la dispersion des données entre ces deux paramètres évolue différemment : certaines valeurs de l'O_2 dissous sont situées sur les extrémités inférieures et supérieures des diagrammes tandis que celles du niveau piézométrique sont essentiellement sur l'extrémité inférieure des diagrammes. Ainsi, la tendance de la médiane montre une relation étroite entre l'O_2 dissous et le niveau piézométrique de la nappe (Figure 34B et Figure 35).

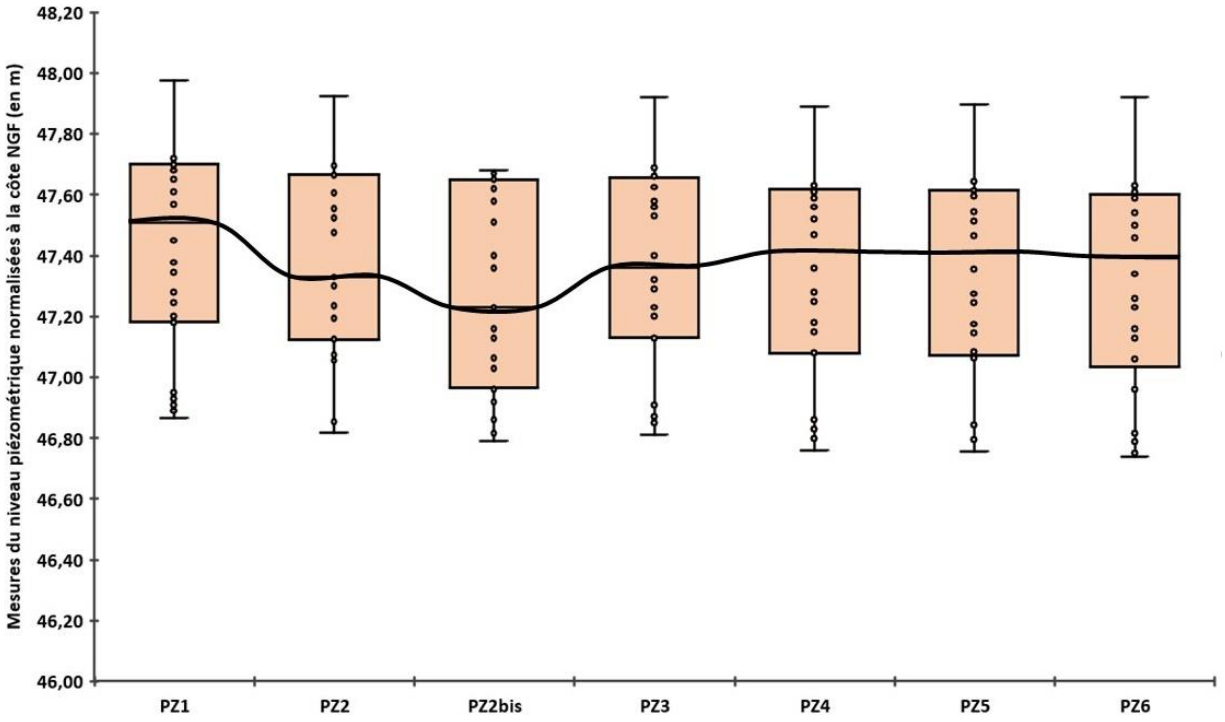


Figure 35 : Dispersion des mesures par la méthode statistique des boîtes de Turkey pour les valeurs de niveau piézométrique normalisées à la côte NGF durant la ligne de base géochimique.

La description de la légende est similaire à celle de la figure 34.

Cette relation étroite entre les concentrations d'O_2 dissous (Figure 34B) et le niveau piézométrique (Figure 35) avec une diminution simultannée de ces deux paramètres pour les PZ2, PZ2 bis et PZ3 peut s'expliquer par la localisation des limites des couches géologiques sédimentaires situées à plus faible profondeur qu'aux autres piézomètres du site au sein de la ZNS. Effectivement, la limite entre la couche sableuse et la couche crayeuse (composée de craie blanche à silex ou/et de craie silteuse) est située à 6 m de profondeur à cet endroit tandis qu'en amont du PZ2 et en aval du PZ3, cette limite est située à 7 m de profondeur (Figure 18).

Par conséquent, le niveau piézométrique aurait tendance à diminuer pour les PZ2, PZ2 bis et PZ3 contrairement aux autres piézomètres avec un phénomène identique pour les concentrations en O_2 dissous. La diminution de ces dernières pourrait indiquer un phénomène de sorption/désorption plus important, par un dégazage par exemple, entre la couche crayeuse (roche friable) et la couche sableuse (roche meuble). En effet, ces deux couches présentent des porosités effectives différentes avec une valeur généralement comprise entre 0,5 et 15 % dans la couche crayeuse (valeur cohérente avec celle calculée dans Lafortune et al. (2020)) et entre 5 et 25 % dans la couche sableuse (Dassargues, 2020b).

3.2) Détermination d'une ligne de base des espèces ioniques

Afin de compléter la définition de la ligne de base hydrogéochimique au sein de l'aquifère, des prélèvements d'échantillons d'eau pour analyses ioniques ont été effectuées à chacun des piézomètres mentionnés précédemment : des PZ1 à PZ2 bis et des PZ3 à PZ6 au cours de la période du 27/10/2018 au 18/11/2019, ce qui correspond à 94 prélèvements d'échantillons. Pour rappel, ces analyses concernent les espèces ioniques majeures (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}) et les principaux ions mineurs (NO_2^{-}, NH_4^{+}, SO_3^{2-}, S^{2-}, Fe et Mn totaux) théoriquement influencés par l'adjonction d'H_2 en interaction chimique avec le milieu aqueux et la roche encaissante.

Espèces ioniques majeurs :

La nappe de Catenoy est principalement composée d'ions Ca^{2+} (97,1 ± 7,4 $mg.L^{-1}$) et HCO_3^{-} (298,8 ± 10 $mg.L^{-1}$) avec des concentrations moindres en ions Na^{+} (12,6 ± 1,0 $mg.L^{-1}$), Mg^{2+} (11,5 ± 0,8 $mg.L^{-1}$), K^{+} (4,7 ± 0,2 $mg.L^{-1}$), Cl^{-} (23,6 ± 2,3 $mg.L^{-1}$), SO_4^{2-} (27,9 ± 2,8 $mg.L^{-1}$) et NO_3^{-} (33,4 ± 2,5 $mg.L^{-1}$). L'ensemble de ces espèces ioniques majeures représentent un total de 509,6 ± 99,3 $mg.L^{-1}$ (Tableau 14).

Tableau 14 : Principales caractéristiques des concentrations en $mg.L^{-1}$ des espèces ioniques majeures présentes (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}) dans la nappe de Catenoy durant la ligne de base géochimique (de fin avril 2018 à mi-novembre 2019) (modifié d'après Lafortune et al., 2020)

Le coefficient de variation est un rapport entre l'écart-type standard et la moyenne. Le total correspond à la somme de toutes les concentrations des espèces ioniques indiquées dans ce tableau.

Espèces ioniques	***Ca^{2+}***	***Mg^{2+}***	***Na^{+}***	***K^{+}***	***HCO_3^{-}***	***Cl^{-}***	***SO_4^{2-}***	***NO_3^{-}***	***Total***
Moyenne ($mg.L^{-1}$)	97,1	11,5	12,6	4,7	298,8	23,6	27,9	33,4	509,6
Ecart-type ($mg.L^{-1}$)	7,4	0,8	1,0	0,2	10	2,3	2,8	2,5	99,3
Coefficient de variation (%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2

Le coefficient de variation étant très faible (0,1 %) pour chaque espèce ionique majeure (Tableau 14), la dispersion des données pour l'ensemble de ces espèces à chaque piézomètre a été étudiée à l'aide de la méthode statistique des boîtes de Turkey (ou boxplot) afin de déterminer leur variation spatiale. Ainsi, la majorité des données à chaque piézomètre est comprise dans

l'intervalle interquartile mais aussi sur toute la longueur des moustaches inférieures et supérieures équivalent à 1,5 fois l'écart interquartile (Figure 36).

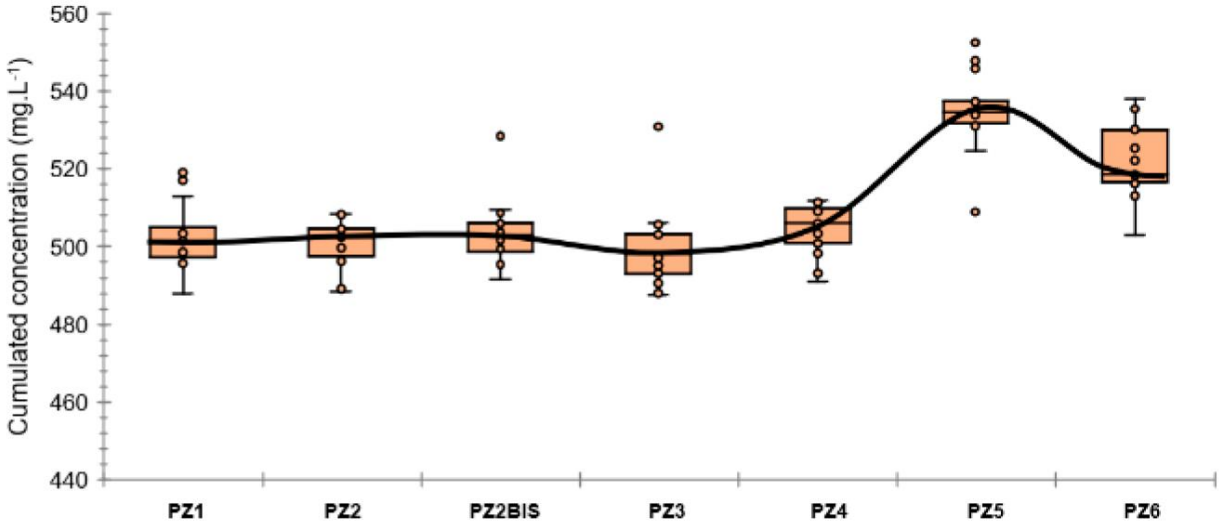


Figure 36 : Dispersion des mesures par la méthode statistique des boîtes de Turkey pour la somme des concentrations de l'ensemble des espèces ioniques majeures par piézomètre durant la ligne de base géochimique.

La description de la légende est similaire à celle de la figure 34 (Lafortune et al., 2020).

Espèces ioniques mineures :

En ce qui concerne les ions mineurs présents dans la nappe de Catenoy, l'incertitude des analyses de chacun des ions est bien supérieure à la moyenne, avec des coefficients de variation très élevés dépassant les 100 % (Tableau 15). Il est à noter que la concentration respective des ions S^{2-} et NO_2^- se situe sous la Limite de Détection (LD) des analyseurs et ne sont donc pas prises en considération dans le calcul du total relatif à la chimie des nitrates et des sulfates.

Tableau 15 : Principales caractéristiques des concentrations en mg.L^{-1} des espèces ioniques mineures présentes (NO_2, NH_4^+, SO_3^{2-}, S^{2-}, Fe et Mn totaux) dans la nappe de Catenoy durant la ligne de base géochimique (de fin avril 2018 à mi-novembre 2019) (modifié d'après Lafortune et al., 2020).

Le coefficient de variation est un rapport entre l'écart-type standard et la moyenne. La LD représente la limite de détection. A noter que l'ion S^{2-} est également associé, dans le cycle du soufre, au H_2S cité dans les équations chimiques de la section 1.4 du chapitre 1. Le total Fe regroupe les concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+} (états d'oxydation les plus courants), et le total Mn les concentrations en Mn^{2+}et Mn^{4+} (états d'oxydation les plus courants). Le total (N + S) correspond à la somme de toutes les concentrations des espèces ioniques relatives à la chimie des nitrates et à celles des sulfates.

Espèces ioniques	***NO_2^-***	***NH_4^+***	***SO_3^{2-}***	***S^{2-}***	***Total Fe***	***Total Mn***	***Total (N + S)***
Moyenne (mg.L^{-1})	< LD	0,10	0,01	< LD	0,99	0,11	0,11
Ecart-type (mg.L^{-1})	-	0,13	0,03	-	1,58	0,22	0,13
Coefficient de variation (%)	-	123	490	-	160	193	114

La méthode statistique des boîtes de Turkey montre une dispersion très élevée des concentrations en ions mineurs dont 50 % des valeurs se situent sur les extrémités inférieures et supérieures des diagrammes mais aussi parmi les outliers (Figure 37). En se basant sur la médiane du total des ions mineurs, leurs concentrations varient faiblement au cours de cette période de ligne de base géochimique (Figure 37) : seules de très légères fluctuations des concentrations individuelles ont été observées pour l'ion NH_4^+ mais sont relativement négligeables dans les calculs statistiques.

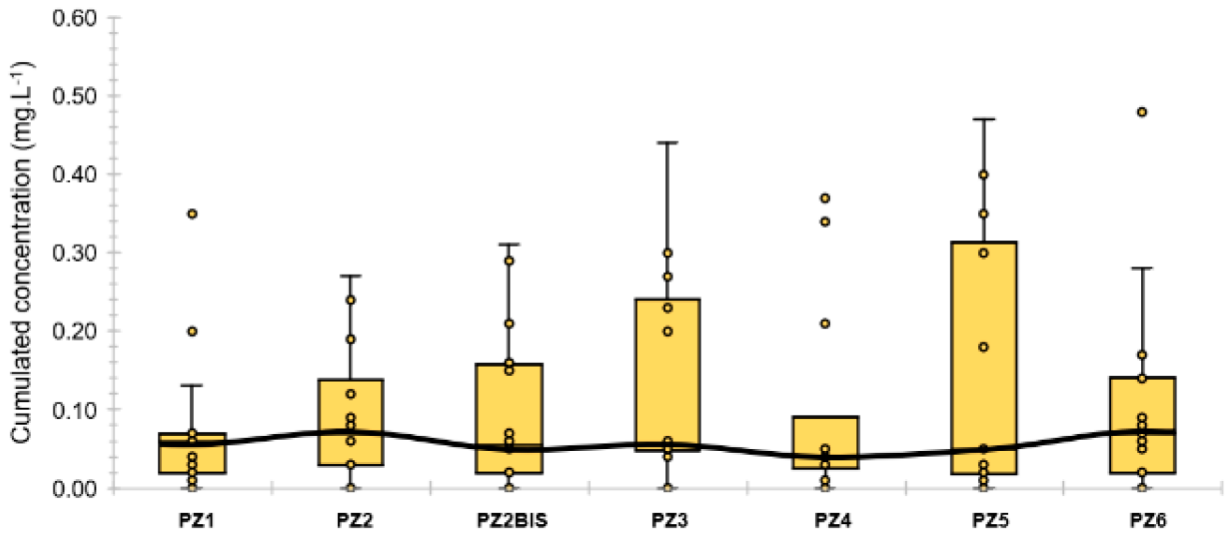


Figure 37 : Dispersion des mesures par la méthode statistique des boîtes de Turkey pour la somme des concentrations de l'ensemble des espèces ioniques mineures par piézomètre durant la ligne de base géochimique.

La description de la légende est similaire à celle de la figure 34 (Lafortune et al., 2020).

Comparaison de la composition de la nappe à Catenoy sur deux études :

Les résultats de l'étude actuelle montrent une nouvelle vision de la définition de la ligne de base géochimique au sein de l'aquifère localisé à Catenoy. Elle a été réalisée récemment, sur l'ensemble des piézomètres mis en place sur le site expérimental intégrant un plus grand nombre de mesures par rapport à celui de la ligne de base géochimique réalisée dans le cadre du projet CIPRES (Gombert et al., 2014b). Cependant, les concentrations des espèces ioniques majeures restent du même ordre de grandeur et relativement similaires aux travaux de Gombert et al. (2014) qui utilisent des analyses à un seul piézomètre (Tableau 16).

Tableau 16 : Comparaison des concentrations en mg.L^{-1} (moyenne et incertitude de mesure) des espèces ioniques majeures présentes (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}) dans la nappe de Catenoy entre l'étude actuelle et les travaux de Gombert et al. (2014).

Espèces ioniques majeures	***Ca^{2+}***	***Mg^{2+}***	***Na^{+}***	***K^{+}***	***HCO_3^{-}***	***Cl^{-}***	***SO_4^{2-}***	***NO_3^{-}***
Etude actuelle								
Moyenne (mg.L^{-1})	97	12	13	5	299	24	28	33
Incertitude (mg.L^{-1})	7	1	1	0	10	2	3	3
Gombert et al. (2014)								
Moyenne (mg.L^{-1})	103	13	16	5	302	30	29	39
Incertitude (mg.L^{-1})	5	1	1	0	8	2	3	3

Quant aux espèces ioniques mineures, les concentrations diffèrent entre les deux études concernant la chimie des nitrates et les métaux traces comme le Fe et le Mn au niveau de la LD et de l'incertitude de mesure (Tableau 17). Ceci peut être expliqué par une sensibilité plus importante des méthodes d'échantillonnages, de transport des échantillons et d'analyses en laboratoire pour ces espèces. En effet, dans l'étude de Gombert et al. (2014), les échantillons d'eau ont été filtrés à l'aide d'un filtre-seringue à membrane en PolyEster Sulfone (PES) de 0,45 µm d'épaisseur et conservés dans un flaconnage téflon de 50 ou 100 mL. Le volume total d'échantillon a ensuite été divisé en deux volumes notamment pour analyser les concentrations en éléments traces stabilisées dans l'eau par de l'acide nitrique dans plusieurs laboratoires du BRGM et de l'IPGP (Gombert et al., 2014a). Au contraire, dans cette étude actuelle, les échantillons d'eau ont été filtrés à l'aide d'un filtre-seringue à membrane en PES de 0,45 µm d'épaisseur et de 800 cm² de surface puis conservés dans deux types de flaconnage dont celui de

50 mL en verre pour le dosage des concentrations en éléments traces stabilisées aussi dans l'eau par de l'acide nitrique et analysées dans les laboratoires de l'Ineris et de Chrono-environnement de l'Université de Franche-Comté.

Tableau 17 : Comparaison des concentrations en mg.L^{-1} (moyenne et incertitude de mesure) des espèces ioniques mineures présentes (NO_2^-, NH_4^+, Fe et Mn totaux) dans la nappe de Catenoy entre l'étude actuelle et les travaux de Gombert et al. (2014).

La LD représente la Limite de Détection. Le total Fe regroupe les concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+} (états d'oxydation les plus courants), et le total Mn les concentrations en Mn^{2+}, Mn^{4+} et Mn^{+7} (états d'oxydation les plus courants).

Espèces ioniques mineures	***NO_2^-***	***NH_4^+***	***Fe***	***Mn***
		Etude actuelle		
Moyenne (mg.L^{-1})	< LD	0,1	1,0	0,1
Incertitude (mg.L^{-1})	-	0,1	1,6	0,2
		Gombert et al. 2014		
Moyenne (mg.L^{-1})	0,1	< LD	0,013	0,0020
Incertitude (mg.L^{-1})	0,1	-	0,015	0,0027

Par conséquent, les concentrations des espèces ioniques majeures présentes dans la nappe de Catenoy sont relativement stables. Cet aquifère présente l'ensemble des caractéristiques typiques d'un aquifère calcaire d'eau douce (Dassargues, 2020; Petit et al., 2021; Tableau 18) avec un faciès hydrogéochimique bicarbonaté-calcique.

Tableau 18 : Résultats d'analyse des concentrations ioniques (en mg.L^{-1}) d'une eau souterraine provenant d'un aquifère calcaire d'eau douce (modifié d'après Dassargues, 2020; Petit et al., 2021).

Type d'espèces ioniques	***Espèces ioniques***	***Concentration (mg.L^{-1})***	***Remarque***
majeures	Ca^{2+}	103-156	-
	Mg^{2+}	3-26	-
	Na^{+}	9-50	-
	K^{+}	< 0,5 ou 1	Non détecté
	HCO_3^{-}	282-325	-
	Cl^{-}	19-127	-
	SO_4^{2-}	34-53	-
	NO_3^{-}	23-28	-
mineures	NO_2^{-}	< 0,2	-
	NH_4^{+}	< 0,1	Non détecté

De plus, ce faciès est légèrement altéré par la présence de nitrates (Dassargues, 2020a), spécifiques des intrants agricoles (Gombert et al., 2014b). Cette constatation est expliquée par deux faits :

- Le site de Catenoy est un ancien terrain agricole mis en jachère
- Les terrains en amont hydrogéologique sont des terrains agricoles (Dugast, 2015) dont leur influence peut être portée jusqu'au site expérimental de Catenoy.

3.3) Evaluation métrologique et définition d'une ligne de base géochimique des gaz dissous

En complément des données physicochimiques associées à la définition de la ligne de base de l'aquifère du site de Catenoy, une ligne de base géochimique des gaz dissous a été définie par spectroscopies Raman et infrarouge. Ces mesures ont été acquises de façon continue et *in situ* dans un puits dédié durant une période de six mois (de début mai à mi-novembre 2019) couvrant les variations saisonnières potentielles et avant toute perturbation anthropique dans l'environnement. Plusieurs critères métrologiques ont été utilisés dans cette étude comme i) l'optimisation de la qualité des données brutes au travers d'une approche statistique, (ii) la quantification de la fiabilité instrumentale et (iii) la perturbation du milieu géologique.

Les principaux résultats issus de ces mesures ont fait l'objet d'une publication acceptée, au sein de la revue Analytical Methods : *In situ continuous monitoring of dissolved gases (N_2, O_2, CO_2, H_2) prior to H_2 injection in an aquifer (Catenoy, France) by on-site Raman and infrared spectroscopies: instrumental assessment and geochemical baseline establishment* (Lacroix et al., 2021).

3.3.1) Suivi des gaz dissous par spectroscopie Raman

Les différentes signatures spectrales des gaz dissous et d'intérêt pour l'étude (CO_2, CH_4, H_2, O_2 et N_2) ont été collectées par spectroscopie Raman du 7 mai au 19 novembre 2019 (période de la ligne de base géochimique), totalisant 7 966 spectres acquis et enregistrés par le logiciel iCRaman. Ce dernier a permis le traitement automatique de ces données par transformation de Fourier et apodisation[3] avec un intervalle de rééchantillonnage de 1 cm^{-1}. Afin d'optimiser le signal sur le terrain, le nombre d'accumulation[4] et la durée d'acquisition ont été étudiés au cours des premières semaines de mesure :

- Du 7 au 23 mai, les mesures ont été acquises en 4 accumulations de 1 minute.
- Du 23 mai au 29 mai, elles ont été enregistrées en 8 accumulations de 1 minute.
- Du 29 mai au 19 novembre en 16 accumulations de 30 secondes.

De plus, les spectres ont été enregistrés avec un pas de temps de 30 minutes sur toute la période de la ligne de base géochimique. Cette dernière a été divisée en neuf sous-périodes en raison d'interruptions logistiques lors des mesures : arrêt et redémarrage dus à des coupures d'alimentation électrique, changement du fusible à l'intérieur du spectromètre, reprise des paramètres d'acquisition des mesures.

Pour chaque spectre enregistré, différentes bandes de vibrations dites fondamentales pour ces molécules gazeuses ont été identifiées selon la littérature (Magat, 1937; Schrötter and Klöckner, 1979) et reprises dans d'autres travaux (Veirs and Rosenblatt, 1987; Cailteau et al., 2011a; Taquet

[3]Une fonction d'apodisation est utilisée pour modifier le profil d'intensité d'entrée d'un système optique. Elle se traduit par une fonction mathématique complexe afin d'adapter le système à certaines propriétés. L'apodisation fait généralement référence à un profil optique (envoi ou transmission des rayons) non uniforme qui se rapproche de zéro sur les bords.

[4]Le nombre d'accumulation au Raman correspond au nombre de spectres enregistrés puis moyennés pour fournir un spectre unique.

et al., 2013; Li et al., 2018). Un très faible pic de vapeur d'eau était parfois observable sur les spectres Raman sortant faiblement du bruit de fond (à ~ 3650 cm^{-1}). En raison de cette situation, l'hypothèse a été faite de ne pas considérer la vapeur d'eau dans la composition en phase gazeuse calculée à partir des données Raman. En conséquence, toutes les concentrations des autres gaz sont probablement légèrement surestimées. Compte tenu du niveau de bruit (dû à la faible puissance laser), cela n'a pas d'effet significatif sur les résultats.

Le calcul de la surface des pics de chaque gaz par le logiciel iCRaman a été déterminé en intégrant le signal entre deux points d'ancrage de part et d'autre de la position centrale des pics. Ces points d'ancrage ont donc été définis sur un intervalle total d'environ 20 cm^{-1} avec une ligne de base spectrale linéaire reliée entre eux, la base de chaque pic suivant une fonction mathématique Lorentzienne.

L'intervalle d'intégration a été fixé pour les différents gaz (Figure 38) :

- De 1376 à 1396 cm^{-1} pour le CO_2
- De 1544 à 1564 cm^{-1} pour l'O_2
- De 2320 à 2340 cm^{-1} pour le N_2
- De 2907 à 2928 cm^{-1} pour le CH_4
- De 4150 à 4165 cm^{-1} pour le H_2

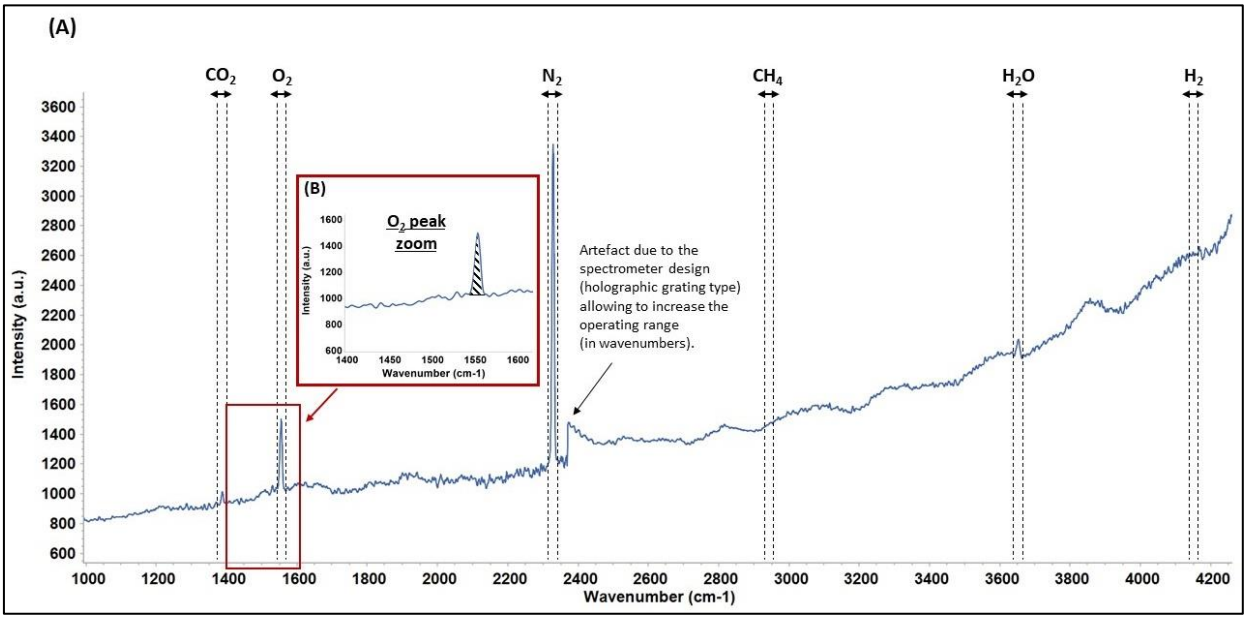


Figure 38 : Exemple de spectre Raman obtenu durant la période de ligne de base géochimique (Lacroix et al., 2021).

(A) = spectre acquis le 7 mai 2019 à 21h01 montrant la position des raies spectrales de chaque molécule dissoute (CO_2, O_2, N_2, CH_4 et H_2) et (B) = zoom sur le pic d'O_2 montrant l'intégration de l'aire de pic. La vapeur d'eau a parfois été détectée à 3650 cm^{-1}. L'intervalle d'intégration pour le H_2 est inférieur à 20 cm^{-1} (soit 15 cm^{-1}) en raison d'un bruit de fond spectral conséquent de part et d'autre de la position centrale du pic de ce gaz.

Afin d'interpréter les futures variations des concentrations en H_2 dissous lors des expériences d'injection de ce gaz dans l'aquifère, les concentrations d'H_2 ont également été incluses dans la ligne de base géochimique.

En supposant que la totalité de la signature spectrale Raman est principalement issue d'un mélange gazeux de N_2, O_2, CO_2, CH_4, CO_2 et H_2, il est alors possible de déterminer la proportion molaire de chaque gaz au sein de ce mélange à partir de l'aire du pic et de la section efficace de diffusion relative au Raman (Raman Relative Scattering Cross Section ou RRSCS) (Placzek, 1934, 1959; Schrötter and Klöckner, 1979; Wopenka and Pasteris, 1986). Ce dernier paramètre dépend de la longueur d'onde de la lumière d'excitation utilisée dans le spectromètre Raman et du nombre d'onde du mode de vibration lié à chaque molécule (Schrötter and Klöckner, 1979; Pasteris et al., 1988; Burke, 2001; Dubessy et al., 2012; Garcia-Baonza et al., 2012). Dans cette étude, la longueur d'onde du laser du spectromètre Raman était de 532 nm. Cependant, il n'y a pas de références de RRSCS des gaz étudiés à cette longueur d'onde. Ainsi, celles fixées pour un laser à 514,5 nm (longueur d'onde proche de celle utilisée dans cette étude) ont été utilisées pour calculer les concentrations de gaz à partir de leurs raies spectrales Raman respectives (Tableau 19) en considérant que la correction de longueur d'onde est négligeable entre 514,5 et 532 nm (Eq.11 dans Garcia-Baonza et al., 2012). Comme les aires de pic des molécules de CH_4 étaient nulles ou très négligeables sur toute la période, elles ont été exclues du calcul des pourcentages relatifs des concentrations de gaz. La vapeur d'eau a également été négligée, affectant probablement les résultats de quelques pourcentages, comme expliqué précédemment.

Tableau 19 : Section efficace de diffusion relative au Raman pour chaque gaz étudié (Schrötter and Klöckner, 1979; Burke, 2001; Garcia-Baonza et al., 2012)

Gaz	Position du pic (cm^{-1})	Section-efficace§
CO_2	1388	1,5
O_2	1555	1,2
N_2	2331	1
H_2	4155	2,3

§ déterminé avec un laser de 514,5 nm

Par conséquent, les aires de pic pour chaque gaz (A'_i) ont été corrigées par le rapport entre l'aire mesurée (A_i) et la multiplication de la section efficace (σ_i) par la fonction instrumentale (ξ_i) selon l'équation (16) :

$$A'_i = \left(\frac{A_i}{\sigma_i * \xi_i}\right) \quad (16)$$

Où A_i = Aire du pic du gaz i (en unité arbitraire)
σ_i = Section efficace (RRSCS) du gaz i à la longueur d'onde du laser considérée (sans unité)
ξ_i = Fonction instrumentale du gaz i (= 1 d'après les travaux de Taquet et al., 2013)

Afin de réduire la dispersion possible des données, ces aires de pics corrigées ont été testées avec la méthode des critères de Chauvenet. Celle-ci permet mathématiquement de détecter les valeurs aberrantes à partir de l'ensemble de données selon la loi de probabilité suivante (où N est le nombre de mesures étudiées) (Massart et al., 1998c) donnée par l'équation (17) :

$$\text{Prob} = 1 - \left(\frac{1}{2N}\right) \quad (17)$$

Cette loi peut être liée à un écart maximum par rapport à la moyenne en utilisant les probabilités gaussiennes. Avant chaque application de ces critères de Chauvenet, il est nécessaire de s'assurer que la distribution des données suit une loi normale selon le calcul de coefficient de corrélation ayant pour valeur 1 ou un diagramme Quantile-Quantile (Q-Q plot) ayant une pente de 1. Ce coefficient de corrélation est calculé à partir de la gamme des données initialement acquises pour chaque sous-période de la ligne de base géochimique ainsi que du ratio entre la différence de chacune de ces données avec la moyenne de cette gamme et son écart-type. Les données de cette étude répondent à ce critère. Ainsi, toutes les mesures s'écartant de la moyenne d'un facteur ($\tau_{max} * S_i$) peuvent être rejetées d'après l'équation ci-dessous (18).

$$\tau_{max} = \left(\frac{|(A'_i - \overline{A}_i)|_{max}}{S_i}\right) = \frac{d_{max}}{S_i} \quad (18)$$

Où τ_{max} = Facteur d'écart maximum adimensionnel
A'_i = Aire du pic du gaz i corrigée de la section efficace (RRSCS) (en unité arbitraire)
A_i = Moyenne de l'ensemble des données avec l'aire de pic corrigée du gaz i (en unité arbitraire)
S_i = Indice de précision (écart-type de Pearson) de l'ensemble de données
d_{max} = Ecart maximum

Cette méthode statistique peut être utilisée dans le domaine des géosciences (Liu et al., 2017). Les fractions molaires relatives (%) des gaz au sein du mélange peuvent ensuite être déterminées par le calcul du ratio $A'_i/\Sigma A'_i$ (Pasteris et al., 1988). Ainsi, chaque spectre comprenant une valeur aberrante de l'un des gaz identifiés par les critères de Chauvenet a été exclu de l'ensemble de données.

Après 4 à 5 cycles de traitement avec ces critères en fonction des sous-périodes temporelles au cours de la ligne de base géochimique, 7 633 spectres ont été préservés (soit 95,8 % du jeu de données initial total). En supposant un équilibre entre la phase gazeuse et la phase dissoute de chaque gaz au sein du milieu aqueux, la concentration du gaz dissous (C_i) a été calculée à partir de la loi de Henry comprenant les fractions molaires de chaque gaz (Eq.19) :

$$C_i = P_{Mb} * \left(\frac{A'_i}{\Sigma(A'_j)}\right) * \frac{1}{K_{Hi}} * M(gaz) * 1000 \qquad (19)$$

Où C_i = concentration du gaz dissous i (en $mg.L^{-1}$)
P_{Mb} = Pression en gaz dans la chambre de collecte (en atmosphère)
$\left(\frac{A'_i}{\Sigma(A'_j)}\right)$ = Fraction molaire du gaz i (sans unité)
K_{Hi} = Constante de Henry du gaz i (en $L.atm.mol^{-1}$) à la température de l'eau de la nappe
M(gaz) = Masse molaire du gaz (en $g.mol^{-1}$)

Les concentrations de gaz dissous ont été obtenues à une température de l'eau de 12 °C et pour une pression moyenne en gaz dans la chambre de collecte (membrane) de 1,45 bar (pression relativement constante pendant la période de ligne de base géochimique) qui est conforme à la pression du système de gaz.

Le signal pour chaque gaz étant bruité par plusieurs fluctuations transitoires au cours de la période de ligne de base géochimique, une représentation de la concentration par une moyenne mobile a été nécessaire pour atténuer les fluctuations du signal (Figure 39, Figure 40 et Figure 41). Ce paramètre peut être pertinent en vue de l'injection d'H_2 dissous en raison de la section efficace élevée du H_2 : une variation de l'intensité du signal à intervalle régulier de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes y est attendue. Des moyennes mobiles sur différents ensembles de données (de 5 à 25 données) ont donc été étudiées. La détermination de la moyenne mobile sur un ensemble de 10 données individuelles permet de montrer la tendance générale la plus représentative des données individuelles tout en atténuant les fluctuations du signal. Ces données étant acquises

toutes les 30 minutes, chaque moyenne mobile Raman correspond à une période de 300 minutes (soit 5 heures). Même si les mesures ont été effectuées en continu, le signal Raman ne peut pas être accumulé *in situ* sur 5 heures en raison de la saturation du détecteur CCD, des changements du bruit de fond au cours du temps non moyennés correctement ou d'une distorsion du signal due à un bruit de fond élevé.

Les concentrations de N_2, O_2, CO_2 et H_2 dissous sont donc représentées sous forme de données individuelles quotidiennes pour mieux suivre leur évolution et sous forme de moyennes mobiles pouvant montrer clairement la tendance (Figure 39, Figure 40 et Figure 41). Bien que les mesures Raman aient été réalisées du 7 mai au 19 novembre 2019, une dérive du système a été observée principalement due à une diminution progressive de la puissance du laser. Cette dérive induit des valeurs de concentrations erronées qui empêchent toute interprétation physique. Pour cette raison et afin de ne pas perturber l'interprétation, les données des périodes n°8 (24 octobre 2019 au 18 novembre 2019) et n°9 (18 novembre au 19 novembre 2019) ne sont pas présentées.

Les concentrations de N_2 et de l'O_2 dissous sont généralement stables autour d'une moyenne de 16,5 ± 0,4 $mg.L^{-1}$ (± 1σ) pour N_2 et 7,1 ± 0,7 $mg.L^{-1}$ (± 1σ) pour l'O_2 avec une dispersion des données qui s'élargit mensuellement. De légères variations des concentrations de N_2 dissous ont été notées durant les sept premières périodes temporelles avec des concentrations moyennes de 16,1 ± 0,1 à 17,8 ± 0,5 $mg.L^{-1}$ pour le N_2 et pour l'O_2 dissous, elles ont varié de 6,2 ± 1,3 à 7,5 ± 0,3 $mg.L^{-1}$ (Figure 39 et Tableau 20). Comme expliqué précédemment, cette fluctuation est principalement due à la diminution de la puissance laser. Dans ces conditions, il est difficile de faire le lien avec une fluctuation des caractéristiques géochimiques de l'aquifère.

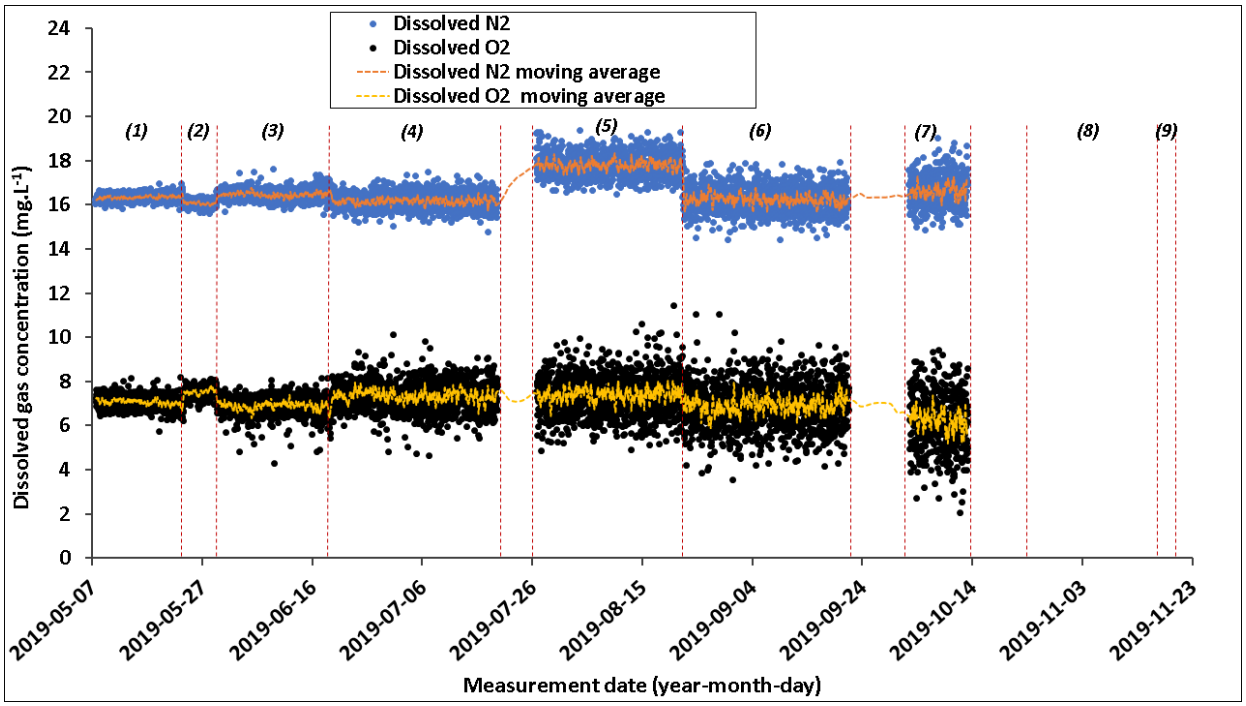


Figure 39 : Evolution quantitative de la concentration en N_2 dissous (les valeurs des données sont indiquées en bleu et celles de la moyenne mobile en orange) et de la concentration en O_2 dissous (les valeurs des données sont indiquées en noir et celles de la moyenne mobile en jaune) du 7 mai au 19 novembre 2019, calculée à partir des données spectrales Raman (Lacroix et al., 2021).

Tableau 20 : Moyenne et incertitude (écart-type standard) des concentrations en N_2 et O_2 dissous ($mg.L^{-1}$) déterminées à partir des valeurs des données Raman pour chacune des neuf périodes de la ligne de base géochimique (Lacroix et al., 2021).

Dissolved gases		*N_2 ($mg.L^{-1}$)*		*O_2 ($mg.L^{-1}$)*	
Period in 2019	***Spectra number***	***Average***	***Standard deviation (± 1σ)***	***Average***	***Standard deviation (± 1σ)***
May 7-23	735	16.3	0.2	7.1	0.3
May 23-29	271	16.1	0.1	7.5	0.3
May 29-June 19	968	16.5	0.2	6.9	0.4
June 19-July 19	1391	16.2	0.4	7.4	0.6
July 26-August 22	1223	17.8	0.5	7.4	0.9
August 22-September 21	1382	16.2	0.6	6.9	1.0
October 2-13	477	16.6	0.7	6.2	1.3
October 24- November 18	1167	-	-	-	-
November 18-19	19	-	-	-	-

La concentration en CO_2 dissous a également varié au cours des neuf périodes temporelles. Au cours de chacune de ces périodes, la concentration moyenne se stabilise autour d'une valeur moyenne différente de celle de la période précédente : de 17,5 à 32,2 $mg.L^{-1}$. De plus, la dispersion initiale des concentrations a augmenté au cours de chacune des périodes. Tout ceci est dû à une forte diminution de la puissance laser (Figure 40 et Tableau 21).

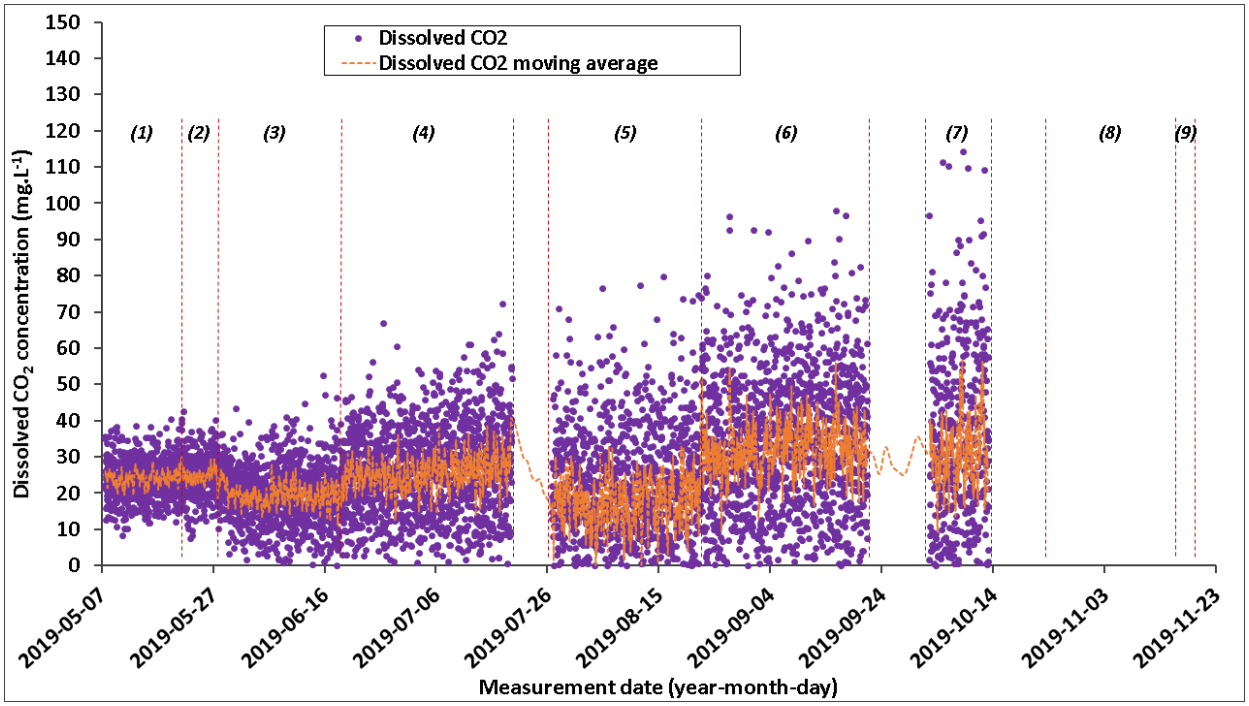


Figure 40 : Evolution quantitative des concentrations en CO_2 dissous (les valeurs des données sont indiquées en violet et la moyenne mobile en orange) du 7 mai au 19 novembre 2019, calculée à partir des données spectrales Raman (Lacroix et al., 2021).

Tableau 21 : Moyenne et incertitude (écart-type standard) des concentrations en CO_2 dissous ($mg.L^{-1}$) déterminées à partir des valeurs des données Raman pour chacune des neuf périodes de la ligne de base géochimique (Lacroix et al., 2021).

Dissolved gas		CO_2 ($mg.L^{-1}$)	
Period in 2019	***Spectra number***	***Average***	***Standard deviation (± 1σ)***
May 7-23	735	24.2	5.8
May 23-29	271	24.6	5.5
May 29-June 19	968	19.2	8.1
June 19-July 19	1391	25.7	12.8
July 26-August 22	1223	17.5	19.1
August 22-September 21	1382	32.2	21.0
October 2-13	477	31.2	27.5
October 24-November 18	1167	-	-
November 18-19	19	-	-

Comme le montre la Figure 41, les concentrations d'H_2 dissous sont proches de zéro, au niveau de la Limite de Détection (LD) du dispositif Raman (sonde fibrée associée au spectromètre) pendant toute la période de référence. A noter que pendant la période n°5, du 26 juillet au 22 août 2019, les valeurs d'H_2 dissous ne sont pas présentées sur la Figure 41 en raison de leurs valeurs d'aires de pic négatives.

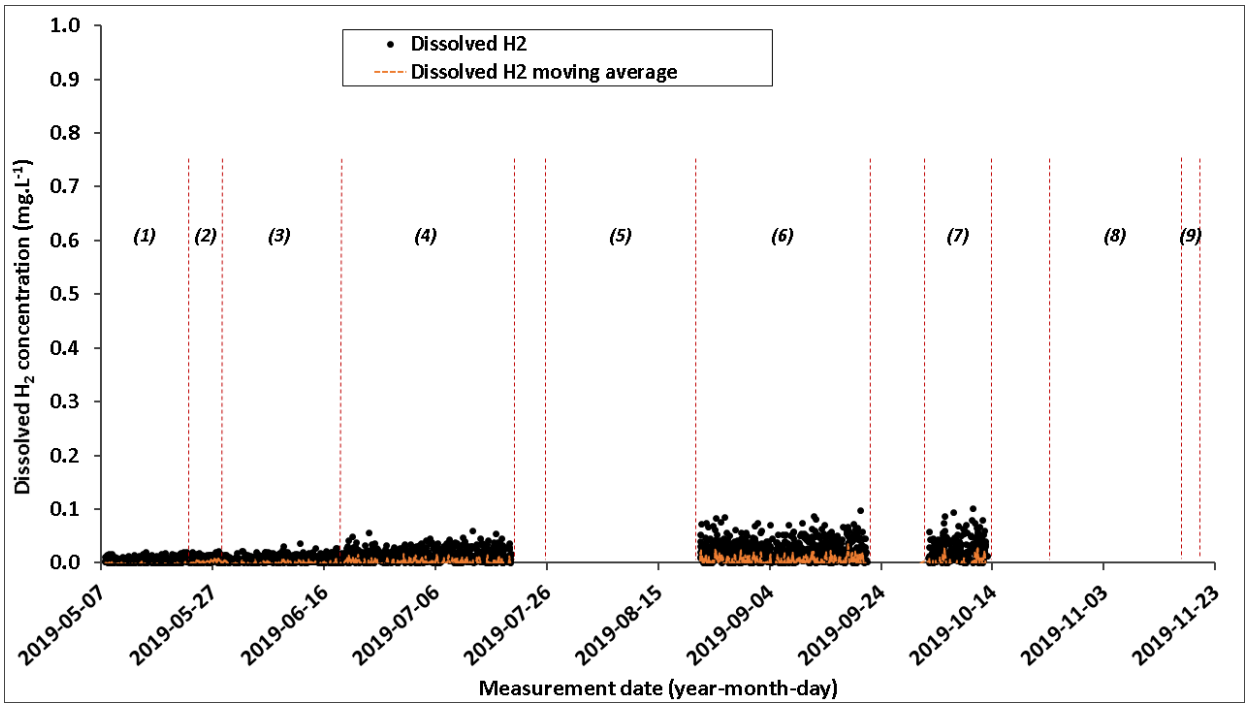


Figure 41 : Evolution quantitative des concentrations en H_2 dissous (les valeurs des données sont indiquées en noir et la moyenne mobile en orange) du 7 mai au 19 novembre 2019, calculée à partir des données spectrales Raman (Lacroix et al., 2021).

3.3.2) Suivi du CO_2 dissous par spectroscopie infrarouge

Bien que les spectres infrarouges aient été enregistrés sur une gamme de nombres d'onde allant de 600 à 4000 cm^{-1}, seuls les signaux d'absorption du CH_4 et du CO_2 ont fait l'objet de cette étude. Comme ces deux gaz possèdent aussi une signature par spectroscopie Raman, ils vont potentiellement servir d'éléments de comparaison/calibrage interne entre ces deux techniques spectroscopiques. Ainsi, les spectres infrarouges ont été acquis et enregistrés à l'aide du logiciel OPUS (BRUKER Optics) du 7 mai au 19 novembre 2019 regroupant un total de 3 270 spectres avec deux pas de temps selon la période :

- Toutes les heures du 7 mai au 24 octobre 2019
- Toutes les 30 minutes du 24 octobre au 19 novembre 2019.

Une macro-commande OPUS a été mise en place pour calculer automatiquement les aires de pic des bandes associées aux molécules de gaz, avec une démarche similaire que celle montrée en Figure 38B tout en respectant la particularité du signal typique du CO_2 à l'infrarouge. Toute la période de ligne de base géochimique a été divisée en sept sous-périodes en raison d'interruptions logistiques lors des mesures (arrêt et redémarrage dus à une coupure de courant et à des interruptions de fonctionnement).

Bien qu'initialement retenu, le CH_4 (bande de vibration autour de 3015 cm^{-1}) n'a pas été détecté dans les spectres infrarouges (limite de sensibilité : < 1 ppm). Seule la bande de vibration fondamentale (ν_3) de la molécule de CO_2 (doublet entre 2400 et 2220 cm^{-1}) a été utilisée sur les spectres acquis dans cette étude pour la quantification du CO_2. Elle a été référencée dans la littérature (Goddard, 1997 et les références citées à l'intérieur; Gal et al., 2010; Cailteau et al., 2011a, 2011b; Taquet et al., 2013). Après soustraction de la ligne de base, le calcul de l'aire du pic de CO_2 par le logiciel OPUS a été réalisé entre 2400 et 2220 cm^{-1}. La bande ν_3 du CO_2 est caractérisée par la présence d'un doublet dont l'absorbance du deuxième pic est égale au ¾ de celle du premier pic. Certains spectres respectent cette caractéristique (A à D sur la Figure 42) malgré les interférences dues à la présence de vapeur d'eau (A, B, C sur la Figure 42) ou d'eau liquide (D sur la Figure 42). Cependant, d'autres spectres ne respectent pas cette caractéristique (E sur la Figure 42). Ce critère d'exclusion a été utilisé et a conduit à ne retenir, sur toute la période de mesure du 7 mai au 19 novembre 2019, que 2 335 spectres infrarouges sur les 3 270 initiaux (soit 71,4 %).

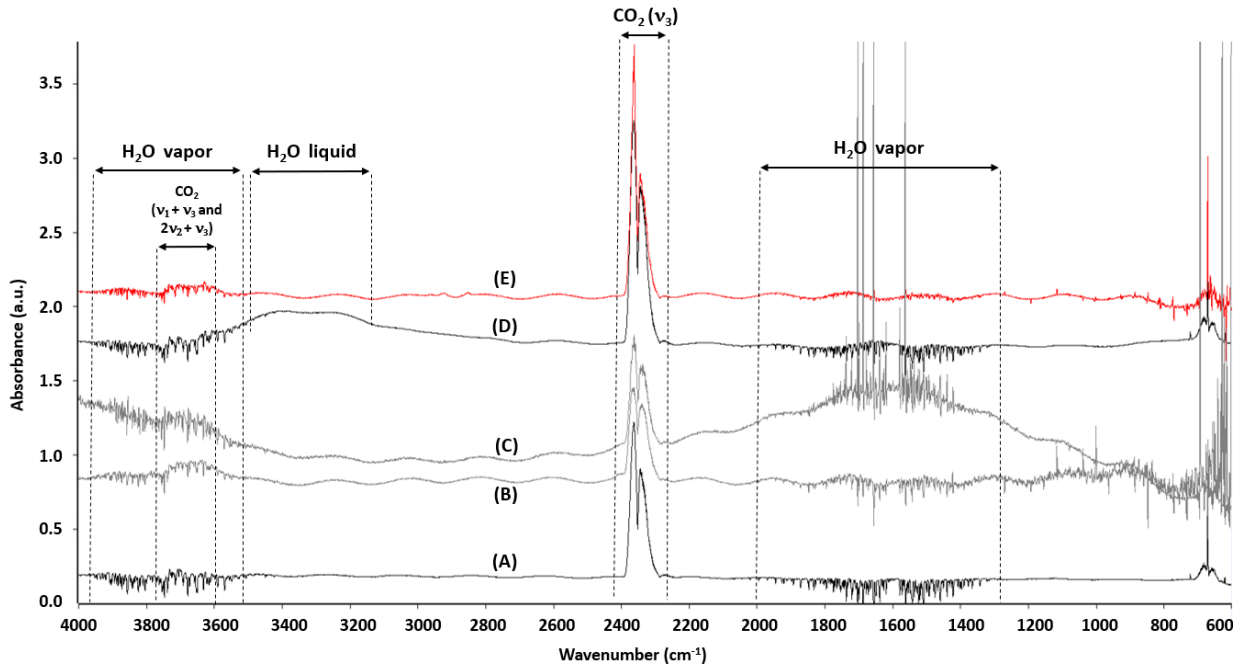


Figure 42 : Exemple de spectres infrarouges typiques enregistrés dans le puits PZ2 ter sur le site de Catenoy (Lacroix et al., 2021).

Quatre profils ont été sélectionnés pour le calcul des concentrations de CO_2 (spectres noir et gris : A-D) et un a été supprimé (spectre rouge : E).

Par ailleurs, les données d'aires de pic ont été également traitées selon les « Critères de Chauvenet » (Eq.17 et 18), tout en vérifiant au préalable que la distribution des données respectait une loi normale, c'est-à-dire avec un coefficient de corrélation égal à 1. Après l'application de 1 à 3 cycles de traitement par ces critères de chaque sous-période de la ligne de base géochimique, 2 325 spectres ont été conservés (soit 71,1 % de l'ensemble de données initial). Il a également été possible de quantifier la concentration absolue de CO_2 à partir d'un précédent étalonnage mathématique, de type polynomial, pour les données d'aires de pic (Cailteau et al., 2011a). Cette calibration a été complétée par les travaux d'Adisaputro et al. (2021) pour des mesures de CO_2 acquises avec une résolution de 1 cm^{-1} et permet de quantifier la concentration absolue de CO_2 en ppmv (T) selon l'équation suivante (20) :

$$T = -2{,}27 + 450A + 4{,}67A^2 - 0{,}0286A^3 \qquad (20)$$

Où A = Aire du pic étudié

L'aire du pic en question dans cette étude pour le signal du CO_2 sur l'ensemble des spectres acquis est illustrée, en guise d'exemple, sur la Figure 43.

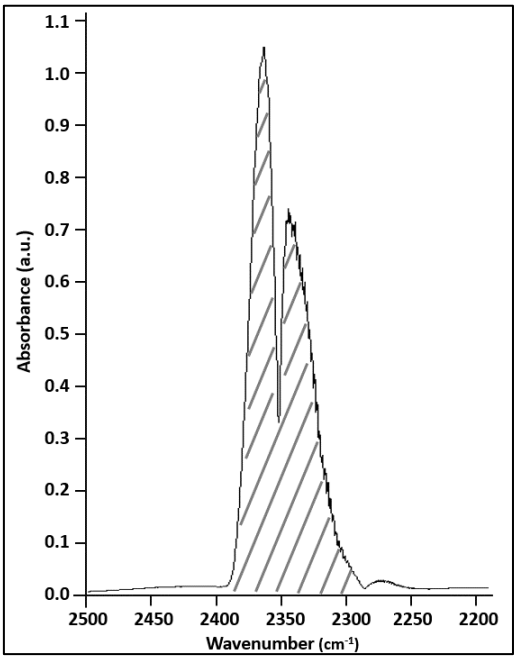


Figure 43 : Exemple de l'aire du pic étudié pour le signal infrarouge du CO_2 sur l'ensemble des spectres acquis permettant le calcul des concentrations absolues en CO_2 de l'équation 20.

Afin de déterminer la concentration de CO_2 dissous, l'hypothèse de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase dissoute de l'espèce considérée a également été émise par analogie à la quantification des données Raman. Ainsi, une formule similaire à l'équation (19) a été appliquée puis une comparaison entre les données Raman et infrarouges a été établie afin de normaliser les concentrations de CO_2 dissous mesurées par ces deux techniques.

Comme pour les données Raman, les données infrarouges ont été représentées à la fois par les données initiales filtrées (exclusion spectrale et traitements de Chauvenet) et les moyennes mobiles sur 5 données individuelles (Figure 44). Puisque ces données ont été acquises toutes les 60 minutes, chaque moyenne mobile infrarouge correspond à une période de 300 minutes (soit 5 heures).

Pendant toute la période de la ligne de base géochimique, les concentrations de CO_2 dissous ont été relativement stables avec une moyenne de 38,2 ± 1,4 $mg.L^{-1}$. Cependant, sept périodes temporelles ont été définies. Une vision globale de la courbe (Figure 44) montre une dispersion des données infrarouges relativement faible au cours du temps : de 0,7 à 2,0 $mg.L^{-1}$ (± 1σ) (Figure 44 et Tableau 22). Enfin, l'absence de données entre fin juin et fin août 2019 (Figure 44) est due à la surchauffe de l'ordinateur ou du spectromètre en raison des températures estivales plus élevées que la normale. Pendant la période de fin octobre à mi-novembre 2019, la cellule a été régulièrement remplie d'eau liquide par l'effet de la condensation en raison de la différence de température entre deux milieux :

- La zone de prélèvement, au sein d'un aquifère à plus de 10 m de profondeur
- Et l'environnement d'acquisition des mesures, en surface dans le local technique.

Ceci a entraîné l'acquisition de mesures incorrectes, données non représentées sur la Figure 44.

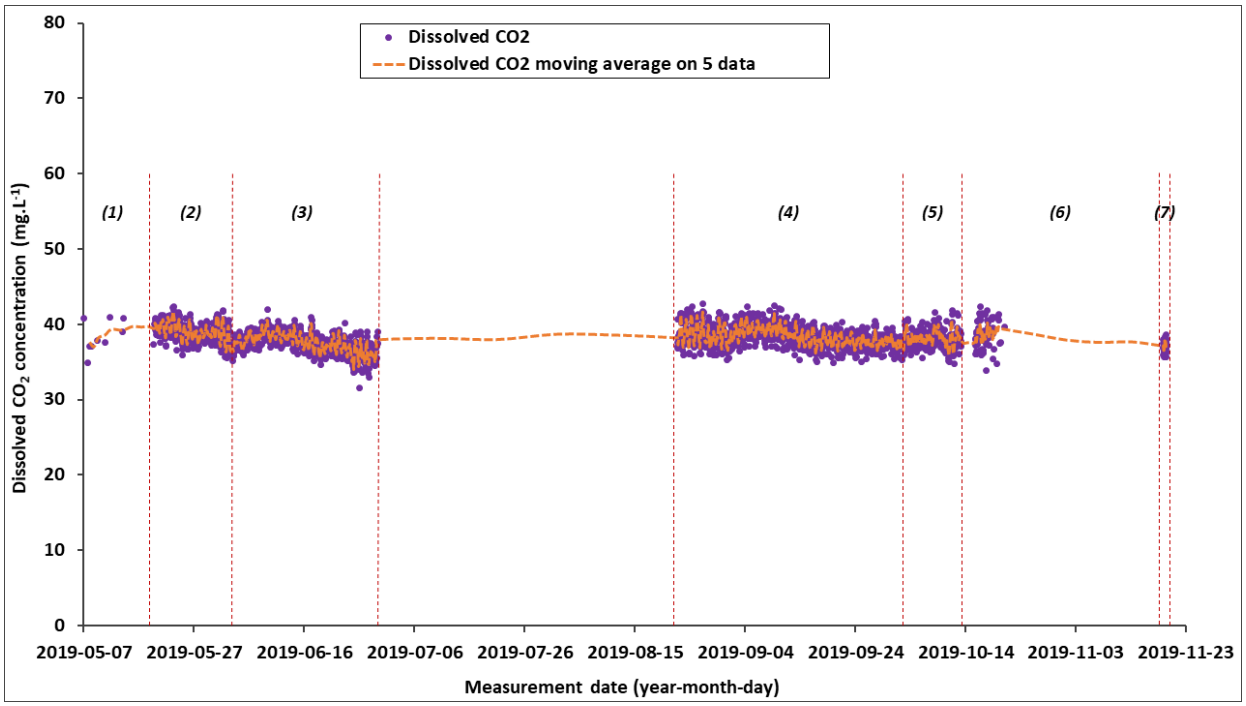


Figure 44 : Evolution quantitative des concentrations en CO_2 dissous (les valeurs des données sont indiquées en violet et la moyenne mobile en orange) du 7 mai au 19 novembre 2019, calculée à partir des données spectrales infrarouges (Lacroix et al., 2021).

Tableau 22 : Moyenne et incertitude (écart-type standard) des concentrations en CO_2 dissous (mg.L^{-1}) déterminées à partir des valeurs des données infrarouges pour chacune des sept périodes de la ligne de base géochimique (Lacroix et al., 2021).

Dissolved gas		***CO_2 (mg.L^{-1})***	
Period in 2019	***Spectra number***	***Average***	***Standard deviation (± 1σ)***
7-19 May	10	38.4	2.0
19 May-2 June	330	39.1	1.3
2-29 June	638	37.5	1.4
22 August-2 October	981	38.4	1.4
2-13 October	246	38.1	1.2
15-22 October	65	38.7	1.9
18-19 November	55	37.2	0.7

3.3.3) *Évaluation instrumentale entre les données Raman et infrarouge*

L'évolution des concentrations en N_2, O_2 et H_2 dissous obtenues par les mesures Raman est restée relativement stable pendant les trois premiers mois et semble augmenter au cours des deux derniers mois de la période de ligne de base géochimique. Dans le même temps, la dispersion des concentrations a également augmenté (Figure 39, Tableau 20, Figure 40, Tableau 21 et Figure 41). La dispersion des mesures Raman peut être exprimée au cours du temps selon le ratio entre la moyenne des données et la déviation standard pour chaque gaz et durant chaque sous-période de la ligne de base géochimique (Tableau 20 et Tableau 21). Elle varie de la manière suivante :

- De 1 à 4 % de la valeur moyenne pour la concentration en N_2
- De 4 à 21 % de la valeur moyenne pour la concentration en O_2
- Autour de 0 % de la valeur moyenne pour la concentration en H_2
- De 22 à 109 % de la valeur moyenne pour la concentration en CO_2.

Au contraire, le profil infrarouge des concentrations en CO_2 dissous montre une évolution stable avec une plus faible dispersion des données de 1,8 à 5,2 % (Tableau 22). Ainsi, un facteur de dispersion entre les concentrations de CO_2 dissous obtenues à partir des spectres Raman et celles à partir des spectres infrarouges a été déterminé en fonction des valeurs de dispersion citées précédemment. Ce facteur varie entre 12 et 21 fois de plus au Raman qu'à l'infrarouge.

Afin d'expliquer et de quantifier cette différence entre les signaux Raman et infrarouges, la détermination des caractéristiques optiques a été étudiée, telles que le rapport du signal sur le bruit de fond (Signal-to-Noise Ratio ou SNR) et le facteur de dérive instrumentale (F), liées aux mesures des concentrations de gaz dissous. Ainsi, pour chaque technique couvrant toute la période de ligne de base géochimique, 46 spectres à intervalles réguliers ont été sélectionnés pour représenter chacune des sous-périodes selon les critères suivants :

- Pour le Raman, 24 spectres retenus distribués tous les deux jours du 7 mai au 19 juin 2019 et 4 spectres sélectionnés pour chaque période du 20 juin au 19 novembre 2019 (périodes n°4 à 9). Cette démarche a permis d'étudier la forte variabilité du SNR durant les deux premiers mois de mesure. S'agissant d'un grand traitement manuel des données et sans observation de variabilité élevée du SNR durant les mois suivants, le nombre de spectres à analyser a été réduit en conséquence.
- Pour l'infrarouge, un spectre retenu tous les deux à quatre jours du 7 mai au 19 novembre 2019.

La première caractéristique optique, prise en compte dans cette étude, est l'évolution du SNR mesuré par les techniques spectroscopiques Raman et infrarouge. La quantification du SNR a été effectuée de la manière suivante :

- Pour les mesures Raman, le SNR a tout d'abord été calculé pour le N_2, O_2 et CO_2 par la méthode Peak-to-Peak (PP) (Bzik et al., 1997; Shrivastava and Gupta, 2011) comme spécifié sur la Figure 45 et l'équation (21) ci-dessous, incluant au préalable une correction polynomiale de la ligne de base spectrale.

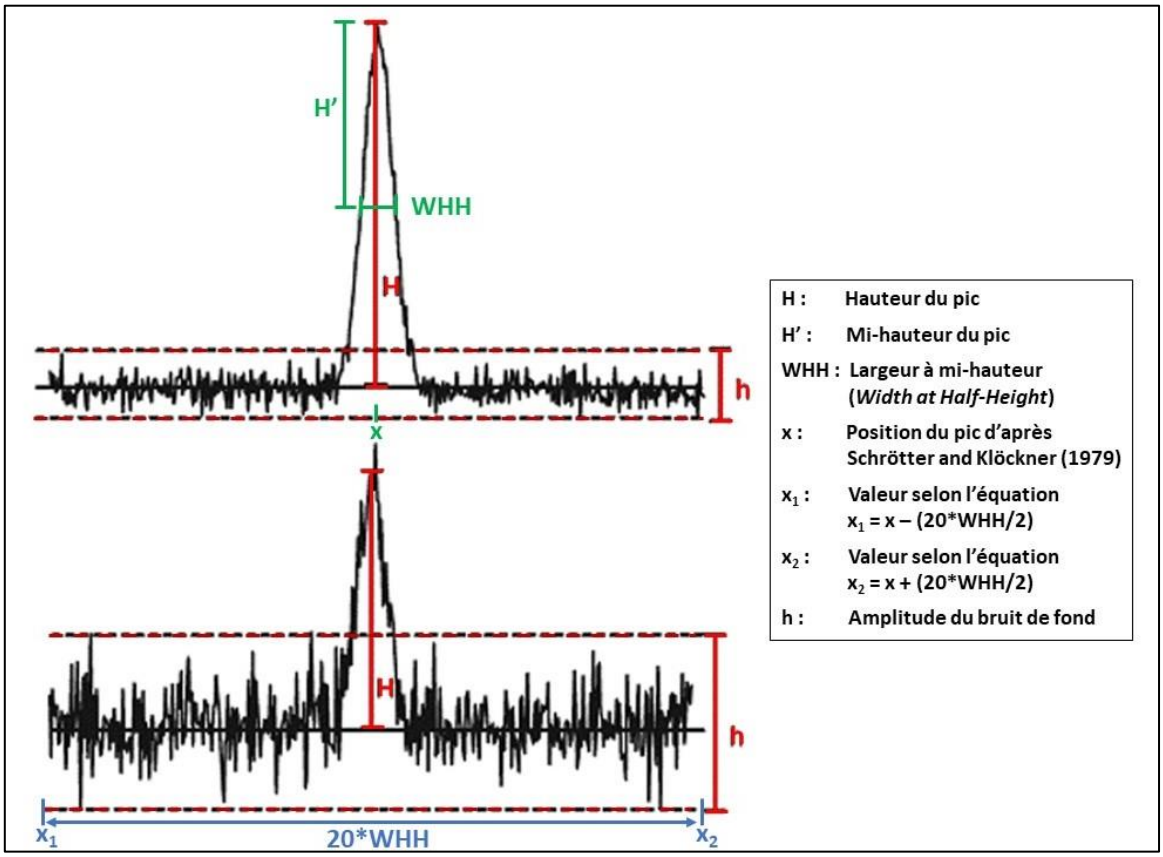


Figure 45 : Représentation schématique des paramètres à déterminer pour le calcul du Signal-to-Noise Ratio (SNR) par la méthode Peak-to-Peak (PP) concernant chaque gaz étudié sur chaque spectre Raman acquis (modifié d'après Shrivastava and Gupta, 2011).

Un exemple de fort SNR sur un pic est illustré en haut de la figure, et un second exemple de faible SNR en bas de la figure.

$$\mathrm{SNR} = \frac{2\mathrm{H}}{h} \qquad (21)$$

Où H = hauteur du pic étudié sur le spectre

h = amplitude du bruit de fond définie sur un intervalle déterminé à 20*WHH dont WHH est la largeur du pic à mi-hauteur. Les extrémités x_1 et x_2 de l'intervalle 20*WHH sont respectivement définies par le terme (position du pic ± 20*WHH/2).

- Pour les mesures infrarouges, le SNR a été calculé à partir du signal du CO_2, de manière automatique à l'aide du logiciel OPUS. La méthode PP a également été utilisée pour ce calcul sur la plage de 2101 à 1999 cm^{-1} concernant le bruit de fond et à 2363 cm^{-1} à propos de l'intensité mesurée du signal.

La Figure 46 montre l'évolution des SNR pour les mesures Raman et infrarouges au cours du temps, c'est-à-dire sur 196 jours. Pour les mesures Raman, deux tendances (a et b) sont observées (Figure 46A) :

- Pour la tendance (a), les valeurs du SNR concernant tous les gaz augmentent et diminuent sur une période de 27 jours : de 15 à 19 et jusqu'à 3 (moyenne à 14) pour le N_2, de 12 à 14 et jusqu'à 7 (moyenne à 11) pour l'O_2, de 6 à 2 (moyenne à 4) pour le CO_2.
- Pour la tendance (b), les valeurs du SNR concernant tous les gaz diminuent lentement avec une petite variation à partir du 27ème jour jusqu'à la fin de la période de suivi : de 3 à 0 (moyenne à 2) pour le N_2, de 7 à 1 (moyenne à 5) pour l'O_2 et de 2 à 1 (moyenne à 2) pour le CO_2.

Les valeurs du SNR pour le CO_2 sont en moyenne 3,5 fois inférieures à celles du N_2 et 2,8 fois inférieures à celles de l'O_2 durant les 27 premiers jours (a). Les valeurs moyennes du SNR du CO_2 et du N_2 sont similaires avec un ratio de 1 et celles du CO_2 sont 2,5 fois inférieures à celles de l'O_2 pendant la période (b) des 132 derniers jours. Par la technique Raman, les fluctuations du SNR pour tous les gaz sont élevées jusqu'au 27ème jour de mesures puis diminuent brutalement jusqu'au 35ème jour pour ensuite dimimnuer lentement jusqu'à la fin de la période de mesures. Concernant le CO_2, l'intensité moyenne du signal est de 1,6 fois supérieure au bruit pendant la première période (a) et inférieure à 1 durant la deuxième période (b). Ceci quantifie bien la diminution rapide de la qualité optique de l'analyseur Raman au bout de 1 mois de mesure (Figure 46A).

Les valeurs du SNR pour le CO_2 sur les spectres infrarouges montrent une stabilité relative au cours du temps, sur toute la période de mesures. Le SNR moyen est de 78 sur une période de 18 à 196 jours de mesures (soit 178 jours au total). Il est entre 20 et 39 fois supérieur à celui des spectres Raman pour le CO_2. La pertinence des valeurs mesurées du SNR est effective à partir du 18ème jour en raison d'une stabilisation nécessaire du système liée à l'aspiration du gaz depuis la nappe. Cette aspiration de gaz est dépendante du débit de la pompe et de la distance entre la chambre de collecte et la cellule de mesure. Ainsi, les mesures infrarouges ne présentent que très peu de phénomènes de bruit observés par rapport au signal détecté (Figure 46B).

Ces observations montrent que le SNR des mesures Raman se dégrade temporellement quel que soit le gaz considéré, contrairement à celui de l'infrarouge qui reste constant (Figure 46). Ceci est corroboré avec l'évolution de l'incertitude des mesures témoignant d'une dispersion des concentrations pour chaque gaz des signaux Raman et infrarouges (Figure 39; Tableau 20; Figure 40; Tableau 21; Figure 44; Tableau 22; Figure 46). Ainsi, la technique infrarouge a une meilleure qualité de signal, étant moins sensible au bruit que la technique Raman.

A partir du SNR, il est théoriquement possible de déterminer une Limite de Détection (LD) pour chaque gaz. Pour calculer ces valeurs de LD, il est nécessaire de réunir deux conditions principales: obtenir (i) le moins de bruit possible sur le signal et (ii) une régression linéaire du SNR en fonction de la concentration calculée (Feinberg, 1996; Bzik et al., 1997; Shrivastava and Gupta, 2011; Uhrovčík, 2014). Cependant, dans notre étude, les mesures infrarouges et Raman obtenues pour chaque gaz ne permettent pas d'établir une régression linéaire pour les valeurs de SNR. Ainsi, les calculs de LD même en limites basse et haute n'ont pas pu être obtenus concernant ces mesures.

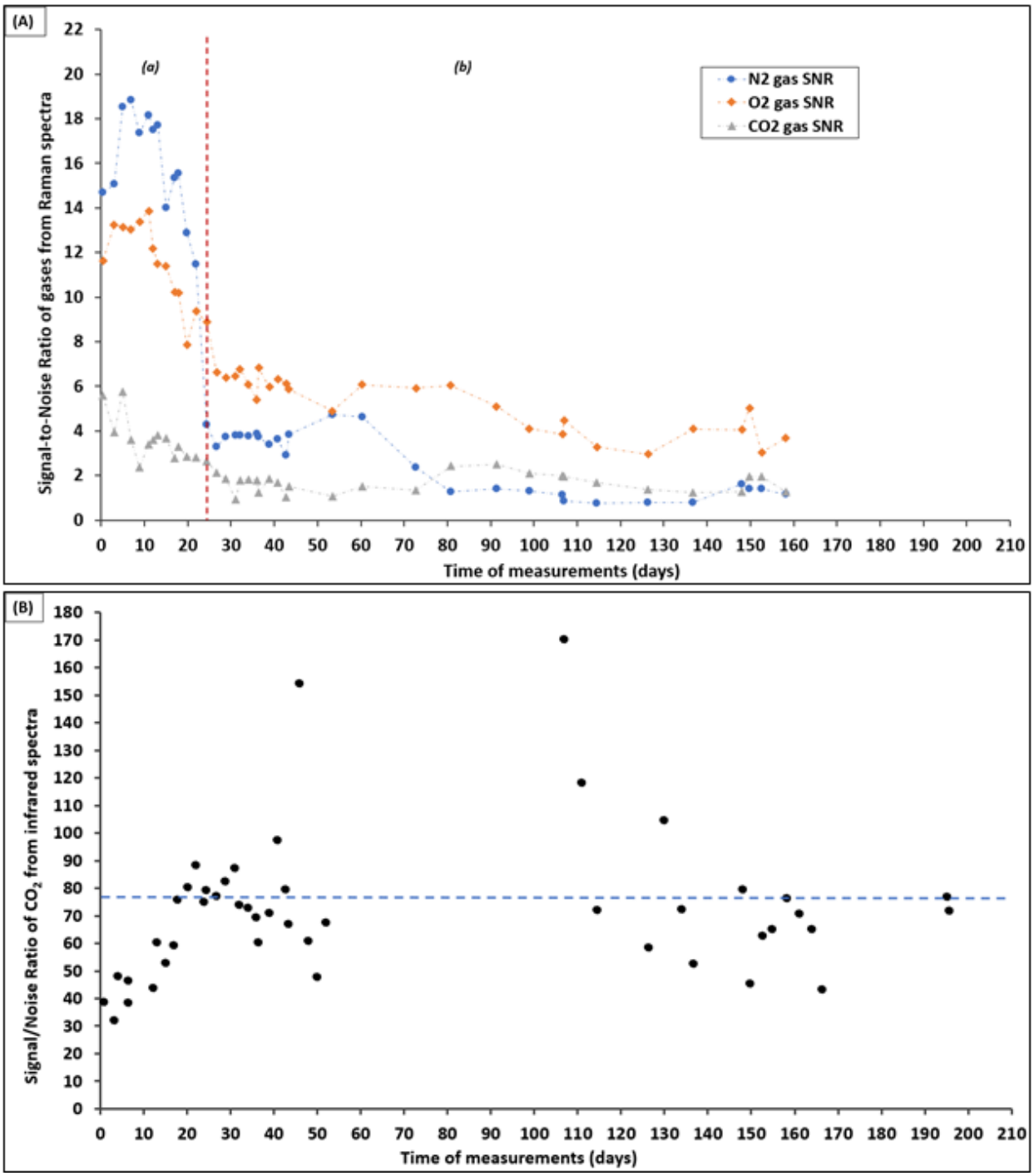


Figure 46 : Évolution du rapport signal/bruit (SNR) de N_2, O_2 et CO_2 durant la période de ligne de base géochimique du 7 mai au 19 novembre 2019 (Lacroix et al., 2021).

La référence du temps 0 est le 7 mai 2019 à 14h52 pour les figures (A) et (B).
(A) = pour 46 spectres Raman de N_2, O_2 et CO_2 (24 spectres sélectionnés tous les deux jours du 7 mai au 19 juin 2019 et 4 spectres sélectionnés pour chaque période (n°4 à 9) du 20 juin au 19 novembre 2019, la ligne pointillée rouge délimite les tendances (a) et (b) des valeurs du SNR) et (B) = pour 46 spectres infrarouges de CO_2 (spectres sélectionnés tous les deux à quatre jours lorsque des données existent) dont la valeur moyenne du SNR est représentée par la ligne pointillée bleue.

Le deuxième paramètre pris en compte dans cette étude, afin d'apprécier davantage la variation comparative des caractéristiques optiques entre les spectromètres Raman et infrarouge, est le facteur de dérive instrumentale (F). Il a été calculé pour l'évolution des concentrations en CO_2 dissous, seul gaz analysé en commun par ces deux techniques spectroscopiques. Ce facteur est basé sur l'équation suivante (22) :

$$F = \frac{\overline{[C_{CO2}]}t - X_{CO2}}{X_{CO2}} \quad (22)$$

Où $\overline{[C_{CO2}]}t$ = moyenne des concentrations en CO_2 dissous (en $mg.L^{-1}$) pour chaque sous-période temporelle t

X_{CO2} = première valeur de la moyenne mobile déterminée pour les concentrations en CO_2 dissous (en $mg.L^{-1}$) pour chaque sous-période temporelle t.

Le facteur de dérive évolue différemment pour les mesures Raman et infrarouges (Figure 47). Il est stable avec des valeurs allant de -0,01 à 0,04 sur une période de 104 jours pour les mesures infrarouges. Au contraire, il varie davantage pour les mesures Raman avec une augmentation de -0,07 à 0,27 après 142 jours de mesures, devenant positif à partir du 73ème jour (Figure 47). Ainsi, la réponse du spectromètre infrarouge a été constante pendant la période considérée tandis que le spectromètre Raman montre une dérive des mesures à partir du 73ème jour. Ces observations sont en corrélation avec l'évolution comparative du SNR entre les mesures Raman et infrarouges, pouvant s'expliquer principalement par une diminution de la qualité du signal laser du spectromètre Raman.

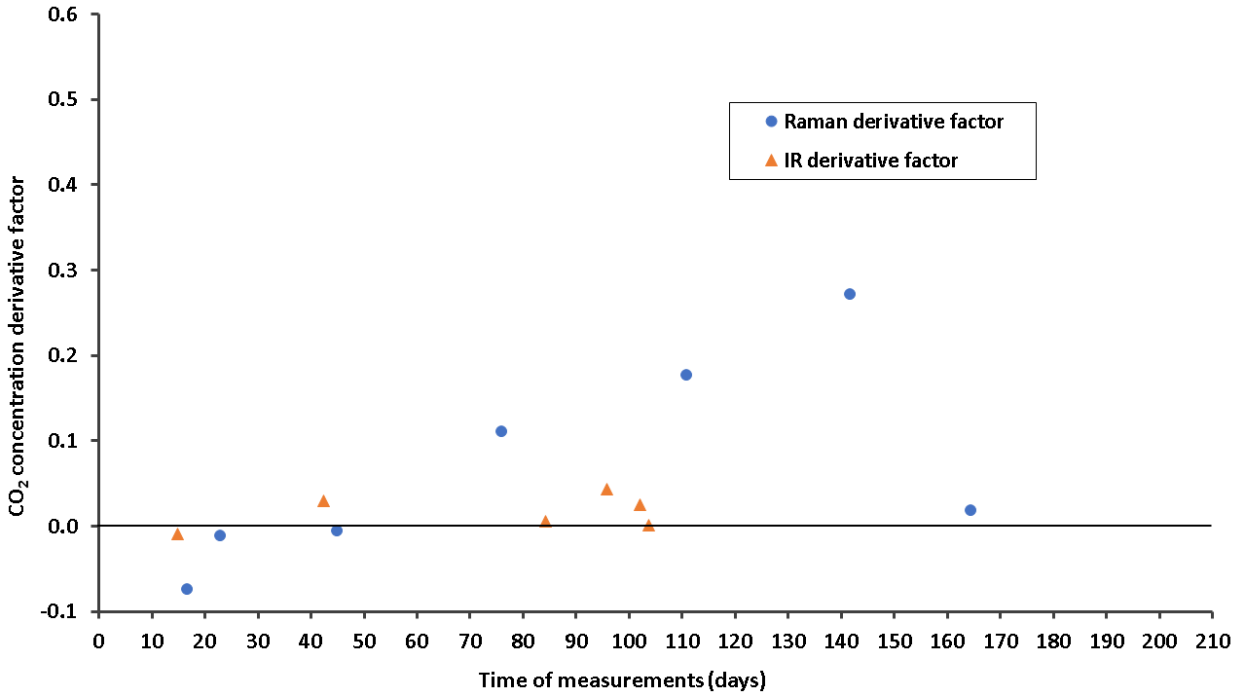


Figure 47 : Raman (figurés en ronds bleus) et infrarouge (figurés en triangles orange) pour les concentrations de CO_2 dissous sur une période de 203 jours correspondant à celle de la ligne de base géochimique du 7 mai (date = 0) au 19 novembre 2019 (Lacroix et al., 2021).

Les évolutions temporelles des caractéristiques optiques des spectromètres Raman et infrarouge conduisent à de fortes variations dans la détermination de la concentration du CO_2 dissous. En effet, les moyennes mobiles déterminées par spectroscopie Raman fluctuent entre 14 et 42 $mg.L^{-1}$ (avec des concentrations comprises entre 17,5 et 32,2 $mg.L^{-1}$) (Tableau 21) et celles déterminées par spectroscopie infrarouge autour de 36-40 $mg.L^{-1}$ (avec des concentrations entre 37,2 et 38,4 $mg.L^{-1}$ (Tableau 22)).

Cependant, un rapport entre les concentrations de moyennes mobiles du CO_2 dissous mesurées en infrarouge et celles mesurées au Raman a été déterminé du 19 mai au 19 juin 2019 (Figure 48). Cette période est celle qui présente la meilleure qualité de mesures au cours de toute la ligne de base géochimique. Un ratio moyen de 1,6 a été observé du 19 au 29 mai (sous-période a''). Ce ratio moyen augmente à 1,9 du 29 mai au 19 juin 2019 (sous-période b'') (Figure 48). Ceci confirme donc la diminution progressive de la caractéristique optique de la sonde fibrée Raman (Figure 46A et Figure 47). En raison de la plus grande stabilité et sensibilité du spectromètre infrarouge, les données infrarouges pour le CO_2 dissous peuvent être utilisées à la fois pour surveiller la déviation de la sonde fibrée Raman et pour l'étalonnage des mesures Raman quantitatives.

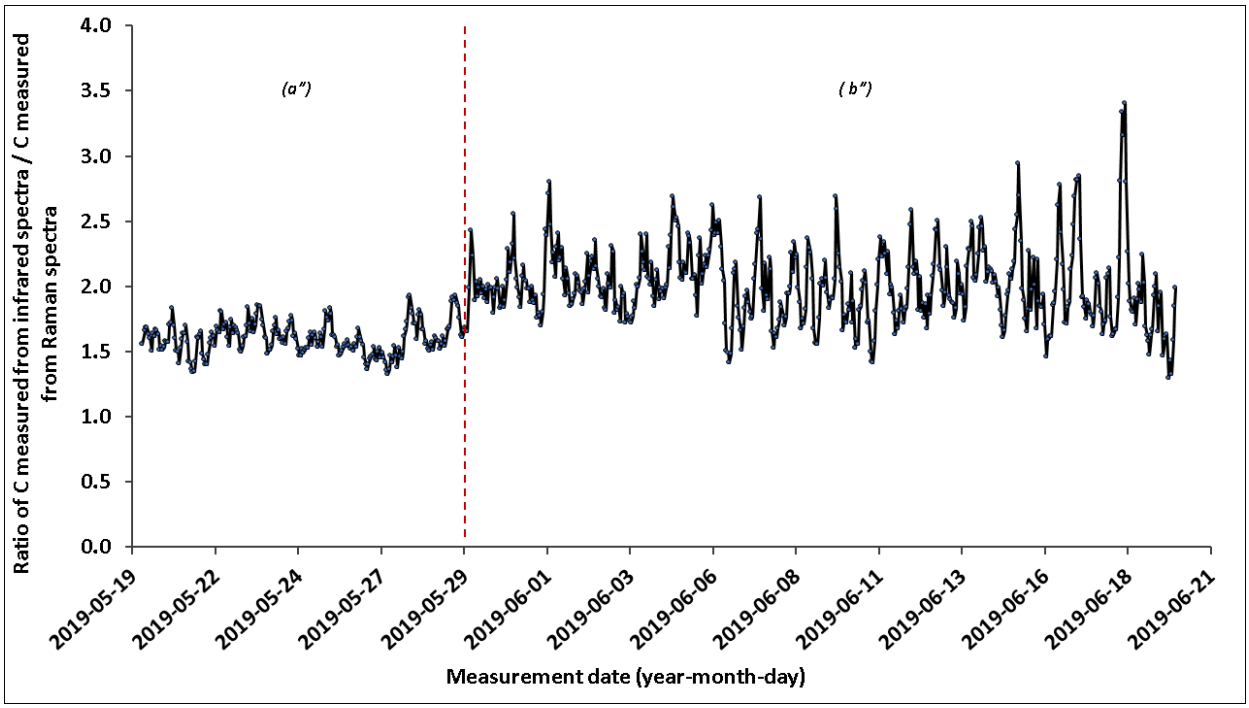


Figure 48 : Evolution du ratio entre les concentrations de moyennes mobiles des concentrations de CO_2 dissous mesurées par infrarouge et celles mesurées par Raman au cours de la période du 19 mai au 19 juin 2019 (Lacroix et al., 2021).

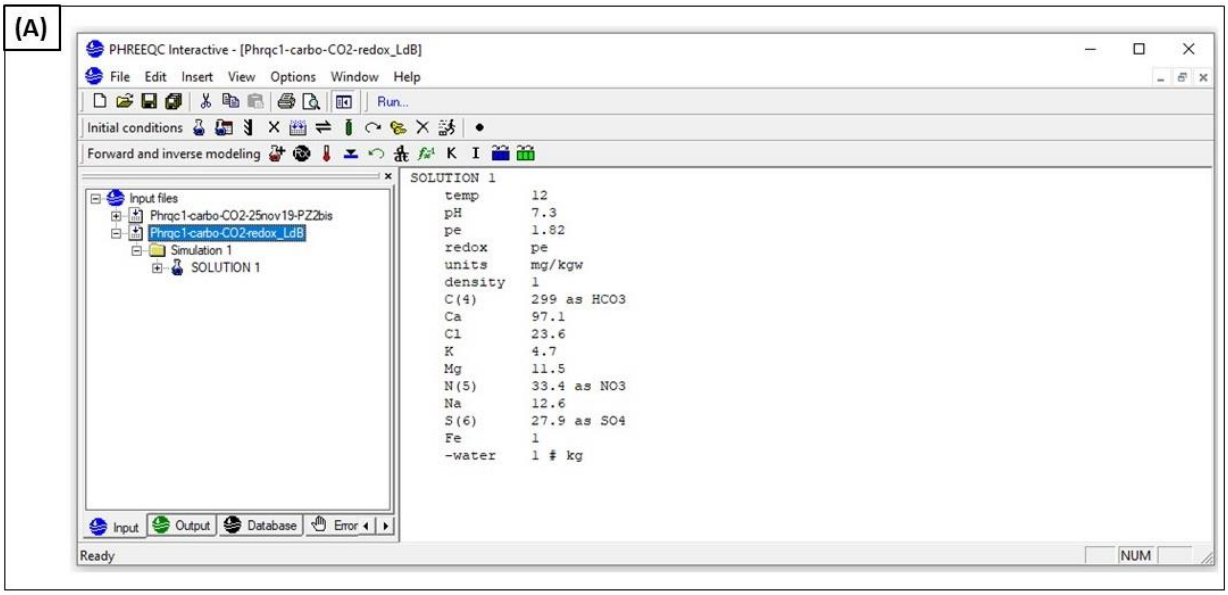
La ligne verticale rouge en pointillé délimite les deux tendances de variations de ce ration (a'' et b'').

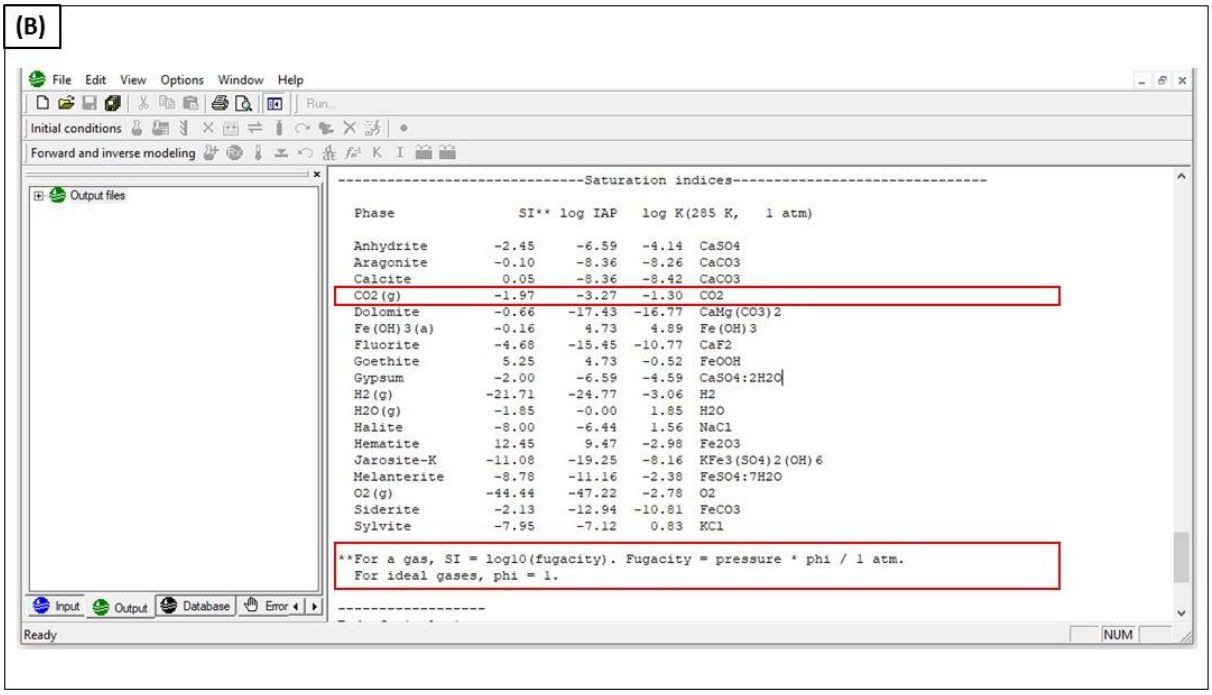
L'ensemble de ces observations plaident donc fortement en faveur de la nécessité d'une maintenance régulière du spectromètre Raman : étalonnage du spectromètre, nettoyage et purge des cellules de mesure, réglage du laser émis. Cette maintenance aurait été nécessaire à une fréquence d'un à deux mois afin d'obtenir une qualité de mesure de gaz avec un facteur de dérive instrumentale proche de 0 et de meilleures valeurs du SNR (Figure 46 et Figure 47). Malgré la dérive du spectromètre, la combinaison des spectromètres Raman et infrarouge semble pertinente pour la surveillance des gaz dissous sur une période de 6 mois à quelques années (maximum 5 ans en raison de la durée de vie du laser Raman).

Enfin, une comparaison peut être effectuée avec les données géochimiques acquises sur le même site par prélèvement d'échantillons d'eau à l'aide d'une sonde multiparamétrique ou d'analyses chimiques des espèces ioniques en laboratoire (Lafortune et al., 2020) concernant les concentrations d'O_2 et de CO_2 dissous afin de vérifier la véracité de la méthode de monitoring des gaz en continu. Cette concentration de gaz dissous a été mesurée *in situ* dans l'aquifère d'eau douce sur le site de Catenoy au cours de la même période de ligne de base géochimique dans ces deux études.

Les concentrations d'O_2 dissous sont voisines du même ordre de grandeur avec des valeurs mesurées de 5,4 ± 1,7 mg.L^{-1} dans Lafortune et al. (2020) (Tableau 13) et 7,5 ± 1,4 mg.L^{-1} dans cette étude (Figure 39 et Tableau 20). La petite différence est très probablement due à l'utilisation de deux méthodes d'analyses très différentes (chimie vs spectroscopie, sonde dans un échantillon vs calcul à partir de la composition en phase gazeuse).

De plus, une concentration moyenne en CO_2 dissous de 20 mg.L^{-1} a été obtenue par une simulation géochimique à l'aide du logiciel PhreeqC-3 (Parkhurst and Appelo, 1999, 2013; Steefel et al., 2015) et de l'application de la loi des gaz parfaits d'après les valeurs moyennes des paramètres physico-chimiques (pH, température, masse volumique) et ioniques (concentrations en HCO_3^-, Ca^{2+}, Cl^-, K^+, Mg^{2+}, Na^+, NO_3^- et SO_4^{2-}) des eaux de Catenoy analysées au cours de la même période de ligne de base géochimique (Lafortune et al., 2020; Figure 49).





----------Saturation indices----------

Phase	SI**	log IAP	log K(285 K, 1 atm)	
Anhydrite	-2.45	-6.59	-4.14	CaSO4
Aragonite	-0.10	-8.36	-8.26	CaCO3
Calcite	0.05	-8.36	-8.42	CaCO3
CO2(g)	-1.97	-3.27	-1.30	CO2
Dolomite	-0.66	-17.43	-16.77	CaMg(CO3)2
Fe(OH)3(a)	-0.16	4.73	4.89	Fe(OH)3
Fluorite	-4.68	-15.45	-10.77	CaF2
Goethite	5.25	4.73	-0.52	FeOOH
Gypsum	-2.00	-6.59	-4.59	CaSO4:2H2O
H2(g)	-21.71	-24.77	-3.06	H2
H2O(g)	-1.85	-0.00	1.85	H2O
Halite	-8.00	-6.44	1.56	NaCl
Hematite	12.45	9.47	-2.98	Fe2O3
Jarosite-K	-11.08	-19.25	-8.16	KFe3(SO4)2(OH)6
Melanterite	-8.78	-11.16	-2.38	FeSO4:7H2O
O2(g)	-44.44	-47.22	-2.78	O2
Siderite	-2.13	-12.94	-10.81	FeCO3
Sylvite	-7.95	-7.12	0.83	KCl

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

Figure 49 : Détermination de la concentration moyenne en CO_2 dissous par une simulation géochimique à l'aide du logiciel PhreeqC-3 avec la database PhreeqC.dat prenant en compte les valeurs moyennes des paramètres physico-chimiques (pH, température et masse volumique) et ioniques (HCO_3^-, Ca^{2+}, Cl^-, K^+, Mg^{2+}, Na^+, NO_3^- et SO_4^{2-}) des eaux de Catenoy prélevées et analysées au cours de la période de ligne de base géochimique (c'est-à-dire de mai 2019 à novembre 2019).

(A) = Paramètres et valeurs mentionnés dans Lafortune et al. (2020), inscrits dans le fichier d'entrée (Input). Dans PhreeqC, la valeur du pe (« potentiel electron » : variable définie par le logiciel) se calcule à partir de l'ORP selon l'équation suivante :

*pe = (constante de Faraday*ORP) / (2,303*constante des gaz parfaits*température de l'eau) ;*

(B) = Résultats (fichier Output) de la simulation géochimique où les indices de saturation (SI) des espèces minérales et gazeuses comme le CO_2 ont été déterminés en fonction des données mentionnées dans le fichier d'entrée. La concentration en CO_2 dissous a été calculée à partir d'informations encadrées en rouge (où phi est le coefficient de fugacité pour un gaz).

Afin d'obtenir la gamme de concentrations en CO_2 dissous à partir des valeurs du SI, deux simulations ont été effectuées à l'aide de l'écart-type d'ORP établissant une valeur minimale du pe à 0,25 puis maximale à 3,40 : la valeur du SI reste identique à -1,97 correspondant à une concentration de 20 mg.L^{-1} de CO_2 dissous.

Des prélèvements discontinus dans l'aquifère aux mêmes conditions ont également été effectués dans les PZ1 et PZ3. Ils présentent des concentrations de CO_2(aq) mesurées comprises entre 23,8 et 26,6 mg.L^{-1} par la méthode de dégazage partiel.

Toutes ces données sont dans le même ordre de grandeur et en adéquation avec les mesures *in situ* Raman et infrarouges dans le puits dédié PZ2ter.

Dans les conditions expérimentales de cette étude, aucune corrélation polynomiale ne peut être établie entre les concentrations de CO_2 mesurées par spectroscopie Raman et celles par spectroscopie infrarouge afin de corriger les différences de concentrations de ce même gaz calculées par ces deux techniques, contrairement aux observations effectuées dans les travaux de Taquet et al. (2013). Deux raisons peuvent être avancées en préambule d'explications :

- Les différences dans les objets d'études, un milieu non saturé (sol à 3,4 m de profondeur) pour Taquet et al. (2013) et un milieu saturé (aquifère entre 15 et 25 m de profondeur) dans ce travail actuel.
- Des données plus bruitées au niveau du signal Raman par rapport à celles issues des travaux de Taquet et al. (2013).

L'existence d'un cycle temporel des données de concentrations de CO_2 obtenues à partir des techniques Raman et infrarouge a été envisagée. En effet, une analyse de la transformée de Fourier pour un nombre total de 1 937 données individuelles pour chaque technique a été effectuée durant la période du 19 mai au 19 novembre 2019 (Figure 50). La transformation de Fourier a été réalisée à partir d'une application intégrée – Signal Analyzer, d'après la version R2020a du logiciel Matlab. Les valeurs de concentration ont été utilisées comme variables et ont été affichées dans les domaines temporel et fréquentiel. Les valeurs de temps ont été limitées en définissant une heure de début (0 seconde) et une fréquence d'échantillonnage à raison d'une toutes les 3600 secondes pour les mesures Raman et infrarouges (soit $2{,}78*10^{-4}$ Hz). Les données infrarouges indiquent une fréquence cyclique de 0,042 h^{-1} (Figure 50a) correspondant à un cycle jour/nuit de 24 heures tandis que les données Raman ne montrent pas de fréquence caractéristique (Figure 50b).

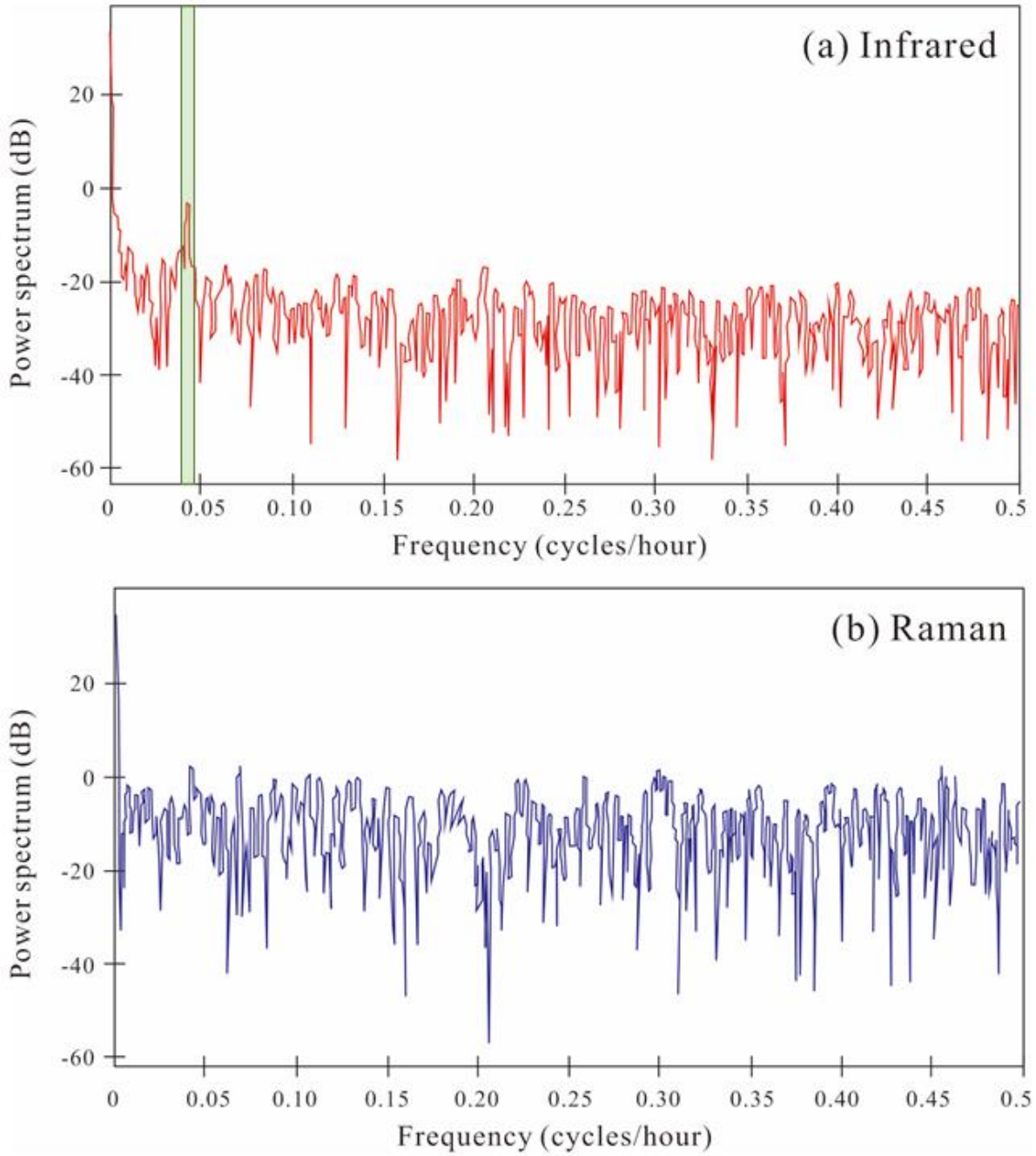


Figure 50 : Evolution des concentrations en CO_2 dissous (mg.L^{-1}) du 19 mai au 19 novembre 2019 par calcul de la Transformée de Fourier réalisé à partir des données d'origine en infrarouge (figure a, courbe rouge) et Raman (figure b, courbe violette).

*Ce calcul rassemble 1 937 données pour chaque technique avec une fréquence d'échantillonnage de 2,78*10^{-4} Hz correspondant à 1 analyse par heure. Seule une fréquence caractéristique de cycles à 0,042 h^{-1} a été observée pour les données infrarouges (encadré vert indiqué sur la courbe rouge sur la figure a).*

Compte tenu de l'emplacement de la cellule de mesure infrarouge qui se trouve en surface à l'intérieur du local technique (bâtiment en dur) (Figure 22), deux éléments sont susceptibles d'interférer sur ce type de cycle, à savoir les fluctuations des teneurs en CO_2 atmosphérique au sein du local et les fluctuations thermiques.

- Impact des fluctuations de la teneur en CO_2 atmosphérique dans le local technique :

Le spectromètre infrarouge n'étant pas scellé, une partie du faisceau infrarouge interfère de fait avec les molécules de CO_2 atmosphérique. Il est nécessaire d'appréhender cet impact (Figure 51).

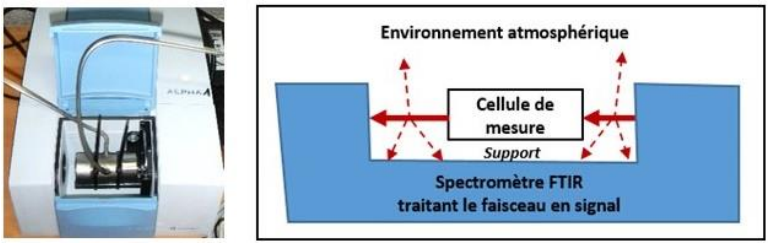


Figure 51 : Représentations photographique (à gauche) et schématique (à droite) de l'impact potentiel des fluctuations de la teneur en CO_2 atmosphérique sur les mesures acquises par le spectromètre FTIR.

Sur le site de Catenoy, les concentrations en CO_2 dissous mesurées par FTIR montrent des fluctuations voisines de 15 % autour de 2850-4140 ppmv correspondant à une concentration en CO_2 dissous comprise entre 4,1 et 6,0 $mg.L^{-1}$ sur l'ensemble de la période de mesures. La concentration atmosphérique moyenne théorique de CO_2 est de 400 ppmv (Veyret et al., 2017) (correspondant à une concentration en CO_2 dissous de 0,6 $mg.L^{-1}$) avec une fluctuation maximale quotidienne inférieure à 100 ppmv (Miyaoka et al., 2007; Pérez et al., 2012; Dias Carrilho et al., 2015). Dans ces conditions, les fluctuations de CO_2 atmosphérique ne peuvent générer des cycles d'amplitude moyenne de l'ordre de 3400 ppmv.

- Impact des amplitudes thermiques :

La calibration de cette étude (Eq.20) a été établie pour une valeur de pression totale de 1 atm et une température constante de 20 °C corroborée par les travaux de Adisaputro et al. (2021) dont cette même référence de calibration a été utilisée pour des mesures de terrain avec des températures moyennes mensuelles variant de -1,1 à 21,6 °C. Pour une même valeur de concentration en CO_2, la valeur de l'aire du pic à 2350 cm^{-1} dépend aussi de la température et de la pression totale (Cailteau, 2008). Dans notre cas, la valeur de la pression totale restant constante et voisine de 1 atm, seule une variation thermique sur une même journée de mesure pourrait générer une variation cyclique de la concentration mesurée.

La Figure 52 présente l'évolution comparée de la température et de la concentration en CO_2 au cours de la période du 19 au 28 mai 2019. Une anti-corrélation apparente est observée de manière générale entre les fluctuations des valeurs de ces deux paramètres. L'amplitude thermique journalière moyenne est de l'ordre de 13 °C avec des températures variant de 5 à 23 °C sur cette période. Les températures basses observées entre 4 et 6h du matin correspondent aux valeurs hautes de la concentration et celles les plus élevées entre 15 et 18h correspondent aux valeurs basses de la concentration (Figure 52).

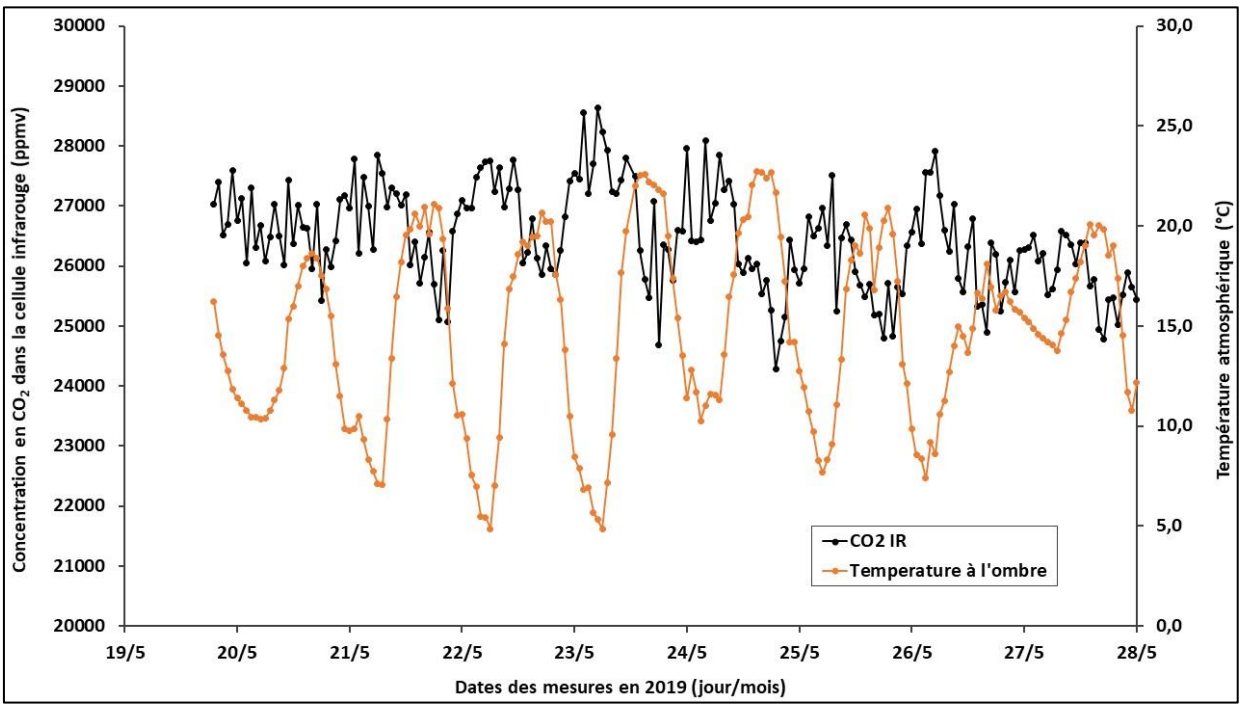


Figure 52 : Evolution des concentrations en CO_2 mesurées en ppmv dans la cellule infrarouge (sur l'axe vertical gauche) et de la température extérieure mesurée à l'ombre en °C au niveau de la station météorologique du site de Catenoy (sur l'axe vertical droit).

Bien qu'à ce stade, aucune explication ne peut être avancée, ces résultats sont les premiers à mettre en évidence l'existence d'un cycle du CO_2 jour/nuit au sein d'un aquifère de subsurface. Néanmoins, de tels cycles sur la variation des teneurs en gaz ont déjà été observés dans les sols (Gal et al., 2010; Schloemer et al., 2013; Taquet et al., 2013).

Pour aller plus en avant dans la signification physique de ce cycle observé au sein de l'aquifère, il est nécessaire de prendre en considération le suivi des mesures de gaz réalisées en continu au niveau des piézairs dans la Zone Non Saturée (ZNS) et d'effectuer, de façon continue et synchrone, une série de mesures supplémentaires qui inclut des mesures d'humidité et de pressions atmosphériques à différentes profondeurs et altitudes au sein de cette zone comme décrit

par Adisaputro et al. (2021). Ces mesures devraient permettre d'apprécier l'existence ou non d'un cycle du CO_2 au sein de cette zone en lien direct avec l'activité pédo-biologique du sol et d'en apprécier son amplitude potentielle. En effet, l'aquifère étant en connexion directe avec la ZNS, ces données auront pour rôle de statuer sur l'existence d'un équilibre d'échange de la ZNS vers la ZS sous l'effet d'un cycle jour/nuit localisé au niveau de la ZNS. De même, il semble important d'acquérir très régulièrement des données microbiologiques au niveau de l'aquifère afin de les quantifier et d'apprécier leur cyclicité potentielle. Ainsi, ces mesures devraient nous permettre de déterminer si l'aquifère est la source de ce cycle jour/nuit du CO_2 ou au contraire s'il résulte d'un mécanisme d'échanges et d'équilibre avec une activité cyclique du CO_2 localisée essentiellement au niveau de la ZNS.

Enfin, une étude récente de Petit et al. (2021) sur l'injection de CO_2 dissous dans une nappe d'eau douce carbonatée (nappe phréatique à 21 m de profondeur) a été réalisée sur un site pilote à Saint-Emilion en Gironde (France). Les concentrations en CO_2 dissous ont été suivies cinq jours avant l'injection (du 4 au 9 juillet 2019 à 10h) par une sonde (InPro5000i, Mettler Toledo avec une plage de détection de 0 à 20 %) immergée dans plusieurs puits. Au cours de cette période de ligne de base, deux résultats principaux sur ce sujet ont été comparés à notre étude et mentionnés ci-dessous :

- Les concentrations en CO_2 dissous ont varié entre 1,84 ± 5 % et 2,46 ± 5 % (c'est-à-dire des pressions partielles de CO_2 respectives de 91,9 ± 4,6 mbar à 119,5 ± 6,0 mbar) sur quatre valeurs mentionnées (Petit et al., 2021). Cependant, pour la même période temporelle dans notre étude, nous avons des pressions partielles moyennes de CO_2 dissous de 25,1 ± 12,6 mbar avec 230 données collectées par spectroscopie Raman.
- Aucun cycle temporel des concentrations en CO_2 dissous n'a pu être établi dans l'étude de Petit et al. (2021) en raison d'un manque de données en continu.

Chapitre 4 : Etude des impacts hydrogéochimiques et des mécanismes d'échange des gaz au sein de l'aquifère calcaire du site pendant et post-injection d'H_2 dissous

- Lacroix, E., Lafortune, S., de Donato, P., Gombert, P., Pokryszka, Z., Adélise, F., Caumon, M.-C., Barrès, O., Rupasinghe, S., 2020a. *Development of monitoring tools in soil and aquifer for underground H2 storages and assessment of environmental impacts through an in-situ leakage simulation.* Virtual EGU General Assembly 2020. https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-17949
- Lacroix, E., Lafortune, S., de Donato, P., Gombert, P., Pokryszka, Z., Caumon, M.-C., Liu, X., Barrès, O., 2020b. *Metrological assessment of on-site geochemical monitoring methods within an aquifer applied to the detection of H2 leakages from deep underground storages*. Virtual AGU American Geophysical Union-Fall Meeting 2020. https://doi.org/10.1002/essoar.10505922.1
- Gombert, P., Lafortune, S., Pokryszka, Z., Lacroix, E., de Donato, P., Jozja, N., 2021. *Monitoring Scheme for the Detection of Hydrogen Leakage from a Deep Underground Storage. Part 2: Physico-Chemical Impacts of Hydrogen Injection into a Shallow Chalky Aquifer*. Applied Sciences 11, 2686. https://doi.org/10.3390/app11062686

4.1) Suivi de l'H_2 dissous et des différents paramètres associés

Lors de l'expérience d'injection d'H_2 dissous dans la nappe de Catenoy, deux cuves ont été utilisées et leur contenu respectif a été injecté à des débits proches mais à des instants différents à l'aide du même système d'injection que celui utilisé lors de l'injection préliminaire d'He.

Pour rappel, la première cuve d'un volume de 1 m^3, injecté à un débit de 3 $m^3.h^{-1}$, contenait de l'eau extraite préalablement de la nappe de Catenoy mélangée à des traceurs hydrogéologiques sélectionnés (uranine et chlorure de lithium) et saturée en gaz traceur (He). La deuxième cuve d'un volume de 5 m^3, injectée à un débit de 2 $m^3.h^{-1}$ après une attente de 30 minutes à la suite de la fin de l'injection de la cuve précédente, contenait de l'eau extraite préalablement de la nappe de Catenoy saturée en H_2 (Lacroix et al., 2020b; Gombert et al., 2021; Figure 53). L'injection du contenu de cette deuxième cuve dans la nappe a nécessité une régulation du débit afin de stabiliser ce dernier tout au long du processus d'injection.

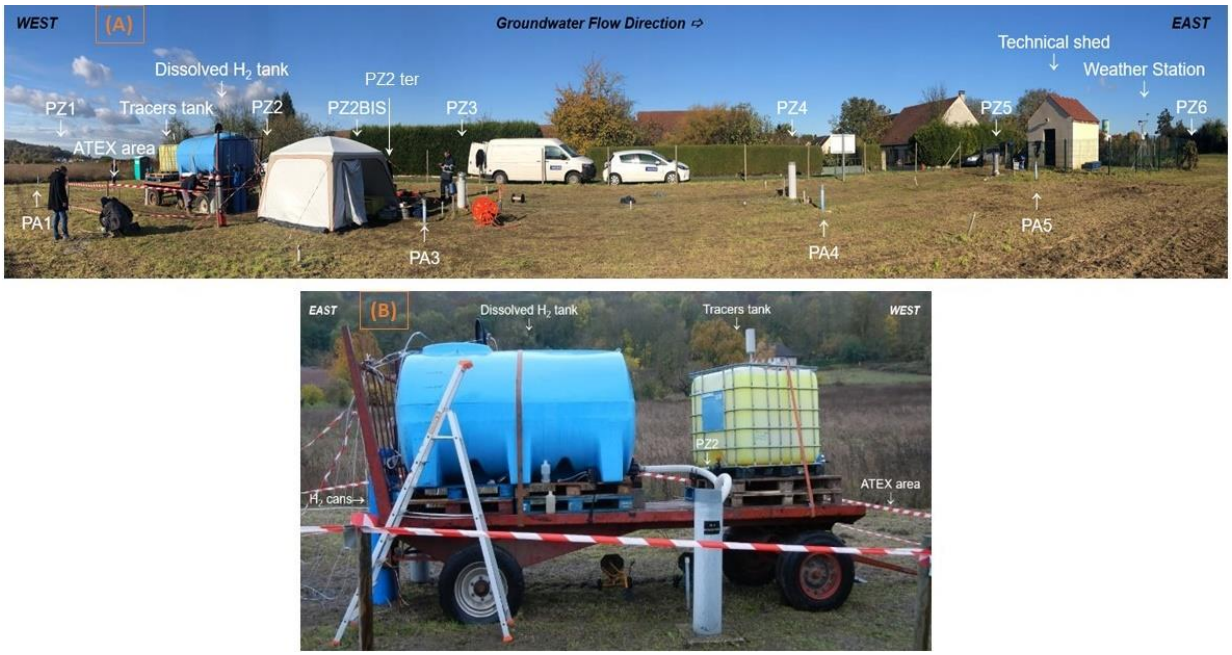


Figure 53 : Photographies présentant les différents dispositifs d'injection d'H_2 dissous sur le site de Catenoy (Lacroix et al., 2020b; Gombert et al., 2021).

(A) = Vue panoramique du site de Catenoy sur une longueur de 80 m de direction d'Ouest en Est présentant les dispositifs d'injection d'H_2 dissous et de monitoring (Lacroix et al., 2020b; Gombert et al., 2021) et (B) = zoom sur le dispositif d'injection intégrant les deux cuves d'eau de la nappe (l'une de 5 m^3 saturée en H_2 et la seconde de 1 m^3 contenant les deux traceurs hydrogéologiques (uranine et chlorure de lithium) et saturée en He) (Gombert et al., 2021).

L'objectif de l'injection successive des 2 cuves est d'anticiper l'arrivée des concentrations maximales d'H_2 à l'aide de l'He, tout en évitant une compétition entre ces deux gaz de solubilités très faibles et proches dans le même milieu aqueux et en maximisant la quantité d'H_2 dissous à injecter. La mise en solution de l'He dans l'eau a duré 22 heures et 30 minutes, permettant ainsi d'obtenir la saturation maximale de ce gaz (1,58 $mg.L^{-1}$ dans une eau à 12 °C). Quant à celle de l'H_2, elle a duré 14 heures et 40 minutes avec une interruption durant la nuit pendant 9 heures et 30 minutes pour des raisons de sécurité. Ceci a permis d'atteindre une concentration d'H_2 dissous maximale de 1,78 $mg.L^{-1}$ au sein de la cuve de 5 m^3, ce qui correspond à environ 90 % de la saturation théorique (Lacroix et al., 2020a, 2020b; Gombert et al., 2021; Figure 54).

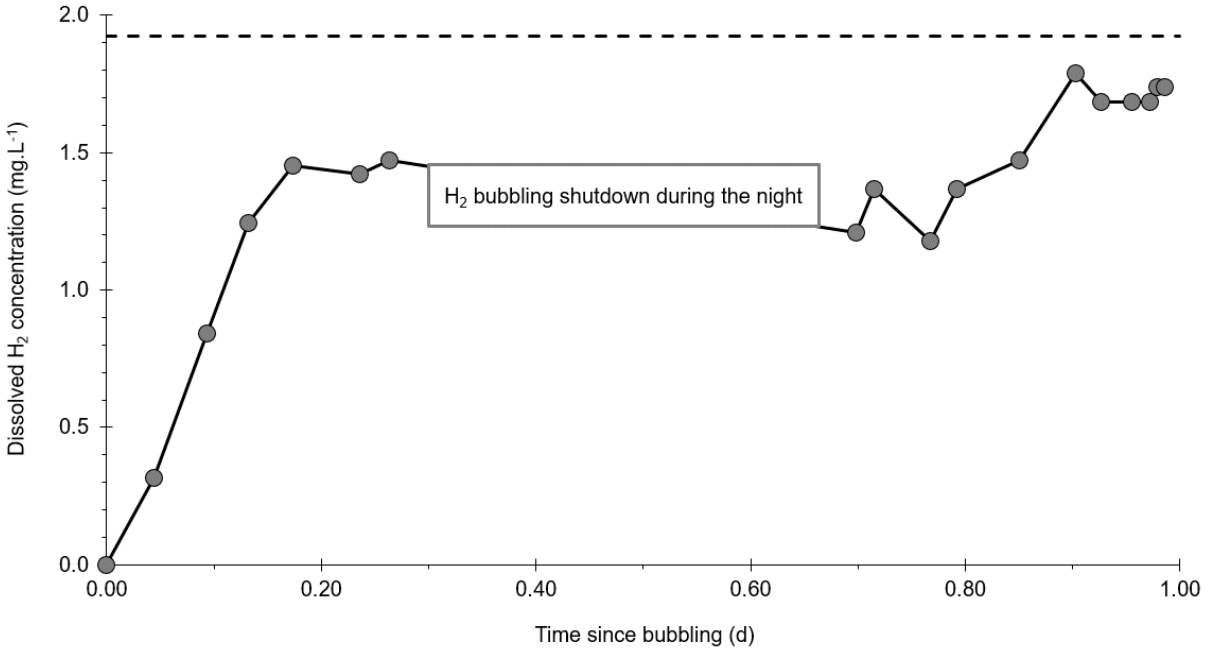


Figure 54 : Evolution de la concentration en H_2 dissous dans la cuve de 5 m^3 durant la mise en solution d'H_2 (Gombert et al., 2021).

Les mesures de ces concentrations ont été effectuées par dégazage partiel (méthode de mesure décrite dans le chapitre 2). La ligne pointillée sur cette figure correspond à la valeur de saturation d'H_2.

Pendant le phénomène de saturation en H_2 dans la cuve de 5 m^3 qui a duré 14 heures et 40 minutes, les paramètres physico-chimiques de l'eau ont été suivis (Gombert et al., 2021; Figure 55). Ainsi, le potentiel d'oxydo-réduction (ORP) a diminué de +148 à -224 mV et la concentration d'O_2 dissous a chuté de 7,2 à 0,7 mg.L^{-1} (Figure 55A). En parallèle, le pH a légèrement augmenté de 7,0 à 7,5 tandis que la conductivité électrique est restée stable autour de 552 µS.cm^{-1} (Figure 55B). Quant à la température de l'eau au sein de cette cuve, elle a régulièrement diminué de 11,5 à 9 °C (Figure 55A), sous l'effet du refroidissement nocturne puisque les cuves étaient stockées à l'air libre et à la surface du sol.

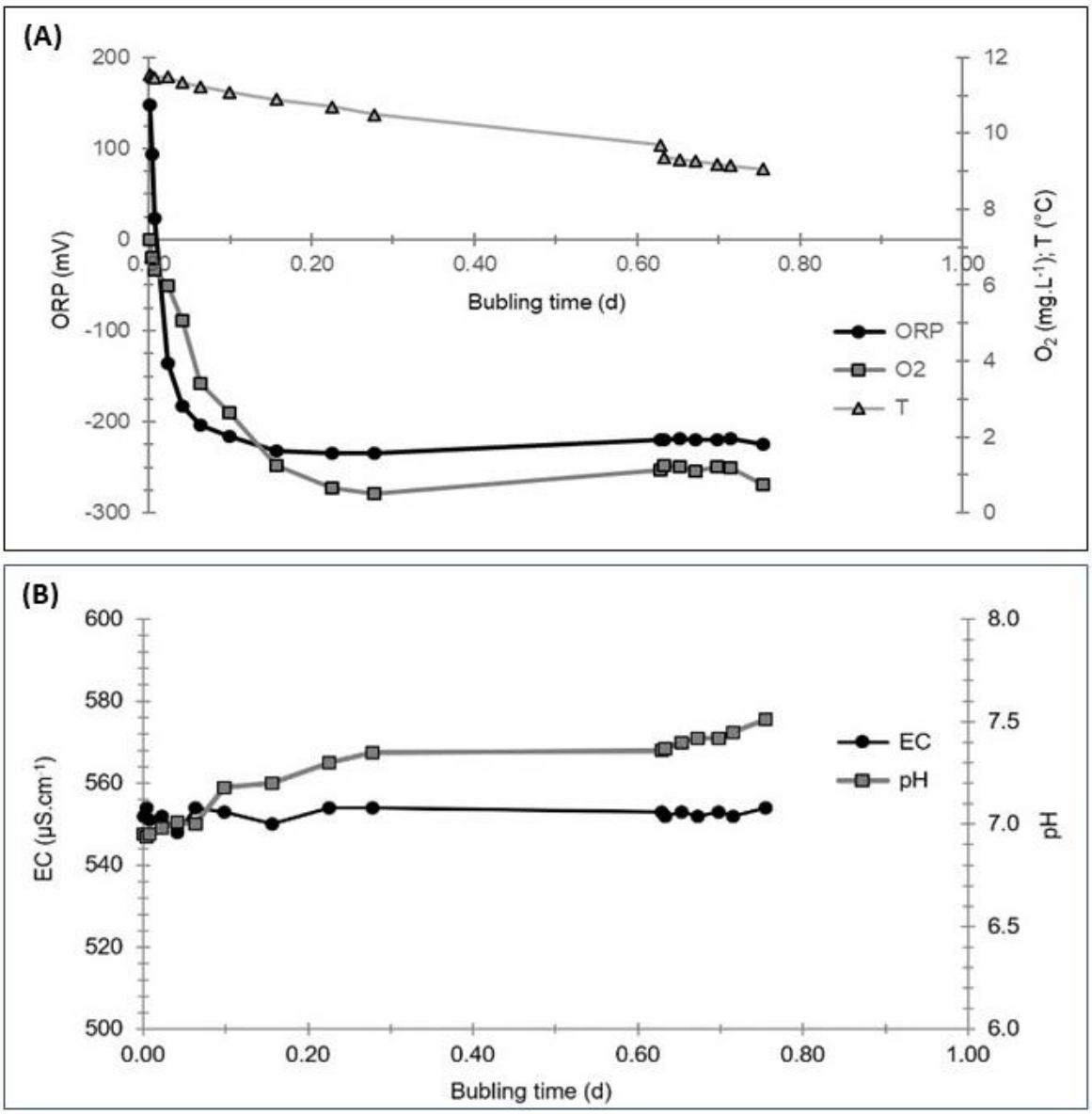


Figure 55 : Évolution des paramètres physico-chimiques pendant la mise en solution de l'H_2 dans la cuve de 5 m^3 contenant l'eau extraite de la nappe de Catenoy (Gombert et al., 2021).

(A) = Evolution du Potentiel d'Oxydo-Réduction (ORP) en mV, de la température (T) en °C et des concentrations en O_2 dissous en $mg.L^{-1}$ et (B) = Evolution de la conductivité électrique (EC) en $\mu S.cm^{-1}$ et du pH.

La tendance de ces variations physico-chimiques est en corrélation avec la bibliographie lue à ce sujet (section *1.4) Mécanismes de transport de l'H_2 et processus hydrogéochimiques associés* du chapitre 1 de ce manuscrit). Certaines de ces variations, comme la diminution des concentrations en O_2 dissous et de l'ORP ainsi que l'augmentation du pH durant la saturation en H_2 du fluide s'expliquent par trois processus :

- La diminution des pressions partielles des gaz dissous initialement présents dans l'eau extraite de la nappe (N_2, O_2, CO_2 d'après les Tableaux 10, 20, 21, 22 et les Figures 27B,

39, 40, 44 du chapitre 3) par l'application de la loi des gaz parfaits (Eq.14) décrite dans la section *2.5* du chapitre 2 de ce manuscrit.

- L'absence partielle ou totale d'une possibilité de réaction d'oxydo-réduction de certaines espèces initialement présentes comme les nitrates et sulfates (Eq.11.1 et 11.2, 12; Tableau 14 et Tableau 15) en raison de la nature réductrice de l'espèce H_2 dans le couple H^+ ou H_3O^+/H_2 et du taux d'oxygénation proportionnel à la diminution des concentrations en O_2 dissous jusqu'à une valeur proche de 0-1 $mg.L^{-1}$ (Eq.8).
- La diminution de l'acidité du fluide en raison de la diminution du CO_2 dissous qui est une espèce acide dans le couple $CO_{2(g)}$, H_2O / $HCO_3^-{}_{(aq)}$.

Durant les périodes pendant et post-injection d'H_2 dissous (c'est-à-dire deux mois), le monitoring complet d'H_2 et des différents paramètres associés au sein de la nappe du site de Catenoy a été réalisé dans les piézomètres. Ce monitoring a été effectué au travers d'un certain nombre de prélèvements d'échantillons d'eau et de mesures *in situ* mais aussi en continu dont le détail est décrit ci-dessous (Lacroix et al., 2020a, 2020b; Gombert et al., 2021; Figure 53 et Figure 56) :

- 46 échantillons d'eau pour les analyses des traceurs fluorescents et ioniques
- 159 échantillons d'eau pour les mesures physico-chimiques *in situ*
- 104 échantillons d'eau pour les analyses des espèces ioniques (majeures et mineures)
- 127 échantillons d'eau pour les mesures des teneurs en He (gaz traceur), H_2 et autres gaz (CO_2, O_2, CH_4, H_2S) *in situ* en utilisant la méthode de dégazage partiel décrite dans la section *2.5) Protocole des simulations de fuites par injection d'He ou d'H_2* du chapitre 2 (Figure 29, Figure 30 et Figure 32).
  A l'ensemble de ces mesures, se rajoutent celles pour l'étalonnage/calibration des appareils de mesure afin de corriger les éventuelles dérives de ces derniers, phénomènes connus des études expérimentales.
- 4 383 données brutes (spectres) acquises en continu pour les gaz dissous (H_2, N_2, CO_2, O_2, CH_4) par spectroscopies Raman et infrarouge à l'aide du dispositif SYSMOG décrit dans la section *2.2) Suivi de la Zone Saturée (ZS) : dispositif et analyseurs installés* du chapitre 2 (Figure 20; Figure 21 et Figure 22).
- 90 mesures de la teneur en H_2 et autres gaz (CO_2, O_2, CH_4, H_2S) en phase gazeuse dans l'atmosphère gazeuse à l'intérieur des piézomètres, au-dessus du niveau d'eau.

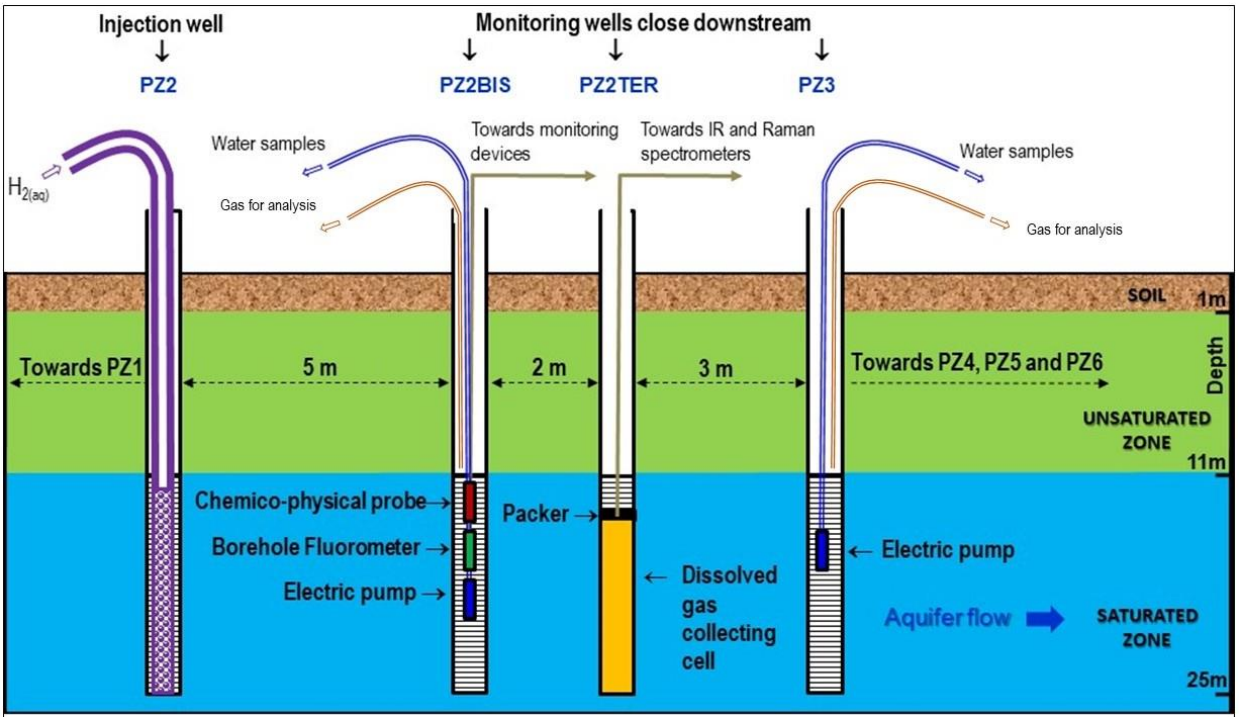


Figure 56 : Dispositifs de prélèvements d'échantillons d'eau et de mesures in situ mis en place au puits d'injection et aux puits de surveillance en amont et en aval proches (modifié d'après Gombert et al., 2021).

Ce monitoring a été établi en fonction de deux protocoles différents avec la même méthodologie du point de vue de la fréquence des mesures. La première semaine se déroule du 18 au 24 novembre 2019 avec une injection d'H_2 dissous le 19 novembre 2019 durant 2,5 heures (Lacroix et al., 2020b).

Le monitoring au cours de celle-ci a été relativement fréquent à raison de :

- 4 à 15 échantillons d'eau par jour selon le piézomètre
- 1 135 données brutes (spectres) acquises en continu pour les gaz dissous (N_2, O_2, CO_2, H_2, CH_4) par spectroscopies Raman et infrarouge avec une mesure toutes les 15 minutes.

Les semaines suivantes, du 25 novembre 2019 au 13 janvier 2020, un suivi différent a été mis en place, à raison de :

- 1 à 3 échantillons d'eau par piézomètre à une fréquence de mesure hebdomadaire plus élevée
- 3 248 données brutes (spectres) acquises en continu par spectroscopies Raman et infrarouge avec une fréquence de mesure de 15 minutes à 1 heure.

4.2) Analyse des impacts hydrodynamiques de l'aquifère

Le niveau de la nappe dans les piézomètres PZ1 à PZ2 bis et PZ3 à PZ6 a été mesuré de manière attentive, plus particulièrement juste avant et après l'injection d'H_2 dissous, moment correspondant à la valeur de « 0 » jours mentionnée sur la Figure 57. Lors de l'injection dans la nappe, la valeur moyenne du niveau piézométrique de la nappe est restée constante à 46,9 m NGF à 20 m en amont (PZ1) et à partir de 20 m en aval (PZ4) du puits d'injection PZ2. De très légères augmentations de ce niveau ont été observées sur une distance maximale de 10 m en aval du PZ2 (c'est-à-dire au PZ3) jusqu'à une valeur de 47,1 m NGF maximum. Ainsi, ces deux injections successives ont provoqué un dôme piézométrique jusqu'à 10 m en aval entre 15 et 20 minutes après le début de chaque injection : point n°1 pour l'injection d'1 m^3 de traceurs et point n°2 pour l'injection de 5 m^3 d'H_2 dissous, mentionnés sur la Figure 57 (Gombert et al., 2021). Cette remarque est en corrélation avec les résultats observés lors de l'injection préliminaire d'He qui a eu lieu en avril 2019 (Figure 33) mais aussi avec les remarques de Petit et al. (2021) sur l'effet de l'injection de CO_2 dissous dans l'aquifère de Saint-Emilion (Drôme, France).

Le niveau piézométrique de la nappe a retrouvé son niveau initial 4,5 heures après le début de l'injection d'H_2 dissous (avec une durée d'injection de 2,5 heures) (Figure 57).

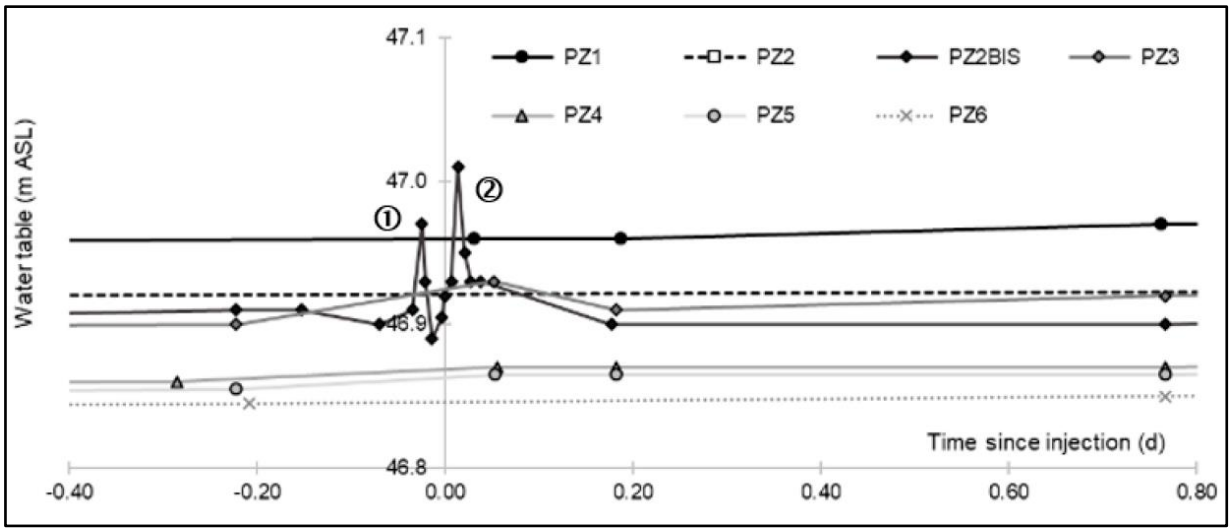


Figure 57 : Mesures du niveau piézométrique de la nappe sur le site de Catenoy pour les piézomètres PZ1 à PZ2 bis et PZ3 à PZ6 au moment de l'injection d'H_2 dissous précédée de celle des traceurs mélangés et saturés dans l'eau extraite (Gombert et al., 2021).

Le sigle anglophone ASL (Above Sea Level) du niveau piézométrique correspond au Nivellement Général de la France (NGF) cité également au chapitre 3. La valeur temporelle de « 0 jours » représente le début de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe.

Le PZ2 est resté scellé pendant une durée de 24 heures après ce processus de double injection afin de limiter le risque de dégazage d'H_2 par mesure de sécurité : la teneur en H_2 dégazé doit être inférieure à la LIE (c'est-à-dire < 4 %vol.) pour permettre l'acquisition des mesures. Après ces 24 heures, des mesures d'H_2 ont été effectuées à plusieurs reprises dans le volume de ce piézomètre au-dessus du niveau d'eau (Tableau 12C) afin d'observer la diminution de cette teneur en H_2 dégazé et de réouvir le PZ2 pour l'acquisition d'autres mesures des paramètres suivis. Lors de la réouverture de ce puits et malgré le lessivage induit par l'injection d'H_2 dissous précédée de celle de moindre volume contenant les traceurs, des concentrations maximales ont été mesurées en lithium, uranine et He dans ce milieu aqueux respectivement à 208, 117 et 3,9 $\mu g.L^{-1}$ (soit entre 0,3 et 2 % de la concentration initialement injectée). De plus, ces concentrations ont diminué mais sont restées supérieures au bruit de fond pendant 13 jours pour le lithium et l'He, et ce jusqu'à la fin du suivi (soit 50 jours) pour l'uranine, date à laquelle les concentrations analysées de ce traceur sont restées voisines de 0,3 $\mu g.L^{-1}$ (Gombert et al., 2021; Figure 58).

Ainsi, cette double injection a temporairement créé une bulle hydraulique (dôme piézométrique) et une modification transitoire de la dynamique naturelle d'écoulement. Ceci est provoqué par un phénomène de double porosité combinant deux processus mis en évidence par d'autres travaux étudiant également le comportement de la craie (Małoszewski and Zuber, 1985; Brouyère, 2006; Gombert, 2007) :

- Circulation « rapide » d'une partie des traceurs injectés selon des chemins préférentiels principalement en direction de l'aval hydrogéologique.
- Rétention d'une partie des traceurs au sein de la matrice poreuse d'échelle micrométrique au sein de la couche crayeuse sous l'effet de l'injection, puis une libération lente des traceurs lors de l'écoulement naturel de l'aquifère.

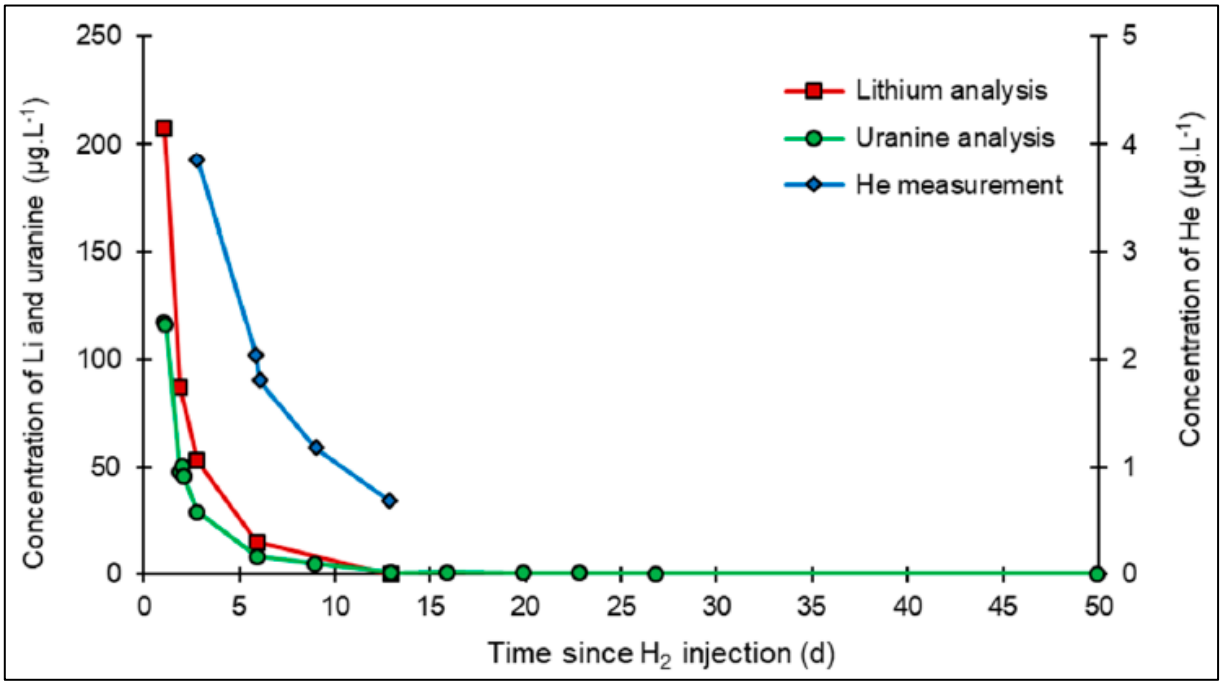


Figure 58 : Evolution de la concentration des traceurs hydrogéologiques (uranine (courbe verte) et lithium (courbe rouge)) et gazeux (He (courbe bleue)) en µg.L^{-1} durant une période de 50 jours de mesures à partir du début de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe (Gombert et al., 2021).

A 5 m en aval (PZ2 bis) du puits d'injection, trois panaches successifs liés aux injections (traceurs puis H_2 dissous) ont été observés durant la journée d'injection (le 19 novembre 2019) (Gombert et al., 2021; Figure 59) :

- Un premier panache représenté par une évolution croissante puis décroissante à partir de 30 minutes après l'injection des traceurs où le seuil a été atteint avec une concentration de 1678 µg.L^{-1} en lithium et de 1188 µg.L^{-1} en uranine 45 minutes après cette injection. Ainsi, la concentration maximale mesurée a atteint 17 % de celle initialement injectée pour le lithium et 12 % de celle initialement injectée pour l'uranine (soit un facteur de dilution respectif de 6,0 et 8,4). Ce premier panache correspond à la circulation du contenu de la cuve d'1 m^3 injecté (traceurs) dans la nappe (point n°1 sur la Figure 59).
- Un deuxième panache d'une intensité et d'une durée plus élevée (environ 3,5 heures) qui est synchrone à l'injection d'H_2 dissous. Il a atteint son seuil 10 minutes après le début de cette injection avec une concentration de 3913 µg.L^{-1} en lithium, de 2667 µg.L^{-1} en uranine et de 160 µg.L^{-1} en He dissous. Le facteur de dilution respectif à chaque traceur a respectivement été de 2,6, 3,8 et 9,3 (point n°2 sur la Figure 59). Ce panache est interprété comme le résultat de la lixiviation des traceurs contenus dans la matrice poreuse de la

roche réservoir au sein de l'aquifère. Cette lixiviation est aussi induite par l'arrivée d'eau avec une légère surpression liée à l'injection du contenu de la deuxième cuve.

- Un troisième panache d'une intensité plus faible mais d'une durée plus élevée (environ un mois) que le précédent. Il a atteint son seuil à 189 µg.L^{-1} 12 heures après le début de l'injection d'H_2 pour ensuite diminuer très lentement (point n°3 sur la Figure 59) ; une concentration résiduelle de 0,24 µg.L^{-1} en uranine est toujours présente dans le milieu poreux au bout de 27 jours tandis que l'He n'est plus détecté au bout de 13 jours. Au seuil maximum de ce panache, le facteur de dilution a atteint 52,9 pour l'uranine, environ 36 pour le lithium et 130 pour l'He.

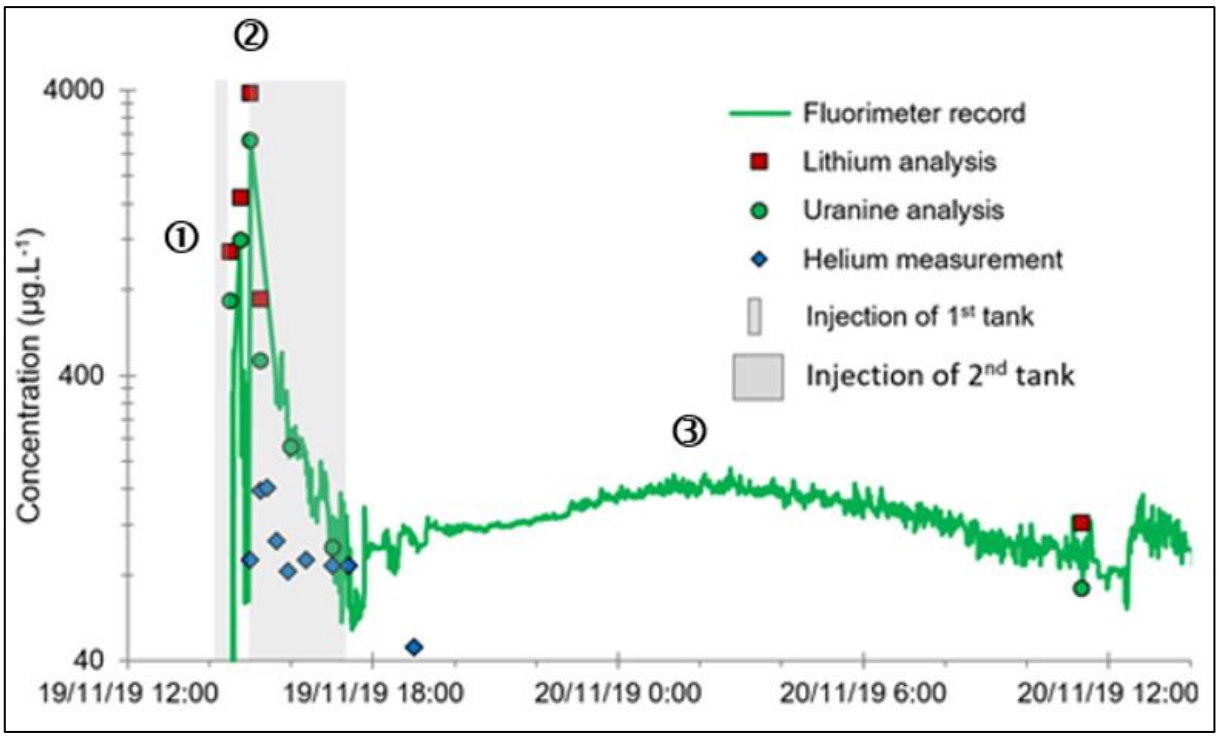


Figure 59 : Evolution des concentrations maximales mesurées pour les trois traceurs (Uranine, Lithium et He) à 5 m en aval (PZ2 bis) du puits d'injection en µg.L^{-1} par échelle logarithmique durant 2 jours de mesures à partir du processus de double injection dans la nappe (Gombert et al., 2021).

Les numéros cerclés correspondent aux trois panaches observés lors du processus de la double injection liée aux évolutions des concentrations en traceurs analysés.

Sur des distances en aval plus éloignées du puits d'injection (10 et 20 m), un pic de traceurs est également observé (Gombert et al., 2021) :

- A 10 m en aval : un maximum de concentrations est mesuré à 9,8 µg.L^{-1} pour l'uranine au bout de 2 jours et à 15 µg.L^{-1}, pour le lithium et à 1 µg.L^{-1} pour l'He au bout de 6 jours.
- A 20 m en aval : un maximum de concentrations est mesuré à 9,1 µg.L^{-1} pour l'uranine au bout de 2 jours et à 10 µg.L^{-1} pour le lithium et à 2 µg.L^{-1} pour l'He au bout de 6 jours.

Un deuxième maximum de concentrations à 24 µg.L^{-1} pour le lithium a été également observé au bout de 20 jours.

Ainsi, la circulation des traceurs dans le milieu poreux au sein de l'aquifère est aussi rapide à 10 m (PZ3) qu'à 20 m (PZ4) en aval du puits d'injection. Pour le lithium et l'uranine, les concentrations sont relativement similaires à ces deux distances tandis que pour l'He dissous, elles diffèrent. Ce comportement hydrodynamique des traceurs selon ces deux distances a été observé précédemment lors de l'injection d'He dissous en avril 2019 sur le site d'étude (Lafortune et al., 2020; Figure 31). Durant ce processus de double injection relatif à l'H_2 dissous, deux vitesses d'écoulement ont été déduites selon la distance par rapport au puits d'injection (Gombert et al., 2021) :

- La première, jusqu'à 10 m en aval a été de 5 m.jour^{-1}
- La seconde, jusqu'à 20 m en aval a été de 9,5 m.jour^{-1}

Pour rappel, à la suite de l'expérience d'injection d'He dissous, une double porosité au sein de cet aquifère est supposée exister afin d'expliquer cette différence de vitesse d'écoulement de la nappe. Ce phénomène peut également influencer et expliquer les résultats trouvés lors de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe, c'est-à-dire :

- Une porosité fissurale permettant une circulation rapide du panache liquide injecté au sein d'une zone perméable.
- Une porosité matricielle permettant une circulation lente du panache liquide injecté.

Sur des distances en aval plus éloignées du puits d'injection (30 et 60 m), d'infimes quantités de chacun des traceurs ont été observées jusqu'à environ six jours après l'injection pour l'He dissous (< 1 µg.L^{-1}) et deux semaines après l'injection pour l'uranine et le lithium (environ 0,6 µg.L^{-1} et 10 µg.L^{-1} respectivement). Ainsi, le taux de transfert pour chacun de ces traceurs a été estimé à moins de 1-2 m.jour^{-1} (Gombert et al., 2021) témoignant d'un taux de dilution entre 0,01 et 0,1 %. Ce résultat est en corrélation avec la modélisation prédictive effectuée à l'aide du logiciel PhreeqC préalablement à l'injection d'He dissous (Lafortune et al., 2020; Figure 28).

4.3) Analyses des impacts géochimiques (physico-chimiques et ioniques) dans l'aquifère

Des impacts géochimiques en termes de physico-chimie et d'espèces ioniques au sein de l'aquifère ont été identifiés et quantifiés suite à l'injection d'H_2 dissous (Lacroix et al., 2020b; Gombert et al., 2021) en référence aux mesures de ligne de base effectuées auparavant durant plusieurs mois (Lafortune et al., 2020).

4.3.1) Impacts physico-chimiques

Certains paramètres physico-chimiques ont été influencés lors de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe comme le potentiel d'oxydo-réduction (ORP) et la concentration en O_2 dissous.

Au puits d'injection (PZ2), une valeur moyenne de l'ORP de 103 ± 89 mV et une valeur maximale de 160 mV ont été déterminées durant la période de la ligne de base géochimique (Lafortune et al., 2020; Tableau 13 et Figure 34A). Après la réouverture de ce puits au lendemain de l'injection, les valeurs de l'ORP ont diminué tout en restant positives, avec une valeur de +94 mV. Ces valeurs ont ensuite augmenté jusqu'aux alentours de 180 à 220 mV à partir de 2,8 jours après l'injection, correspondant à un retour aux valeurs de la ligne de base (Gombert et al., 2021; Figure 60A).

A 5 m en aval (PZ2BIS), la valeur moyenne de l'ORP mesurée a été de 100 mV avec une valeur maximale de 180 mV durant la ligne de base géochimique (Lafortune et al., 2020; Tableau 13 et Figure 34A). Lors de l'injection, cette valeur a diminué jusqu'à -139 mV. Malgré le décalage des valeurs dû à une différence d'étalonnage des sondes de mesure, l'eau est restée réductrice pendant au moins 1,8 jour et n'est revenue à sa valeur de ligne de base qu'après 2,8 jours (Lacroix et al., 2020b; Gombert et al., 2021; Figure 60A). Au cours de la première heure suivant chaque moment du processus de double injection (traceurs puis H_2 dissous), deux évolutions décroissantes successives de valeurs de l'ORP ont été mises en évidence (Gombert et al., 2021; Figure 60B) :

- La première a faiblement diminué de +166 à +120 mV au cours des 15 premières minutes après l'injection des traceurs. Elle correspond au passage d'une eau moins oxydante, probablement en raison de sa désoxygénation induite par l'introduction d'He dissous.
- La seconde a fortement diminué de +138 à -139 mV durant les 55 premières minutes après l'injection d'H_2 dissous. Elle est synchrone avec le deuxième pic d'uranine détecté. Puisque l'H_2 est une espèce réductrice dans le milieu aqueux (Christensen et al., 2000; Lapin et al., 2019; Truche and Bazarkina, 2019), la valeur de l'ORP dans l'aquifère a ainsi diminué jusqu'à des valeurs négatives suite à l'injection d'H_2 dissous au sein de

celui-ci. En raison de la forte proximité du puits d'injection et d'une porosité matricielle du réservoir crayeux de cet aquifère à cette distance, cette valeur de l'ORP a augmenté lentement tout en restant négative au cours des deux premiers jours suivant le début de l'injection. Cette lente augmentation est probablement due à la combinaison des trois phénomènes (Christensen et al., 2000; Berta et al., 2018) qui ne peuvent être quantifiés dans cette étude en raison d'un besoin supplémentaire de données :

- Dilution du panache injecté dans l'aquifère
- Dégazage partiel de l'H_2
- Réaction chimique ou biochimique potentielle entre l'H_2 et certains éléments présents en phase dissoute ou dans la roche encaissante.

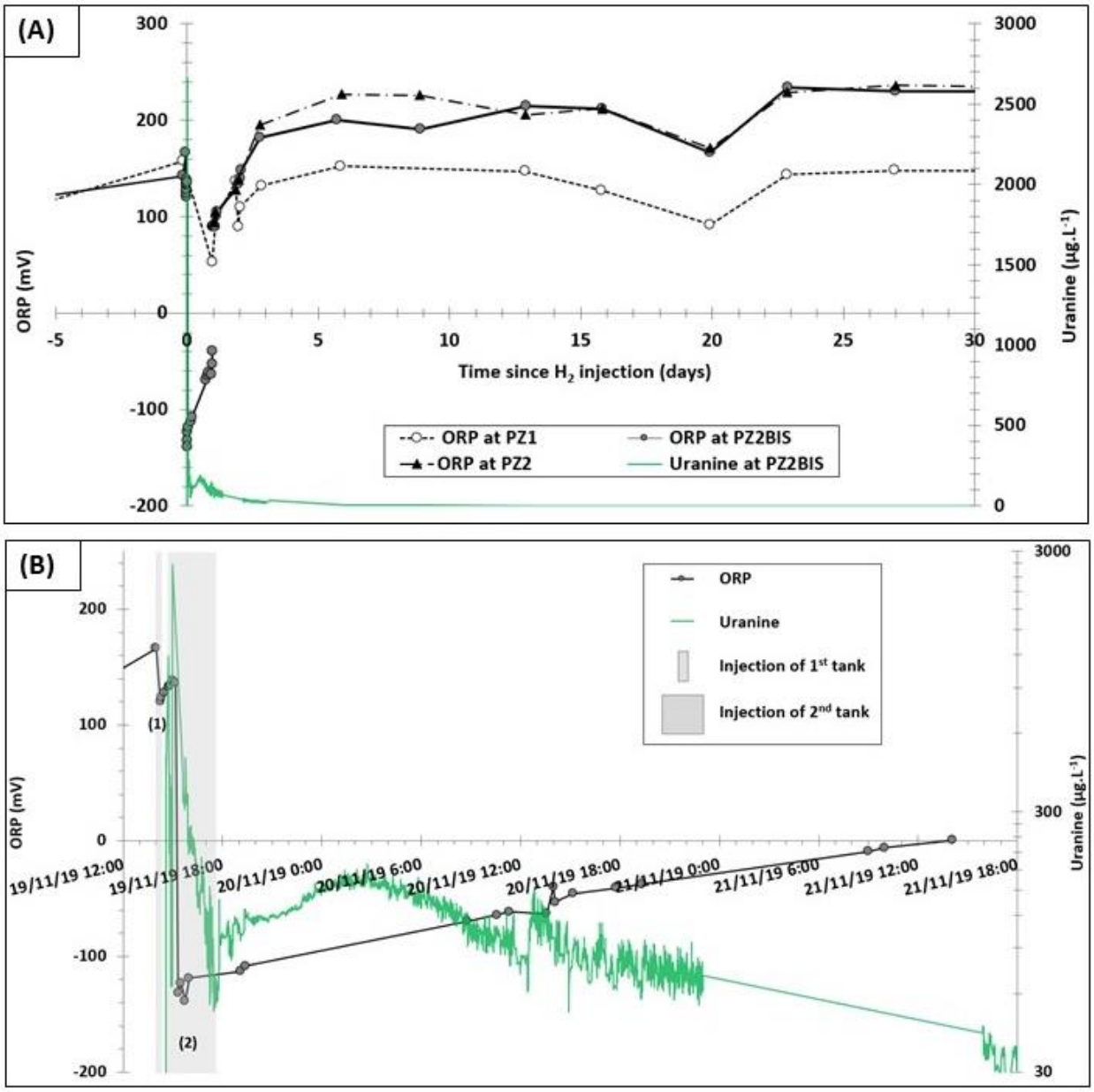


Figure 60 : Évolution comparative du potentiel d'oxydoréduction (ORP en mV) et de la concentration de traceur uranine (en µg.L^{-1}) à 20 m en amont (PZ1), au puits d'injection (PZ2) et à 5 m en aval (PZ2BIS) (modifié d'après Gombert et al., 2021).

(A)= durant une période de 30 jours (du 19/11 au 18/12/2019) à partir du moment de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe, l'écart des valeurs de potentiel redox correspond au changement des sondes multiparamétriques sur le terrain et (B) = Evolution détaillée de ces deux paramètres à 5 m en aval (PZ2BIS) au cours des deux jours suivants l'injection d'H_2 dissous, le numéro des zones grisées correspond aux injections successives (traceurs puis H_2 dissous).

Sur des distances en aval plus éloignées du puits d'injection (jusqu'à 60 m : PZ6), des fluctuations des valeurs de l'ORP ont été systématiquement identifiées au cours des deux premiers jours suivant le début de l'injection. Elles sont dues à des artefacts résultant de l'augmentation de la fréquence des mesures durant cette période en comparaison avec celle plus faible des jours suivants (Figure 61). Pour la suite de l'analyse, les valeurs de l'ORP ont faiblement varié quelque

soit la distance en aval du puits d'injection (Figure 61), n'impliquant pas d'impact de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe sur des distances égales ou supérieures à 10 m.

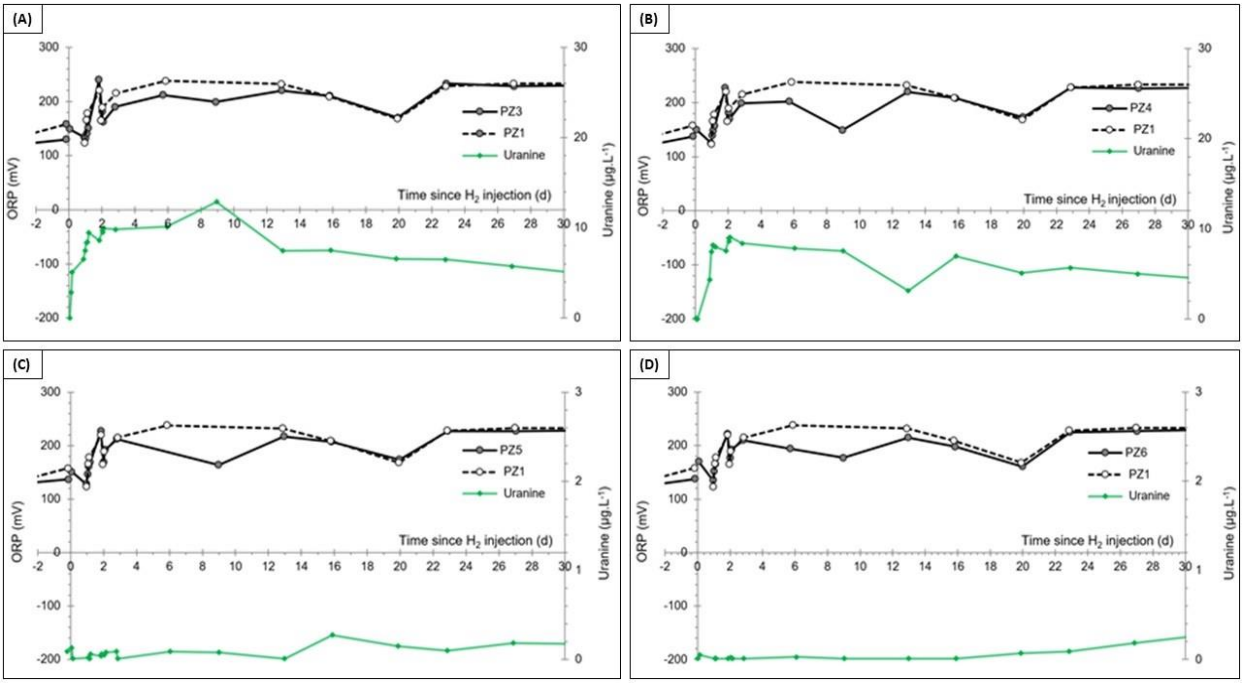


Figure 61 : Évolution comparative du potentiel d'oxydoréduction (ORP en mV) et de la concentration en uranine (en µg.L^{-1}) sur des distances en aval du puits d'injection avec pour référence les valeurs du PZ1 (20 m en amont) durant 30 jours depuis le début de l'injection (Gombert et al., 2021).

(A) = pour une distance de 10 m (PZ3) ; (B) = pour une distance de 20 m (PZ4) ; (C) = pour une distance de 30 m (PZ5) et (D) = pour une distance de 60 m (PZ6).

La concentration en O_2 dissous a été suivie pour chaque piézomètre à la suite de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe.

Au puits d'injection (PZ2), la concentration moyenne en O_2 dissous durant la période de la ligne de base géochimique a été de 5,4 ± 1,7 mg.L^{-1} (Lafortune et al., 2020; Tableau 13 et Figure 34B). Au lendemain de l'injection, la concentration est restée similaire à 6,3 mg.L^{-1} (Gombert et al., 2021; Figure 62A), signifiant peu d'impact visible à ce piézomètre suite à l'injection.

A 5 m en aval (PZ2BIS), la valeur moyenne de la concentration en O_2 dissous mesurée a été de 6,2 mg.L^{-1} durant la ligne de base géochimique (Lafortune et al., 2020; Tableau 13 et Figure 34B). Au cours de la première journée suivant le début de l'injection, elle a diminué jusqu'à une valeur de 4,2 mg.L^{-1}. Puis durant les deux premiers jours suivant le début de chaque injection (traceurs puis H_2 dissous), trois minimas ont été ainsi observés (d'après Gombert et al., 2021; Figure 62B):

- Le premier est apparu 45 minutes après l'injection des traceurs à une valeur de 5,1 $mg.L^{-1}$. Il est synchrone avec le premier pic d'uranine et correspond donc au passage de l'eau de la première cuve contenant les traceurs (n° (1) sur la Figure 62B). Cette eau est désoxygénée en raison de la mise en solution de l'He.
- Le deuxième est apparu 55 minutes après l'injection d'H_2 dissous à une valeur de 5,8 $mg.L^{-1}$. Il est synchrone avec le deuxième pic d'uranine et correspond au passage rapide de l'eau de la deuxième cuve. Cette eau est désoxygénée en raison de la mise en solution d'H_2 (n° (2) sur la Figure 62B).
- Le troisième est apparu 20 heures après l'injection d'H_2 dissous à une valeur de 4,2 $mg.L^{-1}$. Il est synchrone avec le troisième pic d'uranine et correspond au passage lent de l'eau de la deuxième cuve avec le résidu de la première (n° (3) sur la Figure 62B). Ce minima souligne l'arrivée du principal panache d'H_2 dissous qui a circulé plus lentement dans l'aquifère et contenait encore de l'eau sous-oxygénée une journée après les injections.

Comme pour les valeurs de l'ORP, des fluctuations importantes de la concentration en O_2 dissous ont également été identifiées au cours des deux premiers jours suivant l'injection, probablement liées à l'augmentation de la fréquence des mesures et aux perturbations induites par les opérations (pompage et prélèvement d'échantillons d'eau) dans le piézomètre (Figure 62A). Au cours des jours suivants, les valeurs mesurées ont légèrement augmenté et se sont stabilisées aux alentours des 6,2 $mg.L^{-1}$ (Gombert et al., 2021; Figure 62A).

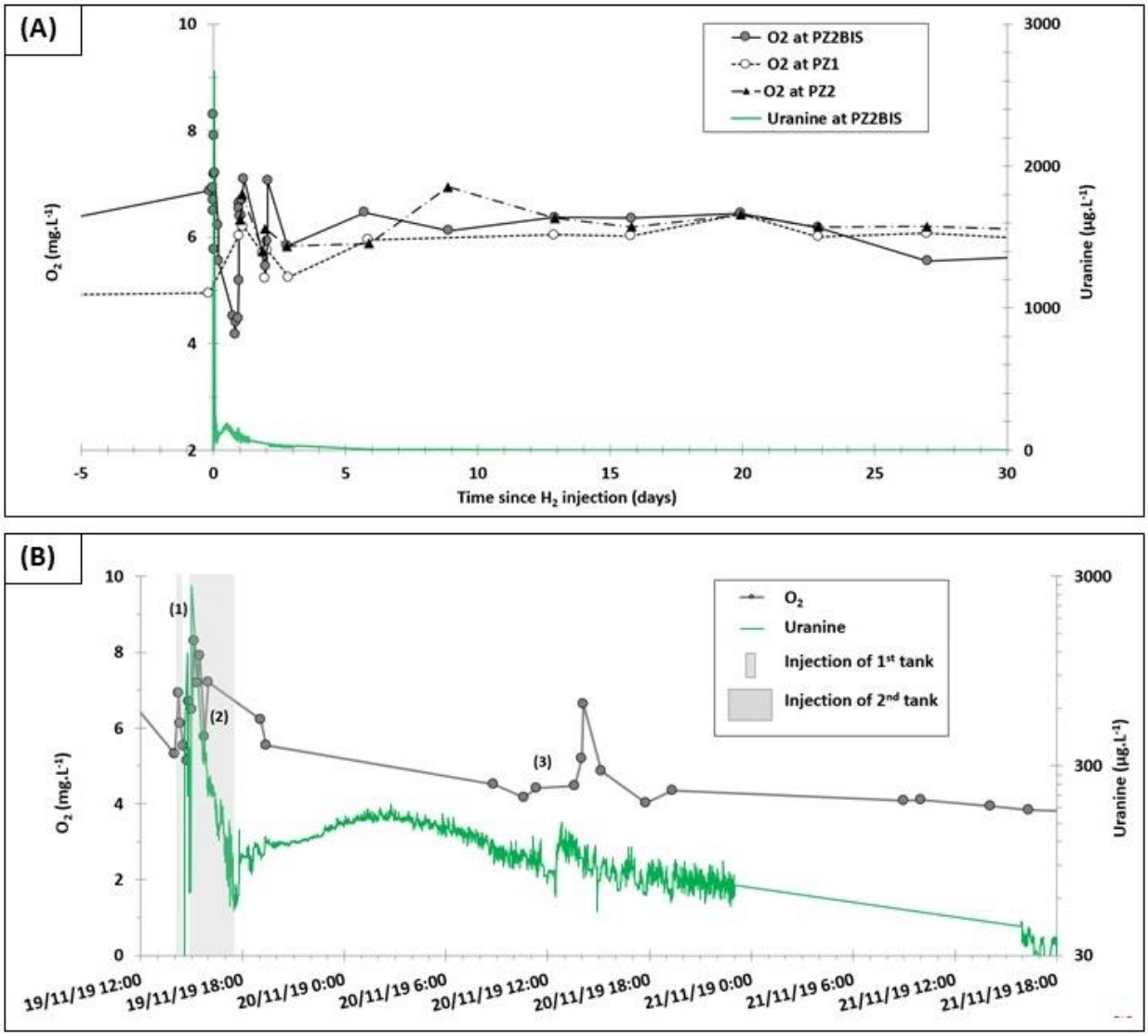


Figure 62 : Évolution comparative des concentrations en O_2 dissous (en mg.L^{-1}) et de la concentration de traceur (uranine en µg.L^{-1}) à 20 m en amont (PZ1), au puits d'injection (PZ2) et à 5 m en aval (PZ2BIS) (modifié d'après Gombert et al., 2021).

(A)= durant une période de 30 jours à partir du moment de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe à 20 m en amont (PZ1), au puits d'injection (PZ2) et à 5 m en aval (PZ2BIS). L'écart des valeurs de l'O_2 dissous correspond au changement des sondes multiparamétriques sur le terrain ; (B) = Evolution détaillée de ces deux paramètres à 5 m en aval (PZ2BIS) au cours des deux jours suivants l'injection d'H_2 dissous, le numéro des zones grisées (1) et (2) correspondent aux injections successives (traceurs puis H_2 dissous). La zone (3) correspond au 3ème phénomène de circulation du fluide post-injection.

Sur des distances en aval plus éloignées (de 10 à 60 m), les fluctuations observées pour l'ORP ont aussi systématiquement été constatées pour les concentrations en O_2 dissous durant les deux premiers jours suivant l'injection à des valeurs maximales et minimales autour de 6 mg.L^{-1}. Elles sont également considérées comme un artefact associé à la fréquence plus élevée des mesures. Au cours des jours suivants, les valeurs de concentrations d'O_2 dissous ont faiblement

varié quelque soit la distance en aval du puits d'injection, n'impliquant pas d'impact de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe sur des distances égales ou supérieures à 10 m.

Les valeurs de pH ont été suivies pour chaque piézomètre à la suite de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe. Puisque l'ORP et les concentrations d'O_2 dissous ont très faiblement varié ou que l'impact est resté négligeable à partir d'une certaine distance, l'analyse du pH s'est essentiellement portée sur les puits proches de celui d'injection. Durant la ligne de base géochimique, des légères fluctuations naturelles de l'aquifère entre 6,7 et 7,9 ont été identifiées à 20 m en amont (PZ1) du puits d'injection. Puisque les mesures au PZ1 sont situées en amont de la zone d'injection et que l'écoulement de la nappe s'effectue en aval de cette zone, elles représentent les caractéristiques générales de l'aquifère à chaque instant temporel. Elles permettent de s'affranchir également des biais instrumentaux pour une meilleure fiabilité des mesures par les sondes.

A 5 m en aval (PZ2 BIS), une augmentation très faible mais soudaine du pH (de 7,2 à 7,4) a été remarquée durant les premières heures suivant l'injection, lors du deuxième pic d'uranine (Figure 63A), correspondant au dégazage du CO_2 dans l'eau suite à la dissolution de l'He et du H_2 dans la cuve : le CO_2 étant une espèce acide comme explicité dans la section *4.1) Suivi de l'H_2 dissous et des paramètres associés* de ce chapitre (Figure 54 et Figure 55B). Le pH a ensuite diminué de 7,4 à 6,9 jusqu'au 3ème jour suivant l'injection. Ceci pourrait correspondre à l'arrivée lente du panache d'H_2 dissous au sein de la matrice poreuse de l'aquifère par l'écoulement principal naturel. A partir du 6ème jour, les valeurs de pH suivent une tendance similaire à celles mesurées à 20 m en amont (PZ1) (Gombert et al., 2021 et Figure 63B).

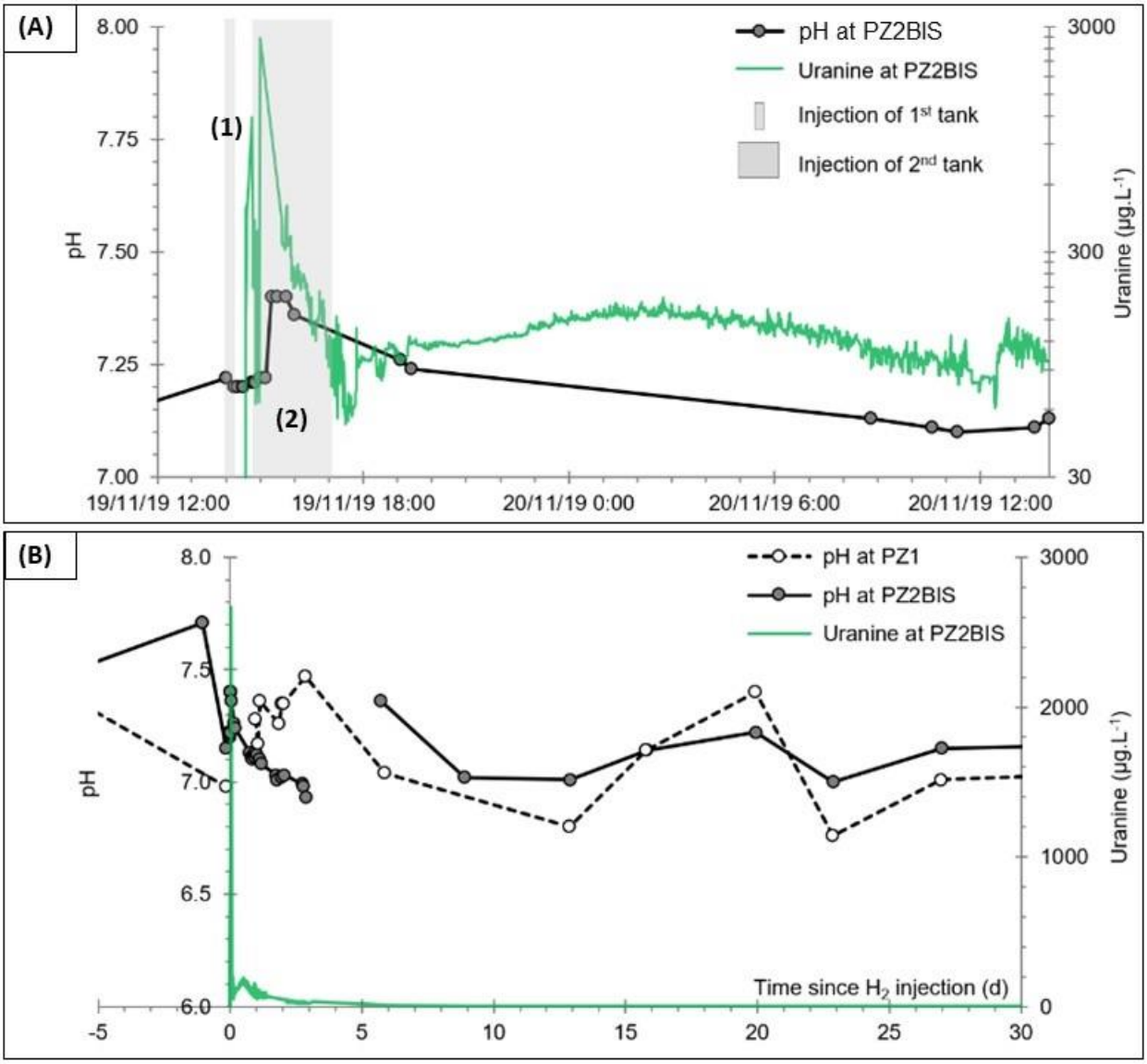


Figure 63 : Évolution comparative du pH et de la concentration en uranine à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) (modifié d'après Gombert et al., 2021).

(A) = Evolution détaillée de ces deux paramètres à 5 m en aval (PZ2BIS) au cours des premières 24 heures suivant l'injection d'H_2 dissous, le numéro des zones grisées correspond aux injections successives (traceurs puis H_2 dissous) et (B) = durant une période de 30 jours à partir du moment de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) du puits d'injection.

Les valeurs de conductivité électrique (EC) ont été suivies pour chaque piézomètre à la suite de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe. Puisque l'ORP et les concentrations d'O_2 dissous ont très faiblement varié ou que l'impact est resté négligeable à partir d'une certaine distance, l'analyse de la conductivité s'est essentiellement portée sur les puits proches de celui d'injection. Des variations naturelles au sein de l'aquifère ont été mises en évidence à 20 m en amont (PZ1) du puits d'injection durant la ligne de base géochimique et au cours des six premiers jours suivant l'injection avec une valeur moyenne de 550 µS.cm^{-1}. Cette valeur diminue ensuite jusqu'à

492 µS.cm^{-1} (Figure 64A). Puisque ces variations ont été mesurées à 20 m en amont de la zone d'injection et que l'écoulement de la nappe s'effectue en aval de cette zone, elles affectent donc l'ensemble de l'aquifère (Gombert et al., 2021).

A 5 m en aval (PZ2BIS), la conductivité a ainsi évolué de 558 à 495 µS.cm^{-1} 9 jours suivant l'injection (Figure 64A). Durant la première journée suivant l'injection, trois minimas successifs ont également été observés (Figure 64B) comme ceux déjà établis pour les évolutions de l'ORP et des concentrations en O_2 dissous (Figure 60B et Figure 62B). Les trois valeurs minimales sont atteintes (d'après Gombert et al., 2021) :

- 30 minutes après le début de l'injection des traceurs à 490 µS.cm^{-1}
- 30 minutes après le début de l'injection d'H_2 dissous à 564 µS.cm^{-1}
- 1h10 après le début de l'injection d'H_2 dissous à 502 µS.cm^{-1}.

Comme déjà explicités précédemment, ces minimas correspondent au passage rapide des panaches d'eau des deux cuves ainsi qu'à la libération lente de l'eau restée piégée dans la matrice poreuse autour du puits d'injection dans l'aquifère.

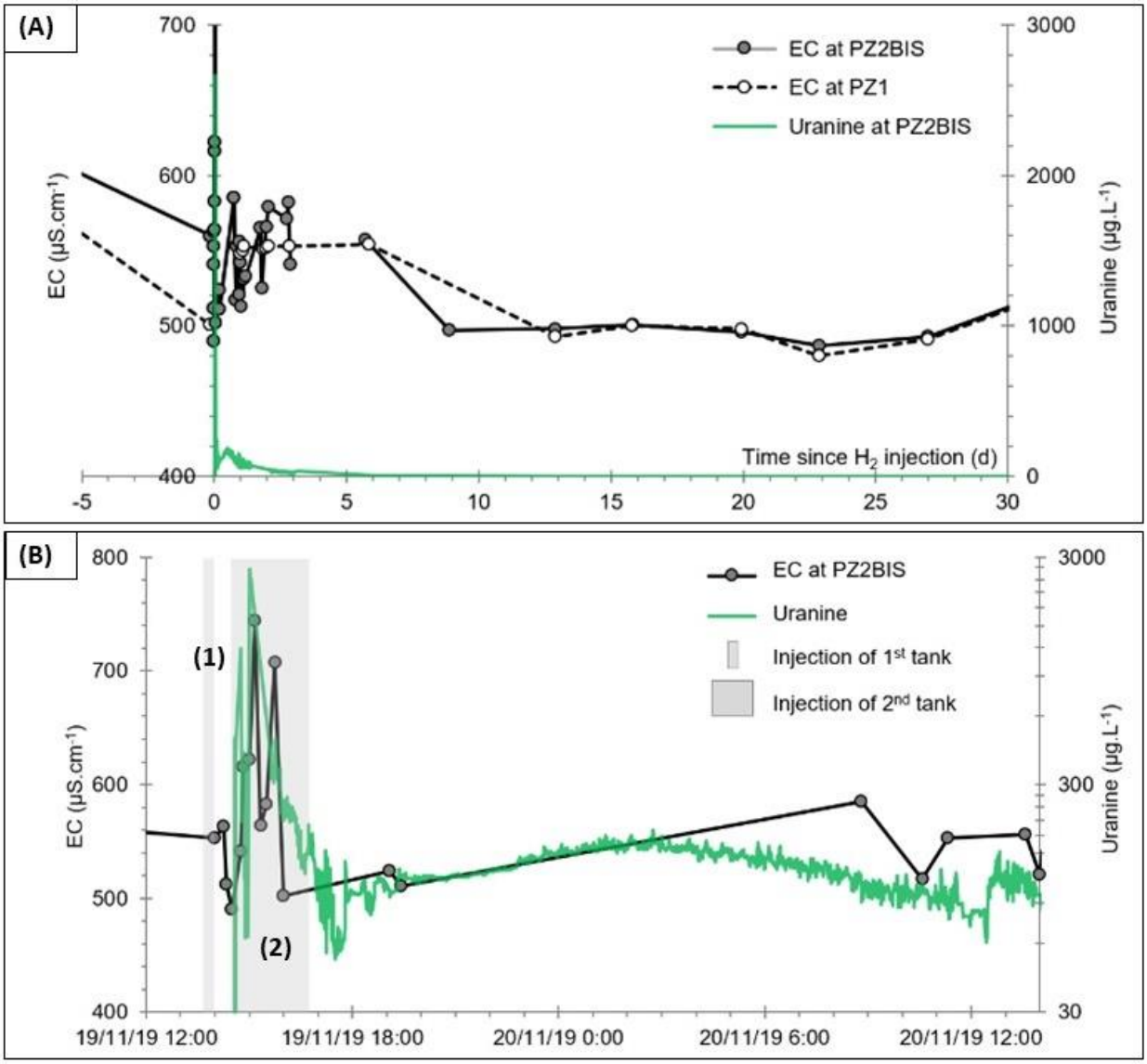


Figure 64 : Évolution comparative de la conductivité électrique (EC) et de la concentration en uranine à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) (Gombert et al., 2021).

(A) = durant une période de 30 jours à partir du moment de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe et (B) = Evolution détaillée de ces deux paramètres à 5 m en aval (PZ2BIS) au cours des premières 24 heures suivant l'injection d'H_2 dissous, le numéro des zones grisées correspond aux injections successives (traceurs puis H_2 dissous).

Comme la conductivité électrique est une approximation de la quantité totale d'ions dissous dans l'eau, l'évolution décroissante des valeurs de ce paramètre peut correspondre à une diminution de la concentration cumulée des ions dominants (Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^-) présente dans les eaux de Catenoy, qui sont de faciès bicarbonaté calcique. Ce phénomène peut être la conséquence de la précipitation de $CaCO_3$ et $MgCO_3$ provoquée par le dégazage du CO_2 dissous (Petit et al., 2021) suite à la saturation de l'eau en He ou H_2. De plus, chacun de ces trois minimas est immédiatement suivi d'un pic de conductivité atteignant respectivement 744 µS.cm^{-1}, 707 µS.cm^{-1} (Figure 64A), et 582 µS.cm^{-1} (Figure 64B). Ces valeurs sont les plus élevées enregistrées depuis la mise en

œuvre du suivi de la ligne de base géochimique débutée en avril 2018. Ainsi, ces évolutions décroissantes et croissantes sont liées aux injections réalisées sur le site de Catenoy : les augmentations observées semblent résulter de la dissolution de la roche-réservoir carbonatée de l'aquifère par l'eau injectée, devenue agressive pour la calcite, à la suite du dégazage du CO_2 induit par la mise en solution avec d'autres gaz. Cette hypothèse sera confirmée dans la section suivante.

4.3.2) Impacts ioniques

Pour rappel, la saturation de l'eau en He dans la première cuve puis celle en H_2 dans la deuxième a provoqué le dégazage des gaz dissous initialement présents comme le CO_2, N_2 et O_2 (Eq.14 dans la section *2.5* du chapitre 2 et section *4.1* du chapitre 4 de ce manuscrit).

En ce qui concerne le CO_2, ce dernier phénomène a perturbé notamment l'équilibre calco-carbonique de l'eau (Petit et al., 2021). Afin de déterminer la perturbation de cet équilibre chimique dans le fluide injecté au sein de la nappe de Catenoy, un prélèvement d'échantillon d'eau a été effectué le 19 novembre 2019 vers la fin de l'injection d'H_2 dans la cuve de 5 m^3, l'accès au sein de la zone ATEX durant la saturation d'H_2 dans l'eau a été restreint à une seule personne par mesure de sécurité. Suite aux résultats obtenus de ce prélèvement (Tableau 23), une modélisation géochimique à l'aide du logiciel PhreeqC-3 a été réalisée dans le but de définir le sens des réactions chimiques produites par les valeurs de l'Indice de Saturation (SI) des principales phases minérales présentes comme la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($MgCa(CO_3)_2$).
Trois tendances peuvent être identifiées selon la valeur du SI :

- Si SI < 0, la phase minérale étudiée se précipite
- Si SI = 0, la phase minérale étudiée est en équilibre avec le solvant (dans cette étude, il s'agit de l'eau)
- Si SI > 0, la phase minérale étudiée se dissout dans le solvant (dans cette étude, il s'agit de l'eau).

Ainsi, une légère précipitation de la calcite s'est produite au fond des cuves puisque le SI relatif à la calcite est faiblement positif (SI = 0,44). Dans une moindre mesure, une réaction chimique similaire a également eu lieu concernant la dolomite avec un SI à 0,11. Ceci a provoqué une perte d'environ 29 $mg.L^{-1}$ d'éléments dissous (Gombert et al., 2021). L'ensemble de ces éléments résultants donne une indication de la composition chimique et ionique du fluide injecté.

Tableau 23 : Paramètres saisis pour la modélisation géochimique à l'aide du logiciel PhreeqC-3 avec la database PhreeqC.dat. Ils sont valables pour un échantillon d'eau prélevé le 19/11/2019 vers la fin du processus d'injection d'H_2 au fond de la cuve de 5 m^3.

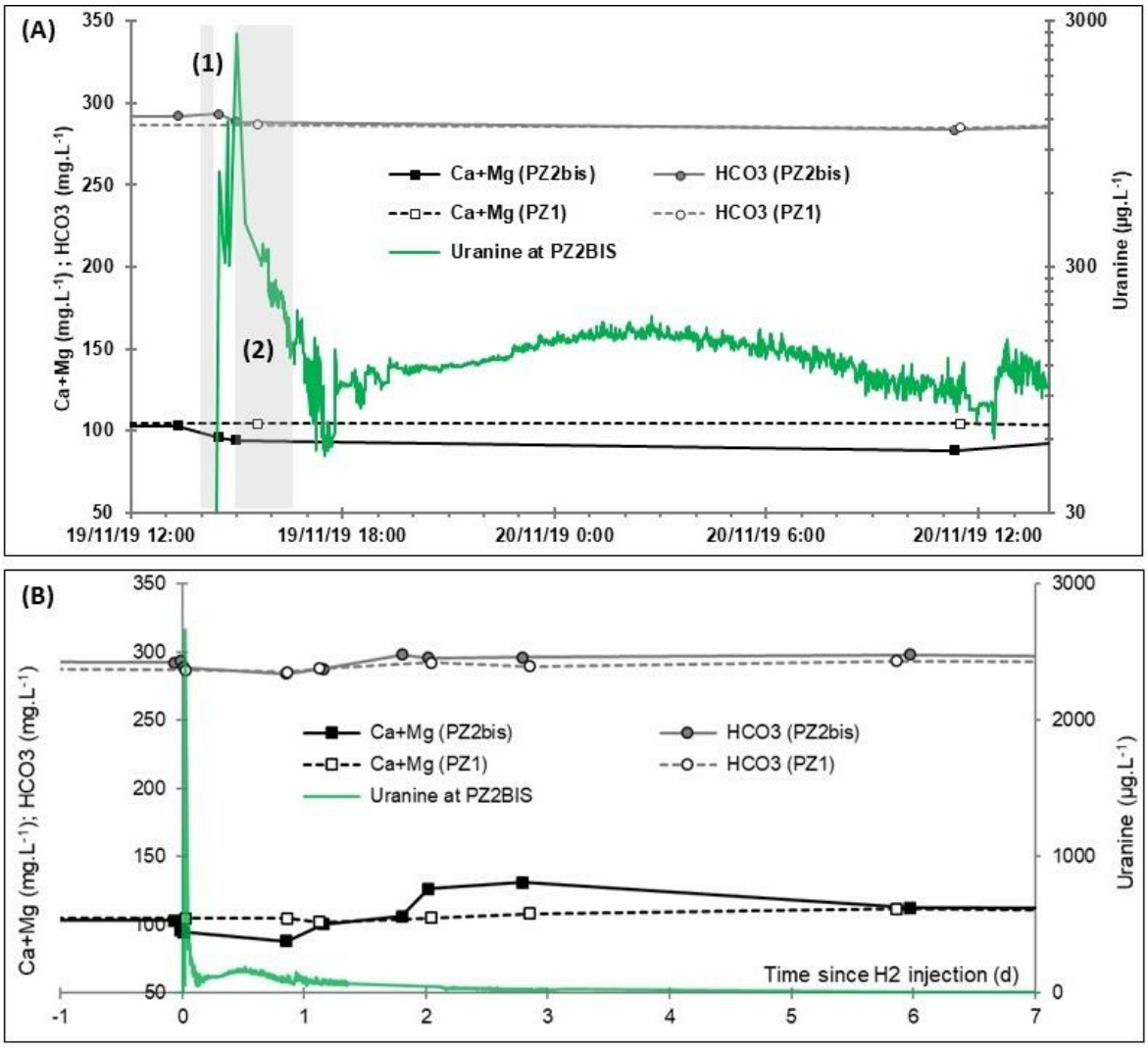
Il est à noter que ces valeurs représentent un seul prélèvement d'échantillon d'eau en raison des restrictions d'accès au sein de la zone ATEX (mise en solution de l'H_2) et du protocole d'échantillonnage défini. Dans PhreeqC, la valeur du pe se calcule à partir de l'ORP selon l'équation suivante :
*pe = (constante de Faraday*ORP) / (2,303*constante des gaz parfaits*température de l'eau)*

Paramètres saisis sur PhreeqC	***T***	***pH***	***ORP***	***Masse volumique***	***HCO_3^-***	***Ca^{2+}***	***Cl^-***	***F-***	***Fe***	***K^+***	***Mg^{2+}***	***NO_3^-***	***Na^+***	***SO_4^{2-}***
Unité	°C	-	V	$mg.kg^{-1}$	$mg.L^{-1}$									
Valeur acquise	12	7,7	-0,23	1	255,1	106,6	30,2	0,2	0,1	5,6	12,7	38,0	16,2	30,6

Durant la ligne de base géochimique, la concentration moyenne cumulée des deux cations dominants liés aux métaux alcalino-terreux (Ca^{2+} et Mg^{2+}) réagissant chimiquement avec l'H_2 a été de 109 $mg.L^{-1}$ et la concentration moyenne de l'anion HCO_3^- dominant de 299 $mg.L^{-1}$. Ceci totalise donc une somme de ces ions de 408 $mg.L^{-1}$ (Lafortune et al., 2020; Tableau 14). Au cours de cette période, la nappe est à l'équilibre chimique avec la calcite, elle est donc saturée en cette phase minérale avec une valeur de SI à 0,04 déterminée à partir de la simulation à l'aide du logiciel PhreeqC-3 d'après les données du Tableau 14.

A 5 m en aval (PZ2 bis) du puits d'injection, la concentration cumulée de ces deux cations a diminué jusqu'à 95 $mg.L^{-1}$ et la concentration de l'anion jusqu'à 287 $mg.L^{-1}$ suite à l'injection d'H_2 dissous dans la nappe pour un total de 382 $mg.L^{-1}$ avec ces trois espèces ioniques (Figure 65A). Ceci représente une baisse de 6,4 % pour la concentration cumulée totale par rapport à la valeur moyenne de la ligne de base géochimique, après le passage du panache d'H_2 dissous injecté. Au bout de 2,8 jours après l'injection, la concentration cumulée des ions a augmenté jusqu'à 131 $mg.L^{-1}$ et la concentration en HCO_3^- jusqu'à 296 $mg.L^{-1}$ pour un total de 427 $mg.L^{-1}$ (Figure 65B). D'après les données acquises durant cette période (Figure 60A, Figure 63A, Figure 65B), une réaction chimique de légère précipitation s'est produite entre la calcite et la nappe (SI calculé à une valeur de 0,33). Entre les troisième et sixième jours, les concentrations de ces ions dominants ont été similaires à leurs valeurs acquises durant la ligne de base : 109 $mg.L^{-1}$ pour la somme des deux cations (Ca^{2+} + Mg^{2+}) et 292 $mg.L^{-1}$ pour l'anion HCO_3^- faisant un total de 401 $mg.L^{-1}$ (d'après Gombert et al., 2021; Figure 65B) et ce jusqu'à la fin du monitoring de la phase post-injection (par exemple sur une durée de 30 jours : Figure 65C). Par exemple,

au 6ème jour, la nappe revient à l'état initial (équilibre chimique avec la calcite) d'après les données acquises durant cette période (Figure 60A, Figure 63A, Figure 65B). Ce phénomène est confirmé par une valeur de SI calculée de 0,05 concernant la calcite et une valeur de CO_2 dissous identique à celle moyennée durant la ligne de base géochimique (Figure 49).



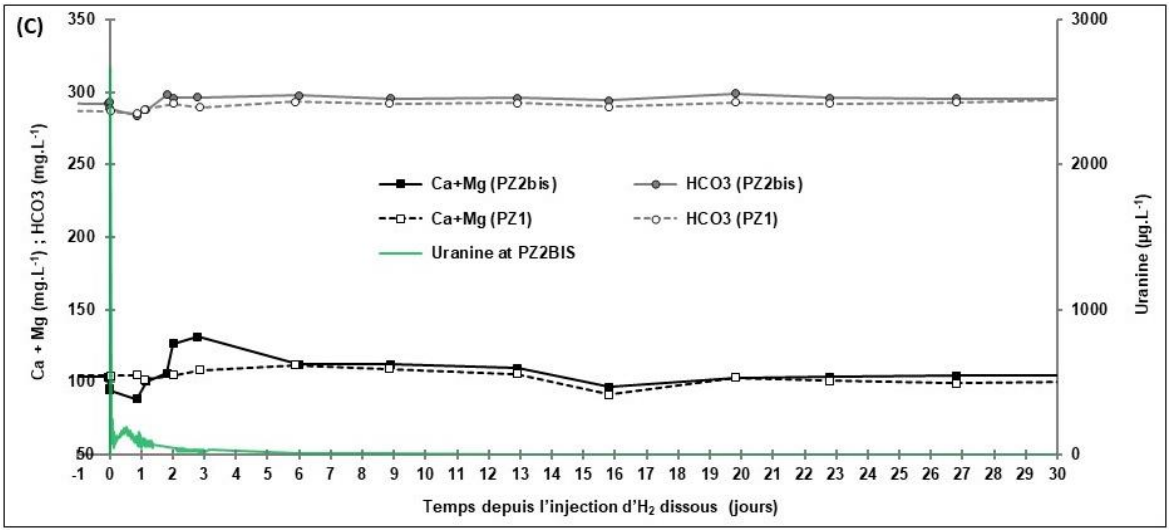


Figure 65 : Evolutions comparatives des concentrations d'ions dominants (Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^-) en mg.L^{-1} et d'uranine en µg.L^{-1} à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) du puits d'injection suite à l'injection d'H_2 dissous.

(A) = Evolution détaillée de ces deux paramètres aux PZ1 et PZ2BIS au cours des premières 24 heures suivant l'injection d'H_2 dissous, les numéros des zones grisées correspondent aux injections successives (traceurs puis H_2 dissous) ; (B) = durant une période de sept jours à partir de l'injection d'H_2 dissous aux PZ1 et PZ2BIS (Gombert et al., 2021) et (C) = durant une période de trente jours à partir de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe aux PZ1 et PZ2BIS.

Sur des distances en aval plus éloignées du puits d'injection (de 10 à 60 m), de très faibles variations de concentrations liées à ces ions dominants en corrélation avec celles en uranine ont été observées (Figure 66) :

- A 10 m en aval (PZ3), les concentrations en HCO_3^- ont varié de 291 à 296 mg.L^{-1} et celles cumulées en Ca^{2+} et Mg^{2+} de 102 à 112 mg.L^{-1} en lien avec le premier pic d'uranine au cours de la première journée suivant l'injection (soit un total entre 393 et 408 mg.L^{-1}). Au bout de 9 jours, un deuxième pic d'uranine est apparu puis à partir de 13 jours, les concentrations en HCO_3^- sont restées dans la même gamme de valeurs tandis que celles cumulées en cations ont varié jusqu'à 117 mg.L^{-1} (soit un total de 409 mg.L^{-1}) (Figure 66A).
- A 20 m en aval (PZ4), les concentrations en HCO_3^- ont varié de 293 à 298 mg.L^{-1} et celles cumulées en Ca^{2+} et Mg^{2+} de 105 à 110 mg.L^{-1} en lien avec le premier pic d'uranine au cours des trois premiers jours suivant l'injection. Ensuite, les concentrations en HCO_3^- sont restées stables. Au bout de 16 jours, les concentrations cumulées en Ca^{2+} et Mg^{2+} ont varié jusqu'à 117 mg.L^{-1} en lien avec le deuxième pic d'uranine (Figure 66B).
- A 30 m en aval (PZ5), les concentrations en HCO_3^- ont varié de 311 à 316 mg.L^{-1} et celles cumulées en Ca^{2+} et Mg^{2+} de 100 à 105 mg.L^{-1} en lien avec le premier pic d'uranine au

cours des trois premiers jours suivant l'injection (soit un total entre 411 et 421 mg.L^{-1}). Ensuite, les concentrations en HCO_3^- sont restées stables. Au bout de 16 jours, les concentrations cumulées en Ca^{2+} et Mg^{2+} ont varié jusqu'à 117 mg.L^{-1} en lien avec le deuxième pic d'uranine (soit un total de 428 mg.L^{-1}) (Figure 66C).

- A 60 m en aval (PZ6), les concentrations en HCO_3^- ont varié de 306 à 309 mg.L^{-1} et celles cumulées en Ca^{2+} et Mg^{2+} de 110 à 121 mg.L^{-1} au cours des deux premiers jours suivant l'injection. Durant les jours suivants, les concentrations en HCO_3^- et celles cumulées en cations sont restées stables (Figure 66D).

Ces variations de concentrations en ions dominants (HCO_3^-, Ca^{2+} et Mg^{2+}) sont tellement faibles à partir d'une distance de 10 m en aval par rapport au puits d'injection que l'impact de l'injection d'H_2 dissous à cette distance a été négligeable (Gombert et al., 2021; Figure 66). Ceci témoigne d'un retour de l'aquifère à ses conditions initiales (équilibre calco-carbonique) à partir de cette distance.

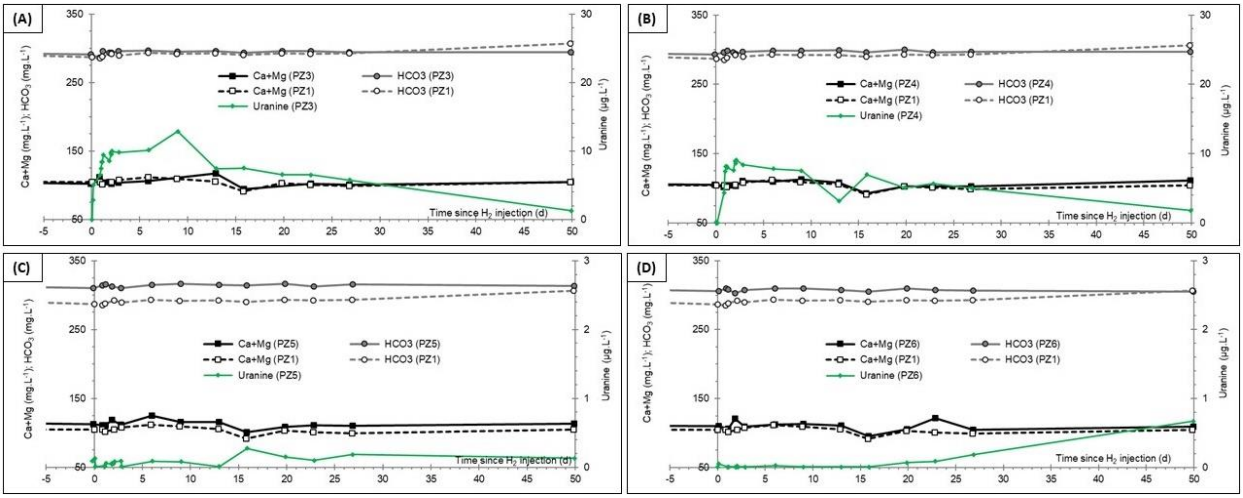


Figure 66 : Évolution comparative des concentrations d'ions dominants (Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^-) en mg.L^{-1} et de la concentration en uranine (en µg.L^{-1}) sur des distances en aval du puits d'injection avec pour référence les valeurs du PZ1 (20 m en amont) durant 50 jours (Gombert et al., 2021).

(A) = pour une distance de 10 m (PZ3) ; (B) = pour une distance de 20 m (PZ4) ; (C) = pour une distance de 30 m (PZ5) et (D) = pour une distance de 60 m (PZ6).

A 5 m en aval (PZ2 bis) du puits d'injection, les valeurs de la concentration cumulée des ions alcalins (Na^+ et K^+) autour de 18 mg.L^{-1} sont restées stables avant et après la double injection (traceurs puis H_2 dissous) dans la nappe (Figure 67A et B).

Les ions chlorures (Cl^-) ont présenté un comportement différent avec une augmentation des concentrations de 25 mg.L^{-1} avant l'injection à 33 mg.L^{-1} au bout de 30 minutes après le début de

l'injection des traceurs pour atteindre un seuil maximal à 45 $mg.L^{-1}$ au bout d'1 heure après le début de l'injection des traceurs (Figure 67A). Les concentrations de ces ions chlorures ont ensuite diminué pour se stabiliser à 26 $mg.L^{-1}$ durant les jours suivants (d'après Gombert et al., 2021; Figure 67B). A noter que l'augmentation des concentrations en Cl^- dès le début de l'injection d'H_2 dissous est due à un artefact provoqué par la présence d'un des traceurs ioniques injecté préalablement dans la nappe (chlorure de lithium : LiCl). Ceci a entraîné un ajout artificiel des ions Cl^- par rapport à ceux initialement présents dans la nappe.

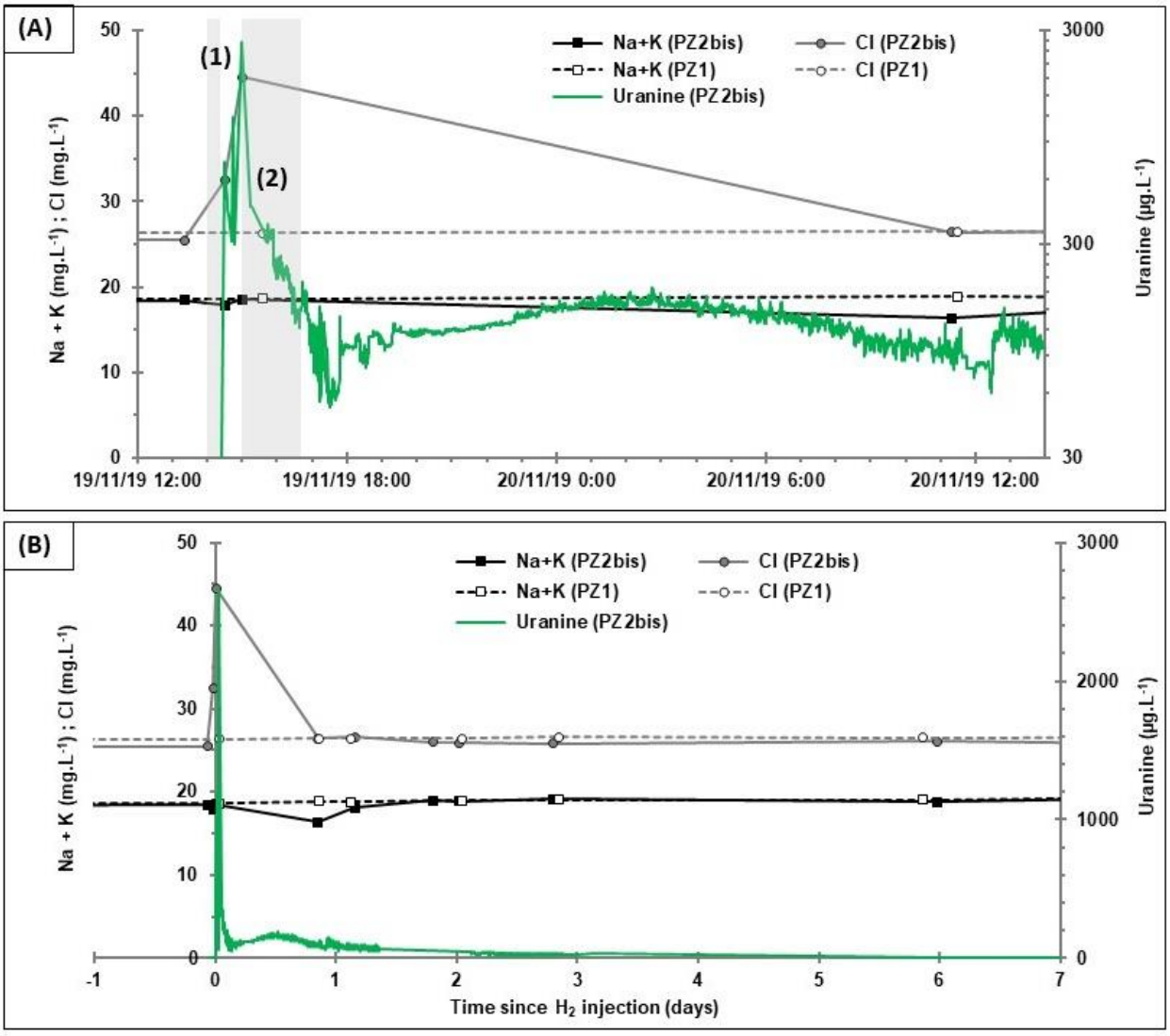


Figure 67 : Évolution comparative des concentrations en ions des métaux alcalins (Na^++K^+) et de l'halogène (Cl^-) en $mg.L^{-1}$ mais aussi en uranine en $\mu g.L^{-1}$ à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) du puits d'injection à partir du processus de la double injection en novembre 2019.

(A) = Evolution détaillée de ces trois paramètres à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) du puits d'injection au cours des premières 24 heures suivant l'injection d'H_2 dissous, le numéro des zones grisées correspond aux injections successives (traceurs puis H_2 dissous) à l'échelle temporelle de l'écoulement naturel de la nappe ; (B) = durant une période de sept jours à partir du moment de l'injection d'H_2 dissous (modifié d'après Gombert et al., 2021).

Sur des distances en aval plus élevées, à partir de 10 m (PZ3) du puits d'injection, les valeurs de la concentration cumulée des ions alcalins (Na^+ et K^+) sont restées stables avant et après la double injection (traceurs puis H_2 dissous) dans la nappe au cours d'un suivi d'une durée de 2 mois (Gombert et al., 2021) :

- 17-20 $mg.L^{-1}$ à 10 m (PZ3)
- 15-20 $mg.L^{-1}$ à 20 m (PZ4)
- 15-17 $mg.L^{-1}$ à 30 m (PZ5)
- 15-18 $mg.L^{-1}$ à 60 m (PZ6).

Quant aux ions chlorures, leurs concentrations excessives n'ont plus été observées et leurs valeurs ont été stabilisées pour la même durée de suivi (Gombert et al., 2021) :

- 25-27 $mg.L^{-1}$ à 10 m (PZ3)
- 25-26 $mg.L^{-1}$ à 20 m (PZ4)
- 22 $mg.L^{-1}$ à 30 m (PZ5)
- 22-23 $mg.L^{-1}$ à 60 m (PZ6).

Les nitrates (NO_3^-) et sulfates (SO_4^{2-}) sont des ions oxydés potentiellement réactifs avec la présence d'H_2 (Eq.11.1, 11.2, 12), notamment avec des catalyseurs métalliques (Eq.13.1, 13.2.1 et 13.2.2) comme explicités dans la section *1.4) Mécanismes de transport de l'H_2 et des processus hydrogéochimiques associés* du chapitre 1 de ce manuscrit. Ils sont en effet susceptibles d'être réduits respectivement :

- en nitrites (NO_2^-) (Eq.13.1 et 13.2.2), en azote gazeux (N_2) (Eq.11.1 et 13.2.1) ou en ions ammonium (NH_4^+) (Eq.11.2)
- en sulfures (S^{2-} ou H_2S) (Eq.12).

A 5 m en aval (PZ2 bis) du puits d'injection, les valeurs de concentrations en nitrates sont restées stables avant et après l'injection d'H_2 dissous autour de 33-34 $mg.L^{-1}$. Ces valeurs sont identiques à celles obtenues à 20 m en amont (PZ1) sur la même période temporelle, par exemple sur sept jours (Gombert et al., 2021; Figure 68A). De plus, aucune trace de nitrites n'a été détectée au-dessus de leur Limite de Détection (LD) analytique à 0,01 $mg.L^{-1}$. Cependant, les valeurs des concentrations en ions ammonium ont présenté des fluctuations croissantes et décroissantes au cours des 28 premiers jours suivant l'injection quelque soit la distance par rapport au puits

d'injection, y compris à 20 m en amont (PZ1) (Gombert et al., 2021; Figure 68B). L'absence d'impact de l'injection sur la concentration en nitrates peut s'expliquer par la composition de la tubulure des puits. En effet, la tubulure des puits n'étant pas métallique mais en PVC, elle ne peut pas jouer le rôle de catalyseur : les réactions chimiques des Eq.13.1, 13.2.1 et 13.2.2 décrites dans la section *1.4* du chapitre 1 ne peuvent donc pas se produire.

Pour rappel, au cours de la période de ligne de base géochimique, les ions NH_4^+ présentaient initialement de très légères fluctuations individuelles mais étaient négligeables dans les calculs des valeurs moyennes (moyenne à 0,10 ± 0,13 $mg.L^{-1}$ d'après Lafortune et al., 2020 et le Tableau 15). La présence initiale de ces ions peut provenir de restes de l'application des engrais ammoniaco-nitriques (engrais les plus utilisés en France) sur ce terrain en surface ou sur ceux environnants, mais aussi d'un faible processus de dénitrification naturelle. Pour ce dernier processus, il est nécessaire de réunir plusieurs conditions dont l'influence varie selon les périodes saisonnières (Mariotti et al., 1988; Albina et al., 2019; Michelin, 2021) :

- Une raréfaction de l'oxygène puisque les bactéries consomment l'oxygène des nitrates.
- Un renouvellement moyen de l'eau par une faible pluviométrie se produisant dans le milieu produit une vitesse de dénitrification naturelle supérieure ou égale à celle d'écoulement de l'eau.
- Une activité bactérienne développée.
- Un apport raisonnable en nitrates pour éviter l'inactivité des bactéries.
- Une gamme de pH comprise entre 7,5 et 9,5. En dehors de cette gamme, la dénitrification est ralentie et les concentrations en nitrites augmentent.

Sur le site de Catenoy, il existe une biodiversité bactérienne riche au sein de l'aquifère dont une hétérogénéité spatiale a été démontrée en 2014 à 20 m en amont (PZ1), 10 m en aval (PZ3) et 30 m en aval (PZ5) puisque ce site est une parcelle en jachère depuis 2012 facilitant une biodiversité naturelle (Gombert et al., 2014b). Ceci peut être cohérent avec une faible dénitrification naturelle. Cependant, les données acquises sur ce site à ce sujet en 2014 ne sont ni assez précises, ni assez nombreuses pour déterminer cet impact tant à l'échelle temporelle qu'à l'échelle spatiale.

Quant aux concentrations des sulfates, elles ont une tendance similaire à celles des nitrates : elles sont restées stables autour de 26-27 $mg.L^{-1}$ avant et après l'injection d'H_2 dissous à 5 m en aval (PZ2 bis) du puits d'injection. Ces valeurs sont identiques à celles obtenues à 20 m en amont

(PZ1) sur la même période de temps, par exemple sur sept jours (Gombert et al., 2021; Figure 68A). De plus, aucune trace de sulfites et de sulfures n'a été détectée au-dessus de leur LD analytique à 0.01 $mg.L^{-1}$: la même constatation a été observée au cours de la période de ligne de base géochimique (Lafortune et al., 2020). Par conséquent, aucun impact de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe n'a pu aussi être déterminé pour les sulfates et leur chimie sur le site de Catenoy.

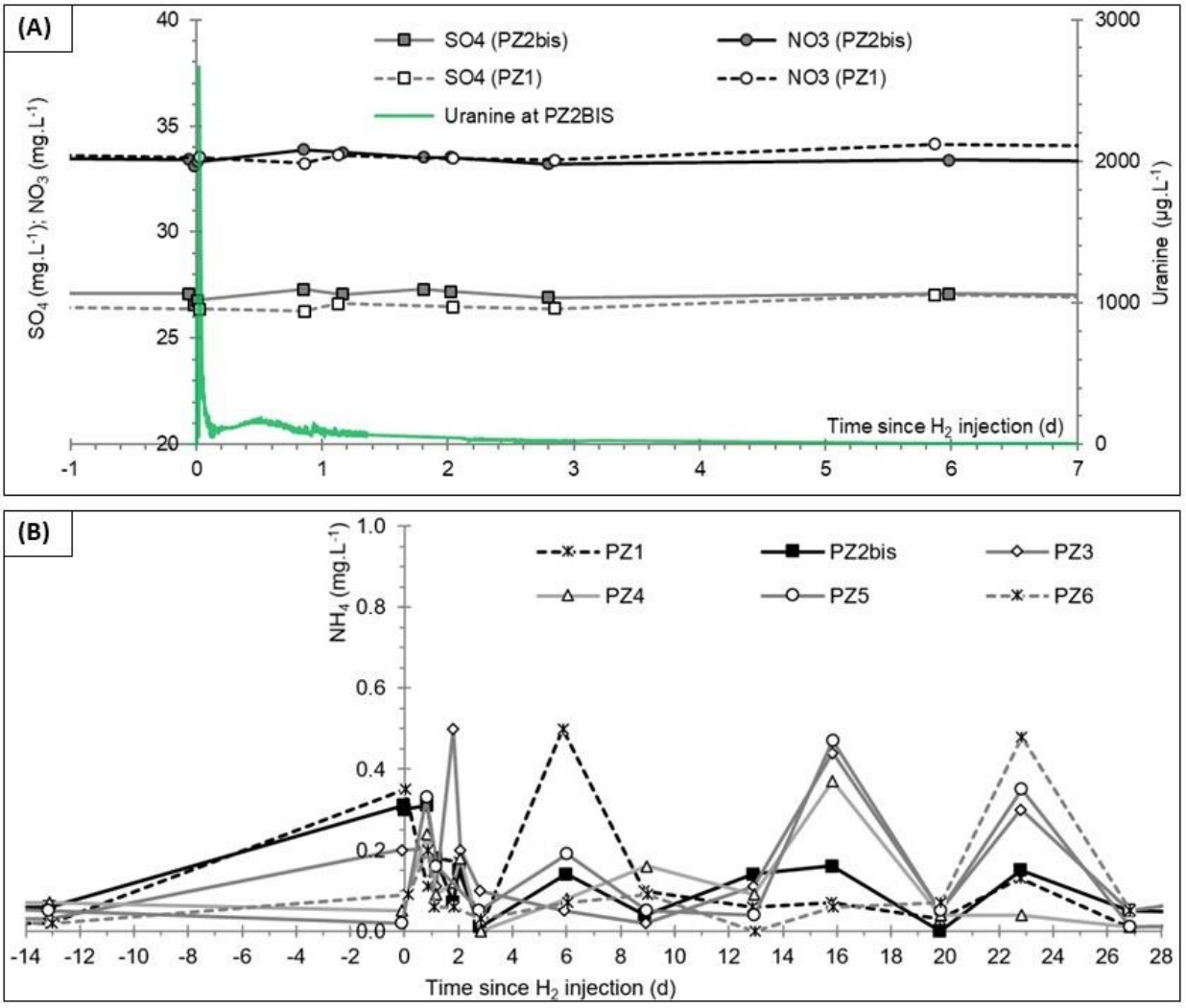


Figure 68 : Evolution de la concentration en ions nitrates (NO_3^-), sulfates (SO_4^{2-}) et ammonium (NH_4^+) en $mg.L^{-1}$ selon la distance par rapport au puits d'injection : de 20 m en amont jusqu'à 60 m en aval à partir de l'injection en novembre 2019 (Gombert et al., 2021).

(A) = Évolution comparative des concentrations en ions nitrates (NO_3^-) et sulfates (SO_4^{2-}) en $mg.L^{-1}$ mais aussi en uranine en $\mu g.L^{-1}$ à 20 m en amont (PZ1) et 5 m en aval (PZ2BIS) du puits d'injection durant une période de sept jours à partir du début de l'injection d'H_2 dissous ; (B) = Evolution des concentrations en ions ammonium (NH_4^+) en $mg.L^{-1}$ à 20 m en amont (PZ1), 5 m en aval (PZ2bis) puis 10 m (PZ4), 20 m (PZ5) et 30 m en aval (PZ6) du puits d'injection au cours des 28 premiers jours suivant l'injection.

Sur des distances en aval plus éloignées du puits d'injection (de 10 à 60 m), les concentrations en nitrates et en sulfates sont toujours restées stables autour de leur valeur moyenne respective citée précédemment. Ainsi, aucun impact de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe n'a pu être déterminé pour ces ions, ce qui témoigne d'une absence d'activité des bactéries sulfato-réductrices au sein de cet aquifère suite à l'injection.

Les travaux de Panfilov (2016) ont permis de souligner le faible nombre d'études réalisées sur les impacts géochimiques et biochimiques à la suite de la présence ou l'adjonction de l'H_2 dans les structures géologiques que ce soit pour les stockages en cavités salines ou en aquifère. Par conséquent, des travaux récents de Berta et al. (2018) ont été effectués en laboratoire en simulant les conditions d'un aquifère de subsurface (milieu poreux) pour déterminer ces impacts géochimiques. Cependant, les résultats de cette étude ne peuvent pas être complètement mis en parallèle avec nos travaux expérimentaux sur site :

- Dans Berta et al. (2018) : la mise en solution de l'H_2 dans la colonne d'eau représentative d'un milieu aquifère a duré 242 jours (soit 8 mois) avec des pressions partielles de l'H_2 variant de 2 à 15 bars. La colonne d'eau avait des dimensions de 4 cm de diamètre et de 50 cm de longueur. Une réduction des sulfates, une formation d'acétates et une précipitation de la calcite se sont ainsi produites, provoquant une augmentation du pH et une diminution de la conductivité électrique. Il s'est ensuite avéré que ces réactions géochimiques (réduction des sulfates et production d'acétates) étaient dues à un développement d'une communauté microbienne hydrogénotrophe comprenant des bactéries sulfato-réductrices.
- Dans notre étude : la mise en solution de l'H_2 s'est réalisée dans une cuve de 5 m^3 contenant l'eau directement extraite de la nappe, sous des conditions atmosphériques (1 bar et 15 °C). Ensuite, l'H_2 dissous a été injecté durant 2,5 heures dans un puits de 8 cm de diamètre et 25 m de profondeur (où le niveau d'eau est situé à 13 m de profondeur). Les paramètres physico-chimiques et hydrogéochimiques ont été suivis dans les piézomètres en aval de ce puits. Les premiers phénomènes hydrogéochimiques résultent de la saturation de l'eau en H_2 dans la cuve de 5 m^3 comme la baisse du potentiel d'oxydoréduction tandis que d'autres sont le résultat de la dissolution préalable des traceurs (He, uranine et chlorure de lithium) dans la cuve de 1 m^3 tels que la désoxygénation de l'eau et le dégazage du CO_2, l'excès d'ions Cl^- liés à l'injection du

traceur LiCl. Certains de ces phénomènes résultent de cette double injection (traceurs puis H_2 dissous) au sein de la nappe mais avec une intensité moindre en raison d'une concentration plus faible des éléments réactifs provoquée par les réactions chimiques préalablement produites dans les différentes cuves soit : une baisse du potentiel d'oxydoréduction, de la concentration en O_2 dissous, de la conductivité électrique et de la concentration des ions dominants (Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-) sans activité bactérienne apparente.

De plus, une nouvelle expérience est en cours, réalisée par la même équipe que celle des travaux de Berta et al. (2018) à l'Université de Kiel concernant un aquifère peu profond, dont les résultats n'ont pas encore été publiés. Elle pourrait nous permettre de comprendre davantage le comportement de l'H_2 au sein de ce milieu géologique.

4.4) Dynamiques de transfert des gaz dissous et d'évolution des paramètres hydrogéochimiques au sein de l'aquifère

Pour rappel, l'H_2 dissous a été injecté dans le PZ2 à une concentration de 1,78 $mg.L^{-1}$, ce qui correspond à environ 90 % de la saturation théorique dans la cuve de 5 m^3 (Lacroix et al., 2020a, 2020b; Gombert et al., 2021). Les concentrations maximales en gaz dissous ont été mesurées par deux méthodes différentes : l'une par dégazage partiel d'un échantillon d'eau prélevé (méthode illustrée en Figure 29 et Figure 30) et la seconde *in situ* et en continu par spectroscopies Raman et infrarouge (méthode illustrée en Figure 20 et Figure 22).

Les concentrations en CH_4 et en H_2S ont été mesurées par la première méthode à l'aide des analyseurs « X-am 700 », « BIOGAZ5000 » et « Inspectra Laser » décrits dans la section *2.2.2) Dispositif de monitoring de mesures discontinues* du chapitre 2. Avec une limite de détection la plus faible possible entre ces trois analyseurs pour ces deux gaz dissous (~ 1 $\mu g.L^{-1}$ pour le CH_4 et ~ 0,6 $\mu g.L^{-1}$ pour le H_2S), aucune trace de ces derniers n'a été détectée suite à l'injection d'H_2 (Lacroix et al., 2020a). Ceci semble se traduire par une absence de réactions chimiques produisant ces gaz : Eq.4.1, 4.2 et 6 pour le CH_4 puis Eq.12 pour le H_2S dans la section *1.4) Mécanismes de transport de l'H_2 et processus hydrogéochimiques associés* du chapitre 1.

Quant aux concentrations d''H_2 dissous, elles ont été mesurées par les deux méthodes citées précédemment, à savoir par dégazage partiel d'un échantillon d'eau prélevé et par spectroscopie Raman.

Selon le piézomètre et sa distance en aval par rapport au puits d'injection, les résultats suivants ont été obtenus (Lacroix et al., 2020b; Figure 69; Figure 70) :

- À 5 m en aval (PZ2 bis), une concentration maximale en H_2 dissous de 0,6 $mg.L^{-1}$ a été détectée par mesures de dégazage partiel 2 heures après le début de l'injection (Figure 69A).
- À 7 m en aval (PZ2 ter), une concentration maximale de 0,17 $mg.L^{-1}$ a été détectée par spectroscopie Raman environ 10 heures après le début de l'injection et durant une période de 19 heures (Figure 69B). Un exemple du pic d'H_2 est spécifié sur le spectre Raman au maximum de la concentration mesurée, 23 heures après l'injection sur la Figure 70.
- À 10 m en aval (PZ3), une concentration maximale de $1,8*10^{-3}$ $mg.L^{-1}$ a été détectée par mesures de dégazage partiel 71 heures après le début de l'injection (Figure 69C).
- A 20 m en aval (PZ4), une concentration maximale de $1,8*10^{-3}$ $mg.L^{-1}$ a été détectée 90 heures après le début de l'injection (Figure 69C).
- A 30 et 60 m en aval (PZ5 et PZ6), aucune concentration n'a été détectée par dégazage partiel, la limite de détection de l'analyseur étant de 0,05 $\mu g.L^{-1}$ (Figure 69C). Plusieurs hypothèses sont émises pour expliquer ce résultat : l'incertitude de mesures ou la précision instrumentale ne permettent pas de détecter la très faible quantité d'H_2 dissous encore présente dans la nappe ou les concentrations d'H_2 dissous sont trop diluées.

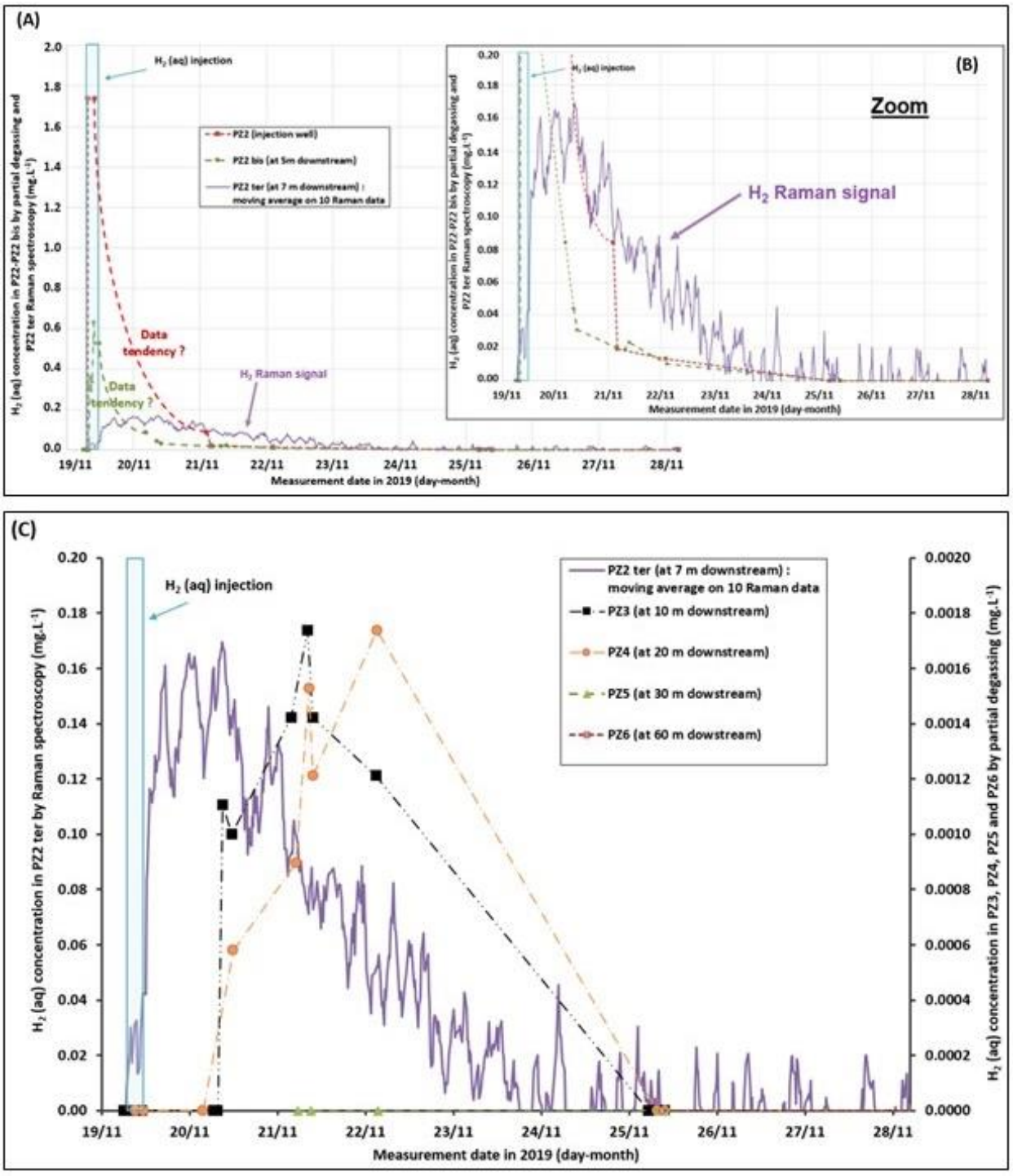


Figure 69 : Evolution des concentrations en H_2 dissous détectées par deux méthodes d'analyse différentes : mesures par dégazage partiel et mesures par spectroscopie Raman du 19 novembre (moment de l'injection) au 28 novembre 2019 (soit sur une période de 10 jours) selon la distance en aval par rapport au puits d'injection (modifié d'après Lacroix et al., 2020b).

(A) = jusqu'à 7 m avec une concentration maximale détectée de 1,78 mg.L^{-1} ; (B) = jusqu'à 7 m avec une concentration maximale détectée de 0,17 mg.L^{-1} par spectroscopie Raman (zoom de la figure A) et (C) = de 7 m en aval (mesures par spectroscopie Raman sur l'axe vertical gauche où l'H_2 est détecté à 0,17 mg.L^{-1}) à 60 m (mesures par dégazage partiel sur l'axe vertical droit où l'H_2 est détecté à 0,0018 mg.L^{-1} soit 1,8 µg.L^{-1}).

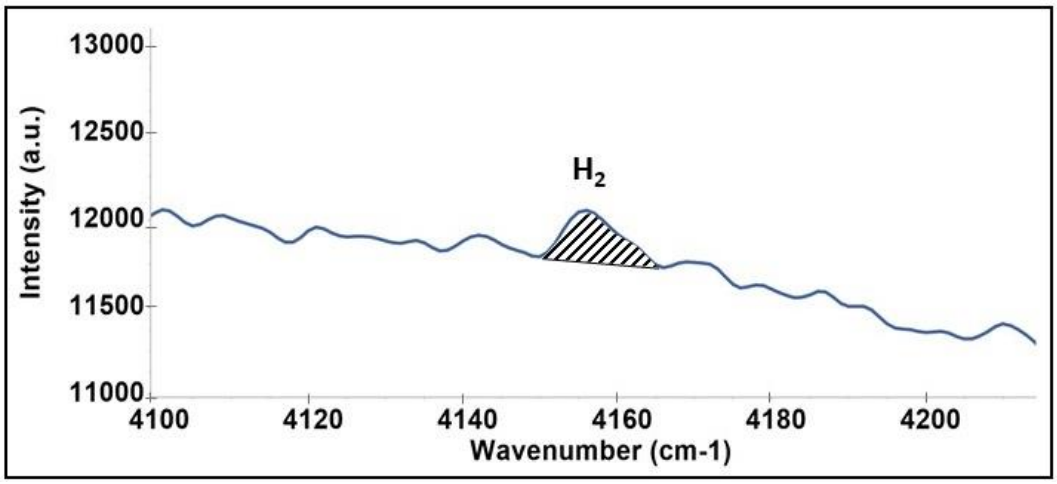


Figure 70 : Zoom du pic d'H_2 sur le spectre Raman au maximum de la concentration mesurée, 23 heures après l'injection d'H_2 dissous dans la nappe.

Le transfert des gaz dissous peut se produire par plusieurs phénomènes comme celui du mélange des masses d'eau lors d'injection de fluide, celui d'advection (phénomènes principaux) ou encore celui de diffusion (phénomène secondaire). Ces phénomènes peuvent être notamment reliés aux processus déterminés lors de l'injection d'He et de traceurs hydrogéologiques où deux régimes hydrodynamiques ont été mis en évidence : l'un lié à une porosité matricielle et le second lié à une porosité fissurale. Ceci peut s'exprimer par la présence d'un double pic au niveau des concentrations d'He dissous (Figure 31B et C) et d'H_2 dissous (Figure 69C).

De plus, les concentrations maximales en H_2 dissous diminuent principalement selon la distance par rapport au puits d'injection (Figure 69). Les vitesses des concentrations maximales en H_2 dissous détectées au PZ2 bis (57 $m.j^{-1}$) et PZ2 ter (17 $m.j^{-1}$) seraient influencées par des phénomènes combinés entre le mélange des masses d'eau et la diffusion provoquée dans la cuve avant injection et par le débit d'injection d'H_2 à travers le PZ2 dans la nappe tandis que celle relative au PZ3 (3 $m.j^{-1}$) semblerait cohérente avec l'écoulement naturel de l'aquifère montrant un phénomène advectif dans la matrice crayeuse. Quant à celle relative au PZ4 (5 $m.j^{-1}$), elle témoignerait d'un phénomène à la fois d'advection et de diffusion lié à une ou des fissure(s) au sein de la roche encaissante puisque la concentration maximale d'H_2 dissous a été mesurée à une valeur identique à celle du PZ3 dont ces deux piézomètres sont situés à 10 m de distance. Cette légère différence de vitesse des concentrations maximales en gaz dissous que ce soit lors de l'injection d'He (Figure 31B et C) ou celle d'H_2 (Figure 69C) aux PZ3 et PZ4 peut s'expliquer par des phénomènes de sorption/désorption des gaz initialement dissous entre les distances PZ2-PZ3 (10 m) et PZ2-PZ4 (20 m) selon les couches géologiques sus-jacentes. En effet, la limite

couche sableuse/couche crayeuse est moins profonde dans la zone non saturée (ZNS) (Figure 18) diminuant le niveau piézométrique et les concentrations en O_2 dissous du PZ2 au PZ3 contrairement aux constatations effectuées pour le PZ4 (Figure 34B et Figure 35), comme explicité dans la section *3.1) Détermination d'une ligne de base hydrogéologique et physico-chimique* du chapitre 3 de ce manuscrit.

La présence des phénomènes de transfert des gaz dissous peut être confirmée par la modélisation des données acquises de manière continue, par exemple celles liées aux dynamiques de transfert de l'H_2 dissous dans la nappe à 7 m en aval du puits d'injection (au PZ2 ter). Cette modélisation peut mettre en évidence un chemin préférentiel en termes de concentrations et d'évolution de ce gaz aux échelles spatiale et temporelle qui peut être comparé à celui obtenu par la technique SYSMOG.

La modélisation du transport des traceurs ou d'un soluté (par exemple un gaz dissous, l'H_2) en milieu poreux peut s'effectuer à l'aide du logiciel TRAC permettant de répondre à deux objectifs principaux (Gutierrez et al., 2012; Klinka et al., 2012; Gutierrez et al., 2013) :

- Simuler le transport d'un soluté en traçant la courbe de concentration de ce dernier à un point de restitution et le dimensionner en fonction des paramètres suivants :
    - De la géométrie de l'écoulement du milieu :
        - En 1D : dimension longitudinale.
        - En 2D : dimensions longitudinale et transversale.
        - En 3D : dimensions longitudinale, transversale et selon la profondeur.
        - Radiale convergente.
    - Du type de milieu :
        - Infini : le traceur ou soluté peut se diriger en amont comme en aval du point d'injection.
        - Semi-infini : le traceur ou soluté se dirige en aval du point d'injection.
    - Du type d'injection :
        - Durée brève : injection de la masse du soluté sur une durée courte par rapport temps d'écoulement du milieu.
        - Durée continue : injection de la masse du soluté sur une durée comparable du temps d'écoulement du milieu.
    - Du type de traceur ou soluté utilisé :
        - Masse du soluté injecté

        - Composant de désintégration : si le soluté est sujet à une dégradation temporelle intrinsèque ou radioactive
    - Des conditions aux limites :
        - Epaisseur de l'aquifère.
        - Porosité effective du milieu.
        - Section d'écoulement : si l'injection du soluté s'est déroulée dans un puits, alors la section sera celle de ce puits ou du tuyau d'injection installé à l'intérieur.
        - Dispersivité : elle peut être constante ou variable.

- Interpréter le traçage à partir de données expérimentales acquises importées dans ce logiciel en termes de temps, de concentration et de débit du soluté selon un ajustement des paramètres hydrodispersifs du milieu précédemment cités, à fixer dans le modèle.

Ainsi, le coefficient d'ajustement entre la simulation du modèle et la tendance des données acquises détermine la capacité de la technique, à condition que les modèles numériques se rapprochent des conditions expérimentales. Pour obtenir une approximation maximale, deux modèles distincts sont à définir :

- Un modèle d'injection simulant la forme initiale du panache du fluide injecté au puits d'injection (PZ2). Il permet de sélectionner les conditions initiales du modèle de diffusion mais aussi de contraindre les fluctuations des concentrations constatées afin d'observer une influence potentielle du processus d'injection sur la zonation des modèles de concentration au sein du panache initial.
- Un modèle d'advection-diffusion qui simule la propagation du panache en corrélation avec les conditions initiales préétablies, par exemple à 7 m en aval du puits d'injection (au PZ2 ter).

4.4.1) Modélisation 2D de l'injection d'H_2 dissous

La modélisation par injection vise à étudier la forme horizontale et verticale du panache initial après injection d'eau saturée en H_2 mais aussi à sélectionner les conditions initiales pour les simulations de transport au sein de l'aquifère considéré. Pour définir les paramètres du modèle, il est utile de rappeler la méthode d'injection et les paramètres hydrodynamiques de l'aquifère.

Un volume de 5 m^3 rempli d'eau extraite de la nappe et saturée en H_2 a été injecté à travers le piézomètre PZ2 (diamètre de 0,085 m) par gravité à partir d'un tube de 10 mètres de long perforé (Figure 27) pour permettre l'injection de l'eau au sein de l'aquifère (Zone Saturée). La Figure 71 montre une représentation schématique de cette configuration d'injection. De plus, pendant et après saturation de l'eau en H_2, certaines propriétés physico-chimiques de ce fluide telles que le potentiel d'oxydo-réduction, le pH (Gombert et al., 2021 et sections *4.1* à *4.3* de ce chapitre 4) ont été modifiées, tandis que la salinité donc la densité de l'eau sont restées stables. L'aquifère a un faciès bicarbonaté calcique avec un niveau piézométrique moyen à 13 m de profondeur sur l'ensemble du site (Gombert et al., 2014; Lafortune et al., 2020; Tableau 13; Tableau 14 et Tableau 16; Figure 33 et Figure 35). Il présente une forte anisotropie en termes de perméabilité et de porosité dans les directions verticale et horizontale (Gombert et al., 2014b). Cependant, dans un souci de simplification, une perméabilité homogène est supposée au sein de la zone proche du puits d'injection (Figure 71).

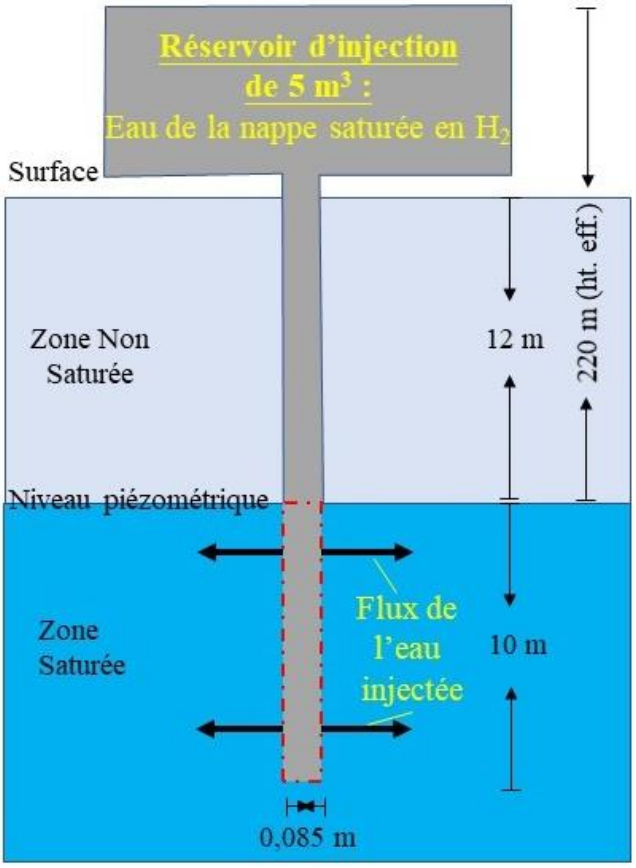


Figure 71 : Représentation schématique de la méthode d'injection sur le site expérimental de Catenoy à travers le PZ2 où le niveau piézométrique est localement situé à 12 m de profondeur.

Les dimensions du réservoir d'injection, du piézomètre et les profondeurs de l'aquifère sont référencées. La hauteur effective (ht. eff.) d'une valeur de 220 m de l'eau injectée a été calculée en convertissant le volume du réservoir en tube cylindrique d'un diamètre de 0,085 m.

Un modèle bidimensionnel peut être considéré en tenant compte des profils de concentration vertical et horizontal du panache injecté (Figure 72). Le profil de concentration est généralement régi par l'équation de Darcy décrivant l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux (Dassargues, 2020b; Eq.23) :

$$Q = -K \times (\Delta h / \Delta L) \times A \qquad (23)$$

Où Q = Débit volumique (en $m^3.j^{-1}$)
K = Conductivité hydraulique (en $m.j^{-1}$), également appelée vitesse de Darcy ou coefficient de perméabilité déterminé généralement pour une eau douce entre 12 et 15 °C.
Δh = Variation de la charge hydraulique (en m)
ΔL = Variation de la distance d'écoulement (en m)
(Δh / ΔL) = Gradient hydraulique (sans unité)
A = Section transversale de l'écoulement (en m^2)

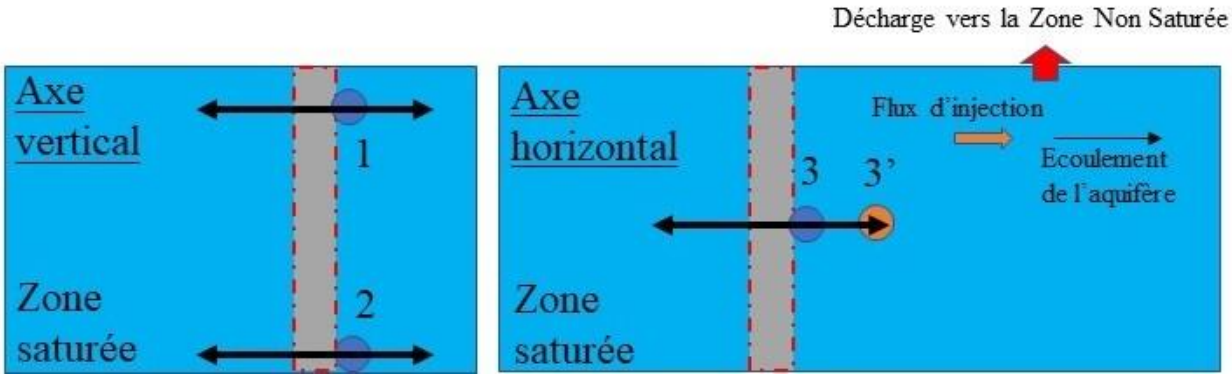


Figure 72 : Représentation schématique du modèle en 2D tenant compte des profils de concentration vertical (à gauche) et horizontal (à droite) du panache injecté.

Le premier schéma à gauche permet de comparer deux flux verticaux d'eau lors de l'injection entre les points 1 et 2 représentants des profondeurs différentes. Le second à droite permet de comparer deux points le long d'un trajet d'écoulement horizontal commun avec les points 3 et 3' représentant des eaux plus jeunes et plus anciennes lors de l'injection.

Deux scénarios sont envisagés pour les profils de concentration en H_2 dissous, à savoir la distribution verticale (spatiale) et la distribution horizontale (temporelle). Un mélange progressif et complet se serait produit au sein des eaux injectées sur le site de Catenoy en raison des caractéristiques proches entre ces dernières (saturées en H_2) et celles de l'aquifère (non saturées en H_2). Dans ce cas, la concentration en H_2 dans les eaux mixtes dépend uniquement du débit volumique (Q).

Selon l'équation (23), ce débit est fonction de la conductivité hydraulique (K) elle-même dépendante des caractéristiques du milieu poreux et du fluide. Ainsi, cette conductivité hydraulique évolue généralement selon la viscosité dynamique et la densité (soit la masse volumique) du fluide dans le milieu. En supposant une perméabilité homogène au sein de l'aquifère, la conductivité hydraulique a été identique lors de l'injection pour les points 1 et 2 de la Figure 72.

Le débit volumique est également influencé par la charge hydraulique (Eq.23) déterminée par la somme des hauteurs de pression (ψ) et d'élévation (z). Dans cette étude, la charge hydraulique a été également supposée identique lors de l'injection pour les points 1 et 2 de la Figure 72 puisque la différence de pression entre ces deux points est jugée négligeable en raison de la faible différence d'élévation et de la conception du tube d'injection comportant un nombre d'orifices plus important pour les deux derniers mètres de profondeur (Figure 27D), l'impact de cette différence n'étant pas pris en compte dans cette étude. En guise d'exemple, si l'élévation de référence est prise au point le plus bas du piézomètre, la charge hydraulique pour les points 1 et 2 a été de 230 mètres au commencement de l'injection. Par conséquent, il n'y a pas de différence de quantité d'H_2 dissous injectée entre ces points en compensant la différence de débit due à des profondeurs différentes par la création d'orifices supplémentaires dans le tube d'injection comme expliqué précédemment : cette conclusion est basée sur l'hypothèse d'une homogénéité de la perméabilité au sein de l'aquifère.

Cependant, une hétérogénéité qualitative de ce paramètre a été observée par Gombert et al. (2014) sur trois niveaux de profondeurs jusqu'au point bas des piézomètres :

- De 1 à 14 m : perméabilité faible
- De 14 à 18 m : perméabilité forte
- De 18 à 25 m : perméabilité faible.

Ceci se traduit par une quantité plus élevée d'eau circulant dans l'aquifère au travers des piézomètres à des profondeurs comprises entre 14 et 18 m. Aussi, la quantification du débit volumique n'est, pour l'instant, pas possible en raison d'un manque de données sur la conductivité hydraulique. Néanmoins, des ordres de grandeurs ont été établis pour ce dernier paramètre selon la ou les lithologie(s) rencontrée(s) en corrélation avec celles de l'aquifère de Catenoy (Dassargues, 2020b; Figure 18 et Tableau 24).

Tableau 24 : Valeurs caractéristiques générales de la conductivité hydraulique K (en $m.s^{-1}$) selon le type de lithologie et d'objets structuraux (modifié d'après Dassargues, 2020b).

Type de lithologie	Chemins préférentiels de migration	Valeur de la conductivité hydraulique K ($m.s^{-1}$)
Calcaires et dolomies	Karstification	$1*10^{-5} – 1*10^{-1}$
	Fissures	$1*10^{-9} – 1*10^{-3}$
	Sans fissures	$1*10^{-12} – 1*10^{-9}$
Craies	-	$1*10^{-6} – 1*10^{-3}$
Sables	-	$1*10^{-6} – 1*10^{-2}$
Silts	-	$1*10^{-7} – 1*10^{-4}$
Limon, lœss et argiles	-	$1*10^{-13} – 1*10^{-7}$

Un cas d'étude au sein d'un aquifère crayeux du Crétacé situé dans le Bassin du Geer en Belgique a notamment permis de déterminer des valeurs de conductivité hydraulique variant entre $1*10^{-4}$ et $1*10^{-3}$ $m.s^{-1}$ en raison d'une hypothèse d'interconnexion des fractures, failles et discontinués entre elles (Dassargues and Monjoie, 1993; Dassargues, 2020b). Si tel est le cas sur le site de Catenoy, il se pourrait que la conductivité hydraulique soit dans la même gamme de valeurs.

L'injection ayant été effectuée principalement par gravité, le débit volumique en un point donné a diminué temporellement avec la perte de charge. Par conséquent, une légère différence horizontale des quantités en H_2 dissous injectée aurait dû être générée de part et d'autre du puits d'injection à la même profondeur. Malgré un nombre d'orifices plus important dans les niveaux inférieurs du puits d'injection (entre 22 et 25 m de profondeur) par rapport aux niveaux supérieurs situés sous le niveau des crépines (15 m de profondeur) (Figure 27D), le mélange entre l'eau saturée en H_2 injectée au contact de l'eau de l'aquifère a été progressif. Un gradient de concentration s'est ainsi créé au sein du mélange avec un centre plus concentré en H_2 dissous entouré d'eaux progressivement diluées. Il convient de noter que le taux de déchargement du fluide doit diminuer au cours du temps en raison d'une perte de charge de pression, entraînant par conséquent, une diminution progressive du gradient de concentrations horizontales du centre vers la périphérie du point d'injection (Figure 73).

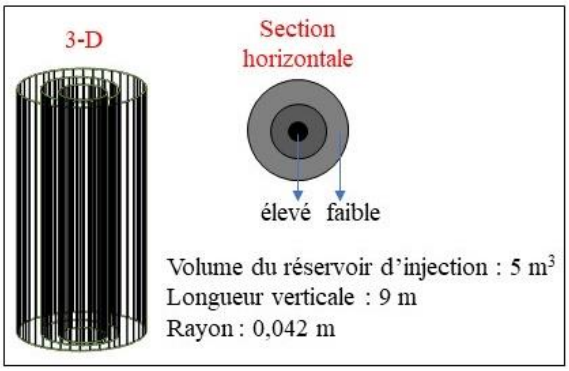


Figure 73 : Représentation schématique de la forme initiale simulée du panache d'eau saturée en H_2 injecté dans la nappe.

Dans une vue en trois dimensions, le panache injecté a une forme cylindrique d'une longueur verticale de 9 mètres et d'un rayon de 0,042 m. Horizontalement, le centre a un rayon réduit mais présente une concentration élevée en H_2 tandis qu'en bordures, la concentration en H_2 est faible en raison de la diminution du volume de déchargement du fluide au cours du temps.

4.4.2) Modélisation d'advection-diffusion

L'injection d'H_2 dissous dans l'aquifère s'est réalisée à une vitesse très élevée : débit de 2 $m^3.h^{-1}$ durant 2,5 heures (Lacroix et al., 2020a, 2020b; Gombert et al., 2021) tandis que la vitesse d'écoulement naturelle de la nappe est de 3 $m.jour^{-1}$ (Gombert et al., 2014b; Lafortune et al., 2020). Ainsi, la vitesse du panache d'H_2 dissous à la suite de l'injection a été tellement rapide localement au puits d'injection par rapport à la vitesse d'écoulement de la nappe que l'injection peut être considérée comme brève ou instantanée. De plus, l'injection d'H_2 dissous s'est effectuée à l'aide d'un tuyau perforé dans les deux sens longitudinaux mis en place dans le puits d'injection, se traduisant par un type de milieu infini pour la réalisation du modèle (Gutierrez et al., 2013; Figure 74).

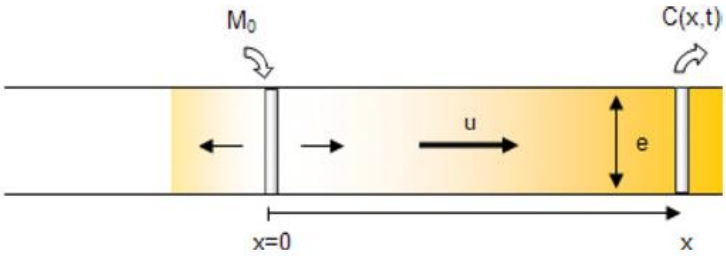


Figure 74 : Représentation schématique en 1D d'une injection brève d'un soluté de masse M_0 selon un axe longitudinal au sein d'un milieu infini (Klinka et al., 2012; Gutierrez et al., 2013).

Les symboles x représentent la distance entre le point d'injection et le point de restitution, u la vitesse d'écoulement de la nappe, e l'épaisseur de l'aquifère et C(x,t) la concentration détecté du soluté au point de restitution (x,y).

Après l'injection d'H_2 dissous dans l'aquifère, la dispersion et le transport des panaches injectés ont été principalement contrôlés par advection (c'est-à-dire l'écoulement de l'eau) et la diffusion de l'eau injectée sous un gradient de concentration au sein de l'aquifère (Socolofsky and Jirka, 2002). Par exemple, dans un scénario unidimensionnel, l'évolution de la concentration en H_2 dissous (C) tenant compte de ces deux mécanismes est représentée par l'équation (Eq.24) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2{}_i} - \frac{\partial u_i C}{\partial x_i} \qquad (24)$$

Où x = Distance entre le point d'injection et le point de restitution à chaque instant t_i
u = Vitesse d'écoulement de la nappe à chaque instant t_i
Et D = Coefficient de diffusion

L'évolution des concentrations en H_2 dissous par cette équation unidimensionnelle d'advection-diffusion ci-dessus (Eq.24) se traduit graphiquement par une diminution progressive en amplitude de la concentration maximale mesurée et un élargissement du panache à des instants t différents selon la distance en aval (Figure 75). Cette évolution est par ailleurs confirmée par les résultats acquis dans cette étude (Figure 69).

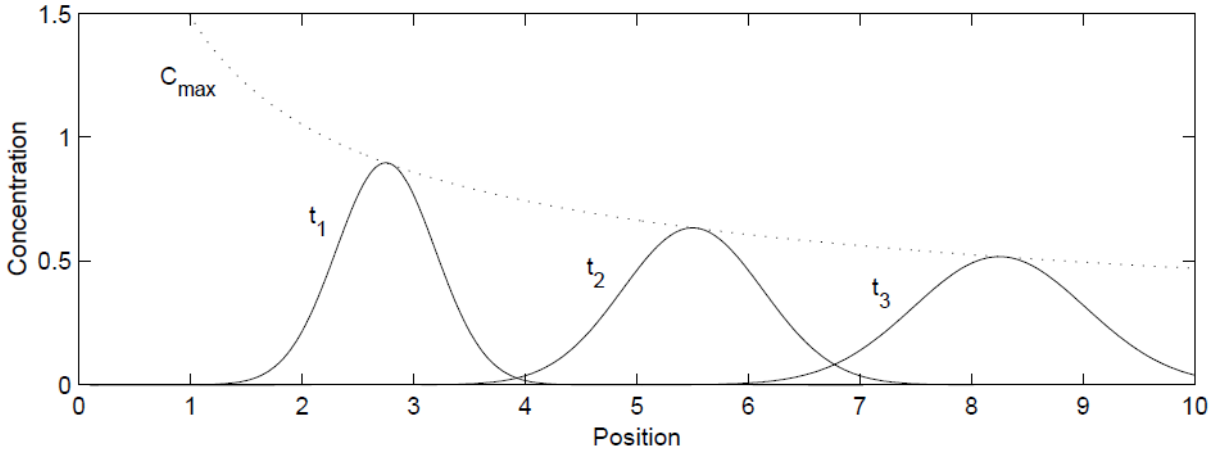


Figure 75 : Solution schématique de l'évolution des concentrations maximales mesurées à des instants t_1, t_2 et t_3 lorsque le panache se déplace vers l'aval selon l'équation d'advection-diffusion en 1D (Socolofsky and Jirka, 2002; Eq.24).

La ligne pointillée représente la concentration maximale lorsque le panache se déplace vers l'aval.

L'équation (24) ci-dessus peut être adaptée selon le mode d'injection effectué (forme initiale du panache injecté et durée de l'injection) dans le milieu étudié : plusieurs solutions peuvent être modélisées à chaque condition d'injection et propriété hydrodynamique du milieu à l'aide du logiciel TRAC (Gutierrez et al., 2012; Klinka et al., 2012; Gutierrez et al., 2013).

Sur le site de Catenoy dans cette étude, une supposition est établie lors de l'injection sur la concentration d'H_2 dissous détectée (à 7 m en aval (PZ2 ter) du puits d'injection) qui est identique sur toute la longueur de la membrane en lien avec le débit du panache injecté. Aussi, l'influence de l'écoulement hydrologique s'effectue principalement selon deux dimensions : longitudinale et transversale.

Durant les expériences d'injection d'He en avril 2019 (Lafortune et al., 2020) puis d'H_2 dissous en novembre 2019 (Gombert et al., 2021), le sens d'écoulement de la nappe sur le site de Catenoy a été vérifié par des mesures de niveau piézométrique. Dans Gombert et al. (2014), les piézomètres ont été forés et positionnés selon un axe d'écoulement déterminé Ouest-Est (W-E). Cependant dans l'étude actuelle (en 2019-2020), il s'est avéré que l'écoulement de la nappe a un sens légèrement différent après vérification selon un axe défini WSW-ENE.

Par conséquent, un angle de 17,6 ° a été déterminé entre l'alignement des piézomètres et le sens de l'écoulement de la nappe, par la réalisation de cartes piézométriques du site (Figure 76).

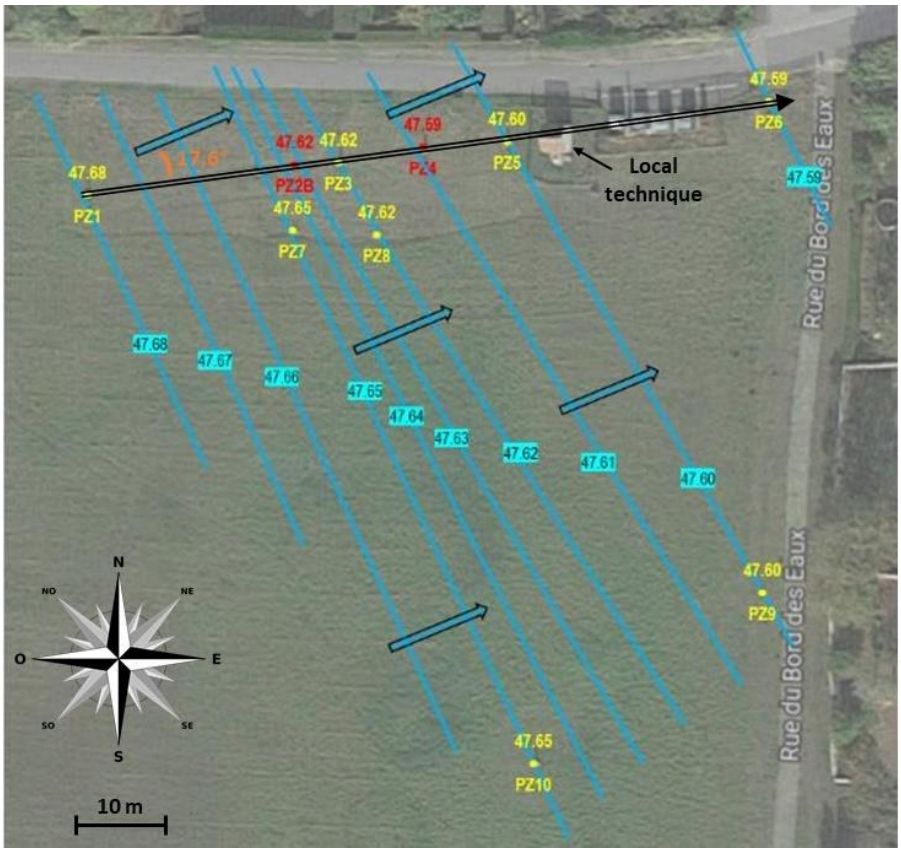


Figure 76 : Carte piézométrique du site de Catenoy à la date du 01/04/2019 (veille de l'injection d'He dissous).

Les lignes bleues sont les isopièzes (avec mention du niveau piézométrique en m NGF), les valeurs jaunes sont les mesures piézométriques réalisées le 01/04/2019 à chaque piézomètre du site, les flèches bleues matérialisent la direction de l'écoulement local de la nappe : les piézomètres marqués en rouge n'ont pas été pris en compte dans le tracé de cette carte puisqu'elles ont été considérées comme aberrantes par rapport aux autres et à la tendance des valeurs remarquée en 2012 lors de l'équipement du site. Quant à la flèche double noire, elle représente l'alignement des piézomètres.

Cette différence entre la direction d'alignement des piézomètres et celle de l'écoulement naturel de la nappe est représentée schématiquement par la Figure 77, où l'avancement du panache injecté dans la nappe suit une forme ellipsoïdale (illustrée en bleu).

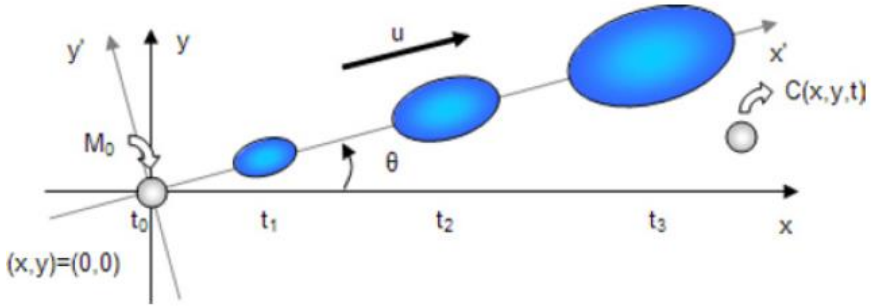


Figure 77 : Représentation schématique de l'avancement du panache en bleu du soluté injecté (sur la base d'une injection brève) à deux dimensions avec une direction spécifique de l'écoulement de la nappe par rapport à l'axe des abscisses pris comme axe de référence, dépendant de l'angle θ (Klinka et al., 2012; Gutierrez et al., 2013).

La modélisation de la concentration du soluté détecté (C) au point de restitution (x,y) au temps t liée aux phénomènes d'advection et de diffusion correspondant à une injection brève en 2D est régie par l'équation suivante (25) (Klinka et al., 2012; Gutierrez et al., 2013) :

$$C\ (x, y\ , t) = \frac{M_0}{4\ \pi e \omega t \sqrt{D_L D_T}}\ exp\ \left[- \frac{(x\prime - ut)^2}{4 D_L t} - \frac{y\prime^2}{4\ D_T t} \right] * \exp\ (-\lambda t) \qquad (25)$$

Où M_0 = Masse du soluté injecté
e = Epaisseur de l'aquifère
ω = Porosité effective
D_L = Dispersion selon la direction longitudinale x. Elle se définit par le produit de la dispersivité longitudinale (α_L) et de la vitesse de l'écoulement de l'aquifère (u)
D_T = Dispersion selon la direction transversale y. Elle se définit par le produit de la dispersivité transversale (α_T) et de la vitesse de l'écoulement de l'aquifère (u)
x' = x cos θ + y sin θ
y' = x sin θ + y cos θ
u = Vitesse d'écoulement de l'aquifère
exp (-λt) = Terme de désintégration (dans cette étude, le soluté utilisé pour cette modélisation est l'H_2 dissous qui ne subit pas de désintégration intrinsèque ou radioactive. Ainsi, le dernier terme (exp (- λt)) de l'équation (25) n'existe pas).

Dans cette étude, la dispersivité[5] totale influençant la dispersion du fluide injecté est supposée constante et les conditions du modèle 2D établi ont été fixées par deux types de données (Tableau 25) :

- Le premier pour les données connues : masse du soluté injecté, porosité effective, vitesses d'écoulement selon la loi de Darcy et de l'aquifère, distances longitudinale et transversale, déterminées par les travaux de Lafortune et al. (2020) ainsi que l'angle entre le point de restitution et la direction de l'écoulement naturel de la nappe.
- Le second pour les données définies arbitrairement : épaisseur apparente de l'aquifère, dispersivités longitudinale et transversale, facteur de retard. Les deux valeurs de

[5]La dispersivité est l'aptitude d'un milieu perméable à déterminer la dispersion cinématique de l'eau. Il s'agit d'un des paramètres hydrodynamiques permettant de caractériser l'hétérogénéité d'un aquifère par la présence de plusieurs filets d'eau pouvant se mélanger entre eux. Elle dépend des distance et direction considérées (Société suisse d'hydrologie, 2002).

dispersivité ont été ajustées de manière automatique avec un calage par optimisation des paramètres réalisée par le logiciel.

Tableau 25 : Valeurs et définition des paramètres hydrodynamiques du transfert de l'H_2 dissous dans la nappe à 7 m en aval du puits d'injection.

Les deux valeurs de dispersivité ont été ajustées de manière automatique par le logiciel selon les autres paramètres fixés.

Paramètres et valeurs connus	**Paramètres et valeurs arbitraires ou ajustées**	**Définition du paramètre**
M = 0,009 kg	-	Masse du soluté injecté
$\omega = 4*10^{-2}$	-	Porosité effective
$V = 3,00*10^{-6}$ m.s^{-1}	-	Vitesse d'écoulement selon la loi de Darcy
$u = 7,5*10^{-5}$ m.s^{-1}	-	Vitesse réelle de l'écoulement de l'aquifère (vitesse de pore)
x = 7 m	-	Distance longitudinale entre le point d'injection et celui de restitution
y = 0 m	-	Distance transversale entre le point d'injection et celui de restitution
θ = 17,6°	-	Angle entre la direction du point de restitution et la direction de l'écoulement naturel de la nappe
-	e = 11,3 m	Epaisseur apparente de l'aquifère
-	α_L = 2,99 m	Dispersivité longitudinale
-	α_T = 0,32 m	Dispersivité transversale
-	R_t = 1	Facteur de retard

Ceci a permis de définir le modèle le plus adapté (courbe de restitution en rouge sur la Figure 78) par rapport aux moyennes mobiles des concentrations d'H_2 dissous mesurées au spectromètre Raman (représentées en bleu sur la Figure 78) durant les 123 premières heures (soit les 5 premiers jours) après l'injection. Ce modèle présente un bon coefficient d'ajustement de 0,87 par rapport aux données analysées.

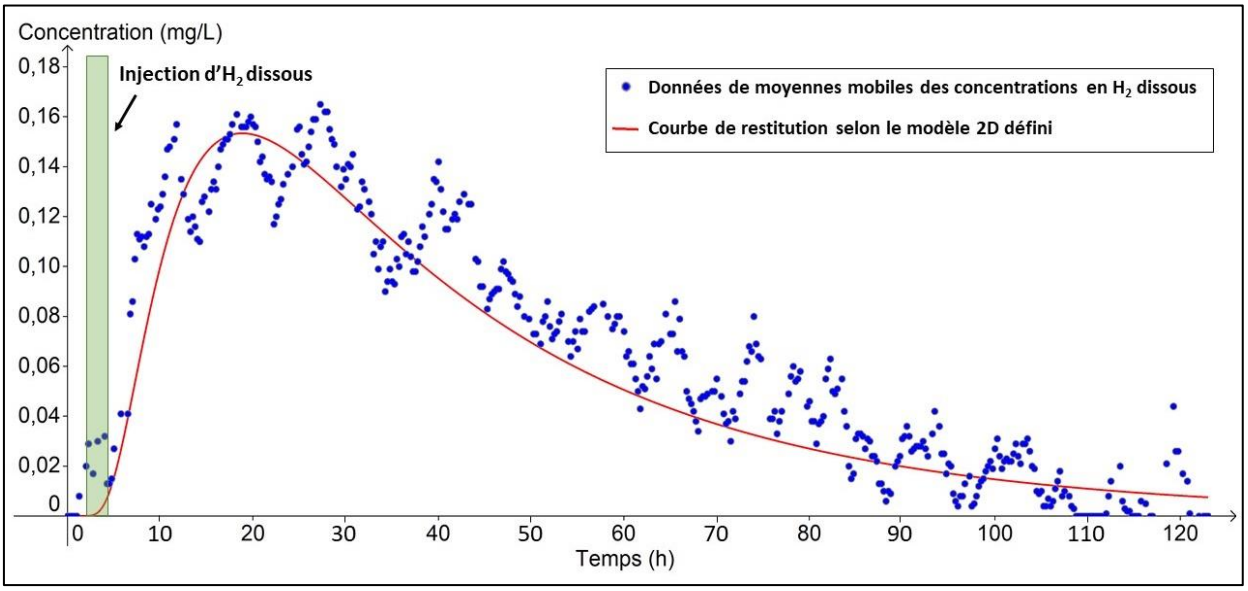


Figure 78 : Courbe de restitution la plus adaptée (en rouge) par rapport aux données de moyennes mobiles des concentrations en H_2 dissous calculés à partir des mesures spectroscopiques Raman (en bleu) durant les 123 premières heures (soit les 5 premiers jours) après l'injection.

Le rectangle vertical vert représente le moment et la durée de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe. Cette courbe d'évolution des concentrations en H_2 dissous a été établie sur 412 moyennes mobiles.

La modélisation par le logiciel TRAC (courbe rouge) présente un résultat comparable aux valeurs obtenues par la technique SYSMOG (représentées en bleu) (Figure 78). Cependant, quelques différences existent entre le modèle 2D défini et les données de moyennes mobiles des concentrations en H_2 dissous acquises pour les caractéristiques décrites dans le Tableau 26 : durée de restitution, temps d'arrivée de la première augmentation des concentrations et des concentrations maximales, temps moyen de séjour[6] et vitesse de transit dans la nappe.

[6]Le temps moyen de séjour (appelé aussi « temps de transit moyen ») correspond au temps tel que 50 % de la masse du soluté injecté est restitué. Graphiquement, il est représenté par l'abscisse du centre de gravité du nuage de ce soluté.

Tableau 26 : Caractéristiques du transfert de l'H_2 dissous injecté dans la nappe jusqu'à une distance de 7 m en aval du puits d'injection entre le modèle 2D définies par le logiciel TRAC et la tendance des données de moyennes mobiles calculées à partir des mesures spectroscopiques Raman.

Caractéristiques du soluté injecté (H_2 dissous) à partir du début de l'injection dans la nappe	**Modèle 2D défini à l'aide du logiciel TRAC**	**Tendance des données de moyennes mobiles des concentrations en H_2 dissous acquises**
Durée de restitution (disparition)	250 heures estimées (soit 10 jours et 10 heures)	123 heures (soit 5 jours et 3 heures)
Durée de la première augmentation des concentrations	3,4 heures	1,3 heure
Valeur temporelle des concentrations maximales	Un pic à 19 heures	Trois pics à 11,8 heures ; 18,3 heures et 27,3 heures
Concentrations maximales	0,15 $mg.L^{-1}$	0,16 $mg.L^{-1}$; 0,16 $mg.L^{-1}$ et 0,17 $mg.L^{-1}$
Temps moyen de séjour	35 heures	44,3 heures
Vitesse de transit	0,37 $m.h^{-1}$	0,71 $m.h^{-1}$
Vitesse moyenne	0,20 $m.h^{-1}$	-
Vitesse maximale	2,1 $m.h^{-1}$	-
Vitesse apparente	0,16 $m.h^{-1}$	-

Selon la courbe de restitution du modèle et l'évolution des concentrations en H_2 dissous mesurées, trois périodes temporelles ont été remarquées (Figure 78 et Tableau 26) :

- Pendant les 13 premières heures (phase d'augmentation des concentrations), ces deux tendances ont un coefficient de pente similaire mais sont décalées temporellement d'environ maximum 3 heures (avec une moyenne de 1,5 heures).
- De 13 à 30 heures après le début de l'injection d'H_2 dissous (phase « plateau incluant des variations sous forme de 3 pics »), la courbe de restitution sous-estime faiblement les concentrations mesurées et indique une seule valeur de concentration maximale 18 minutes (0,15 $mg.L^{-1}$) après la $2^{ème}$ concentration maximale mesurée (0,16 $mg.L^{-1}$).
- A partir de 30 heures après le début de l'injection d'H_2 dissous (phase de décroissance des concentrations), la courbe de restitution sous-estime faiblement les concentrations mesurées jusqu'au bout de 88 heures où elle suit la tendance moyenne des concentrations mesurées (indiquant une limite de détection d'H_2 de 0,02 $mg.L^{-1}$).

Ces différences observées peuvent être liées à plusieurs paramètres :

- La forme du panache initial injecté puisque le modèle ne tient pas compte de la zonation horizontale de ce panache, représentée sur la Figure 73.
- Les conditions aux limites :
  - Etablissement de chaque modèle à partir du logiciel TRAC par l'utilisation d'une solution analytique pré-définie en intégrant la dimension de l'écoulement, le type d'injection, de milieu, de dispersivité (Klinka et al., 2012). Dans cette étude, la solution n°5 a été utilisée : la dispersivité de l'H_2 est fixée comme constante (Tableau 27), sans aucune certitude sur la durée au même point de détection de manière expérimentale.
  - Nécessité de fixer les contraintes sur les données hydrodynamiques même en estimant certaines pour borner le modèle : masse du soluté injecté, porosité effective, vitesse d'écoulement selon la loi de Darcy et de l'aquifère, distances longitudinale et transversale, l'angle entre le point de restitution et la direction de l'écoulement naturel de la nappe, l'épaisseur apparente de l'aquifère et le facteur de retard (Tableau 25).
- Les limites du modèle simplifié qui présentent une courbe lisse avec un seul pic de concentration maximale d'H_2 dissous, alors que les valeurs mesurées montrent des fluctuations importantes (Figure 72, Figure 78 et Tableau 26) d'environ toutes les 10-12 heures englobant de plus faibles fluctuations d'environ toutes les 4-6 heures. Ces fluctuations pourront être liées aux variations de pression, de température ou d'humidité relative :
  - D'après les seules mesures disponibles dans cette étude, il semblerait avoir une relation avec les valeurs d'humidité relative atmosphérique. Pour confirmer l'importance de ce paramètre sur ces fluctuations, des acquisitions de mesures synchrones entre l'humidité relative dans la ZNS et les mesures d'H_2 dans la ZS par spectroscopie Raman seraient nécessaires.
  - Des phénomènes plus importants de sorption/désorption des gaz dissous (O_2, He et H_2 d'après l'évolution des concentrations illustrée en figures dans cette étude) peuvent se produire dans la zone entre le PZ2 et le PZ3, y compris au PZ2 ter où sont acquises les mesures d'H_2 par spectroscopie Raman. En effet, la limite couche sableuse/couche crayeuse a une profondeur plus faible dans la ZNS (Figure 18) comme décrit dans la section *3.1* pour l'établissement de la ligne de base au chapitre 3 et dans la section *4.4* pour la dynamique de transfert des gaz dissous à ce chapitre. Des mesures complémentaires à ce sujet permettraient d'étayer ou non cette réflexion.

Tableau 27 : Liste des solutions analytiques pré-définies avec les paramètres, dans la version 1.6.8 du logiciel TRAC (Klinka et al., 2012).

N° de solution TRAC	Dimension(s) de l'écoulement	Type d'injection	Type de milieu	Dispersivité	Paramètres	Terme source	Unité SI	Validation
2	1D	Brève	Infini	Constante	M_0, A, ω, u, α_L, x, t, (λ)	Masse	kg	oui
3	1D	Brève	Semi-infini	Constante	M_0, A, ω, u, α_L, x, t, (λ)	Masse	kg	oui
10	1D	Continue	Infini	Constante	q_m (C_0*Q), A, ω, u, α_L, x, t, (λ)	Flux massique	kg/s	oui
7	1D	Continue	Semi-infini	Constante	C_0, u, α_L, x, t, (λ)	Concentration	kg/m3	oui
8	1D	Continue	Semi-infini	Constante	C_0, u, α_L, x, t, (λ_{nappe})	Concentration	kg/m3	oui
9	1D	Continue	Semi-infini	Constante	q_m (C_0*Q), A, ω, u, α_L, x, t, (λ)	Flux massique	kg/s	oui
4	2D	Brève	Infini	Constante	M_0, e, ω, u, α_L, α_T, x, y, t, (λ)	Masse	kg	oui
5	2D	Brève	Infini	Constante	M_0, e, ω, u, α_L, α_T, x, y, (θ), t, (λ)	Masse	kg	oui
6	2D	Brève	Infini	Variable	M_0, e, ω, u, α_L, α_T, P_L, P_T, x, y, t, (λ)	Masse	kg	oui
11	2D	Continue	Infini	Constante	q_m (C_0*Q), e, ω, u, α_L, α_T, x, y, t, (λ)	Flux massique	kg/s	oui
1	Radial	Brève	Infini	Constante	M_0, e, r, ω, Q_p, α_L, t, (λ)	Masse	kg	(1)
18	Radial	Brève	Infini	Constante	M_0, e, r, ω, Q_p, α_L, t, (λ)	Masse	kg	oui
19	Radial	Continue	Infini	Constante	q_m, e, r, ω, Q_p, α_L, t, (λ)	Flux massique	kg/s	oui

(1) Solution inexacte dans certaines conditions, la fonction approchée 18 a été développée afin de pallier à ce problème.

Ce modèle en 2D défini à l'aide du logiciel TRAC constitue donc une première approche permettant de représenter la dynamique de transfert de l'H_2 dissous à la suite de l'injection de ce gaz dans la nappe. Cela permet d'en déduire que la technique SYSMOG utilisée dans cette étude est une méthode robuste et efficace pour la surveillance de la diffusion d'H_2 dissous en milieu aquifère. Dans ce modèle, certaines conditions hydrodynamiques liées à l'injection et aux propriétés de l'aquifère au sein de cette étude sont connues comme la masse du soluté injecté, la porosité effective, les vitesses d'écoulement selon la loi de Darcy et de l'aquifère, les distances longitudinale et transversale, l'angle entre le point de restitution et la direction de l'écoulement naturel de la nappe. Quant à l'épaisseur de l'aquifère, elle reste dans la même gamme de valeurs comparables à celles de Lafortune et al. (2020), c'est-à-dire 11,3 m vs 14 m. Le rapport entre les valeurs des deux dispersivités ajustées automatiquement est cohérent selon une relation empirique définie ($\alpha_L/100 < \alpha_T < \alpha_L/10$) avec une dispersivité transversale de 11 fois inférieure à la dispersivité longitudinale (Gutierrez et al., 2012; Dassargues, 2020c). Ces dispersivités du fluide injecté dans la nappe sont chacunes dépendantes de leur facteur de dispersion et de la vitesse d'écoulement de l'aquifère (Gutierrez et al., 2013; Eq.25).

Néanmoins, ce modèle basé sur un écoulement mixte diffusif/advectif issu d'un écoulement monocanal pourra être amélioré en adaptant les valeurs de certains paramètres hydrodynamiques comme la forme du panache initial injecté, le facteur de retard, les dispersivités longitudinales et transversales. Dans ce cas, il serait intéressant de tenir compte des incertitudes sur les valeurs de

diffusivité de l'H_2 mais aussi des différents modes d'écoulement du fluide tels qu'influencés par l'existence de chemins multicanaux au sein de l'aquifère calcaire. Cette possibilité avait été évoquée par Lafortune et al. (2020), qui mettait en avant la possibilité d'une porosité mixte, matricielle et fissurale au sein de l'aquifère.

En effet, sur la courbe de la Figure 78, une fluctuation apparente de l'évolution des concentrations en H_2 dissous est nettement distinguée, en lien avec un écoulement multicanal dans des milieux hétérogènes. Bodin (2020) a défini un nouveau code de calcul sur la base d'un modèle d'écoulement multicanal. La Figure 79 illustre cet aspect. Nous prévoyons d'appliquer ce code de calcul aux mesures d'H_2 dissous déterminées par spectroscopie Raman afin d'essayer de rendre compte des fluctuations observées sur la Figure 78. Ceci nécessiterait l'utilisation d'un autre logiciel comme TRACI95 ou MFIT *a contrario* du logiciel TRAC qui ne prend pas en compte ce nouveau code (Gutierrez et al., 2013; Bodin, 2020). Les résultats de modélisation ainsi obtenus permettront de statuer sur la pertinence d'un écoulement de type multicanal.

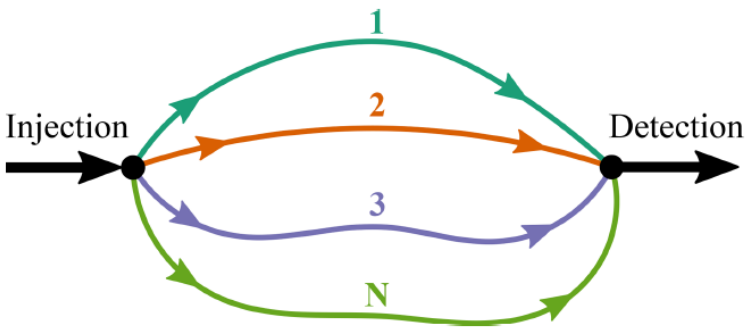


Figure 79 : Représentation schématique de la modélisation multicanale du point d'injection jusqu'au point de détection du soluté (modifiée d'après Leibundgut et al., 2009 dans Bodin, 2020).

Comme les concentrations d'H_2 dissous suivies à partir de mesures Raman (à 7 m en aval) lors de l'expérience d'injection sont correctement modélisées en 2D par un code ne considérant que le transport, elles ne semblent pas être influencées par des réactions chimiques induites par l'injection d'H_2 dissous (débit de $2 m^3.h^{-1}$ durant 2,5 heures) au sein de la nappe aquifère. Néanmoins, la modélisation 2D effectuée à l'aide du logiciel TRAC pourrait être sûrement améliorée dans ce sens en intégrant un nombre de données supplémentaires qui sera à acquérir de manière continue et synchrone aux mesures de gaz dissous et à modéliser par d'autres logiciels possibles (Steefel et al., 2015).

Chapitre 5 : Recommandations pour le monitoring géochimique à l'aplomb des cavités salines de stockage de gaz comme l'H_2

Le stockage souterrain d'H_2 en cavités salines implique une injection de ce gaz dans des volumes souterrains de plusieurs dizaines voire centaines de milliers jusqu'au million de m^3 et situés entre 300 et 1400 m de profondeur. Dans ce contexte, la dimension sécuritaire revêt, par conséquent, un aspect essentiel quant au développement à grande échelle et à la pérennité de ce type de stockage. Les recherches entreprises dans le cadre de cette thèse et les solutions métrologiques avancées permettent de proposer des premières recommandations pour le monitoring des futurs stockages d'H_2 en cavités salines.

5.1) Rappels du comportement physico-chimique et géochimique de l'H_2

En préambule de ces recommandations, il est utile de rappeler certains aspects comme le risque lié à l'utilisation de l'H_2, les propriétés physico-chimiques de cette molécule gazeuse, son comportement géochimique dans les milieux aqueux et poreux mais aussi son processus de migration et les impacts associés à travers les horizons géologiques environnants.

Le stockage souterrain d'H_2 peut présenter certains risques, en particulier ceux liés à des fuites potentielles de la cavité de stockage, du puits d'injection vers le milieu géologique environnant et en surface. L'H_2 est une molécule gazeuse très légère, ayant la masse molaire la plus faible parmi toutes les espèces gazeuses. Aussi, dans un contexte de fuites potentielles, elle peut se diffuser à la fois vers et au travers des horizons géologiques environnants et des aquifères sus-jacents. Selon les chemins préférentiels empruntés notamment à travers des porosités fissurale ou matricielle au sein des horizons, l'H_2 peut réagir chimiquement avec les différents milieux puisqu'elle est une espèce réductrice. Lorsque les molécules d'H_2 rencontrent des niveaux aquifères sus-jacents, une surveillance spécifique de ceux-ci est nécessaire étant donné qu'ils sont souvent des réservoirs potentiels d'eau potable ou potabilisable. Les réactions chimiques provoquées par l'apport d'H_2 dans le milieu telles qu'une désoxygénation, une modification du pH, une réduction des sulfates, une interaction avec les bactéries présentes peuvent fortement perturber le milieu (section *1.4) Mécanismes de transport de l'H_2 et processus hydrogéochimiques associés* du chapitre 1). Toute modification chimique à travers une réserve d'eau qui pourrait

servir à la consommation en eau potable pour une population, pourrait engendrer une modification de la ressource disponible ou des conséquences néfastes sur la santé humaine.

Dans le cas d'aquifères non-captifs, des échanges avec la zone non saturée (ZNS) peuvent se produire au travers des équilibres eau-gaz (ex. migration de l'H_2). La ZNS est en contact avec le sol et l'atmosphère de surface, des échanges cycliques ou non avec ceux-ci et la biosphère peuvent également être mis en évidence par l'étude de la concentration en gaz, de l'humidité, de la température, de la pression et de l'activité bactérienne du sol mais aussi de la pression atmosphérique. Ces échanges peuvent mettre en évidence les impacts possibles afin de les quantifier et d'en mesurer les conséquences.

En outre, l'H_2 possède un large domaine d'explosivité pour des concentrations comprises entre 4 et 75 %vol. Aussi, en cas de fuite dans ce type d'aquifère vers l'atmosphère pour des valeurs comprises dans cet intervalle de concentrations, le risque d'explosion naturelle ou provoquée sur le site est très important et peut être lourd de conséquence pour l'environnement, la vie industrielle et sociétale.

L'analyse de ces risques concernant les stockages d'H_2 en cavités salines a notamment été effectuée en simulant, sur plusieurs années voire dizaines d'années, certains scénarios possibles : rupture du puits en connexion avec la roche environnante de la cavité saline, fissuration dans la roche encaissante, influence de la contamination de l'H_2 par un métabolisme bactérien avec une composition du gaz contenu dans la cavité variable au cours du temps (Portarapillo and Di Benedetto, 2021).

5.2) Recommandations à la suite du retour d'expérience acquis sur le terrain

Le travail de recherche effectué dans le cadre de cette thèse, en particulier au travers de la démarche métrologique entreprise sur le site de Catenoy, se situe au plus près des enjeux de surface (risques et aléas) puisque la nappe phréatique composant ce site est l'une des dernières barrières naturelles avant que l'H_2 n'atteigne la surface. Il a abouti à un certain nombre de résultats cités dans les précédents chapitres n°2, 3 et 4, permettant de proposer des recommandations relatives au suivi d'une migration d'H_2 au travers de l'aquifère en cas de fuite. Le monitoring proposé et testé sur site est ainsi adapté pour la surveillance à moyen terme d'un site de stockage souterrain et pour évaluer les impacts géochimiques d'éventuels incidents/accidents sur l'environnement au plus près des enjeux cités précédemment. Il complète les différentes phases

et opérations de surveillance spécifique au sein d'un projet de stockage souterrain de gaz (Sorensen et al., 2014; Jenkins, 2020; Figure 8) qui seront réalisées par l'opérateur dans le cadre des règlementations, normes et bonnes pratiques en vigueur, comme la surveillance du maintien opérationnel du puits, des teneurs en gaz sur le site d'exploitation, de la stabilité mécanique de la cavité et le suivi de tout autre phénomène suite à une situation brutale naturelle ou accidentelle.

Suite au retour d'expérience sur l'application de ce monitoring dans les conditions de l'étude sur le site de Catenoy (Lafortune et al., 2020; Lacroix et al., 2020a, 2020b; Gombert et al., 2021; Lacroix et al., 2021), des propositions de paramètres hydrogéochimiques à suivre ont été établies pour la détection ainsi que la surveillance *in situ* et en continu d'une fuite d'H_2 atteignant une nappe en subsurface. De plus, en intégrant la compréhension des processus biogéochimiques suite à la présence d'H_2, des impacts hydrogéochimiques ont pu être déterminés et complètent ces propositions (Tableau 28) :

- La détection et la surveillance *in situ* et en continu d'une fuite d'H_2 ont été effectuées à partir de plusieurs catégories de mesures, pour lesquelles des niveaux de priorisation ont été définis :
  - Monitoring nécessaire ou utile pour les mesures et analyses suivantes :
    - Paramètres physico-chimiques comme le potentiel d'oxydo-réduction (ORP) et l'O_2 dissous
    - Gaz dissous tels que le N_2, O_2, CO_2 et l'H_2
    - Traceurs hydrogéologiques notamment un organique fluorescent (l'uranine), un inorganique incolore ou ionique (le chlorure de lithium, LiCl) et un gazeux (l'hélium, He).
  - Monitoring souhaitable et/ou sous certaines conditions pour les mesures et analyses suivantes :
    - Niveau piézométrique (dans le cas d'un volume élevé injecté et d'un risque de dégazage dans le puits)
    - Gaz dissous tels que le CH_4 (lors d'une présence de CO_2, d'H_2 et/ou de dolomite ($MgCa(CO_3)_2$ dans le milieu) et l'H_2S (lors d'une présence d'ions SO_4^{2-} dans un milieu oxique/oxygéné).
    - Traceurs hydrogéologiques notamment deux organiques fluorescents (la sulforhodamine B et l'acido-amine G), un inorganique incolore ou ionique (le bromure de potassium, KBr) dans le cas d'une impossibilité de se procurer de l'uranine et du LiCl. Cependant, ces traceurs ont un facteur de retard plus important dont il faudra tenir compte dans les calculs hydrodynamiques du milieu.

- Les processus biogéochimiques produits suite à une fuite d'H_2 ont été étudiés et analysés à partir de l'ensemble des paramètres suivants mesurés nécessairement :
  - Physico-chimiques
  - Les concentrations des espèces ioniques majeures et mineures
  - Les concentrations de gaz dissous.

- Les impacts hydrogéochimiques observés au sein d'un aquifère de subsurface ont été déterminés à partir des mesures et analyses des paramètres servant à la détection et à la surveillance d'une fuite d'H_2 ainsi qu'à la compréhension des processus biogéochimiques produits, selon les trois niveaux de priorisation précédemment établis :
  - Monitoring nécessaire ou utile pour les mesures et analyses suivantes :
    - Physico-chimiques comme la conductivité électrique (EC), l'ORP et l'O_2 dissous
    - Concentrations d'espèces ioniques majeures : Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^-, SO_4^{2-} et NO_3^-
    - Gaz dissous tels que l'O_2, le CO_2 et l'H_2
    - Traceurs hydrogéologiques notamment un organique fluorescent (l'uranine), un inorganique incolore ou ionique (le LiCl) et un gazeux (l'He).
  - Monitoring souhaitable et/ou sous certaines conditions pour les mesures et analyses suivantes :
    - Niveau piézométrique
    - Physico-chimiques comme la température, le pH (lors de modifications des concentrations en espèces acides telles que le CO_2) et la salinité
    - Concentrations d'espèces ioniques majeures (Na^+, K^+ et Cl^-) et mineures (NO_2^- si les puits d'injection et/ou de monitoring sont réalisés à partir de matériaux métalliques fonctionnant comme des catalyseurs, NH_4^+ lors d'une présence de NO_3^- en un milieu oxique/oxygéné, SO_3^{2-} et S^{2-} lors d'une présence de SO_4^{2-} en un milieu oxique/oxygéné)
    - Gaz dissous tels que le N_2 (dans le cas d'un milieu oxique/oxygéné), l'H_2O, le CH_4 et l'H_2S.
  - Monitoring possible dont la pertinence reste à confirmer :
    - Certaines concentrations d'espèces ioniques mineures comme le Mn total et le Fe total
    - Certains traceurs hydrogéologiques notamment deux organiques fluorescents (la sulforhodamine B et l'acido-amine G), un inorganique incolore ou ionique (le KBr).

Il est également nécessaire de préciser que l'analyse des seules mesures isolées d'ORP, d'O_2 dissous ou de pH ne peut pas conclure à une fuite d'H_2 dans la nappe, comme présentées dans la section *4.1* du chapitre 4. Elles doivent être complétées par d'autres mesures de paramètres différents comme mentionnés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Proposition des paramètres hydrogéochimiques à suivre pour la détection et la surveillance d'une fuite d'H_2 avec la compréhension des processus biogéochimiques afin d'en déterminer les impacts observés en aquifère de subsurface selon les conditions de l'étude sur le site de Catenoy.

Les cases vides correspondent à l'inappropriation des paramètres pour la thématique mentionnée. La lettre « N » représente le caractère nécessaire du suivi des paramètres, la lettre « S » le caractère souhaitable et/ou sous certaines conditions, la lettre « I » le caractère inconnu pour la ou les thématique(s) mentionnée(s).

Paramètres			**Détection et surveillance *in situ* et en continu**	**Compréhension des processus bio-géochimiques**	**Impacts hydrogéochimiques de l'H_2 observés en aquifère de subsurface**
Type	**Nature**	**Nom**			
Piézométrie	-	Niveau piézométrique	S		S
Physico-chimiques	-	Température		N	S
		pH		N	S
		Conductivité électrique (EC)		N	N
		Salinité		N	S
		Potentiel d'oxydo-réduction (ORP)	N	N	N
		O_2 dissous (sonde physico-chimique)	N	N	N
Espèces ioniques	Majeures	Ca^{2+} et Mg^{2+}		N	N
		Na^{+} et K^{+}		N	S
		HCO_3^-		N	N
		Cl^-		N	S
		SO_4^{2-}		N	N
		NO_3^-		N	N
	Mineures	NO_2^-		N	S
		NH_4^+		N	S
		SO_3^{2-}		N	S
		S^{2-}		N	S
		Fe total (Fe^{2+} + Fe^{3+})		N	I
		Mn total (Mn^{2+} + Mn^{4+})		N	I
Gaz dissous	Majeurs	N_2	N	N	S
		O_2 (sonde de gaz)	N	N	N
		CO_2	N	N	N
	Mineurs et Traces	H_2	N	N	N
		CH_4	S	N	S
		H_2S	S	N	S
Traceurs hydrogéolo-giques	Organiques fluorescents	Uranine	N		N
		Sulforhodamine B	S		I
		Acido-amine G	S		I
	Inorganiques incolores (ioniques)	Chlorure de lithium (LiCl)	N		S
		Bromure de potassium (KBr)	S		I
	Gazeux	Hélium (He)	N		N

Ainsi, des recommandations pour une stratégie de monitoring de subsurface sont proposées et détaillées ci-après selon trois thématiques principales ordonnancées :

1) Thématique « Environnementale » :

   ✓ Positionner le ou les puits dédié(s) de monitoring de manière à tenir compte des différents éléments suivants à prévoir :

   - Un puits, au minimum, en amont servant de point de référence et d'autres en aval du site de la cavité par rapport au sens d'écoulement de la nappe surveillée.
   - Le nombre de puits nécessaires est à adapter (Pironon et al., 2009) en fonction de la vitesse de circulation de la nappe surveillée, afin de détecter le plus précocement possible une fuite en provenance de la cavité de stockage (à travers les formations encaissantes ou le long de l'axe du puits d'injection/soutirage). Par exemple, en cas de vitesse lente de circulation de la nappe (≤ 3 m.j^{-1}), les puits devront être espacés de quelques mètres en aval d'une zone potentielle de fuite et ce jusqu'à une distance de 10 m maximum.
   - La localisation de ce(s) puits est à prévoir à la fois dans les zones potentielles de fuite préalablement identifiées et à proximité, comme également notifiées dans les travaux de Pironon et al. (2009), de Taquet et al. (2013), de Kim et al. (2019) et de Jenkins (2020) pour d'autres études mais adaptables dans le cas de l'H_2 :
     - Du puits d'injection-soutirage de la cavité
     - Des puits actuels ou abandonnés au travers des formations traversées, exploitées ou en cours d'exploitation
     - Des zones structuralement actives : fissures, zones faillées connues et répertoriées.

2) Thématique des « Références expérimentales établies *in situ* » :

   ✓ Nécessiter, à chaque fois que cela est possible, d'établir avant toute activité une ligne de base géochimique sur plusieurs cycles saisonniers afin de mettre en évidence et de quantifier la variabilité saisonnière et la dynamique naturelle du système selon la géométrie du dispositif installé (circulation des gaz détectés en boucle ou non, débit de cette circulation). Cette recommandation est également référencée dans les travaux de Pironon et al. (2009) et de Kim et al. (2019), afin de comprendre davantage le comportement des gaz dans le sol. Cette phase est essentielle pour apprécier toute dérive éventuelle liée à une fuite diffuse d'H_2 consécutive à la phase d'exploitation de la cavité saline.

   ✓ Identifier l'ordre de grandeur du seuil de sensibilité du système de mesure utilisé comme avec le couplage des analyseurs Raman et infrarouge dans cette étude qui fait suite aux premières constatations de Taquet et al. (2013). Cette identification permet

ensuite de quantifier les périodicités de maintenance de chaque système de mesure dont la fréquence est de 1 an pour l'analyseur infrarouge et de 3 mois pour le dispositif Raman, d'après les résultats acquis dans le cadre de ces travaux. Ces intervalles de maintenance peuvent être optimisés si les analyseurs sont placés dans un compartiment thermorégulé. Le contrôle de la température des gaz mesurés devrait ainsi permettre un gain au niveau du rapport signal sur bruit (SNR) des systèmes et donc par voie de conséquence une amélioration des seuils de détection.

3) Thématique des « Systèmes de mesures » :

- ✓ Privilégier les systèmes de mesure *in situ*, continus et synchrones liés aux paramètres hydrogéochimiques de l'aquifère, en particulier la quantification des phases gazeuses dissoutes, le suivi de la pression et de la température dans le milieu. Ceci a également été recommandé dans les travaux de Kim et al. (2019) lors de la surveillance des gaz afin d'accroître l'efficacité du monitoring pour la détection des fuites de CO_2. Pour les dispositifs utilisés en discontinu dans cette étude comme les mesures de niveau piézométrique et des paramètres physico-chimiques (Tableau 28), il est conseillé d'étudier la faisabilité de mesures en continu et aussi indispensable de les associer au monitoring des gaz, comme spécifié également dans les travaux de Pironon et al. (2009).

- ✓ Favoriser une stratégie de monitoring des gaz dissous dans la zone saturée, basée sur l'utilisation des analyseurs optiques comme le couplage des spectromètres infrarouge et Raman fibré, en lien avec un système de complétion (Taquet et al., 2013) équipé d'une membrane semi-perméable (imperméable à l'eau mais perméable aux gaz) d'une longueur appropriée par rapport à l'intervalle de mesure dans l'aquifère permettant une cinétique de réponse rapide (< 5 minutes) et une sensibilité importante vis-à-vis des concentrations en gaz. La complémentarité Raman-infrarouge permet, quant à elle, une détection sur une large gamme de mesures de gaz variés comme des molécules polyatomiques (type CO_2, CH_4, …) ou des molécules diatomiques symétriques (N_2, O_2, H_2, …).

- ✓ Réaliser des mesures couplées issues des analyseurs infrarouge et Raman se focalisant sur la quantification des gaz suivants N_2, O_2, CO_2, CH_4, H_2 et H_2O vapeur si nécessaire. L'ensemble de ces gaz (N_2, O_2, CO_2 et CH_4) peuvent être présents naturellement dans les horizons géologiques et s'associer ou être marqueurs du gaz étudié comme cité dans Pironon et al. (2009) avec une adjonction d'H_2 dans le milieu par une fuite même en contexte aquifère (dans le cas d'études sur l'H_2, les concentrations en H_2O vapeur peuvent être également analysées). Dans ces conditions de mesure, la détectabilité en H_2 dissous établie lors de ces travaux de thèse est de l'ordre de 0,17 $mg.L^{-1}$.

- ✓ Disposer le système de complétion (membrane, ligne de gaz et packer) au niveau d'un puits dédié puis protéger les lignes de gaz de toute perturbation du milieu extérieur causant des échanges gazeux suite à un changement de pression et/ou de température entre le milieu de mesure situé plus en profondeur et les couches géologiques sus-jacentes mais aussi l'atmosphère. Il est possible d'enterrer les lignes de gaz dans le sol (à environ 1 m de profondeur) afin de les isoler de l'influence de la surface.

Cette étude a montré la pertinence de l'utilisation des capteurs optiques pour les mesures de gaz dans des conditions *in situ* et continues. De nouvelles technologies de détection pour de très faibles concentrations d'H_2 (entre 5 et 4000 ppmv) sont actuellement développées et testées sur des bancs de laboratoire. Pouvant être couplées avec d'autres technologies analytiques, elles semblent prometteuses pour des études de terrain (sur site expérimental puis site industriel) dans un futur proche. Nous pouvons distinguer deux types principaux de ces technologies :

- Le premier type basé sur des structures de fibres optiques (Dai et al., 2017; Yang et al., 2018; Cai et al., 2019) reposant sur deux modèles de fonctionnement distincts (Annexe G, Fiche G1) :
  - ➢ Un premier modèle basique composé d'un dispositif comportant notamment deux réseaux fibrés de Bragg (*Fiber Bragg Grating* ou FBG), films métalliques, détecteurs (Dai et al., 2017; Yang et al., 2018).
  - ➢ Le second modèle reposant sur le fonctionnement de la résonnance plasmonique de surface (SPR en anglais), c'est-à-dire l'excitation collective d'électrons par des ondes à l'interface entre un métal et un matériau diélectrique (*Tilted Fiber Bragg Grating* ou TFBG) (Cai et al., 2019; Figure 80).

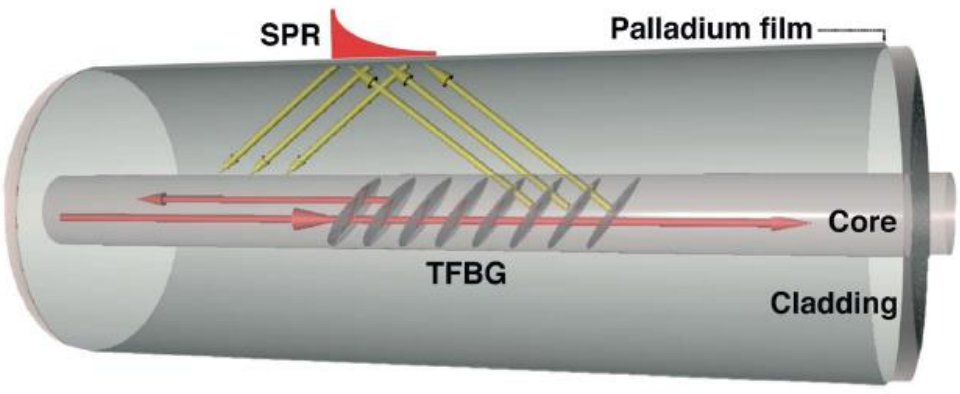


Figure 80 : Principe de fonctionnement du phénomène d'excitation SPR (résonnance plasmonique de surface) (Cai et al., 2019).

Ce dispositif intègre des petites fibres internes inclinées permettant l'établissement d'un réseau de Bragg (TFBGs) (flèches jaunes) du faisceau lumineux (flèches rouges) traversant la fibre vers l'interface avec le film en palladium.

- Le second type de technologie est basé sur des capteurs semi-conducteurs de type HEMT (*High Electron Mobility Transistors*), dopés au Pt-AlGaN/GaN pour permettre la détection de certains gaz comme le NO, NO_2, NH_3 (Bishop et al., 2016) mais aussi l'H_2 (Sokolovskij et al., 2017). Le principe de fonctionnement fait référence à l'utilisation d'électrodes de détection sous forme d'anode ou de grille composée d'un catalyseur métallique (Figure 81 et Annexe G, Fiche G2).

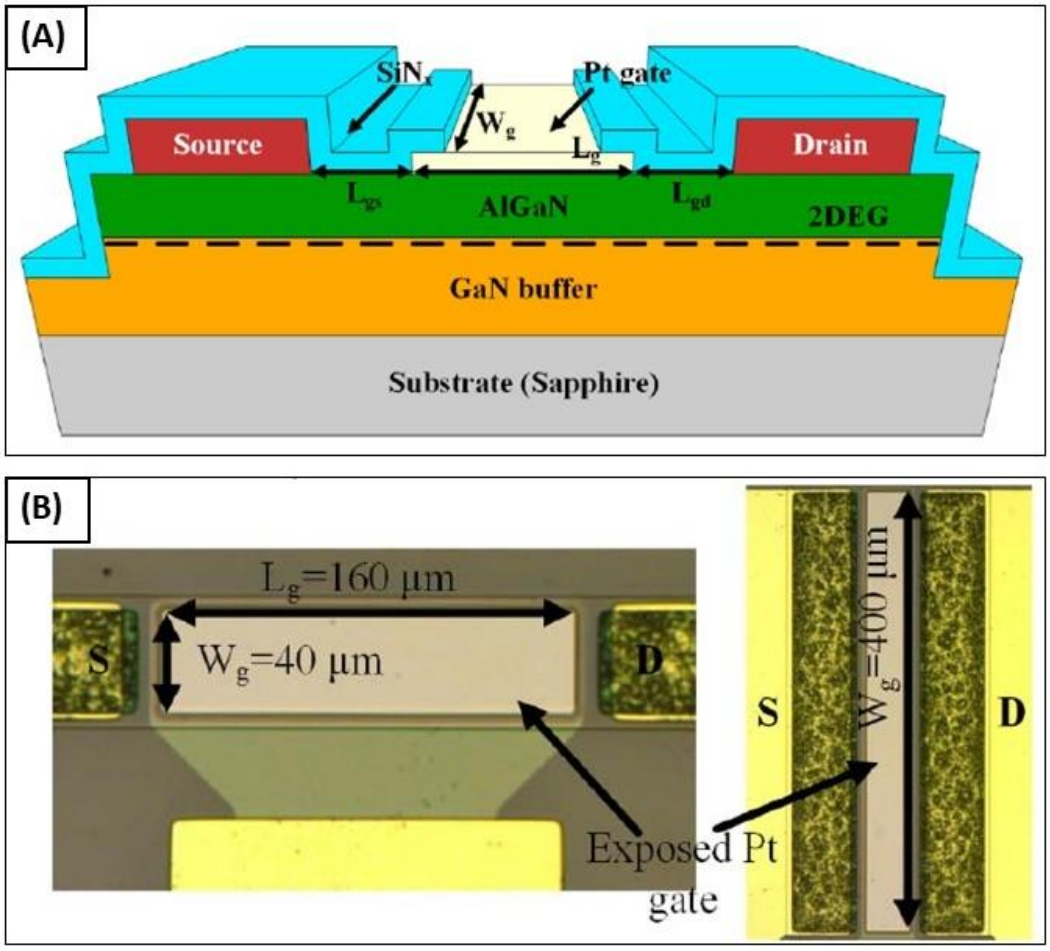


Figure 81 : Représentation schématique de la conception d'un capteur HEMT (High Electron Mobility Transistors) (Sokolovskij et al., 2017).

(A) = Ensemble des éléments constitutifs du capteur avec L_{gs} et L_{gd} correspondant respectivement aux distances de la source à la plaque de Pt et du réceptacle (« Drain ») à la plaque de Pt. Lg représente la longueur de la plaque de Pt et W_g la largeur de cette plaque. La plaque de Pt et les protections de part et d'autre de cette plaque ont été recouvertes d'un film mince de SiNx pour limiter la corrosion métallique. Le sigle « 2DEG » correspond au gaz d'électron bidimensionnel (2-Dimensional Electron Gas). (B) = Exemples de capteurs avec 2 dimensions différentes de la plaque de Pt (à gauche, le ratio W_g/L_g est égal à 0,25 tandis qu'à droite, ce ratio est de 10). A gauche, les paramètres S (variation de la sensibilité du capteur) et D (variation du courant de sortie du capteur) permettent d'évaluer l'impact du ratio W_g/L_g sur la mesure acquise.

Chapitre 6 : Conclusion générale et Perspectives

6.1) Conclusion générale de l'étude

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre du projet ANR ROSTOCK'H financé par le GIS Géodénergies et porté par Air Liquide, regroupant plusieurs partenaires de structures publiques, publiques-privées et privées dont l'Université de Lorraine et l'Ineris. Ce projet a notamment eu pour objectif d'approfondir les connaissances sur les processus géochimiques et géomécaniques mis en jeu dans le cas d'un stockage souterrain d'H_2 en cavités salines. La mise en commun des expertises à partir de la réalisation d'études expérimentales sur site, d'analyses technico-économiques, réglementaires et sociétales a permis de compléter et ainsi d'approfondir les connaissances existantes. Les conditions d'optimisation, de pérennité et de sécurité ont donc été étudiées pour la réalisation et la gestion d'un site de stockage souterrain d'H_2 suivant les différentes étapes d'exploration ou de faisabilité jusqu'à l'utilisation de ce vecteur énergétique. Ceci contribue à l'effort collectif environnemental demandé par les gouvernements (création de l'Hydrogen Council, du dispositif européen IPCEI[7], de la plateforme interactive Vig'Hy[8]) sur le déploiement de l'ensemble de la filière hydrogène en France et en Europe.

Dans le cadre de ce projet, les travaux de recherche établis au cours de cette thèse ont permis de répondre à la problématique de détection de fuite potentielle d'H_2 à l'aplomb des sites de stockage souterrain à travers des protocoles de monitoring géochimique déployés sur un site expérimental. Ce dernier se situe dans le Bassin parisien au sein d'un aquifère crayeux d'eau douce, à Catenoy dans l'Oise (à 20 km au nord de l'Ineris) où le niveau piézométrique moyen a été déterminé à 13 m de profondeur.

[7]Le dispositif européen IPCEI (*Important Projects of Common European Interest*) a été mis en place pour satisfaire les besoins croissants en énergie neutre en carbone en Europe. Regroupant environ 22 pays, ce dispositif permet le développement de projets de recherche et industriels qui mettent en place des stratégies grâce à un réseau de connaissances et d'applications des projets de telle sorte que chacun sert à alimenter le bénéfice de tous sur toute la chaîne de valeur de la filière « Hydrogène » (Torregrossa, 2020; BMWi and BMVI, 2021).

[8]La plateforme interactive Vig'Hy a été créée par l'association « France Hydrogène » pour rendre compte de la dynamique de déploiement en temps réel de cette filière sur le territoire français sous 5 axes principaux : mesure de l'avancée de ce développement par des indicateurs, recherche d'acteurs membres de cette association, création d'une cartographie localisant chaque action intervenant dans la chaîne de valeur de l'hydrogène, recherche de ressources documentaires (Boucly and France Hydrogène, n.d.; France Hydrogène, n.d., 2021a, 2021b).

Cette démarche scientifique expérimentale regroupe trois thématiques principales :

- Etude de méthodes de monitoring géochimique : cet axe a eu pour objectif de déployer des dispositifs, technologies et protocoles de mesures hydrogéochimiques (incluant la physico-chimie, l'analyse d'espèces ioniques et de gaz dissous) sur le site expérimental de Catenoy. Cette étude est basée sur l'évaluation métrologique des mesures de gaz en continu acquises durant plus de 6 mois sur ce site et la réalisation préalable d'une simulation de fuite par injection d'He dissous et de traceurs dans la nappe en guise de validation du protocole méthodologique.
- Détermination des impacts potentiels d'une fuite d'H_2 en proche surface à travers plus spécifiquement la nappe phréatique sur le site, autour de trois phases :
  - L'établissement d'une ligne de base hydrogéochimique durant plus d'un an selon la nature de mesures décrites précédemment afin d'identifier les fluctuations naturelles du milieu.
  - L'injection d'H_2 dissous dans la nappe durant quelques heures selon le protocole méthodologique retenu et validé, pour simuler une fuite brève et rapide à l'aplomb d'un site de stockage souterrain.
  - La réalisation du suivi hydrogéochimique post-injection durant quelques mois afin de déterminer les impacts géochimiques en termes de distances longitudinales et de modéliser la dynamique de transfert des gaz dissous en particulier de l'H_2 jusqu'au retour aux conditions initiales de la nappe.
- Applications possibles de cette stratégie de monitoring à d'autres situations et environnements : il s'agit de proposer des recommandations applicables au monitoring géochimique des futurs sites de stockage d'H_2 pour prévenir de potentielles fuites. La méthodologie retenue permet aussi de proposer des recommandations pour d'autres types de stockage souterrain (comme le CO_2 et le CH_4).

Pour la thématique **« Etude de méthodes de monitoring géochimique »**, deux types de mesures ont été réalisés : le premier *in situ* et en continu par un dispositif métrologique puis le second en discontinu par des prélèvements d'échantillon d'eau de la nappe.

Le premier type de mesures (*in situ* et en continu) a été consacré dans un puits dédié situé à 7 m en aval du puits d'injection et atteignant 25 m de profondeur où le dispositif SYSMOG a été mis en place. Ce dispositif est composé de 3 modules interconnectés : celui de la complétion intégrant

une membrane semi-perméable de 9 m de long à l'intérieur du puits, celui de circulation des gaz jusqu'au lieu d'acquisition de mesures et celui des analyseurs optiques intégrant une sonde Raman fibrée ainsi qu'une cellule infrarouge à faible chemin optique (5 cm), toutes deux reliées à leur spectromètre respectif. De plus, une station météorologique (Hobo) a été remise en fonctionnement, incluant un capteur de température atmosphérique.

Cet ensemble de mesures a permis d'établir une ligne de base des gaz dissous (N_2, O_2, CO_2 et H_2) durant plus de 6 mois, après traitement statistique des 11 236 spectres initiaux (dont 7 966 Raman et 3 270 infrarouges) à l'aide des Critères de Chauvenet et des moyennes mobiles, pour effectuer une première approche de la quantification des gaz par l'application de la loi de Henry. Les concentrations de ces gaz ont été relativement constantes avec des valeurs moyennes de 31 à 40 $mg.L^{-1}$ pour le CO_2 (Raman et IR), 8 $mg.L^{-1}$ pour le O_2 (Raman), 17 $mg.L^{-1}$ pour le N_2 (Raman) et 0 $mg.L^{-1}$ pour le H_2 et le CH_4 (Raman) indiquant une très faible variabilité de l'aquifère. Néanmoins, une analyse du rapport signal-sur-bruit (SNR) et du facteur dérivatif sur les mesures Raman et infrarouges montre une dérive des mesures Raman au bout de deux mois principalement causée par la fin de vie du laser, alors que les mesures infrarouges sont restées stables au cours du temps. Le spectromètre Raman nécessite donc une maintenance régulière. En outre, un cycle jour/nuit a été observé pour les mesures de CO_2 dissous à l'infrarouge comportant des amplitudes de l'ordre de 2900 à 4100 ppmv, en anti-corrélation avec celles de la température atmosphérique : ce résultat ne peut pas être expliqué en raison d'un besoin de données complémentaires.

Le deuxième type de mesures (en discontinu) a été employé pour les autres puits de monitoring déjà installés avant cette étude, en amont et en aval du puits d'injection. Des analyseurs portables de gaz ainsi que des sondes multiparamétriques de terrain ont été utilisées pour le dégazage partiel et mesures physico-chimiques, auxquels se sont ajoutées des analyses des espèces ioniques majeures et mineures en laboratoire. Composé de plus de 200 mesures pour chaque paramètre physico-chimique et de plus de 90 prélèvements pour les analyses d'espèces ioniques, cet ensemble de mesures a permis d'établir un état initial complet hydrogéochimique du site. Ces eaux sont des eaux douces à pH neutre, oxygénées, oxydantes et moyennement minéralisées. Elles appartiennent au faciès bicarbonaté-calcique avec des concentrations majoritaires en Ca^{2+} et HCO_3^- et des concentrations moindres en Na^+, Mg^{2+}, K^+, Cl^-, SO_4^{2-} et NO_3^-.

La simulation de fuite préalable, réalisée par injection d'He dissous et de traceurs dans la nappe, ainsi que son évolution post-injection ont permis de valider et d'optimiser le protocole méthodologique retenu en vue de celle d'H_2 dissous selon les points suivants :

- Réussite de ce protocole par une injection successive à deux cuves de volume différent.

- Suivi de la propagation du panache d'He dissous dans la nappe à l'aide des dispositifs d'analyse mis en œuvre jusqu'à 20 m en aval du puits d'injection.
- Identification de deux traceurs hydrogéologiques les plus performants : l'uranine et le lithium.
- Caractérisation de deux régimes hydrodynamiques distincts au sein de l'aquifère : l'un lié à une porosité matricielle et le second à une porosité fissurale.
- Nécessité d'adapter ce protocole expérimental en deux phases :
    - Préparation de l'injection : saturation en He et en H_2 dans deux cuves d'eau, renforcement du dispositif d'injection, augmentation de la masse de chaque traceur, injection avec un temps d'attente des deux cuves avec un même débit.
    - Modification de l'organisation du monitoring : suivi différent par piézomètre en intégrant les autres prélèvements d'eau non réalisés pour l'He et allongement de la durée du suivi.

Pour la thématique **« Détermination des impacts potentiels d'une fuite d'H_2 en proche surface »,** la ligne de base hydrogéochimique a été réalisée sur plus d'un an à partir des éléments précédemment cités en termes de types de mesures, de dispositifs et d'analyseurs. Les résultats sur la composition géochimique ont montré une stabilité temporelle et spatiale dans le sens d'écoulement principal de la nappe.

Le protocole d'injection a été établi en utilisant notamment deux cuves de volumes différents :

- La première de 1 m^3 contenant l'eau mélangée aux traceurs sélectionnés (uranine et chlorure de lithium, saturée complètement en He) a été injectée à un débit de 3 $m^3.h^{-1}$.
- La seconde de 5 m^3 contenant l'eau saturée en H_2 (concentration maximale dissoute de 1,78 $mg.L^{-1}$) a été injectée à un débit de 2 $m^3.h^{-1}$, après une attente de 30 minutes. A la saturation maximale d'H_2, une évolution de la physico-chimie de l'eau dans la seconde cuve a été observée : baisse de 372 mV du potentiel d'oxydo-réduction jusqu'à devenir fortement négatif et de 6,5 $mg.L^{-1}$ de O_2 dissous, légère augmentation de 0,5 du pH et stabilité de la conductivité électrique.

Le monitoring des périodes pendant et post-injection d'H_2 dissous a été réalisé durant deux mois par un ensemble de prélèvements d'échantillons d'eau et de mesures *in situ* discontinues et/ou continues :

- 139 mesures du niveau piézométrique
- 46 échantillons pour les analyses des traceurs fluorescents et ioniques
- 263 échantillons pour les mesures physico-chimiques et analyses des espèces ioniques

- 249 échantillons pour les mesures des teneurs en gaz dissous (He, H_2 et CO_2, O_2, CH_4, H_2S) par dégazage partiel puis 90 mesures des teneurs en gaz en phase gazeuse (H_2, CO_2, O_2, CH_4, H_2S) dans l'atmosphère des piézomètres, au-dessus du niveau d'eau
- 4 383 spectres Raman et infrarouges acquis en continu pour les gaz dissous (H_2, N_2, CO_2, O_2, CH_4).

L'ensemble des résultats et interprétations sont répertoriés ci-après :

- Evolution du niveau piézométrique :

Le niveau de la nappe dans le sens d'écoulement principal a été mesuré avant et après l'injection d'H_2 dissous. Lors de cette injection dans la nappe, la valeur moyenne du niveau piézométrique est restée constante à 20 m en amont et à partir de 20 m en aval du puits d'injection. De très légères augmentations de ce niveau ont été observées sur une distance maximale de 10 m en aval. Les deux injections successives (He et H_2 dissous) représentant l'injection d'H_2 ont donc provoqué un léger dôme piézométrique jusqu'à 10 m autour du puits d'injection et au bout de 15-20 minutes, comme également observé lors de l'injection préliminaire d'He (en avril 2019). Le niveau piézométrique de la nappe a retrouvé son niveau initial 4,5 heures après le début de l'injection d'H_2.

- Evolution des concentrations en traceurs hydrologiques :

Au puits d'injection : les concentrations maximales en lithium, uranine et He ont été mesurées au puits d'injection à des valeurs comprises entre 0,3 et 2 % de la concentration initialement injectée au bout de 24 heures, devenant négligeable après 13 jours de suivi. Ceci témoigne d'une création d'une bulle hydraulique et d'une modification transitoire de la dynamique naturelle de l'aquifère confirmant l'existence d'une double porosité : matricielle et fissurale.

En aval proche du puits d'injection : trois panaches successifs de ces traceurs ont été observés durant la journée d'injection, correspondant : (i) à la circulation du volume aqueux contenant les traceurs injectés dans la nappe, (ii) au résultat de la lixiviation des traceurs contenus dans la matrice poreuse de la roche-réservoir au sein de l'aquifère (lixiviation aussi induite par l'arrivée d'eau avec une légère surpression liée à l'injection d'H_2 dissous) et (iii) à la fusion des deux phénomènes cités précédemment pour les deux premiers panaches. De plus, ces traceurs (excepté l'He) circulent dans l'aquifère à une vitesse identique à 10 m et 20 m en aval du puits d'injection malgré deux vitesses différentes d'écoulement de la nappe (5 et 9,5 $m.jour^{-1}$) selon la distance par rapport au puits d'injection due à la double porosité du milieu. En outre, à 30 et 60 m en aval, chacun de ces trois traceurs ont circulé à une vitesse inférieure à 2 $m.jour^{-1}$ estimant

un taux de dilution entre 0,01 et 0,1 %. Ce taux est corrélé avec les résultats de la modélisation prédictive réalisée à l'aide du logiciel PhreeqC.

- Evolution des paramètres physico-chimiques :

Au puits d'injection : Les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction (ORP) ont légèrement diminué tout en restant positives au lendemain de l'injection puis pratiquement doublé 2,8 jours après l'injection tandis que les concentrations en O_2 dissous sont restées similaires dès le lendemain. Après 2,8 jours pour l'ORP et dès le lendemain de l'injection pour l'O_2 dissous, les valeurs mesurées correspondent à celles acquises durant la ligne de base. Ceci traduit la fin de l'impact de l'injection d'H_2.

A 5 m en aval : les valeurs d'ORP ont fortement diminué jusqu'à devenir bien négatives durant 1,8 jour traduisant une eau réductrice selon deux phénomènes successifs : (i) passage d'une eau moins oxydante, probablement en raison de sa désoxygénation par l'ajout d'He dissous, (ii) injection d'H_2 dissous et la combinaison de trois processus (dilution du panache injecté, dégazage partiel d'H_2 et réactions chimiques potentielles entre l'H_2 et certaines espèces présentes). Trois minimas des concentrations en O_2 dissous ont été identifiés au cours des deux premiers jours suivant l'injection, correspondant : (i) au passage du volume de 1 m^3 d'eau désoxygénée en raison de la saturation en He, (ii) au passage rapide du volume de 5 m^3 d'eau désoxygénée dû à la saturation en H_2 et (iii) au passage lent du volume de 5 m^3 d'eau saturée en H_2 combiné au résidu du volume de 1 m^3 d'eau (arrivée du panache d'H_2 dissous circulant plus lentement dans l'aquifère mélangée à de l'eau sous-oxygénée). Cependant, ces 3 minimas s'accompagnent de fluctuations importantes comme pour les valeurs d'ORP : causes similaires. De plus, les valeurs de pH ont faiblement augmenté soudainement durant les premières heures, correspondant au dégazage du CO_2 dans les deux volumes d'eau injectés (de 1 et 5 m^3). Ces valeurs de pH ont par la suite diminué jusqu'au 3ème jour, signifiant une arrivée lente du panache d'H_2 dissous dans l'aquifère par l'écoulement principal naturel. A partir du 6ème jour, les valeurs de pH mesurées sont identiques à celles acquises durant la ligne de base. En outre, les valeurs de conductivité électrique (EC) ont légèrement diminué de 63 $\mu S.cm^{-1}$ durant les 9 premiers jours avec 3 minimas observés la première journée. Ces minimas sont en corrélation avec ceux précédemment cités pour les évolutions d'ORP et des concentrations en O_2 dissous, à savoir : le passage rapide de chaque panache de fluide injecté (He puis H_2 dissous) ainsi qu'à la libération lente du fluide resté piégé au sein de la matrice poreuse de l'aquifère. Ils sont immédiatement suivis d'un pic croissant de la conductivité.

Sur des distances allant jusqu'à 60 m en aval : les fluctuations d'ORP et des concentrations en O_2 dissous identifiées au cours des deux premiers jours sont dues à des artefacts créés par les opérations de prélèvement. A partir de 10 m en aval, et au cours des jours suivants, les valeurs d'ORP et les concentrations en O_2 dissous sont restées relativement constantes, n'impliquant que peu d'impact visible de l'injection d'H_2 dissous dans la nappe.

- Evolution des espèces ioniques :

Des évolutions décroissantes et croissantes des concentrations en ions dominants (Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^-) dans l'aquifère ont été observées suite à l'injection. Ces évolutions sont en corrélation avec celles remarquées pour la conductivité électrique. Elles sont directement liées aux expérimentations d'injection effectuées sur le site de Catenoy incluant une précipitation ou une dissolution de la calcite, principale phase minérale présente, suite au dégazage du CO_2 induit par la saturation d'autres gaz dans les volumes d'eau injectés.

A 5 m en aval : la concentration cumulée en ions dominants (Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^-) a diminué de 6,4 % durant les premières heures par rapport à la valeur moyenne acquise au cours de la ligne de base. Au bout de 2,8 jours, cette concentration cumulée a augmenté de 49 $mg.L^{-1}$, signifiant une légère dissolution de la roche carbonatée par l'eau injectée. Ensuite, cette concentration suit la même tendance que les valeurs acquises durant la ligne de base. Ainsi, l'impact de l'injection d'H_2 dissous à cette distance n'a été visible qu'au cours des 3 premiers jours. De plus, les valeurs de la concentration cumulée en ions alcalins (Na^+ et K^+) sont restées constantes avant et après l'injection dans la nappe. En outre, les concentrations en ions chlorures (Cl^-) ont augmenté de 20 $mg.L^{-1}$ au bout d'1 heure après le début de l'injection des traceurs et donc dès le début de l'injection d'H_2 dissous. Cette augmentation est due à un artefact provoqué par l'un des traceurs injectés, le chlorure de lithium : ajout artificiel par rapport à la présence initiale d'ions Cl^- dans la nappe. Les concentrations en Cl^- ont ensuite diminué pour se stabiliser les jours suivants à des valeurs similaires de la ligne de base. Tout ceci est cohérent avec les simulations géochimiques obtenues sous PhreeqC où la calcite a faiblement précipité jusqu'au $3^{ème}$ jour avant de revenir à l'équilibre chimique avec l'eau de l'aquifère à partir du $6^{ème}$ jour.

Sur des distances allant jusqu'à 60 m en aval : les concentrations en ions dominants (Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^-) ont très faiblement varié à partir de 10 m en aval quelque soit la durée après l'injection. Ceci témoigne d'un retour de la composition ionique de la nappe à ses conditions initiales (équilibre calco-carbonique) correspondant à un faible impact de l'injection d'H_2 dissous à partir de cette distance. De plus, les concentrations en ions alcalins (Na^+ et K^+) et Cl^- sont restées constantes avant et après l'injection d'H_2 à partir de 10 m en aval, ce qui témoigne également de

l'absence d'impact de l'injection sur les concentrations de ces ions. En outre, la chimie des nitrates conduit aux résultats suivants : (i) concentrations similaires en nitrates (NO_3^-) avant et après l'injection d'H_2, (ii) aucune trace de nitrites détectée et (iii) fluctuations croissantes et décroissantes des concentrations en ions ammonium (NH_4^+) légèrement plus élevées durant les 28 premiers jours que durant la ligne de base, quelque soit la distance en aval, notamment expliquées par la présence initiale d'engrais ammoniaco-nitriques proches du site ou sûrement par un processus de dénitrification. Cela implique une absence d'impact de l'injection qui est cohérente avec l'utilisation d'une tubulure non métallique des puits (absence de catalyseurs métalliques). Quant à la chimie des sulfates, il en résulte : (i) concentrations similaires en sulfates (SO_4^{2-}) avant et après l'injection d'H_2 et (ii) aucune trace de sulfites (SO_3^{2-}) ni de sulfures (H_2S) détectée, quelque soit la distance en aval ou la durée après l'injection d'H_2. Tout ceci traduit l'absence d'impact de l'injection sur la chimie des sulfates. Ces résultats constituent une première approche sur la détermination d'impacts géochimiques et biochimiques suite à la présence ou l'adjonction de l'H_2 dans les conditions de cette étude au sein des structures géologiques. D'autres études supplémentaires amélioreront à l'avenir ces constats.

- Evolution des concentrations en gaz dissous et dynamique de transfert de l'H_2 dissous :

Aucune trace de CH_4 et H_2S dissous n'a été détectée par dégazage partiel suite à l'injection d'H_2 dissous, traduisant une absence de réaction chimique visible avec ces gaz. Les concentrations en H_2 dissous mesurées par les deux méthodes proposées ont permis de suivre la migration du panache d'H_2 dans la nappe avec des valeurs diminuant généralement avec le temps et suivant la distance en aval du puits d'injection (aucune trace d'H_2 n'a été détectée à partir de 30 m). De plus, les mesures en continu par le dispositif Raman (sonde fibrée et spectromètre) présentent une sensibilité de détection de l'H_2 dissous de l'ordre de 0,02 $mg.L^{-1}$.

Au puits d'injection : la forme initiale du panache du fluide injecté a été déterminée de manière cylindrique selon les conditions d'expérience afin de sélectionner les paramètres initiaux permettant toute observation d'influence potentielle du processus d'injection sur la zonation des concentrations au sein du panache initial. Les paramètres initiaux ainsi retenus sont : niveau piézométrique à 12 m de profondeur, salinité nulle, perméabilité et charge hydraulique supposée homogène sur toute l'épaisseur de l'aquifère considérée.

A 7 m en aval : Les conditions initiales décrites ci-dessus permettent de borner la modélisation 2D à l'aide du logiciel TRAC. Cette modélisation a permis de simuler la progression du panache d'H_2 dissous à 7 m en aval à partir des concentrations mesurées par spectroscopie Raman et de la connaissance de certains paramètres hydrodynamiques du milieu. Grâce aux

conditions complémentaires du modèle (injection brève, milieu infini, dispersion constante du fluide), la dynamique de l'H_2 dissous a été basée sur un processus d'advection-diffusion présentant un bon coefficient d'ajustement (0,87) entre les résultats du modèle et les données acquises : un maximum de concentrations en H_2 à 0,15 $mg.L^{-1}$ au bout de 19 heures incluant une très bonne sensibilité de détection à 0,02 $mg.L^{-1}$ pour la simulation tandis que 3 maximums sont visibles à 0,16-0,17 $mg.L^{-1}$ entre la $12^{ème}$ et la $27^{ème}$ heure. Ce modèle constitue donc une première approche référente qui pourra être améliorée en étudiant les paramètres actuellement non déterminés.

Pour la thématique **« Applications possibles de cette stratégie de monitoring à d'autres contextes »,** des recommandations ont été proposées pour le monitoring géochimique à l'aplomb des cavités salines de stockage de gaz en fonction des risques que représente l'H_2 dans le milieu (par exemple, lors d'une fuite atteignant un aquifère de surface) mais aussi des retours d'expériences réalisés sur le site de Catenoy dans le cadre de cette thèse. Complétant les étapes de gestion d'un projet de stockage et de surveillance géochimique, un ensemble de recommandations regroupées en 3 thématiques a été formulé ci-après :

1) Thématique « Environnementale » :
    - Localiser et adapter le nombre de puits de monitoring nécessaires par rapport au puits d'injection en fonction de la vitesse d'écoulement de l'aquifère et de la proximité des zones potentielles de fuites préalablement identifiées.

2) Thématique des « Références expérimentales établies *in situ* » :
    - Etablir autant que possible une ligne de base géochimique sur plusieurs cycles saisonniers avant toute activité ou perturbation anthropique du site.
    - Identifier l'ordre de grandeur du seuil de sensibilité de la métrologie utilisée (couplage Raman-infrarouge dans cette étude) pour quantifier les périodicités de maintenance de chaque système de mesure.

3) Thématique des « Systèmes de mesures » :
    - Privilégier des systèmes de mesures *in situ*, continus et synchrones liés aux paramètres hydrogéochimiques de l'aquifère.
    - Favoriser une stratégie de monitoring basée sur des capteurs/analyseurs optiques comme l'analyseur Raman fibré couplé à un analyseur infrarouge, liés à un système de

complétion équipé d'une membrane semi-perméable d'une longueur appropriée par rapport à l'intervalle de mesure.

- Réaliser ces mesures couplées (citées ci-dessus) en se focalisant sur la quantification des gaz suivants N_2, O_2, CO_2, CH_4, H_2 et H_2O vapeur si nécessaire (limite de détection de l'H_2 dissous possible de l'ordre de 0,02 $mg.L^{-1}$).
- Disposer le système de complétion au niveau d'un puits dédié puis protéger les lignes de gaz de toute perturbation du milieu extérieur.
- Utiliser d'autres capteurs optiques ou/et semi-conducteurs dopés de type HEMT pour les mesures *in situ*, continues de gaz et de très faibles concentrations en H_2. Actuellement testés sur des bancs de laboratoire, ces capteurs sont très prometteurs pour des études/projets de terrain.

6.2) Perspectives

Ce travail de thèse ainsi que les publications associées constituent une première approche métrologique et de modélisation géochimique sur l'impact hydrogéochimique de l'H_2 en conditions de subsurface pour des problématiques de stockage souterrain, au travers d'une implication forte par un partenariat entre des structures d'EPIC et universitaire. Les perspectives de recherche proposées dans cette section sont donc en corrélation avec les objectifs possibles de chacune de ces structures. Ces perspectives sont regroupées par thématique permettant une meilleure description et compréhension des défis à relever.

D'un point de vue métrologique, il serait opportun d'optimiser le système de traitement des données acquises notamment par spectroscopie Raman afin d'augmenter la précision des mesures et de réduire la limite de détection pour certaines molécules gazeuses présentes dans le milieu étudié comme le CO_2 ou en traces comme le H_2. Ceci peut se traduire par des phases d'amélioration de la qualité du signal mesuré et par conséquent du rapport signal-sur-bruit (SNR) influençant positivement les concentrations de gaz dissous obtenues.

Pour cela, plusieurs pistes de réflexion sont donc à envisager :

- Recalcul enrichi des sections efficaces de ces deux gaz au Raman par l'équation décrite dans Schrötter and Klöckner (1979) et les compléments apportés dans les travaux de Garcia-Baonza et al. (2012), de Taquet et al. (2013) et de Le et al. (2019) :

  Une légère différence existe entre les valeurs de section efficace utilisées dans le cadre de cette thèse et celles liées aux équations suivantes décrites dans les travaux de Schrötter and Klöckner (1979), de Garcia-Baonza et al. (2012) (Figure 82A) et de Taquet et al. (2013) (Figure 82B) pour le CO_2 (1,5 vs. 1,4) et le H_2 (2,3 vs. 2,2). La valeur de section efficace pour chaque gaz utilisée dans notre étude (1,5 pour le CO_2 et 2,3 pour le H_2) permettait d'obtenir une première approche d'une quantification des gaz dissous. De plus, la nouvelle valeur acquise pour le CO_2 a été acquise lors d'une étude très récente, non portée à nos connaissances lors de l'établissement des calculs.

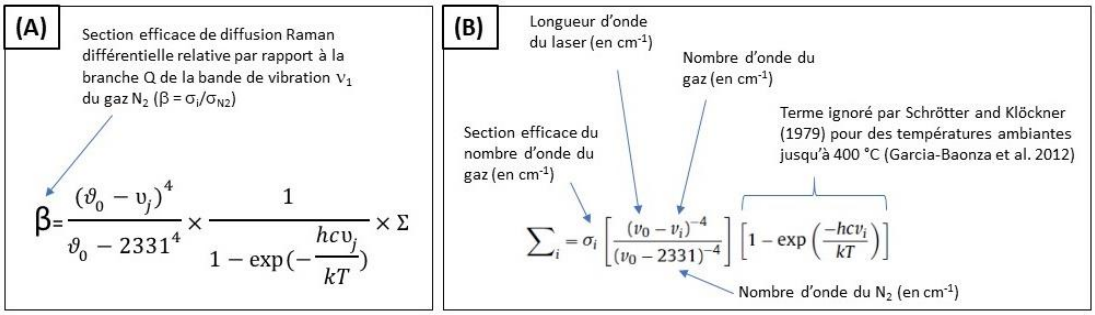


Figure 82 : Equations permettant de calculer la section efficace au Raman d'un gaz d'après Schrötter and Klöckner (1979) et Garcia-Baonza et al. (2012) (A) puis Taquet et al. (2013) (B).

- Etude de l'origine et de l'impact de la vapeur d'eau constatée mais non pris en considération sur le signal Raman (position du pic d'H_2O à 3652 cm^{-1} d'après Magat (1937) et Schrötter and Klöckner (1979)) dans les travaux actuels de recherche :

  Ne sachant pas si la quantité de vapeur d'eau constatée au signal Raman était naturellement présente dans l'aquifère ou apportée par notamment une condensation dans le dispositif de mesure, il a été choisi de l'exclure des calculs dans le cadre de la thèse. Néanmoins, une étude approfondie permettra d'affiner les valeurs de concentrations obtenues des différents gaz avec une influence d'environ 10 % sur l'ensemble des gaz présents dans le milieu.

- Analyse de l'impact des modes de calcul des logiciels iCRaman et LabSpec sur le signal Raman obtenu :

  Les aires de pic ont été calculées à l'aide du logiciel propriétaire iCRaman directement sur le site expérimental. Néanmoins, lorsque l'analyse supplémentaire des données doit s'effectuer hors site, il est nécessaire d'utiliser d'autres logiciels complémentaires

comme LabSpec qui possède des méthodes de calculs et versions différentes avec certains écarts possibles qu'il serait utile d'étudier et d'analyser.

- Mise en place d'une méthode d'automatisation des calculs du SNR au Raman à partir d'un grand ensemble de données collectées :

  A titre d'exemple, plus de 10 000 spectres ont été acquis sur site durant l'étude dont 7 966 au cours de la ligne de base comprenant 7 633 spectres utilisables incluant un échantillonnage de 46 spectres sélectionnés (soit 0,6 % des 7 633) pour les calculs manuels du SNR de chaque gaz étudié à l'aide du logiciel LabSpec6. Il serait pertinent de pouvoir analyser l'évolution du SNR sur un ensemble d'environ 50 % des spectres acquis.

- Augmentation du nombre de capteurs de pression le long du circuit gaz en y intégrant la cellule de mesure infrarouge. Ceci devrait permettre d'optimiser l'analyse quantitative des gaz incluant les faibles fluctuations de pression dans le calcul de la concentration du gaz. En effet, les travaux de Cailteau et al. (2011a et b) ont montré une triple dépendance de l'aire d'une bande infrarouge vis-à-vis de la concentration, de la pression totale et dans une moindre mesure de la température.

Afin de mieux appréhender les processus de diffusion de la molécule d'H_2 sous sa forme gazeuse et d'en déterminer les impacts et les risques, il serait également nécessaire de poursuivre les simulations de fuite en privilégiant l'injection d'H_2 gazeux dans le système aquifère en subsurface. Dans ces conditions, il faudra veiller à instrumenter un système de surveillance en continu de la zone non saturée (ZNS) en intégrant des mesures de gaz, de température, de pression et d'humidité relative. Il s'agirait de disposer tout particulièrement d'une série de puits dédiés à faible profondeur, entre 2 et 10 mètres, venant compléter les piézairs actuels du site.

D'un point de vue de la modélisation géochimique, il serait intéressant d'approfondir la modélisation bidimensionnelle effectuée à l'aide du logiciel TRAC (transport de l'H_2 en fonction des paramètres hydrodynamiques du milieu) dans le cadre de cette thèse, grâce à plusieurs pistes de réflexion :

- En étudiant, en 2ème approche, les codes de calcul proposés par Bodin (2020) sur la base d'un mécanisme de diffusion/advection multicanal au sein de l'aquifère. Ceci devrait permettre sûrement d'identifier une signification physique aux fluctuations rencontrées au niveau de la courbe de diffusion de l'H_2 au sein de l'aquifère.

- En analysant, en 3ème approche, la possibilité d'intégrer les résultats cités ci-dessus en fonction des paramètres hydrodynamiques mais aussi de la géochimie des eaux (compositions physico-chimique et ionique) à l'aide d'un autre logiciel accessible facilement comme HYDROGEOCHEM (Steefel et al., 2015).

De plus, il serait intéressant de pouvoir disposer de plusieurs puits dédiés de monitoring en continu avec une simulation de fuite par injection sur une durée plus importante, une certaine périodicité ou en continu sur plusieurs jours selon les normes en vigueur. Ceci permettrait d'obtenir une vision tridimensionnelle du panache de diffusion/advection d'une fuite simulée d'H_2 en complétant les connaissances acquises sur les calculs de valeurs de diffusivité. Ces dernières sont influencées par le coefficient de diffusion de l'H_2 moins étudié en milieu aquifère contrairement à d'autres milieux géologiques comme au sein des roches argileuses saturées en eau ou poreuses (Bardelli et al., 2014; Vinsot et al., 2014; Panfilov, 2016).

Dans le cas de sites de stockage comportant d'anciens puits composés de catalyseurs métalliques pouvant réagir avec l'H_2 (acier doux E24, acier inox 304L ou 310 ou encore 316L), il peut être opportun d'analyser l'interaction de ces métaux dans les conditions d'un aquifère superficiel (expériences sur site ou en laboratoire) en déterminant la durée d'expérience nécessaire pour observer les réactions chimiques de cinétique éventuelle lente et ainsi identifier puis quantifier les risques environnementaux.

Afin de prévenir toute fuite d'H_2 à l'aplomb de sites de stockages souterrains, le gouvernement français a apporté une révision du code de l'énergie et du climat pour la loi n° 2019-1147 du 8 novembre 2019 (Légifrance, 2019) par l'ordonnance n° 2021-167 du 17 février 2021 relative à l'hydrogène (Légifrance, 2021). Cette révision a permis de définir un cadre de soutien, une traçabilité de l'hydrogène renouvelable et bas-carbone pour la production, l'utilisation ainsi que le stockage de vecteur énergétique (Légifrance, 2021). Le travail de recherche effectué dans le cadre de cette thèse peut être mis en corrélation avec le développement de projets de R&D et industriels initiés en France, en cours mais aussi à venir :

- STOPIL-H2 financé par le GIS Geodénergies (porteur Storengy) : étude de la faisabilité du développement d'un PILote industriel de STOckage d'H_2 en cavité saline en France (Etrez, Ain) (Géodénergies, n.d., 2019; Hévin and Storengy, 2019; ANCRE, 2019; Hévin, 2019; Storengy, n.d.).

- HyPSTER (Hydrogen Pilot STorage for large Ecosystem Replication) : premier projet de stockage souterrain d'hydrogène « vert » en cavité saline soutenu par l'Union Européenne avec une application sur le site d'Etrez (Ain) (Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCHJU), 2020; Ineris, 2021; Storengy, 2021a).

- Emil'Hy : test de développement d'un territoire hydrogène par la reconversion d'une centrale à charbon dans l'agglomération de Saint-Avold (Moselle) pour ensuite s'étendre jusqu'en Allemagne et au Luxembourg devenant un premier axe transfrontalier sur le déploiement de l'hydrogène (Storengy and GazelEnergie Generation, 2020).

- Stor'Hy : transformation d'un site de stockage souterrain de gaz naturel implanté en nappe aquifère en un site de stockage d'H_2 situé à Cerville (Meurthe-et-Moselle) par la création d'une cavité saline au-dessus de la nappe aquifère (Storengy, 2021b).

- HyGreen Provence : production et distribution de l'hydrogène « vert » fabriqué à partir d'énergie solaire allant du démonstrateur jusqu'à la production massive en passant par le stockage en cavité saline dans l'agglomération Durance-Luberon-Verdon (Alpes-de-Haute-Provence) (LE HEN, 2019).

En outre, la méthodologie et l'évaluation métrologique étudiées et analysées dans le cadre de cette thèse peuvent s'étendre à d'autres domaines qu'à ceux uniquement liés au stockage souterrain d'H_2, comme ceux du CH_4 ou du CO_2 (intégrant l'application d'un CCS). Elles peuvent également s'appliquer lors de cas de surveillance d'un site naturellement émissif (par exemple en H_2 ou CO_2) lorsque le gaz circule au sein d'un aquifère depuis des horizons sous-jacents.

Le dispositif déployé dans un puits lors de cette étude (dispositif SYSMOG) intègre les analyseurs optiques liés aux techniques complémentaires Raman et FTIR. Ces dernières permettent également d'étudier *in situ* et en continu les variations des concentrations de gaz dissous au cours du temps au sein de plusieurs types de milieux géologiques. Ces mesures peuvent être complétées par l'analyse de la composition physico-chimique et ionique de l'aquifère en cas d'interaction possible entre les horizons géologiques traversés par l'objet d'étude et la réaction de certaines molécules notamment le CO_2 qui fait partie du couple acide/base $CO_{2(aq)}$, H_2O / HCO_3^-, ou le CH_4 comme le H_2 qui sont des espèces réductrices.

Références

Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., Khalilpour, K.R., 2020. Hydrogen as an energy vector. Renewable and Sustainable Energy Reviews 120, 109620. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620

Abe, J.O., Popoola, A.P.I., Ajenifuja, E., Popoola, O.M., 2019. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. International Journal of Hydrogen Energy 44, 15072–15086. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068

Adisaputro, D., De Donato, P., Saint-Andre, L., Barres, O., Galy, C., Nourrisson, G., Piedevache, M., Derrien, M., 2021. Baseline Subsoil CO2 Gas Measurements and Micrometeorological Monitoring: Above Canopy Turbulence Effects on the Subsoil CO2 Dynamics in Temperate Deciduous Forest. Applied Sciences 11, 1753. https://doi.org/10.3390/app11041753

Adisaputro, D., Saputra, B., 2017. Carbon Capture and Storage and Carbon Capture and Utilization: What Do They Offer to Indonesia? Front. Energy Res. 5. https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00006

AFHYPAC, 2021. L'hydrogène en France : une chaîne industrielle à forte valeur ajoutée.

AFHYPAC, 2016. Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui.

Albillia, n.d. Field fluorometers for the hydrogeology [WWW Document]. Field fluorometers for the hydrogeology. URL http://www.albillia.com/Homef.html (accessed 9.2.21a).

Albillia, n.d. Field fluorometers for the hydrogeology: GGUN-FL30, Fluorimètre pour eaux de surface [WWW Document]. Field fluorometers for the hydrogeology. URL http://www.albillia.com/FL30f.html (accessed 9.2.21b).

Albillia, n.d. Field fluorometers for the hydrogeology: GGUN-FL24, Fluorimètre pour forage de 2" [WWW Document]. Field fluorometers for the hydrogeology. URL http://www.albillia.com/FL24f.html (accessed 9.2.21c).

Albina, P., Durban, N., Bertron, A., Albrecht, A., Robinet, J.-C., Erable, B., 2019. Influence of Hydrogen Electron Donor, Alkaline pH, and High Nitrate Concentrations on Microbial Denitrification: A Review. IJMS 20, 5163. https://doi.org/10.3390/ijms20205163

ALCATEL, n.d. ASM 122 D - Portable Dry Leak Detector: Compact and powerful.

ANCRE, 2019. Position paper: Le stockage souterrain d'hydrogène, un enjeu clé pour une filière de l'hydrogène en France - Intégrité des stockages souterrains d'hydrogène : nécessités, verrous et défis scientifiques et techniques.

Apps, J.A., Zheng, L., Spycher, N., Birkholzer, J.T., Kharaka, Y., Thordsen, J., Kakouros, E., Trautz, R., 2011. Transient changes in shallow groundwater chemistry during the MSU ZERT CO2 injection experiment. Energy Procedia 4, 3231–3238. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.241

ASCH, G., POUSSERY, B., 2017. LES CAPTEURS EN INSTRUMENTATION INDUSTRIELLE. DUNOD, S.l.

Bader, R., Lipiński, W., 2017. Solar thermal processing, in: Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology. Elsevier, pp. 403–459. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100516-3.00018-6

Bai, M., Song, K., Sun, Y., He, M., Li, Y., Sun, J., 2014. An overview of hydrogen underground storage technology and prospects in China. Journal of Petroleum Science and Engineering 124, 132–136. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.09.037

Barbillat, J., Bougeard, D., Buntinx, G., Delhaye, M., Dhamelincourt, P., Fillaux, F., 1999. Spectrométrie Raman. Techniques de l'ingénieur Mesures-Analyses : Techniques d'analyse, 1–31.

Bardelli, F., Mondelli, C., Didier, M., Vitillo, J.G., Cavicchia, D.R., Robinet, J.-C., Leone, L., Charlet, L., 2014. Hydrogen uptake and diffusion in Callovo-Oxfordian clay rock for nuclear waste disposal technology. Applied Geochemistry 49, 168–177. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.019

Bart, S., Société Johnsonscreens, 2009. Les formes de corrosion en forage d'eau.

Barthelemy, H., Weber, M., Barbier, F., 2017. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. International Journal of Hydrogen Energy 42, 7254–7262. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178

Barwick, V.J., Ellison, S.L.R., Fairman, B., 1999. Estimation of uncertainties in ICP-MS analysis: a practical methodology. Analytica Chimica Acta 394, 281–291. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00302-5

Berest, P., Brouard, B., Réveillère, A., 2018. L'étanchéité des stockages. Le cas des cavernes dans le sel. SGF, Géologues, revue officielle de la Société Géologique de France 14–19.

Berjot, M., Bernard, L., Dupeyrat, R., 1967. L'effet raman dans les gaz. Ann. Phys. 14, 293–303. https://doi.org/10.1051/anphys/196714020293

Berta, M., Dethlefsen, F., Ebert, M., Schäfer, D., Dahmke, A., 2018. Geochemical Effects of Millimolar Hydrogen Concentrations in Groundwater: An Experimental Study in the Context of Subsurface Hydrogen Storage. Environ. Sci. Technol. 52, 4937–4949. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05467

Bishop, C., Halfaya, Y., Soltani, A., Sundaram, S., Li, X., Streque, J., El Gmili, Y., Voss, P.L., Salvestrini, J.P., Ougazzaden, A., 2016. Experimental Study and Device Design of NO, NO_2, and NH_3 Gas Detection for a Wide Dynamic and Large Temperature Range Using Pt/AlGaN/GaN HEMT. IEEE Sensors J. 16, 6828–6838. https://doi.org/10.1109/JSEN.2016.2593050

BMWi, BMVI, 2021. „Wir wollen bei Wasserstofftechnologien Nummer 1 in der Welt werden“: BMWi und BMVI bringen 62 Wasserstoff-Großprojekte auf den Weg [WWW Document]. URL https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Pressemitteilungen/2021/05/20210528-bmwi-und-bmvi-bringen-wasserstoff-grossprojekte-auf-den-weg.html (accessed 7.26.21).

Bodin, J., 2020. MFIT 1.0.0: Multi-Flow Inversion of Tracer breakthrough curves in fractured and karst aquifers. Geosci. Model Dev. 13, 2905–2924. https://doi.org/10.5194/gmd-13-2905-2020

Bondarev, E.A., Rozhin, I.I., Popov, V.V., Argunova, K.K., 2018. Underground Storage of Natural Gas in Hydrate State: Primary Injection Stage. J. Engin. Thermophys. 27, 221–231. https://doi.org/10.1134/S181023281802008X

Bossart, P., Bernier, F., Birkholzer, J., Bruggeman, C., Connolly, P., Dewonck, S., Fukaya, M., Herfort, M., Jensen, M., Matray, J.-M., Mayor, J.C., Moeri, A., Oyama, T., Schuster, K., Shigeta, N., Vietor, T., Wieczorek, K., 2017. Mont Terri rock laboratory, 20 years of research: introduction, site characteristics and overview of experiments. Swiss J Geosci 110, 3–22. https://doi.org/10.1007/s00015-016-0236-1

Bouchet, S., Debray, B., Piquette, B., 2009. Ω 22 - Principes et techniques pour la détection des gaz Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA-76) (Rapport d’étude No. INERIS-DRA-08-86244-13727B). Ineris, Paris.

Boucly, P., France Hydrogène, n.d. Bienvenue sur l’observatoire de l’hydrogène [WWW Document]. URL https://vighy.france-hydrogene.org/ (accessed 7.26.21).

Bouet, R., 2019. Les risques associés à différents types de stockage de l’énergie.

BRGM, 2019a. Etat des nappes d’eau souterraine au 1er avril 2019.

BRGM, 2019b. Etat des nappes d’eau souterraine au 1er septembre 2019.

BRGM, n.d. Carte n°82 - XXV-10 : Chauny.

BRGM, Bourgeois, M., 1976. LA CORROSION ET L’INCRUSTATION DANS LES FORAGES D’EAU (choix de l’équipement adapté) (Rapport public No. 76 SGN 379 AME). BRGM, Orléans.

Brouyère, S., 2006. Modelling the migration of contaminants through variably saturated dual-porosity, dual-permeability chalk. Journal of Contaminant Hydrology 82, 195–219. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2005.10.004

Bryan, C., 2020. Etude et développement de capteurs thermiques pour composants de puissance. Génie des procédés. (Thèse de Doctorat). Université Grenoble Alpes, Grenoble.

Burke, E.A.J., 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions. Lithos 55, 139–158. https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00043-8

Buschbach, T.C., Bond, D.C., 1974. Underground storage of natural gas in Illinois, 1973, DEPARTMENT OF REGISTRATION AND EDUCATION. ed, Illinois petroleum. ILLINOIS STATE GEOLOGICAL SURVEY, Etats-Unis.

Bzik, T.J., Smudde, G.H., Jr., D. A. Zatko, Martinez de Pinillos, J.V., 1997. Chapter 8: Limit of Detection, in: Specialty gas analysis: a practical guidebook. WILEY-VCH, New York, pp. 163–190.

Caglayan, D.G., Weber, N., Heinrichs, H.U., Linßen, J., Robinius, M., Kukla, P.A., Stolten, D., 2020. Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe. International Journal of Hydrogen Energy 45, 6793–6805. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.161

Cai, S., González-Vila, Á., Zhang, X., Guo, T., Caucheteur, C., 2019. Palladium-coated plasmonic optical fiber gratings for hydrogen detection. Opt. Lett. 44, 4483. https://doi.org/10.1364/OL.44.004483

Cailteau, C., 2008. Métrologie des pressions partielles de gaz (CO2 et CH4) à l'équilibre avec les eaux de formation des marnes de Bure (Meuse- Hte Marne, France) et du Mont Terri (St Ursanne, Suisse) : Interprétation des mécanismes de transfert de gaz après forage. (Thèse de Doctorat en Géosciences). Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

Cailteau, C., de Donato, P., Pironon, J., Vinsot, A., Garnier, C., Barres, O., 2011a. In situ gas monitoring in clay rocks: mathematical developments for CO2 and CH4 partial pressure determination under non-controlled pressure conditions using FT-IR spectrometry. Anal. Methods 3, 888. https://doi.org/10.1039/c0ay00622j

Cailteau, C., Pironon, J., de Donato, P., Vinsot, A., Fierz, T., Garnier, C., Barres, O., 2011b. FT-IR metrology aspects for on-line monitoring of CO2 and CH4 in underground laboratory conditions. Anal. Methods 3, 877–887. https://doi.org/10.1039/c0ay00623h

Chadwick, A., Arts, R., Eiken, O., Williamson, P., Williams, G., 2006. GEOPHYSICAL MONITORING OF THE CO2 PLUME AT SLEIPNER, NORTH SEA, in: Lombardi, S., Altunina, L.K., Beaubien, S.E. (Eds.), Advances in the Geological Storage of Carbon

Dioxide, Nato Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 303–314. https://doi.org/10.1007/1-4020-4471-2_25

Chadwick, R.A., Arts, R., Bentham, M., Eiken, O., Holloway, S., Kirby, G.A., Pearce, J.M., Williamson, J.P., Zweigel, P., 2009. Review of monitoring issues and technologies associated with the long-term underground storage of carbon dioxide. Geological Society, London, Special Publications 313, 257–275. https://doi.org/10.1144/SP313.15

Choi, S., Drese, J.H., Jones, C.W., 2009. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. ChemSusChem 2, 796–854. https://doi.org/10.1002/cssc.200900036

Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banwart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G., Albrechtsen, H.-J., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. Journal of Contaminant Hydrology 45, 165–241. http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722(00)00109-1

Clifford, P.K., Tuma, D.T., 1982. Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response. Sensors and Actuators 3, 233–254. https://doi.org/10.1016/0250-6874(82)80026-7

Congrès OSE, 2019. L'hydrogène, vecteur énergétique du futur ?, Presses des MINES. ed. Paris.

Crotogino, F., 2016. Larger Scale Hydrogen Storage, in: Storing Energy. Elsevier, pp. 411–429. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803440-8.00020-8

Dai, J., Peng, W., Wang, G., Xiang, F., Qin, Y., Wang, M., Dai, Y., Yang, M., Deng, H., Zhang, P., 2017. Ultra-high sensitive optical fiber hydrogen sensor using self-referenced demodulation method and WO_3-Pd_2Pt-Pt composite film. Opt. Express 25, 2009. https://doi.org/10.1364/OE.25.002009

Dassargues, A., 2020a. Chapitre 7 : Introduction à la qualité des eaux souterraines et à l'hydrochimie, in: Hydrogéologie appliquée : Science et ingénierie des eaux souterraines, Technique & Ingénierie. Malakoff, pp. 179–209.

Dassargues, A., 2020b. Chapitre 4 : Ecoulement en milieu souterrain saturé, in: Hydrogéologie appliquée : Science et ingénierie des eaux souterraines, Technique & Ingénierie. Malakoff, pp. 65–112.

Dassargues, A., 2020c. Chapitre 8 : Transport de contaminants, temps de résidence, prévention et remédiation, in: Hydrogéologie appliquée : Science et ingénierie des eaux souterraines, Technique & Ingénierie. Malakoff, pp. 211–304.

Dassargues, A., Monjoie, A., 1993. Chalk as an aquifer in Belgium, In Hydrogeology of the Chalk of North-West Europe. Oxford University Press, Ed. R.A. Downing, M. Price and G.P. Jones 153–169.

Daynes, H.A., Shakespear, G.A., 1920. The theory of the katharometer. Proc. R. Soc. Lond. A 97, 273–286. https://doi.org/10.1098/rspa.1920.0033

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2017. The effects of hydrogen injection in natural gas networks for the Dutch underground storages (Rapport final No. FLEXg16008). Ntherlands Entreprise Agency, Leipzig.

de Donato, P., Pironon, J., Barrès, O., Sausse, J., Quisel, N., Thomas, S., Pokryszka, Z., Laurent Alain, 2012. Lessons Learned from Pratical Application of Geochemical Monitoring Methodology to CO2 Storage Site: Specific Case of Claye-Souilly project, Paris Basin, France. Carbon Management Technology conference 1–10. https://doi.org/CMTC CMTC-150308-PP

de Donato, P., Pironon, J., Sterpenich, J., Laurent, A., Piedevache, M., Pokryszka, Z., Quisel, N., Barrès, O., Thomas, S., Rampnoux, N., 2011. CO2 flow baseline: Key factors of the geochemical monitoring program of future CO2 storage at claye-souilly (Paris basin). Energy Procedia 4, 5438–5446. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.529

Derrien, M., Navelot, V., 2019. Rapport d'installation d'un système de mesure des gaz en forage : Site de Catenoy (60) (No. RI_FRA222_Rostock). Solexperts France, Vandoeuvre-les-Nancy.

Dias Carrilho, J., Mateus, M., Batterman, S., Gameiro da Silva, M., 2015. Air exchange rates from atmospheric CO2 daily cycle. Energy and Buildings 92, 188–194. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.01.062

Djizanne, H., 2014. Stabilité mécanique d'une cavité saline soumise à des variations rapides depression: Application au stockage souterrain de gaz naturel, d'air comprimé et d'hydrogène. (Sciencesde l'ingénieur [physics]). Ecole Doctorale Polytechnique, Palaiseau.

Dräger, 2017. Dräger X-am 7000 : Appareil de détection multigaz.

Dubessy, Jean, Caumon, Marie-Camille, Rull, Fernando, Sharma, S., 2012. Instrumentation in Raman spectroscopy: elementary theory and practice, in: Ferraris, G., Dubessy, J., Caumon, M.-C., Rull, F. (Eds.), Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage. European Mineralogical Union, pp. 83–172. https://doi.org/10.1180/EMU-notes.12.3

Dugast, Ph., 2015. Research Findings : Use of Polyhalite as a Source of Sulfur for Oilseed Rape and Winter Wheat in France. International Potash Institute : e-ifc 6 pages.

Ebigbo, A., Golfier, F., Quintard, M., 2013. A coupled, pore-scale model for methanogenic microbial activity in underground hydrogen storage. Advances in Water Resources 61, 74–85. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2013.09.004

El Makoudi, I., 2010. Etude et fabrication de transistors à enrichissement de la filière InAlAs/InGaAs pour applications millimétriques faible bruit. Spécialité Micro- et nano-Technologies. Université de Lille 1.

Elrod, M.J., 1999. Greenhouse Warming Potentials from the Infrared Spectroscopy of Atmospheric Gases. J. Chem. Educ. 76, 1702. https://doi.org/10.1021/ed076p1702

El-Said, M., Ramzi, M., Abdel-Moghny, T., 2009. Analysis of oilfield waters by ion chromatography to determine the composition of scale deposition. Desalination 249, 748–756. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.061

Feinberg, M., 2009. Chapitre 4 : Méthodes statistiques de base, in: Labo-Stat : Guide de validation des méthodes d'annalyse, Lavoisier. Monts, pp. 67–117.

Feinberg, M., 1996. Chapter 4: Analysis result, in: La validation des méthodes d'analyse: Une approche chimiométrique de l'assurance qualité au laboratoire, Sciences de l'ingénieur. Paris, pp. 50–81.

Fernández-Prini, R., Alvarez, J.L., Harvey, A.H., 2003. Henry's Constants and Vapor–Liquid Distribution Constants for Gaseous Solutes in H2O and D2O at High Temperatures. Journal of Physical and Chemical Reference Data 32, 903–916. https://doi.org/10.1063/1.1564818

Fernández-Turiel, J.L., Llorens, J.F., López-Vera, F., Gómez-Artola, C., Morell, I., Gimeno, D., 2000. Strategy for water analysis using ICP-MS. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 368, 601–606. https://doi.org/10.1007/s002160000552

Flesch, S., Pudlo, D., Albrecht, D., Jacob, A., Enzmann, F., 2018. Hydrogen underground storage—Petrographic and petrophysical variations in reservoir sandstones from laboratory experiments under simulated reservoir conditions. International Journal of Hydrogen Energy 43, 20822–20835. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.112

France Hydrogène, 2021a. Ressources documentaires : Des fiches pratiques sur la réglementation applicable à l'hydrogène [WWW Document]. Vig'Hy, l'Observatoire de l'hydrogène. URL https://vighy.france-hydrogene.org/ressources-documentaires/ (accessed 7.28.21).

France Hydrogène, 2021b. Fiche Vig'hy : Stockage d'hydrogène.

France Hydrogène, n.d. Cartographie des projets, stations et usines [WWW Document]. Vig'Hy, l'Observatoire de l'hydrogène. URL https://vighy.france-hydrogene.org/cartographie-des-projets-et-stations/ (accessed 7.26.21).

Fritz, J.S., 1987. Ion Chromatography. Anal. Chem. 59, 335A-344A. https://doi.org/10.1021/ac00131a737

Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCHJU), 2020. The project: First EU-supported large scale Green H2 Underground Storage Demonstrator [WWW Document]. Hypster. URL https://hypster-project.eu/about-the-project/ (accessed 7.28.21).

Gal, F., Julie, L., Zbigniew, P., Philippe, G., Solenne, G., François, P., Yacine, D., Patrice, S., 2014. CO2 leakage in a shallow aquifer – Observed changes in case of small release. Energy Procedia 63, 4112–4122. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.442

Gal, F., Le Pierres, K., Brach, M., Braibant, G., Beny, C., Battani, A., Tocqué, E., Benoît, Y., Jeandel, E., Pokryszka, Z., Charmoille, A., Bentivegna, G., Pironon, J., de Donato, P., Garnier, C., Cailteau, C., Barrès, O., Radilla, G., Bauer, A., 2010. Surface Gas Geochemistry above the Natural CO $_2$ Reservoir of Montmiral (Drôme, France), Source Tracking and Gas Exchange between the Soil, Biosphere and Atmosphere. Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP 65, 635–652. https://doi.org/10.2516/ogst/2009068

Gal, F., Proust, E., Humez, P., Braibant, G., Brach, M., Koch, F., Widory, D., Girard, J.-F., 2013. Inducing a CO2 Leak into a Shallow Aquifer (CO2FieldLab Eurogia+ Project): Monitoring the CO2 Plume in Groundwaters. Energy Procedia 37, 3583–3593. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.251

Garcia, B., Rhino, K., Loisy, C., Le Roux, O., Cerepi, A., Rouchon, V., Noirez, S., Le Gallo, C., Delaplace, Ph., Willequet, O., Bertrand, C., 2017. CO2-Vadose and DEMO-CO2 Projects: Two Complementary Projects about Geochemical and Geophysical Monitoring During CO2 Leakage. Energy Procedia 114, 3695–3698. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1500

Garcia-Baonza, V., Rull, Fernando, Dubessy, Jean, 2012. Raman Spectroscopy of Gases, Water and other Geological Fluids, in: Ferraris, G., Dubessy, J., Caumon, M.-C., Rull, F. (Eds.), Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage. European Mineralogical Union, pp. 279–320. https://doi.org/10.1180/EMU-notes.12.8

Gazomat, 2007. Inspectra : The portable methane detector - Laser technology applied to methane detection for unique performances.

Géodénergies, 2019. Journée Géodénergies 2019 : 1ère édition de la Journée Géodénergies [WWW Document]. GEODENERGIES : le sous-sol pour la transition énergétique. URL http://www.geodenergies.com/page/journee-geodenergies-2019 (accessed 3.21.21).

Géodénergies, n.d. Les projets de recherche [WWW Document]. GEODENERGIES : le sous-sol pour la transition énergétique. URL http://www.geodenergies.com/page/projets-recherche (accessed 3.21.21).

Ghazvini, M., Sadeghzadeh, M., Ahmadi, M.H., Moosavi, S., Pourfayaz, F., 2019. Geothermal energy use in hydrogen production: A review. Int J Energy Res er.4778. https://doi.org/10.1002/er.4778

Giallorenzi, T.G., Bucaro, J.A., Dandridge, A., Sigel, G.H., Cole, J.H., Rashleigh, S.C., Priest, R.G., 1982. Optical Fiber Sensor Technology. IEEE Trans. Microwave Theory Techn. 30, 472–511. https://doi.org/10.1109/TMTT.1982.1131089

Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M.D., Wagner, N., Gorini, R., 2019. The role of renewable energy in the global energy transformation. Energy Strategy Reviews 24, 38–50. https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006

Goddard, J.B., 1997. Chapter 1: A History of Gas Analysis, in: Specialty gas analysis: a practical guidebook. WILEY-VCH, New York, pp. 1–19.

Goldscheider, N., Meiman, J., Pronk, M., Smart, C., 2008. Tracer tests in karst hydrogeology and speleology. International Journal of speleology, International Journal of speleology 37, 27–40.

Gombert, P., 2008. Synthèse des traçages réalisés dans la craie karstique de Haute-Normandie et proposition de normalisation. SGF, Géologues, revue officielle de la Société Géologique de France 23–30.

Gombert, P., 2007. Proposition de protocole de traçage adapté au karst de la craie. Eur. j. water qual. 38, 61–78. https://doi.org/10.1051/wqual/2007012

Gombert, P., Ghoreychi, M., Lahaie, F., Salmon, R., Thoraval, A., 2018. Les stockages souterrains d'énergie dans le contexte de la transition énergétique. SGF, Géologues, revue officielle de la Société Géologique de France 30–37.

Gombert, P., Lafortune, S., Pokryszka, Z., Lacroix, E., de Donato, P., Jozja, N., 2021. Monitoring Scheme for the Detection of Hydrogen Leakage from a Deep Underground Storage. Part 2: Physico-Chemical Impacts of Hydrogen Injection into a Shallow Chalky Aquifer. Applied Sciences 11, 2686. https://doi.org/10.3390/app11062686

Gombert, P., Pokryszka, Z., Didier, C., 2014a. Programme de recherche ANR CIPRES "Caractérisation des Impacts Potentiels du stockage géologique de CO2 sur la qualité de la Ressource en Eau Souterraine" - Livrable 3.1.2 : Equipement et instrumentation du site expérimentale de Catenoy (Oise), fonctionnement hydrodynamique et état géochimique initial (Rapport d'étude No. DRS-14-122395-04070A). Ineris, projet ANR CIPRES.

Gombert, P., Pokryszka, Z., Lafortune, S., Lions, J., Gal, F., Joulian, C., Grellier, S., Prevot, F., Darmoul, Y., Squarcioni, P., 2014b. Selection, Instrumentation and Characterization of a Pilot Site for CO2 Leakage Experimentation in a Superficial Aquifer. Energy Procedia 63, 3172–3181. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.342

Gutierrez, A., Klinka, T., Thiéry, D., 2012. Manuel d'utilisation de TRAC : Aide à l'interprétation de traçages en milieu poreux (No. BRGM/RP-60660-FR). BRGM, Orléans.

Gutierrez, A., Klinka, T., Thiéry, D., Buscarlet, E., Binet, S., Jozja, N., Défarge, C., Leclerc, B., Fécamp, C., Ahumada, Y., Elsass, J., 2013. TRAC, a collaborative computer tool for tracer-test interpretation. EPJ Web of Conferences 50, 1–8. https://doi.org/10.1051/epjconf/20135003002

Hanna Instruments, n.d. Instruction Manual : HI 9828 Multiparameter de Hanna Instruments.

Hendriks, C.A., Blok, K., 1993. Underground storage of carbon dioxide. Energy Conversion and Management 34, 949–957. https://doi.org/10.1016/0196-8904(93)90041-8

Henkel, S., Pudlo, D., Gaupp, R., 2013. Research Sites of the H2STORE Project and the Relevance of Lithological Variations for Hydrogen Storage at Depths. Energy Procedia 40, 25–33. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.08.004

Hévin, G., 2019. Underground storage of Hydrogen in salt caverns.

Hévin, G., Storengy, R., 2019. STO-PIL H2 : Développement d'un PILote industriel de STOckage d'Hydrogène en cavité saline en France.

Hoch, G., Kok, B., 1963. A mass spectrometer inlet system for sampling gases dissolved in liquid phases. Archives of Biochemistry and Biophysics 101, 160–170. https://doi.org/10.1016/0003-9861(63)90546-0

Humbert, B., Mevellec, J.-Y., Grausem, J., Dossot, M., Carteret, C., 2012. Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge. Techniques de l'ingénieur Mesures-Analyses : Techniques d'analyse, 1–28.

Hunter, J.A., Stacy, R.W., Hitchcock, F.A., 1949. A Mass Spectrometer for Continuous Gas Analysis. Review of Scientific Instruments 20, 333–336. https://doi.org/10.1063/1.1741526

Hydrogen Council, 2020a. Position paper: Invest in hydrogen for robust, resilient and sustainable growth as a response to the COVID-19 pandemic [WWW Document]. Hydrogen Council. URL https://hydrogencouncil.com/en/invest-in-hydrogen-for-a-robust-resilient-and-sustainable-growth-as-a-response-to-the-covid-19-pandemic/ (accessed 1.29.21).

Hydrogen Council, 2020b. Path to hydrogen competitiveness: A cost perspective (Roadmap to Hydrogen Competitiveness). Hydrogen Council.

Hydrolab Corporation, 2002. Operating Manual : Hydrolab, Quanta - Water Quality Monitoring System.

IEA, 2020. Sustainable Recovery (World Energy Outlook Special Report), World Energy Outlook Special Report. IEA, Paris.

Ineris, 2021. Lancement du projet HyPSTER - L'Ineris sécurise le premier démonstrateur de stockage massif de l'hydrogène [WWW Document]. Ineris. URL https://www.ineris.fr/fr/ineris/actualites/lancement-projet-hypster-ineris-securise-premier-demonstrateur-stockage-massif (accessed 7.28.21).

Ineris, 2016. Le stockage souterrain dans le contexte de la transition énergétique.

INFICON, n.d. Traduction du mode d'emploi original: XL3000flex Détecteur de fuite - à partir de la version logicielle V2.72.

Iordache, I., Schitea, D., Gheorghe, A.V., Iordache, M., 2014. Hydrogen underground storage in Romania, potential directions of development, stakeholders and general aspects. International Journal of Hydrogen Energy 39, 11071–11081. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.067

IPCC, 2018. Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)]. In Press.

Jackson, P.E., 2000. Ion Chromatography in Environmental Analysis, in: Meyers, R.A. (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, p. a0835. https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0835

Jacquelin, L.-M., Bader, A.-G., 2013. Le stockage souterrain de l'énergie. Geosciences, Geosciences 100–107. https://doi.org/hal-01061149

Jallais, S., Air Liquide, n.d. ROSTOCK-H.

Jallais, S., Air Liquide, R., 2019. ROSTOCK-H : Risques et Opportunités du STockage géologique d'H2 en cavités salines en France et en Europe.

Jehlička, J., Culka, A., Bersani, D., Vandenabeele, P., 2017. Comparison of seven portable Raman spectrometers: beryl as a case study: Beryl identification by portable Raman instruments. J Raman Spectrosc 48, 1289–1299. https://doi.org/10.1002/jrs.5214

Jenkins, C., 2020. The State of the Art in Monitoring and Verification: an update five years on. International Journal of Greenhouse Gas Control 100, 103118. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103118

Jessop, G., 1966. Katharometers. J. Sci. Instrum. 43, 777–782. https://doi.org/10.1088/0950-7671/43/11/301

Jones, M.G., Nevell, T.G., 1989. The detection of hydrogen using catalytic flammable gas sensors. Sensors and Actuators 16, 215–224. https://doi.org/10.1016/0250-6874(89)87003-9

Katz, D.L., Tek, M.R., 1981. Overview on Underground Storage of Natural Gas. Journal of Petroleum Technology 33, 943–951. https://doi.org/10.2118/9390-PA

Kayfeci, M., Keçebas, A., 2019. Chapter 4: Hydrogen storage, in: Solar Hydrogen Production. pp. 85–110.

Kervévan, C., Beddelem, M.-H., Galiègue, X., Le Gallo, Y., May, F., O'Neil, K., Sterpenich, J., 2017. Main Results of the CO2-DISSOLVED Project: First Step toward a Future Industrial Pilot Combining Geological Storage of Dissolved CO2 and Geothermal Heat Recovery. Energy Procedia 114, 4086–4098. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1549

Kiefer, J., 2015. Recent Advances in the Characterization of Gaseous and Liquid Fuels by Vibrational Spectroscopy. Energies 8, 3165–3197. https://doi.org/10.3390/en8043165

Kim, J., Yu, S., Yun, S.-T., Kim, K.-H., Kim, J.-H., Shinn, Y.-J., Chae, G., 2019. CO2 leakage detection in the near-surface above natural CO2-rich water aquifer using soil gas monitoring. International Journal of Greenhouse Gas Control 88, 261–271. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.06.015

Klinka, T., Gutierrez, A., Thiéry, D., 2012. Validation du logiciel TRAC : Aide à l'interprétation de traçages en milieu poreux (No. BRGM/RP-59425-FR). BRGM, Orléans.

Klotz, G., 2013. L'hydrogène, un vecteur d'énergie.

Koide, H., Tazaki, Y., Noguchi, Y., Iijima, M., Ito, K., Shindo, Y., 1993. Underground storage of carbon dioxide in depleted natural gas reservoirs and in useless aquifers. Engineering Geology 34, 175–179. https://doi.org/10.1016/0013-7952(93)90086-R

Kolev, N.I., 2011. Chapter 11: Solubility of O2, N2, H2 and CO2 in Water, in: Multiphase Flow Dynamics 4. Heidelberg, Berlin, pp. 209–239.

Kotzebue, J.R., Weissenbacher, M., 2020. The EU's Clean Energy strategy for islands: A policy perspective on Malta's spatial governance in energy transition. Energy Policy 139, 111361. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.111361

Labat, N., Lescanne, M., Hy-Billiot, J., de Donato, P., Cosson, M., Luzzato, T., Legay, P., Mora, F., Pichon, C., Cordier, J., Dellong, M., Mathieu, F., 2015. Chapter 7: Environmental monitoring and modelling., in: Carbon capture and storage : The Lacq pilot (project and injection period 2006-2013, Total. France, pp. 180–186.

Lacroix, E., de Donato, Ph., Lafortune, S., Caumon, M.-C., Barres, O., Liu, X., Derrien, M., Piedevache, M., 2021. *In situ* continuous monitoring of dissolved gases (N_2, O_2, CO_2, H_2) prior to H_2 injection in an aquifer (Catenoy, France) by on-site Raman and infrared spectroscopies: instrumental assessment and geochemical baseline establishment. Anal. Methods 13, 3806–3820. https://doi.org/10.1039/D1AY01063H

Lacroix, E., Lafortune, S., De Donato, P., Gombert, P., Pokryszka, Z., Adélise, F., Caumon, M.-C., Barrès, O., Rupasinghe, S., 2020a. Development of monitoring tools in soil and aquifer for underground H2 storages and assessment of environmental impacts through an in-situ leakage simulation. Virtual EGU General Assembly 2020. https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-17949

Lacroix, E., Lafortune, S., De Donato, P., Gombert, P., Pokryszka, Z., Caumon, M.-C., Liu, X., Barrès, O., 2020b. Metrological assessment of on-site geochemical monitoring methods within an aquifer applied to the detection of H2 leakages from deep underground storages. Virtual AGU American Geophysical Union-Fall Meeting 2020. https://doi.org/10.1002/essoar.10505922

Lafortune, S., Gombert, P., Pokryszka, Z., Lacroix, E., Donato, P. de, Jozja, N., 2020. Monitoring Scheme for the Detection of Hydrogen Leakage from a Deep Underground Storage. Part 1: On-Site Validation of an Experimental Protocol via the Combined Injection of Helium and Tracers into an Aquifer. Applied Sciences 10, 6058. https://doi.org/10.3390/app10176058

Lafortune, S., Moreira, M., Agrinier, P., Bonneville, A., Schneider, H., Catalette, H., 2009. Noble gases as tools for subsurface monitoring of CO2 leakage. Energy Procedia 1, 2185–2192. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.284

Lafortune, S., Pokryszka, Z., Bentivegna, G., Farret, R., 2013. From Geochemical Baseline Studies to Characterization and Remediation of Gas Leaks: Experiences and Case Studies of the French Institute for Risk Management (INERIS). Energy Procedia 37, 4391–4399. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.344

Laier, T., Øbro, H., 2009. Environmental and safety monitoring of the natural gas underground storage at Stenlille, Denmark. Geological Society, London, Special Publications 313, 81–92. https://doi.org/10.1144/SP313.6

Lapin, A.A., Kalayda, A.A., Filippov, S.D., Zelenkov, V.N., 2019. Biochemical effects of molecular hydrogen in aqueous systems. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 288, 012054. https://doi.org/10.1088/1755-1315/288/1/012054

Larin, N., Zgonnik, V., Rodina, S., Deville, E., Prinzhofer, A., Larin, V.N., 2015. Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. Nat Resour Res 24, 369–383. https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5

Lassin, A., Dymitrowska, M., Azaroual, M., 2011. Hydrogen solubility in pore water of partially saturated argillites: Application to Callovo-Oxfordian clayrock in the context of a nuclear waste geological disposal. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 36, 1721–1728. https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.07.092

Le Duigou, A., Bader, A.-G., Lanoix, J.-C., Nadau, L., 2017. Relevance and costs of large scale underground hydrogen storage in France. International Journal of Hydrogen Energy 42, 22987–23003. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.239

LE HEN, A., 2019. HYGREEN PROVENCE : Production, stockage massif et valorisation d'H2 vert.

Le, V.-H., Caumon, M.-C., Tarantola, A., Randi, A., Robert, P., Mullis, J., 2019. Quantitative Measurements of Composition, Pressure, and Density of Microvolumes of CO_2–N_2 Gas Mixtures by Raman Spectroscopy. Anal. Chem. 91, 14359–14367. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02803

Lee, B., 2003. Review of the present status of optical fiber sensors. Optical Fiber Technology 9, 57–79. https://doi.org/10.1016/S1068-5200(02)00527-8

Légifrance, 2021. Ordonnance n° 2021-167 du 17 février 2021 relative à l'hydrogène, TRER2018536R.

Légifrance, 2019. LOI n° 2019-1147 du 8 novembre 2019 relative à l'énergie et au climat (1), TREX1911204L.

Légifrance, 2015. DÉFINIR LES OBJECTIFS COMMUNS POUR RÉUSSIR LA TRANSITION ÉNERGÉTIQUE, RENFORCER L'INDÉPENDANCE ÉNERGÉTIQUE ET LA COMPÉTITIVITÉ ÉCONOMIQUE DE LA FRANCE, PRÉSERVER LA SANTÉ HUMAINE ET L'ENVIRONNEMENT ET LUTTER CONTRE LE CHANGEMENT CLIMATIQUE, DEVX1413992L.

Lemieux, A., Sharp, K., Shkarupin, A., 2019. Preliminary assessment of underground hydrogen storage sites in Ontario, Canada. International Journal of Hydrogen Energy 44, 15193–15204. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.113

Leung, D.Y.C., Caramanna, G., Maroto-Valer, M.M., 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews 39, 426–443. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093

Li, L., Zhang, X., Luan, Z., Du, Z., Xi, S., Wang, B., Cao, L., Lian, C., Yan, J., 2018. Raman vibrational spectral characteristics and quantitative analysis of H_2 up to 400°C and 40 MPa. J Raman Spectrosc 49, 1722–1731. https://doi.org/10.1002/jrs.5420

Liu, T., Wei, Y., Guangdong Song, Li, Y., Jinyu Wang, Yanong Ning, Yicheng Lu, 2013. Advances of optical fiber sensors for coal mine safety monitoring applications, in: 2013 International Conference on Microwave and Photonics (ICMAP). Presented at the 2013 International Conference on Microwave and Photonics (ICMAP), IEEE, Dhanbad, India, pp. 1–5. https://doi.org/10.1109/ICMAP.2013.6733455

Liu, X., Fan, H.-R., Evans, N.J., Yang, K.-F., Danišík, M., McInnes, B.I.A., Qin, K.-Z., Yu, X.-F., 2017. Exhumation history of the Sanshandao Au deposit, Jiaodong: constraints from structural analysis and (U-Th)/He thermochronology. Sci Rep 7, 7787. https://doi.org/10.1038/s41598-017-08103-w

Lombardi, S., Annunziatellis, A., Beaubien, S.E., Ciotoli, G., 2006. NEAR-SURFACE GAS GEOCHEMISTRY TECHNIQUES TO ASSESS AND MONITOR CO2 GEOLOGICAL SEQUESTRATION SITES, in: Lombardi, S., Altunina, L.K., Beaubien, S.E. (Eds.), Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide, Nato Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 141–156. https://doi.org/10.1007/1-4020-4471-2_13

Lopez-Lazaro, C., Bachaud, P., Moretti, I., Ferrando, N., 2019. Predicting the phase behavior of hydrogen in NaCl brines by molecular simulation for geological applications. BSGF - Earth Sci. Bull. 190, 7. https://doi.org/10.1051/bsgf/2019008

Lord, A.S., Kobos, P.H., Borns, D.J., 2014. Geologic storage of hydrogen: Scaling up to meet city transportation demands. International Journal of Hydrogen Energy 39, 15570–15582. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.121

Lowry, D., Fisher, R.E., France, J.L., Coleman, M., Lanoisellé, M., Zazzeri, G., Nisbet, E.G., Shaw, J.T., Allen, G., Pitt, J., Ward, R.S., 2020. Environmental baseline monitoring for shale gas development in the UK: Identification and geochemical characterisation of local source emissions of methane to atmosphere. Science of The Total Environment 708, 134600. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134600

Lüdtke, K., Peinemann, K.-V., Kasche, V., Behling, R.-D., 1998. Nitrate removal of drinking water by means of catalytically active membranes. Journal of Membrane Science 151, 3–11. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00227-0

Magat, 1937. Effet Raman. Tables annuelles de constantes et données numériques n°15, Hermann&Cie Editeurs. ed.

Maldal, T., Tappel, I.M., 2004. CO2 underground storage for Snøhvit gas field development. Energy 29, 1403–1411. https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.074

Mallard, P., Benoist, J.-C., Blanquart, J.-P., Launay, M., Le Saos, E., Zdanevitch, I., Frejafon, E., Guillot, F., Dalle, M., Malvaux, C., Renaud, A., Dermigny, A., Van Elsuve, D., Pradelle, F., Lafont, E., Denis, I., Theobald, O., 2011. Projet EMISITE : évaluation sur site de différentes méthodes de mesure des émissions gazeuses d'une installation de compostage (Rapport final, Available from the INIS Liaison Officer for France No. INIS-FR--18-1205 (RN:49072070)), INIS Volume #49 and INIS Issue #36. ADEME, France.

Małoszewski, P., Zuber, A., 1985. On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix. Journal of Hydrology 79, 333–358. https://doi.org/10.1016/0022-1694(85)90064-2

Mariotti, A., Landreau, A., Simon, B., 1988. 15N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 1869–1878. https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90010-5

Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., 1998a. Chapter 14 Method validation by interlaboratory studies, in: Data Handling in Science and Technology - Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Elsevier, pp. 441–460. https://doi.org/10.1016/S0922-3487(97)80044-5

Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., 1998b. Chapter 12 Robust statistics, in: Data Handling in Science and Technology - Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Elsevier, pp. 339–377. https://doi.org/10.1016/S0922-3487(97)80042-1

Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., 1998c. Chapter 3 The normal distribution, in: Data Handling in Science and Technology - Data Handling in Science and Technology - Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Elsevier, pp. 47–72. https://doi.org/10.1016/S0922-3487(97)80033-0

Matter, J.M., Stute, M., Hall, J., Mesfin, K., Snæbjörnsdóttir, S.Ó., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Sigfusson, B., Gunnarsson, I., Aradottir, E.S., Alfredsson, H.A., Gunnlaugsson, E., Broecker, W.S., 2014. Monitoring permanent CO2 storage by in situ mineral carbonation using a reactive tracer technique. Energy Procedia 63, 4180–4185. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.450

Michelin, J., 2021. La qualité de l'eau et assainissement en France (annexes) : Annexe 32 - LA DÉNITRIFICATION NATURELLE [WWW Document]. Le Sénat. URL https://www.senat.fr/rap/l02-215-2/l02-215-228.html (accessed 4.19.21).

Millot, A., Krook-Riekkola, A., Maïzi, N., 2020. Guiding the future energy transition to net-zero emissions: Lessons from exploring the differences between France and Sweden. Energy Policy 139, 111358. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.111358

Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018. Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique.

Miyaoka, Y., Inoue, H.Y., Sawa, Y., Matsueda, H., Taguchi, S., 2007. Diurnal and seasonal variations in atmospheric CO2 in Sapporo, Japan: Anthropogenic sources and biogenic sinks. Geochem. J. 41, 429–436. https://doi.org/10.2343/geochemj.41.429

Moradi, R., Groth, K.M., 2019. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. International Journal of Hydrogen Energy 44, 12254–12269. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041

Morville, J., Romanini, D., Kachanov, A.A., Chenevier, M., 2004. Two schemes for trace detection using cavity ringdown spectroscopy. Appl. Phys. B 78, 465–476. https://doi.org/10.1007/s00340-003-1363-8

Nier, A.O., 1947. A Mass Spectrometer for Isotope and Gas Analysis. Review of Scientific Instruments 18, 398–411. https://doi.org/10.1063/1.1740961

Ozarslan, A., 2012. Large-scale hydrogen energy storage in salt caverns. International Journal of Hydrogen Energy 37, 14265–14277. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.111

Panfilov, M., 2016. Underground and pipeline hydrogen storage, in: Compendium of Hydrogen Energy. Elsevier, pp. 91–115. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43. U.S. Department of the interior and U.S. Geological Survey, Denver, Colorado. https://doi.org/10.3133/wri994259

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (Water-Resources Investigations Report No. 99–4259). U.S. Department of the interior and U.S. Geological Survey, Denver, Colorado. https://doi.org/10.3133/wri994259

Pasteris, J.D., Wopenka, B., Seitz, J.C., 1988. Practical aspects of quantitative laser Raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 979–988. https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90253-0

Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.Á., Pardo, N., 2012. Analysis of CO2 daily cycle in the low atmosphere at a rural site. Science of The Total Environment 431, 286–292. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.067

Petit, A., Cerepi, A., Loisy, C., Le Roux, O., Rossi, L., Estublier, A., Gance, J., Garcia, B., Hautefeuille, B., Lavielle, B., Brichart, T., Noirez, S., Martin, F., Texier, B., Kennedy, S., EL Khamlichi, A., 2021. Aquifer-CO2 leak project: Physicochemical characterization of the CO2 leakage impact on a carbonate shallow freshwater aquifer. International Journal of Greenhouse Gas Control 106, 103231. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103231

Pfeiffer, W.T., Bauer, S., 2015. Subsurface Porous Media Hydrogen Storage – Scenario Development and Simulation. Energy Procedia 76, 565–572. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.872

Pironon, J., de Donato, Ph., Barrés, O., Garnier, Ch., Cailteau, C., Vinsot, A., Radilla, G., 2009. On-line greenhouse gas detection from soils and rock formations. Energy Procedia 1, 2375–2382. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.309

Plaat, H., 2009. Underground gas storage: Why and how. The Geological Society, London, Special Publications 313, 25–37. https://doi.org/10.1144/SP313.4

Placzek, G., 1959. The Rayleigh and Raman Scattering. UCRL, Lawrence Radiation Laboratory.

Placzek, G., 1934. The Rayleigh and Raman Scattering. UCRL, Lawrence Radiation Laboratory.

Portarapillo, M., Di Benedetto, A., 2021. Risk Assessment of the Large-Scale Hydrogen Storage in Salt Caverns. Energies 14, 2856. https://doi.org/10.3390/en14102856

Porter, R.T.J., Mahgerefteh, H., Brown, S., Martynov, S., Collard, A., Woolley, R.M., Fairweather, M., Falle, S.A.E.G., Wareing, C.J., Nikolaidis, I.K., Boulougouris, G.C., Peristeras, L.D., Tsangaris, D.M., Economou, I.G., Salvador, C., Zanganeh, K., Wigston, A., Najafali, J.N., Shafeen, A., Beigzadeh, A., Farret, R., Gombert, P., Hebrard, J., Proust, C., Ceroni, A., Flauw, Y., Zhang, Y., Chen, S., Yu, J., Talemi, R.H., Bensabat, J., Wolf, J.L., Rebscher, D., Niemi, A., Jung, B., Dowell, N.M., Shah, N., Kolster, C., Mechleri, E.,

Krevor, S., 2016. Techno-economic assessment of CO 2 quality effect on its storage and transport: CO 2 QUEST. International Journal of Greenhouse Gas Control 54, 662–681. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.08.011

Prinzhofer, A., Moretti, I., Françolin, J., Pacheco, C., D'Agostino, A., Werly, J., Rupin, F., 2019. Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H2-emitting structure. International Journal of Hydrogen Energy 44, 5676–5685. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119

Pröfrock, D., Prange, A., 2012. Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends. Appl Spectrosc 66, 843–868. https://doi.org/10.1366/12-06681

Raza, A., Gholami, R., Rezaee, R., Rasouli, V., Rabiei, M., 2019. Significant aspects of carbon capture and storage – A review. Petroleum 5, 335–340. https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007

REN21, 2019. RENEWABLES 2019 GLOBAL STATUS REPORT. REN21, Paris.

Reveillere, Hévin, G., 2019. Future roles of Hydrogen in the energy transition and examples of operating and future Hydrogen storages.

Riding, J.B., Rochelle, C.A., 2009. Subsurface characterization and geological monitoring of the CO_2 injection operation at Weyburn, Saskatchewan, Canada. Geological Society, London, Special Publications 313, 227–256. https://doi.org/10.1144/SP313.14

Rigollet, C., 2018. Géodénergies, un institut de recherche et innovation pour accélérer le déploiement des filières du sous-sol pour la transition énergétique. SGF, Géologues, revue officielle de la Société Géologique de France 26–29.

Romanak, K., Dobeck, L., Dixon, T., Spangler, L., 2013. Potential for a Process-based Monitoring Method above Geologic Carbon Storage Sites using Dissolved Gases in Freshwater Aquifers. Procedia Earth and Planetary Science 7, 746–749. https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.122

Rull, Fernando, 2012. The Raman effect and the vibrational dynamics of molecules and crystalline solids, in: Ferraris, G., Dubessy, J., Caumon, M.-C., Rull, F. (Eds.), Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage. European Mineralogical Union, pp. 1–60. https://doi.org/10.1180/EMU-notes.12.1

Sainz-Garcia, A., Abarca, E., Rubi, V., Grandia, F., 2017. Assessment of feasible strategies for seasonal underground hydrogen storage in a saline aquifer. International Journal of Hydrogen Energy 42, 16657–16666. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.076

Sánchez Rojas, F., Bosch Ojeda, C., 2009. Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004–2008. Analytica Chimica Acta 635, 22–44. https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.039

Sawada, Y., Tanaka, J., Suzuki, C., Tanase, D., Tanaka, Y., 2018. Tomakomai CCS Demonstration Project of Japan, CO2 Injection in Progress. Energy Procedia 154, 3–8. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.002

Schacht, U., Jenkins, C., 2014. Soil gas monitoring of the Otway Project demonstration site in SE Victoria, Australia. International Journal of Greenhouse Gas Control 24, 14–29. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.02.007

Schädle, T., Pejcic, B., Mizaikoff, B., 2016a. Monitoring dissolved carbon dioxide and methane in brine environments at high pressure using IR-ATR spectroscopy. Anal. Methods 8, 756–762. https://doi.org/10.1039/C5AY02744F

Schädle, T., Pejcic, B., Myers, M., Mizaikoff, B., 2016b. Portable Mid-Infrared Sensor System for Monitoring CO_2 and CH_4 at High Pressure in Geosequestration Scenarios. ACS Sens. 1, 413–419. https://doi.org/10.1021/acssensors.5b00246

Schloemer, S., Furche, M., Dumke, I., Poggenburg, J., Bahr, A., Seeger, C., Vidal, A., Faber, E., 2013. A review of continuous soil gas monitoring related to CCS – Technical advances and lessons learned. Applied Geochemistry 30, 148–160. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.002

Schrötter, H.W., Klöckner, H.W., 1979. Raman Scattering Cross Sections in Gases and Liquids, in: Weber, A. (Ed.), Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Topics in Current Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 123–166. https://doi.org/10.1007/978-3-642-81279-8_4

Sell, M., Ross, B., Feist, H.R., Behling, R.-D., Kneifel, K., Peinemann, K.-V., 1993. Proceedings of the Membrane Technology Conference. American Water Works Association, Baltimore, MD.

Serpinet, J., 1968. Les applications de la chromatographie en phase gazeuse et leurs limites. Z. Anal. Chem. 236, 3–15. https://doi.org/10.1007/BF00503255

Sharpe, S.W., Johnson, T.J., Sams, R.L., Chu, P.M., Rhoderick, G.C., Johnson, P.A., 2004. Gas-Phase Databases for Quantitative Infrared Spectroscopy. Appl Spectrosc 58, 1452–1461. https://doi.org/10.1366/0003702042641281

Shitashima, K., Maeda, Y., Ohsumi, T., 2013. Development of detection and monitoring techniques of CO2 leakage from seafloor in sub-seabed CO2 storage. Applied Geochemistry 30, 114–124. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.001

Shrivastava, A., Gupta, V., 2011. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. Chron Young Sci 2, 21. https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345

Siantar, D.P., Schreier, C.G., Chou, C.-S., Reinhard, M., 1996. Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts. Water Research 30, 2315–2322. https://doi.org/10.1016/0043-1354(96)00120-0

Société suisse d'hydrologie, 2002. Utilisation des traceurs artificiels en hydrogéologie guide pratique. Office fédéral des eaux et de la géologie, Berne.

Socolofsky, S.A., Jirka, G.H., 2002. Envrionmental Fluid Mechanics - Part I: Mass Transfer and Diffusion, 2nd Edition. ed, Engineering - Lectures. Institut für Hydromechanik, Karlsruhe (Germany).

Sokolovskij, R., Iervolino, E., Zhao, C., Wang, F., Yu, H., Santagata, F., Sarro, P.M., Zhang, G.Q., 2017. Pt-AlGaN/GaN HEMT-sensor layout optimization for enhancement of hydrogen detection, in: 2017 IEEE SENSORS. Presented at the 2017 IEEE SENSORS, IEEE, Glasgow, pp. 1–3. https://doi.org/10.1109/ICSENS.2017.8234419

Solomon, S., 2007. Carbon dioxide storage: Geological security and environmental issues–Case study on the sleipner gas field in Norway (Bellona report).

Sorensen, J.A., Botnen, L.S., Smith, S.A., Gorecki, C.D., Steadman, E.N., Harju, J.A., 2014. Application of Canadian Standards Association guidelines for geologic storage of CO2 toward the development of a monitoring, verification, and accounting plan for a potential CCS project at Fort Nelson, British Columbia, Canada. Energy Procedia 63, 5959–5970. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.631

Steefel, C.I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P.C., Mayer, K.U., Meeussen, J.C.L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S.B., Yeh, G.T., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. Comput Geosci 19, 445–478. https://doi.org/10.1007/s10596-014-9443-x

Stetzenbach, K.J., Amano, M., Kreamer, D.K., Hodge, V.F., 1994. Testing the Limits of ICP-MS: Determination of Trace Elements in Ground Water at the Part-Per-Trillion Level. Ground Water 32, 976–985. https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1994.tb00937.x

Storengy, 2021a. "HyPSTER", premier démonstrateur de stockage d'H2 vert [WWW Document]. Storengy - Médias. URL https://www.storengy.com/fr/medias/actualites/hypster-premier-demonstrateur-de-stockage-dh2-vert (accessed 7.26.21).

Storengy, 2021b. Communiqué de presse : Storengy rassemble les acteurs de l'hydrogène [WWW Document]. Storengy. URL https://www.storengy.fr/fr/medias/actualites/storengy-rassemble-les-acteurs-de-lhydrogene (accessed 7.28.21).

Storengy, n.d. Sotrengy - Nos projets récents [WWW Document]. Storengy. URL https://www.storengy.com/fr/nos-metiers/gaz-renouvelables/nos-projets-recents (accessed 7.26.21).

Storengy, GazelEnergie Generation, 2020. Communiqué de presse : Storengy et GazelEnergie s'associent pour développer la filière hydrogène en Moselle.

Sun, L., 2015. Hydrochemistry of groundwater from loose layer aquifer system in northern Anhui Province, China: source of major ions and hydrological implications. Water Practice and Technology 10, 269–276. https://doi.org/10.2166/wpt.2015.030

Sunjay, Singh, V.K., 2019. Geological Storage: Underground Gas Storage. Presented at the 8th Biennial International Conference & Exposition on Petroleum Geophysics, Varanasi, India, pp. 28–34.

Taquet, N., 2012. Monitoring géochimique de la géosphère et de l'atmosphère : Application au stockage géologique du CO2 (Manuscrit de thèse). Université de Lorraine, Nancy.

Taquet, N., Pironon, J., De Donato, P., Lucas, H., Barres, O., 2013. Efficiency of combined FTIR and Raman spectrometry for online quantification of soil gases: Application to the monitoring of carbon dioxide storage sites. International Journal of Greenhouse Gas Control 12, 359–371. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.10.003

Tarkowski, R., 2019. Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews 105, 86–94. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051

Tarkowski, R., 2017. Perspectives of using the geological subsurface for hydrogen storage in Poland. International Journal of Hydrogen Energy 42, 347–355. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.136

Tarkowski, R., Czapowski, G., 2018. Salt domes in Poland – Potential sites for hydrogen storage in caverns. International Journal of Hydrogen Energy 43, 21414–21427. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.212

Tigreat, D., Dupont, L., Kordek, M.-A., Demissy, M., 2009. Points réglementaires et normatif sur l'hydrogène en 2009 (Rapport d'étude No. DRA-09-101596-02693A). Ineris, Verneuil-en-Halatte.

Tissue, B.M., 2012. Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy, in: Kaufmann, E.N. (Ed.), Characterization of Materials. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, p. com059.pub2. https://doi.org/10.1002/0471266965.com059.pub2

Toleukhanov, A., Panfilov, M., Kaltayev, A., 2015. Storage of hydrogenous gas mixture in geological formations: Self-organisation in presence of chemotaxis. International Journal of Hydrogen Energy 40, 15952–15962. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.033

Torregrossa, M., 2020. En Europe, l'IPCEI de l'hydrogène est lancé ! [WWW Document]. H2 mobile. URL https://www.h2-mobile.fr/actus/europe-ipcei-hydrogene-lance/ (accessed 9.8.20).

Total, 2015. Carbon capture and storage: The Lacq pilot (project and injection period 2006-2013), Total. ed. France.

Truche, L., Bazarkina, E.F., 2019. Natural hydrogen the fuel of the 21 st century. E3S Web Conf. 98, 03006. https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199803006

Uhrovčík, J., 2014. Strategy for determination of LOD and LOQ values – Some basic aspects. Talanta 119, 178–180. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.061

Veirs, D.K., Rosenblatt, G.M., 1987. Raman line positions in molecular hydrogen: H2, HD, HT, D2, DT, and T2. Journal of Molecular Spectroscopy 121, 401–419. https://doi.org/10.1016/0022-2852(87)90058-0

Veyret, Y., Laganier, R., Scarwell, H.-J., 2017. Partie 2 : Approches sectorielles - Chapitre 4 : Atmosphère, climats et temps, in: L'environnement: concepts, enjeux et territoires. Dunod, Mayenne.

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., 2008. CO2 data on gas and pore water sampled in situ in the Opalinus Clay at the Mont Terri rock laboratory. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 33, S54–S60. https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.10.050

Vinsot, A., Appelo, C.A.J., Lundy, M., Wechner, S., Cailteau-Fischbach, C., de Donato, P., Pironon, J., Lettry, Y., Lerouge, C., De Cannière, P., 2017. Natural gas extraction and artificial gas injection experiments in Opalinus Clay, Mont Terri rock laboratory (Switzerland). Swiss J Geosci 110, 375–390. https://doi.org/10.1007/s00015-016-0244-1

Vinsot, A., Appelo, C.A.J., Lundy, M., Wechner, S., Lettry, Y., Lerouge, C., Fernández, A.M., Labat, M., Tournassat, C., De Canniere, P., Schwyn, B., Mckelvie, J., Dewonck, S., Bossart, P., Delay, J., 2014. *In situ* diffusion test of hydrogen gas in the Opalinus Clay. Geological Society, London, Special Publications 400, 563–578. https://doi.org/10.1144/SP400.12

Wopenka, B., Pasteris, J.D., 1986. Limitations to Quantitative Analysis of Fluid Inclusions in Geological Samples by Laser Raman Microprobe Spectroscopy. Applied spectroscopy 40, 144–151. https://doi.org/10.1366/0003702864509592

Yang, M., Qin, Y., Ma, Y., Wang, G., Xiang, F., Wang, M., Dai, J., Chen, Z., Xia, J., Zhou, L., 2018. High-sensitivity fiber optic hydrogen sensor in air by optimizing a self-referenced demodulating method. Appl. Opt. 57, 8011. https://doi.org/10.1364/AO.57.008011

Zazzeri, G., Lowry, D., Fisher, R.E., France, J.L., Lanoisellé, M., Nisbet, E.G., 2015. Plume mapping and isotopic characterisation of anthropogenic methane sources. Atmospheric Environment 110, 151–162. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.03.029

Zhou, L., 2005. Progress and problems in hydrogen storage methods. Renewable and Sustainable Energy Reviews 9, 395–408. https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.005

Annexes

Annexe A : Fiche descriptive à l'utilisation et du principe de fonctionnement des techniques permettant l'analyse des traceurs hydrogéologiques et espèces ioniques.

Annexe B : Fiche descriptive à l'utilisation et du principe de fonctionnement des techniques permettant l'analyse des gaz.

Annexe C : Synthèses, réalisées en 2018, de l'ensemble des analyseurs, capteurs transportables et portables détectant le H_2 en phases gazeuse et dissoute disponibles dans l'industrie.

Annexe C.1 : Répertoire de tous les capteurs et analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant la technique de Conductivité Thermique (CT)

Annexe C.2 : Répertoire de tous les capteurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant la technique ElectroChimique (EC)

Annexe C.3 : Répertoire de tous les capteurs et analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant un réseau de semi-conducteurs

Annexe C.4 : Répertoire de tous les analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant les techniques de spectrométrie de masse (MS) ou de CRDS

Annexe C.5 : Répertoire de tous les analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant les techniques de chromatographie gazeuse (GC)

Annexe C.6 : Répertoire de tous les capteurs et analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant les technologiques composées de Palladium

Annexe C.7 : Répertoire de tous les capteurs et analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant plusieurs techniques analytiques combinées

Annexe C.8 : Répertoire de tous les capteurs et analyseurs d'H_2 en phase dissoute, utilisant la technologie ElectroChimique (EC)

Annexe C.9 : Choix des capteurs et analyseurs H_2 retenus : en phase gazeuse pour le suivi de la Zone Non Saturée (ZNS) et en phase dissoute pour le suivi de la Zone Saturée (ZS).

Annexe D : Bilan des achats effectués des équipements nécessaires aux travaux de la thèse.

Annexe E : Bilan des tests de calibration en laboratoire des trois analyseurs ExTox acquis pour des mesures de concentrations du H_2 en phase gazeuse.

Annexe F : Article publié dans la revue « *Analytical Methods* » en 2021 dans le cadre des travaux de thèse sur le monitoring des gaz dissous par spectroscopies Raman et infrarouge au cours de la ligne de base.

Annexe G : Fiches descriptives des capteurs de fibres optiques et de capteurs semi-conducteurs dopés de type HEMT.

Fiche G1 : Technologies basées sur des structures de fibres optiques (Dai et al., 2017; Yang et al., 2018; Cai et al., 2019)

Fiche G2 : Technologies basées sur des capteurs semi-conducteurs sur le modèle HEMT (High Electron Mobility Transistors) dopés au Pt-AlGaN/GaN (Bishop et al., 2016; Sokolovskij et al., 2017)

Annexe A : Fiche descriptive à l'utilisation et du principe de fonctionnement des techniques permettant l'analyse des traceurs hydrogéologiques et espèces ioniques.

- *La spectrofluorimétrie (ou spectroscopie de fluorescence)* (Goldscheider et al., 2008; Gal et al., 2014) :

Cette technique permet d'analyser la fluorescence d'un échantillon dans la gamme du spectre électromagnétique par l'utilisation d'un faisceau lumineux (ex. UV) excitant les électrons des molécules de certains composés (ex. traceurs hydrogéologiques). Ces électrons sont ensuite émis sur un spectre de niveau d'énergie plus faible. En effet, chaque molécule possède plusieurs niveaux d'énergie appelés « état fondamental » (état de plus basse énergie) et « états vibrationnels » (états excités de plus haute énergie). Par fluorescence, la molécule en question se relaxe dans un des états vibrationnels de l'état fondamental en émettant un photon qui acquiert différentes énergies et donc différentes fréquences par déplacement. La structure de ces différents niveaux de vibration peut ainsi être déterminée par l'analyse de ces fréquences.

Dans le cas de quantification d'ultra-traces (de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$), l'excitation des électrons est effectuée par laser en réalisant une fluorescence atomique.

Les analyseurs correspondants (fluorimètres à filtres ou spectrofluorimètres à monochromateurs réseau) ont pour principe de fonctionnement d'isoler la lumière incidente et la fluorescence. Ceci se déroule en plusieurs étapes :

- La traversée de la source (faisceau) lumineuse dans un filtre ou monochromateur puis dans l'échantillon
- L'absorption d'une partie de ce faisceau, ce qui induit un phénomène de fluorescence de certaines molécules de l'échantillon
- L'accumulation d'une partie du rayonnement de fluorescence sur le filtre ou le monochromateur
- La détection de cette accumulation du rayonnement par un détecteur monocanal ou multicanaux.

- *La spectroscopie d'absorption* (Sánchez Rojas and Bosch Ojeda, 2009; Tissue, 2012; Gombert et al., 2014b) :

Moléculaire ou atomique, cette technique utilise les gammes du spectre électromagnétique pour déterminer la concentration et la structure d'une substance en mesurant l'intensité *I* du rayonnement électromagnétique qu'elle absorbe à des longueurs d'onde différentes par l'application de la loi de Beer-Lambert.

Ainsi, deux types d'analyses peuvent être effectués par cette technique :

- Analyse qualitative : étude des propriétés des substances chimiques en fonction de l'environnement chimique de l'environnement
- Analyse quantitative : étude des propriétés des substances chimiques en fonction de la concentration de différentes espèces (proportionnalité entre l'absorbance d'une solution et la concentration des espèces en solution).

Cette technique est utilisée par certains analyseurs comme le spectrophotomètre mesurant l'énergie transportée par les rayonnements électromagnétiques dans le domaine de l'UV au visible pour une analyse quantitative des espèces (ex. traceurs hydrogéologiques) de la substance. Malgré l'utilisation simple de cette technique, quelques phénomènes d'interférences peuvent perturber l'analyse comme la diffusion, la réflexion ou la diffraction du faisceau lumineux.

- *Chromatographie ionique (IC)* (Fritz, 1987; Jackson, 2000; El-Said et al., 2009; Sun, 2015; Petit et al., 2021) :

Successeur de la détection des ions par dosages conductimétriques dès le milieu des années 1970, la chromatographie ionique quantifie des espèces ioniques comme les ions Br^- et les ions Li^+ contenus respectivement dans certains traceurs hydrogéologiques : KBr et LiCl. La quantification des espèces ioniques comme les espèces majeures (ex. Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) de l'ordre de la dizaine ou du $mg.L^{-1}$ mais aussi les espèces mineures (ex. NH_4^+, NO_2^-) est également effectuée par cette technique.

Cette technique a pour principe d'effectuer des échanges ioniques entre les analytes dans la phase mobile et la résine fixée sur la colonne servant de phase stationnaire. De plus, les ions de l'analyte subissent des interactions ioniques avec des charges opposées fixées sur la phase stationnaire, entraînant leur rétention. Cette dernière peut donc avoir le rôle d'échange anionique séparant les anions ou le rôle d'échange cationique pour la séparation des cations. Les temps de rétention des ions de l'analyte confirment l'identité du pic inconnu par rapport à l'étalon. La surface de ce pic est ensuite comparée à une droite d'étalonnage préalablement établie de concentrations connues. Le signal est donc obtenu en fonction du temps puis collecté.

- *Titration chimique* (Gombert et al., 2014b; Sun, 2015) :

Cette méthode couramment utilisée détermine la concentration de certaines espèces comme les ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) présents dans un échantillon d'eau. Afin de connaître la procédure à adopter, il est tout d'abord nécessaire de déterminer la nature de l'espèce ionique à analyser (acide, base ou ampholyte). En prenant l'exemple des ions HCO_3^-, ceux-ci sont considérés comme des ampholytes, apparaissant dans les couples suivants : $HCO_{3\,(aq)}^-$ / $CO_{3\,(aq)}^{2-}$ et $CO_{2(g)}$, H_2O / $HCO_{3\,(aq)}^-$ par les réactions chimiques ci-dessous :

$$HCO_{3\,(aq)}^- + H_2O = H_3O^+ + CO_{3\,(aq)}^{2-}$$

$$HCO_{3\,(aq)}^- + H_2O = HO^- + CO_{2(g)}, H_2O$$

Ensuite, l'étude du diagramme de distribution délimite les domaines de prédominance de chaque espèce réagissant avec les ions HCO_3^- : l'espèce CO_2, H_2O prédomine à des pH inférieurs à 6,4 tandis que l'espèce HCO_3^- prédomine à des pH compris entre 6,4 et 10,3 et l'espèce CO_3^{2-} à des pH supérieurs à 10,3. Ceci permet ainsi d'identifier la nature de la solution du titrage (acide ou basique) à sélectionner avec la présence de ces ions.

Par conséquent, le titrage d'une solution d'HCO_3^- s'effectue de manière générale par une solution d'acide chlorhydrique (HCl) en utilisant des indicateurs colorés. Ces derniers présentent chacun une zone de virage correspondant à l'équivalence du titrage (valeur de pH où la concentration des ions HCO_3^- est nulle). A partir des valeurs du volume d'acide versé et du pH à l'équivalence, la concentration molaire de ces ions dans la solution est ainsi calculée.

- *Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS))* (Stetzenbach et al., 1994; Barwick et al., 1999; Fernández-Turiel et al., 2000; Pröfrock and Prange, 2012) :

Cette technique d'analyse qualitative multi-élémentaire quantifie également des espèces métalliques et non-métalliques à des concentrations très faibles (en général, au ppb) pouvant aller jusqu'à une partie par billiard (10^{-15} < ppb) lors d'un bruit de fond isotopique peu présent ou interférant. Cette technique a pour principe l'ionisation de l'échantillon à l'aide d'une torche à plasma puis l'analyse par spectrométrie de masse afin de séparer et quantifier ces ions (cations et anions) : extraction des ions du plasma à travers une série de cônes vers le spectromètre puis signal reçu par le détecteur. Ce signal est proportionnel à la concentration en ions, déterminée par étalonnage à partir de matériaux de référence certifiés.

Cette technique effectue des analyses précises, très utiles pour quantifier des éléments en traces mais peut introduire des sources d'interférences comme celles liées à l'argon du plasma, gaz pouvant fuir à travers les orifices coniques de l'analyseur. Cette technique a également l'avantage d'effectuer des mesures rapides (quelques minutes pour 20 à 30 éléments chimiques) dans le cas d'une routine mise en place dans la programmation du système d'acquisition. Cependant, certains éléments (H, He, N, O, F et Ne) ne peuvent pas être quantifiés.

Annexe B : Fiche descriptive à l'utilisation et du principe de fonctionnement des techniques permettant l'analyse des gaz.

- *Les catharomètres* (Daynes and Shakespear, 1920; Jessop, 1966; Bouchet et al., 2009; ASCH and POUSSERY, 2017) :

Dès leur première utilisation en 1880, ces capteurs sont utilisés pour la quantification de l'H_2, du CO_2, de l'O_2 et du N_2 avec des concentrations élevées jusqu'à 100 %vol. Constitués de deux cellules cylindriques comportant chacune un fil métallique et des parois thermostatées, ces capteurs passifs quantifient les gaz et les mélanges gazeux en comparant leur conductivité thermique à celle d'un gaz de référence. Ainsi, la température et la résistance mesurées du fil dépendent de la composition de ces gaz ou mélanges gazeux. Trois types de situations peuvent se produire à l'utilisation de ces capteurs :

- Bonnes détection et quantification des gaz ayant une conductivité thermique supérieure à celle du gaz de référence
- Aucune détection des gaz ayant une conductivité thermique proche de celle du gaz de référence
- Mauvaise détection des gaz ayant une conductivité thermique inférieure à celle du gaz de référence, en raison d'interférences avec d'autres composants.

De plus, certains gaz non inflammables (comme le CO_2) détectables par cette technologie peuvent interférer avec la mesure d'un autre gaz inflammable.

Ces capteurs présentent les avantages d'une utilisation simple et d'un usage peu coûteux. Cependant, un gaz spécifique ne peut pas être uniquement quantifié (nécessité de connaître les constituants de mélanges binaires lors du dosage). L'utilisation d'un gaz de référence est nécessaire et des réactions chimiques peuvent se produire entre les gaz au contact du fil chaud métallique.

- *Les capteurs catalytiques ou pellistor* (Jones and Nevell, 1989; Bouchet et al., 2009; ASCH and POUSSERY, 2017) :

Ces capteurs sont principalement utilisés en industrie pour la détection des gaz inflammables et explosifs (ex. CH_4, butane, H_2 et CO) dans la gamme de 0 à 100 % de la Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) pour chaque gaz étudié. Etant non sélectifs, ces capteurs reposent sur la mesure de la chaleur de combustion des gaz à la surface d'un catalyseur métallique. Ils sont composés de deux éléments :

- Le premier constitué d'un fil spiralé de platine noyé dans un oxyde réfractaire de faible porosité comme l'alumine (Al_2O_3), ce dépôt d'oxyde recouvrant ensuite la surface du catalyseur.
- Le second d'un filament enduit du même catalyseur est isolé et rendu inactif vis-à-vis du gaz analysé : il sert de référence.

Ces deux éléments sont chauffés initialement à une température identique (~ 450 °C) par effet Joule. Ainsi, une différence de température et par conséquent de résistance électrique entre ces deux éléments est provoquée par combustion en présence d'un gaz inflammable : la température et la résistance électrique du premier élément augmente par la suite.

Pour une détection des gaz autre que le CH_4 par ces capteurs, il est nécessaire d'étudier expérimentalement la sensibilité du capteur au composé recherché à l'aide d'une ou plusieurs calibration(s).

De plus, ces capteurs fonctionnent pour des mesures de concentrations en gaz lorsque le milieu est constitué de 10 à 12 % d'O_2 au minimum. En dessous de cette limite, il peut y avoir une ambiguïté de la lecture par le capteur, comme une sous-estimation de la concentration réelle du gaz en raison de la chaleur dégagée par une combustion incomplète. Par conséquent, il est fortement déconseillé de suivre l'évolution d'une concentration de gaz inflammables en milieu inerte (canalisations et équipements associés) avec cette technologie catalytique.

- *Les capteurs paramagnétiques* (ASCH and POUSSERY, 2017) :

Ces capteurs utilisent les propriétés magnétiques de certains gaz possédant au moins un électron célibataire et ayant une susceptibilité magnétique positive comme le O_2, NO et NO_2 (considérés comme paramagnétiques), contrairement à d'autres gaz tels que l'H_2, N_2, CO_2 et CH_4.

Ces capteurs quantifient ces premiers gaz pour des concentrations supérieures à 0,1 %. Ils ont comme principe de fonctionnement l'émission d'un champ magnétique n'agissant que sur ces gaz paramagnétiques. A la suite de cette émission, ces gaz font varier thermiquement leur susceptibilité magnétique qui est inversement proportionnelle à la température absolue. Ils existent deux types de capteurs :

- Les capteurs magnétodynamiques
- Les capteurs à convection thermomagnétique.

Ces capteurs ont l'avantage de posséder une bonne précision des mesures jusqu'à des échelles de l'ordre de 1 % avec un calibrage en un seul point. Cependant, il est nécessaire d'utiliser une solution d'analyse extractive « à froid » sur un gaz sec avec un réglage de la référence « zéro » délicat et difficile à maintenir temporellement.

- *Les capteurs électrochimiques à électrolyte solide* (Bouchet et al., 2009; Mallard et al., 2011; Larin et al., 2015; ASCH and POUSSERY, 2017; Prinzhofer et al., 2019) :

Bien développés depuis quelques dizaines d'années pour des mesures de concentrations d'O_2 allant jusqu'à la dizaine de %, ces capteurs actifs sont au stade de l'étude et du développement pour les mesures d'H_2. Ils sont sensibles aux équilibres d'oxydoréduction entrant en jeu au sein des réactions chimiques. Il en existe 3 types :

- Les capteurs potentiométriques, basés sur la différence de potentiel (fonction de l'activité de l'ion) établit entre une électrode de mesure et une électrode de référence
- Les capteurs ampérométriques, s'appuyant sur la différence de potentiel à la suite du passage d'un courant dans le circuit de mesure
- Les capteurs conductimétriques imposant une tension ou un courant alternatif à deux électrodes inattaquables qui plongent dans la cellule de mesure.

Même si ces capteurs sont conçus pour mesurer la concentration d'un gaz spécifique, ils sont généralement soumis aux phénomènes d'interférences avec d'autres gaz, perturbant l'analyse.

- *Les capteurs à fibre optique* (Giallorenzi et al., 1982; Lee, 2003; Liu et al., 2013; ASCH and POUSSERY, 2017; Dai et al., 2017; Yang et al., 2018; Cai et al., 2019) :

Le développement intensif de ces capteurs a débuté dès 1977 entraînant par la suite des applications dans divers domaines comme la télécommunication, la chimie, le monitoring des gaz (ex. : le CH_4, l'O_2) dans des mines de charbon. Ils permettent de quantifier des gaz (CH_4 et O_2) de l'ordre de 0 à 100 %. En ce qui concerne la quantification de l'H_2, ils sont au stade de l'étude et du développement en laboratoire avec des concentrations de l'ordre de 10 à 100 ppm.

Les capteurs à fibre optique ont pour principe de base d'utiliser les propriétés réfractrices d'un faisceau lumineux en ayant un indice de réfraction plus élevé en son cœur que celui de la gaine qui l'entoure. Par conséquent, le faisceau se réfléchi de multiples fois à l'interface entre ces deux matériaux. Il existe deux types de capteurs :

- A fibre optique extrinsèque : la fibre permet le transport du faisceau lumineux et un transducteur (optode) est généralement mis en place à l'extrémité de la fibre afin d'assurer la conversion du signal.
- A fibre optique intrinsèque : la fibre joue à la fois le rôle de transport et celui de conversion du signal (la propagation du faisceau lumineux est modifiée par la nature de la fibre et les impuretés, impactant le signal de l'espèce chimique à analyser).

Ces capteurs présentent les avantages de réaliser des mesures à distance à l'aide de dispositif d'acquisition de mesures et de fonctionner à une large gamme de température en milieu corrosif. Cependant, ils sont sensibles à la lumière ambiante et sont complexes dans leur mise en œuvre.

- *Les capteurs semi-conducteurs* (Clifford and Tuma, 1982; Bishop et al., 2016; ASCH and POUSSERY, 2017; Sokolovskij et al., 2017) :

Développés depuis les années 1980, ces capteurs sont constitués de plusieurs petits capteurs semi-conducteurs formant un réseau afin de quantifier les gaz comme le O_2, CH_4 en contexte industriel jusqu'à des concentrations de 10 000 ppm. Pour la quantification du H_2, ils sont au stade de l'étude et du développement en laboratoire mesurant des concentrations de l'ordre de la dizaine ou centaine de ppm.

Ces capteurs sont basés sur un principe d'utilisation d'électrodes de détection sous forme de film (tels qu'en ZnO ou SnO_2) dans lequel est rajouté un catalyseur métallique (notamment Pt ou Pd), posé sur un substrat (ex. l'alumine ou le silicium). Semblables à la technique catalytique, ces capteurs fonctionnent par absorption de gaz en surface d'un oxyde métallique chauffé à 200-250 °C.

Ils sont simples d'utilisation, très sensibles mais présentent une dérive élevée des mesures de gaz.

- *Les spectromètres de masse* (Nier, 1947; Hunter et al., 1949; Hoch and Kok, 1963; Lafortune et al., 2009; Gal et al., 2010; Labat et al., 2015) :

La spectrométrie de masse est une technique sélective et présente l'avantage de n'avoir aucune interférence pour des mesures de concentrations de gaz (ex. N_2, O_2, CO_2, H_2O, CH_4, H_2 et He) dans une gamme allant de l'ordre du ppb aux %. Le spectromètre de masse est un analyseur passif divisé en 3 parties :

- Une source d'ions, où ces derniers sont produits en phase gazeuse à partir des états solides, liquides ou gazeux
- Un ou plusieurs analyseurs dans le(s)quel(s) les ions sont manipulés (transportés, tournés, triés, sélectionnés, fragmentés)
- Un détecteur comptant les ions et amplifiant leurs signaux pour enregistrer ensuite l'image d'un courant induit par le mouvement de ces ions.

Cet ensemble génère un spectre de masse.

En raison de son principe de fonctionnement, le spectromètre de masse a l'avantage d'analyser de très faibles concentrations de gaz dans un échantillon mais nécessite une manipulation délicate pour un coût élevé.

- *Les chromatographes en phase gazeuse* (Serpinet, 1968; Lombardi et al., 2006; Laier and Øbro, 2009; Gal et al., 2010; Mallard et al., 2011; Larin et al., 2015; Vinsot et al., 2017; Berta et al., 2018; Kim et al., 2019) :

Les techniques chromatographiques comme celles en phase gazeuse (GC) permettent la séparation d'un mélange de molécules volatiles, nommées « analytes », afin d'identifier des molécules organiques (hydrocarbures) ou composés gazeux (ex. N_2, CO_2, O_2, CH_4, Ar, H_2).

Cette technique se base sur la différence d'affinité de ces composés pour les deux phases mobile et stationnaire. Cette technique a pour principe de vaporiser puis de transporter le mélange à analyser à travers une colonne, contenue dans un four chauffé entre 40 et 400°C environ. Cette colonne renferme une substance liquide ou solide qui constitue la phase stationnaire. Le transport s'effectue à l'aide d'un gaz inerte (gaz vecteur), qui constitue la phase mobile. Pour ensuite évaluer en continu la quantité de chacun des constituants séparés, un détecteur d'une sensibilité élevée est placé à la sortie de cette colonne. Il en existe plusieurs types :

- Détecteur à Thermo-Conduction (TCD)
- Détecteur à Ionisation de Flamme (FID)
- Détecteur à Capture d'électrons (ECD)
- Détecteur Azote-Phosphore (NPD) ou Détecteur Thermoïonique Spécifique (DTS)
- Détecteur d'Emission Atomique (AED)
- Détecteur à Photométrie de Flamme (FPD)
- Détecteur à Photo-Ionisation (PID)
- Spectromètre de Masse (MS)

- *Les analyseurs par la technique CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy)* (Morville et al., 2004; de Donato et al., 2011; Zazzeri et al., 2015; Kim et al., 2019; Lowry et al., 2020) :

Les spectromètres relatifs à cette technique utilisent des propriétés optiques telles que l'absorption pour analyser la signature isotopique des gaz analysés (ex. CO_2, CH_4 et H_2O) afin d'en déterminer la concentration de ces derniers dans des gammes de l'ordre des ppb ou ppm.

Leur fonctionnement consiste à injecter des photons par impulsion laser au sein d'une cavité composée de miroirs à réflectivité élevée, à l'intérieur de laquelle est placé l'échantillon gazeux par exemple. Ceci permet de mesurer le temps de vie des photons (entre quelques µs et plusieurs centaines de µs) qui dépendent des pertes intracavités comme celles dues à l'absorption du gaz étudié. Ainsi, le fait de mesurer ces types de pertes en fonction de la longueur d'onde permet d'obtenir le spectre d'absorption de ce gaz.

Cette technique présente plusieurs avantages comme sa grande sensibilité de mesures et l'analyse de molécules gazeuses dans des larges domaines d'énergie se situant entre l'UV-visible et l'infrarouge (de l'ordre de 10 à 10^6 nm). Cependant, elle a l'inconvénient d'émettre une mauvaise qualité du faisceau (impulsion laser) aux échelles longitudinales et transversales : perte possible de sélectivité au niveau des molécules à analyser en raison de l'élargissement du spectre du laser.

- *Les spectromètres infrarouges* (Goddard, 1997; Elrod, 1999; Sharpe et al., 2004; Pironon et al., 2009; Gal et al., 2010; Cailteau et al., 2011a, 2011b; Mallard et al., 2011; Humbert et al., 2012; Taquet et al., 2013; Schädle et al., 2016a, 2016b) :

L'étude du suivi des concentrations des gaz par spectroscopie infrarouge est connue depuis plusieurs décennies et a sans cesse été développée du stade de mesures en laboratoire jusqu'aux mesures sur site comme dans l'atmosphère ou encore dans la biosphère avec des concentrations allant des ppmv jusqu'à la dizaine de %vol.

Cette technique utilise le principe d'absorption de radiations électromagnétiques par les molécules hétéronucléaires qu'elles soient inorganiques (ex. NaCl, CO_2) ou organiques (ex. CH_4, acido-amine G, uranine, sulforhodamine B. Ce principe provoque l'excitation de variations des énergies vibrationnelles par le mouvement des atomes de chaque liaison chimique des molécules ou des énergies rotationnelles par le mouvement d'une partie ou de l'ensemble de la molécule.

Ainsi, ces variations de niveaux énergétiques sont toutes quantifiables et chacune caractérise un mouvement de la molécule selon trois directions possibles combinées à deux types de symétrie :

- Les étirements symétriques ou antisymétriques (pour la direction radiale)
- Le cisaillement pour le mouvement transversal par symétrie et le basculement pour le mouvement transversal par antisymétrie
- L'agitation pour le mouvement longitudinal par symétrie et la torsion pour le mouvement longitudinal par antisymétrie.

Par conséquent, une fréquence est créée au niveau de chaque liaison interatomique pour un même gaz et caractérise le mouvement de la liaison. Lorsque cette fréquence est égale à celle de vibration, une interaction se crée avec le dipôle électrique de la liaison : un déplacement en nombre d'onde (cm^{-1}) est alors mesuré à la suite de cette vibration. Les spectres d'absorption obtenus étant caractéristiques pour chaque gaz au sein d'un mélange, cette technique est donc un moyen d'identification certaine de la nature de ce mélange : la teneur de chaque gaz est déterminée par la loi de Beer-Lambert en fonction notamment de la longueur de la cellule de mesure.

Très utilisée et ayant une très bonne sensibilité et stabilité des mesures, cette technique est employée dans plusieurs types d'analyseurs comme ceux composés d'un monochromateur fixe ou d'un filtre lorsqu'une mesure de longueur d'onde unique suffit, ainsi que des spectromètres à Transformée de Fourier (FTIR) effectuant des analyses simultanées sur l'ensemble de la gamme spectrale (proche, moyen et lointain infrarouge) à partir de mesures interférométriques.

- *Les spectromètres Raman* (Magat, 1937; Berjot et al., 1967; Schrötter and Klöckner, 1979; Barbillat et al., 1999; Garcia-Baonza et al., 2012; Rull, 2012; Taquet et al., 2013; Jehlička et al., 2017) :

L'étude du suivi des concentrations des gaz par spectroscopie Raman est également connue depuis plusieurs décennies et a sans cesse été développée du stade de mesures de laboratoire jusqu'aux mesures continues de terrain. Cette technique permet l'analyse du mouvement des molécules par les vibrations des liaisons interatomiques de celles-ci. Contrairement à la technique infrarouge, la spectroscopie Raman permet de quantifier tout type de molécule présente dans le milieu étudié comme les molécules hétéronucléaires (ex. CO_2, CH_4) mais aussi les molécules diatomiques homonucléaires (ex. H_2, O_2, N_2) avec des concentrations de l'ordre de 0,1 % à quelques dizaines de %, à partir de la diffusion inélastique d'un trajet optique.

Cette technique repose sur le principe d'irradiation d'un échantillon (solide, liquide ou gazeux) par un faisceau laser monochromatique intense dans la gamme de l'UV-visible. La fréquence vibrationnelle d'une molécule au sein de l'échantillon est ensuite mesurée comme un déplacement de la fréquence du faisceau incident (en nombre d'onde). La spectroscopie Raman comme l'infrarouge utilise cette fréquence de déplacement pour déterminer la nature du mouvement associé à chaque liaison interatomique de la molécule. Plusieurs types de spectromètres Raman ceux transportables ou portables existent à ce jour : leur différence réside principalement dans la longueur d'onde et la puissance du faisceau laser, la gamme et la résolution spectrales.

Annexe C : Synthèses, réalisées en 2018, de l'ensemble des analyseurs et capteurs transportables et portables détectant le H_2 en phases gazeuse et dissoute disponibles dans l'industrie.

Annexe C.1 : Répertoire de tous les capteurs et analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant la technique de Conductivité Thermique (CT).

	Cas recherché pour cette étude	Détecteurs, capteurs et analyseurs existants dans l'industrie			
Date du devis ou de la fiche technique	**2018**	Novembre 2016	Juin 2018	Juillet 2018	
Nom/référence de l'appareil	-	Analyseur Servomex Servopro MonoExact TCD Flammable	Capteur/Analyseur portable multi-gaz MFA 9000	XMTC (Parametrics Thermal Conductivity Binary Gas Transmitter)	BlueSens BCP-H_2 (capteur **fixe**)
Fabricant/fournisseur	-	Tech Team Distribution Environnement	WITTgaz	Société générale électrique	Equipements Scientifiques S.A
Poids (kg)	qqs kg maxi	< 7,5 kg (en rack ou sur paillasse)	≈ 10 kg	4,3 kg	900 g maxi
Prix (en €)		7 328 HT + 100 de port et emballage	10 673 HT + 60 de connecteurs + 45 de port et emballage (HT)	Non-atex : 3500-4000 HT mais 5000 en tout (avec accessoires). En Atex : 5000 + 400-500 (accessoires).	3690 euros HT (analyseur) + 200 euros HT (flow adaptateur)
Délai de livraison	-	de 6 à 8 semaines	8 semaines	-	-
Location possible	Oui	Non	Oui : quelques jours	-	**Pas vraiment** : Vente préférée avec offre d'un délai d'échange prolongé de 4 semaines après livraison.
Alimentation (V)	12/24 (en continu) ou 220 (en alternatif)	EUR : 110-230 V en AC	100-230 en AC	24 ± 2 V en DC ; 1,2 A maxi.	12-24 V
Sortie analogique	4-20 mA ou 0-5 V	mA Output : Modbus ASCII ou Modbus RTU ou Profibus sur RS 485, Ethernet (Modbus TCP) ==> 4-20 mA isolé/0-20 mA.	4-20 mA	4-20 mA	4-20 mA
Sortie numérique	USB ou RS 232	Communication numérique non nécessaire : ASCII en continu sur RS 232	RS 232	RS 232 ou RS 485.	**RS 232**. En option : RS 485, Ethernet et USB.
Couplage possible au circuit gaz	Oui	Sortie en série	Non : branchement en circuit parallèle mais sortie gaz part à l'atmosphère.	Oui	Oui
Principe de fonctionnement		CT (Flam) et débit contrôlé pour le système d'échantillonnage	CT	Transmetteur de CT : **catharomètre évolutif (mais sans afficheur)**. Pour **gaz binaire** : concentration de mélanges de gaz binaire (H_2, CO_2 CH_4 ou He).	**Mesures *in-situ***, surveillance continue en ligne. **CT**. En mode **diffusion** : gaz mesuré tant qu'il atteint le filament du capteur. **Analyseur de gaz unique** : mesure la qualité (concentration) d'un gaz et non la quantité (quantité/volume/débit).
Gamme de T extérieure mesurée (°C)	de -10 à 35	de 5 à 45	de -5 à 50	T ambiante jusqu'à 55	0-25; 15-40 ; 30-55 ; -25 à 55
Gamme d'humidité relative Hr (%)	de 15 à 95 %	Gaz sec non condensable à T ambiante.	Données inconnues du gérant.	-	< 75 % non condensé
Echantillon /gaz de fond		H_2 dans N_2	H_2 dans Ar ; H_2 dans N_2 ou air ; He dans Ar ; He dans N_2 ou air	H_2 dans N_2 ; H_2 dans l'air ou H_2 dans le CO_2	H_2 dans CO_2 ; H_2 dans N_2
Pression d'entrée de gaz (bar)		35 ± 21 kPa (0,34 ± 0,20 bar)	de 1,5 bars (dynamique) à 20 bars (statique)	Débit de 250 cm^3/min à respecter	0,8-1,3
Gamme de détection	de 1 ppm (voir ppb) à qqs %	0-100 %	0-100 % (H_2 dans N_2 et H_2 dans Ar) mais 0-4 % (H_2 dans l'air)	de 0 à 2 %	**0-10** ; 0-50 et 0-100 % Vol
Résolution	0.02 %	0,01%	0,01%	-	Pour gamme de 0-10% Vol., résolution de = 0,03 % Vol.
Précision (incertitude)		< 1%	< 1 % de la gamme de mesure	± 2 de PE (de 2%)	< 0,2 % PE ± 3% en lecture
Etalonnage	Automatique	CR en option : autocalibration.	Par l'utilisateur. Le gérant pense que l'usine peut calibrer le capteur plus finement : 0-10 %.	**Par l'utilisateur** ou le fabricant (fournir le GE + 2 000 euros). Fréquence **entre 2 et 6 mois** suivant le process.	1 pt de calibration une fois/mois. **Calibrage d'usine en option une fois/an (B4C) : 470 euros HT mais appareil immobilisé pendant 2-3 semaines.**
Interferences spectrales	Aucune	-	Non	Le CO_2 ne devrait pas interférer	Si 10 % de CO_2 => - 0,95 % d'H_2 ; Si 10 % de CH_4 => + 1,28 % d'H_2
Autres remarques		**CR Alarmes et Etats** (3 relais unipolaires sans tension (30V à 1A)) ; **CR d'étalonnage** (idem, entrées commutées 3 V avec fermeture à activer) ; **montage Rack. Particules filtrées à 2 µm. Dérive < 1% en durée/mois. Gamme de débit : 100-200 mL/min.**	Alarme possible ; société certifié ISO 1991 : Marquage CE selon bases 2014. **S'utilise avec des mélanges binaires.**	Tps de réponse : 20s pour 90% de changement d'échelon. **Sans présence de liquide (eau) et l'humidité peut avoir une influence sur la CT du gaz de fond.**	Ne pas utiliser dans les environnements explosifs. **L'appareil ne fonctionne parfaitement que dans des mélanges de gaz binaires (secs)**. Dérive < ± 2% de la lecture/an. Tps de réaction t90 = 90 s. Pas de logiciel propriétaire pour récupérer/traiter les données mais fortement conseillé d'utiliser leur logiciel BlueVis.

Légende

CR : Carte Relais
GE : Gaz Etalon
CT : Conductivité Thermique
TCD : Détecteur à Thermo-Conduction
PE : Pleine Echelle

Capteur à prévoir pour l'étude si financement disponible

Détecteur pour la sécurité du personnel

Annexe C.2 : Répertoire de tous les analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant la technique Electrochimique (EC).

	Cas recherché pour cette étude	Détecteurs, capteurs et analyseurs existants dans l'industrie									
Date du devis ou de la fiche technique	**2018**	Novembre 2016		Juillet 2018					Juin 2018		
Nom/référence de l'appareil	-	Capteur de gaz ADOS H_2 avec connecteurs ALMENO et variante avec CA et appareils portables		3M Oldham OLCT 100 XP 003 (détecteur fixe)	3M Oldham OLCT 100 IS (détecteur fixe)	ExTox (transmetteur) (fixe)	Ex-Tox (transmetteur) version Atex (Ex-Sens)	GA12 Plus (portable)	EX-TEC-GM4 (capteur H_2 portable)	430L Process series (fixe)	
Fabricant/fournisseur	-	Wimesure SARL		Be-Atex avec Oldham		gmacx avec ExTox		Tecora	Sewerin	Nova-gas	
Poids (kg)	qqs kg maxi	600 g (le capteur)	-	1,1 kg		0,5 kg	2,5 kg	615 ou 635 g	= 300 g	12-15 kg (petite armoire murale NEMA4)	
Prix (en €)		**405 de capteur (TOX 592 ADOS)** + 113 autres + 504 d'instrument de MP et connecteur + 934 de CA = 1991 HT ou 2389,20 TTC	405 de capteur + 113 autres + **504 d'instrument de MP et connecteur + 934 de CA** = 1991 HT ou 2389,20 TTC	579 HT		622 HT (non atex) + 67,50 HT (capuchon : adaptateur) + 80 HT (frais de port)	769 HT (atex) + 67,50 HT (capuchon : adaptateur) + 80 HT (frais de port)	-	-	Environ 8 700 $ USD	
Délai de livraison	-	de 3 à 4 semaines		3 semaines		5 semaines		-	-	-	
Location possible	Oui	-		-		-		Non	-	Non	
Alimentation (V)	12/24 (en continu) ou 220 (en alternatif)	15-30	Pile (3xAA ou AdS)	-	de 15,5 à 32 V en CC	24 ± 6 V en DC		Batterie Li-Ion	chargeur de 12 V en DC	115V en AC, 60 Hz (220V en AC, 50 Hz dispo)	
Sortie analogique	4-20 mA ou 0-5 V	4-20 mA (2 fils)	4-20 mA. Chacun 2 sorties : R02	4-20 mA linéaire		4-20 mA		-	-	4-20 mA	
Sortie numérique	USB ou RS 232	-	Pour la CA : câble pour sortie USB	-		RS 485		RS 232 C	-	RS 232, RS 485, MODBUS et Ethernet	
Couplage possible au circuit gaz	Oui	-		-		Oui si capuchon intégré sur le détecteur (pour entrée et sortie de gaz : faire circuler un débit).		Non : la mesure EC = mesure destructive.	-	**Peut-être** : Récupération possible du gaz tant que la P atmosphérique est normale (acheter simplement la tubulure du port d'évent à la ligne d'échantillonnage, mieux à un pt situé en aval du pt d'échantillonnage).	
Principe de fonctionnement		Capteur EC	1 et 4 entrée(s) de mesure	Capteur transmetteur EC		Transmetteur EC		Jusqu'à 4 EC, avec capteur de pression.	Capteur **EC** (CO, H_2, H_2S, NH_3 et O_2). Durée de vie du capteur pour H_2 = 24 mois.	Mesures continues. **Capteur EC H_2 longue durée à température contrôlée**. 6 types de configurations pour la série des 430L.	
Gamme de T extérieure mesurée (°C)	de -10 à 35	de -10 à 40	-	de -20 à 50		de -20 à 40		de 10 à 50	de -10 à 40	de 0 à 50 (aussi de -20 si Package)	
Gamme d'humidité relative Hr (%)	de 15 à 95 %	10-99 %, sans condensation	-	de 15 à 90		de 10 à 90 (sans condensation)		de 5 à 90 % (sans condensation)	de 10 à 95 % non condensé	-	
Echantillon /gaz de fond		-		-		-		-	-	H_2 dans l'air.	
Pression d'entrée de gaz (bar)		-		-		Débit de gaz = 500 cc/min (cm3/min)	-	-	-	Pas de vanne de Pression d'entrée	
Gamme de détection	de 1 ppm (voir ppb) à qqs %	0-1000 ppm	-	0-2000 ppm (5 % de la LIE)	de 0 à 100 % LIE	Appareil 1 : de 0 à 2 %. Appareil 2 : de 0-1000 ppm		de 0 à 2000 ppm	de 0 à 1,0 % Vol.	Standard = 0 -200 ppm, 0-500 ppm, 0-1000 ppm. Ech dilué = 0-2000 ppm, 0-5000 ppm, 0-10 000 ppm.	
Résolution	0.02 %	-		-		Appareil 1 : 10 ppm. Appareil 2 : 2 ppm		1 ppm	1 ppm	1 ppm pour les 2 systèmes (standard et dilué)	
Précision (incertitude)		± 3 % de la valeur max de l'étendue de mesure	-	± 5 %	-	Appareils 1 et 2 : 2 % de la lecture		± 10 ppm (en absolu) mais 5 % (en relatif)	± 10 % ou ± 3 ppm (± 3 chiffres)	Standard = ± 1 % de PE. Système dilué = ± 2 % de PE	
Etalonnage	Automatique	-	Pour les capteurs de l'instrument : pH, conductivité, O_2.	-		Calibration faite par l'utilisateur (2-3 calibrages). Si le fabricant vient : 500 euros + 0,93 euros/km. Pour Appareil 2 : dérive d'étalonnage < 2 % du signal/mois.		**Par l'utilisateur** : logiciel disponible. Conseil : 1 fois tous les 6 mois.	OP au moins 1 fois/an => certificat délivré	Calibrage automatique complet.	
Interferences spectrales	Aucune	-		-		H_2 avec H_2S (si 100 ppm de H_2S alors lecture de 200 ppm de H_2) et avec hydrocarbures non saturés.		Aucune (pour CO_2, O_2 et air)	5 ppm Cl = 40 ppm H_2 ; 50 ppm CO = 6 ppm H_2 ; C_2H_4 (oui mais non définie)	-	
Autres remarques		Dérive du zéro < 2 % (1 an)	CDS D 16 bits, jusqu'à 10 Hz. L'instrument : 100 valeurs enregistrées 1/1. La CA : MI de 512 KB (100 000 valeurs enregistrées)	Durée de vie = 24 mois. Tps de réponse T50/T90 = 30/50. **Certifié ATEX** (zones 1 et 21).	Durée de vie = 24 mois. Tps de réponse T50/T90 = 30/50. **Certifié ATEX** (zones 0 et 20).	**Mis en dérivation sur la ligne pricnipale via un débitmètre muni d'une vanne de réglage** pour faire circuler un débit de 550 cc/min dans le transmetteur. -	**Certifié Atex (zones 1 et 2)**. Tps de réponse **t90 = 30 s**. Existe en conductibilité thermique (mesure uniquement dans des mélanges binaires, plusieurs gammes dont 0-1000 ppm, 0-100 ou 0-30 ou 0-10 %Vol.)	Normalement utilisé pour les rejets atmosphériques. Grosse mémoire capable de stocker 32 rapports de mesures. Norme EN50379 respectée. **Tps de fonctionnement = 16 h**. Filtre en ligne inclut dans le tuyau de la sonde de PG.	3 certificats dont le II2G Ex de ib IIC T4 Gb : pour H_2. Tps de fonctionnement = 20h (dispositif de pompage) et tps de charge = 50 h (dispositif de diffusion). Tps de réponse : t50 < 40 s et t90 < 70s. **Notice d'utilisation dispo sur le site : ajustage du capteur H_2 à 0 et 100 ppm**.	Temps de réponse T90 = 30-40 s à 90% de chgmt de pas. **Dérive dans le temps < 2 % de PE/mois**. Durée de vie de la cellule EC = 1-2 an (remplacement = 550 $ USD).	

Légende

CA : Centrale d'Acquisition
CDS : Convertisseur Delta-Sigma
AdS : Adaptateur Secteur
MI : Mémoire Interne

MP : Mesure Portable
ATEX : ATmosphère EXplosive
OP : Opération de Maintenance
PE : Pleine Echelle
LIE : Limite Inférieure d'Explosivité

EC : ElectroChimique
PG : Prélèvement de Gaz

Capteur à prévoir pour l'étude si financement disponible

Détecteur pour la sécurité du personnel

Annexe C.3 : Répertoire de tous les analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant un réseau de semi-conducteurs.

	Cas recherché pour cette étude	Détecteurs, capteurs et analyseurs existants dans l'industrie		
Date du devis ou de la fiche technique	**2018**	Juin 2018		
Nom/référence de l'appareil	-	Sensistor Sentrac (modèle de table)	Sensistor Sentrac (modèle portable)	Extrima (détecteur de fuite à gaz hydrogène portable homologué Ex)
Fabricant/fournisseur	-	Inficon		
Poids (kg)	qqs kg maxi	4,2 kg (sans sonde, ni câble de sonde)	4,8 kg (sans sonde, ni câble de sonde)	4,5 kg (sans sonde manuelle)
Prix (en €)		-		
Délai de livraison	-	-		
Location possible	Oui	-		
Alimentation (V)	12/24 (en continu) ou 220 (en alternatif)	100-240 V en AC, 50/60 Hz et 2 A	-	chargeur 100-240 V
Sortie analogique	4-20 mA ou 0-5 V	Oui		-
Sortie numérique	USB ou RS 232	RS 232, sortie de ligne audio, 4 sorties numériques USB		-
Couplage possible au circuit gaz	Oui	Non		
Principe de fonctionnement		Mesure d'une variation de concentration (pas vraiment une mesure continue)	Mesure d'une variation de concentration (pas vraiment une mesure en continue). Tps de fonctionnement = 12 h et tps de charge = 6,5 h.	Mesure pas vraiment continue. **Gaz traceur recommandé** = mélange standard (5% H_2 + 95 % de N_2).
Gamme de T extérieure mesurée (°C)	de -10 à 35	-		de -20 à 50
Gamme d'humidité relative Hr (%)	de 15 à 95 %	-		<95 % (sans condensation)
Echantillon /gaz de fond		-		
Pression d'entrée de gaz (bar)		-		
Gamme de détection	de 1 ppm (voir ppb) à qqs %	de 0 à 100 %		
Résolution	0.02 %	Plus petite fuite décelable : Mode de localisation (1*10-7 mbar.L/s avec 5% H_2) et Mode de mesure (0,5 ppm H_2 ; 5*10-7 mbar.L/s avec 5% H_2). H_2 : 0,5 ppm		Sensibilité : de 0,05 ppm à 0,2 % (mode analyse) et $1*10^{-7}$ cc/s (avec 5% H_2 comme gaz traceur ; en mode détection de fuite).
Précision (incertitude)		Première décimale significative (ex, 5,2 ppm)		
Etalonnage	Automatique	Fuite externe de référence ou gaz d'étalonnage => **par l'utilisateur**		Par l'utilisateur
Interferences spectrales	Aucune	Aucune		
Autres remarques		Logiciel de récupération et traitement de données propre.	Câble de sonde = 3, 6 ou 9 m. Logiciel de récupération et traitement de données propre.	Classification Ex ia IIC T3 : zones 0, 1 et 2/Division 1 et 2 (sauf mines et poussière). Tps de fonctionnement = 12 h. **Etanche à l'eau** (IP 67).

Annexe C.4 : Répertoire de tous les analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant les techniques de spectrométrie de masse (MS) ou de CRDS.

	Cas recherché pour l'étude	Détecteurs, capteurs et analyseurs existants dans l'industrie								
Date du devis ou de la fiche technique	**2018**	Juin 2018		Juillet 2018				-	-	-
Nom/référence de l'appareil	-	**SM LDS 3000** (Helium and Hydrogen Leak Detector) **et SMLDS 3000 XL**	Ecotec E3000 (SM ultrarapide)	SM (V&F) à basse énergie : Hsense	Hiden QGA (SM quadripôle)	HPR-20 R&D	ExQ	HALO H2 (analyseur)	ASM 122D (SM, détecteur de fuite He)	XL3000flex (option module SM)
Fabricant/fournisseur	-	Inficon		Tecora	HidenAnalytical			Tiger Optics, LLC	Alcatel	Inficon
Poids (kg)	qqs centaines de g à qqs kg maxi	qqs dizaines de kg (≈ 20)	34 kg	65 kg (mais sur roulettes)	40 + 23 kg (pompe sèche externe) = 63 kg	35 kg (sans pompe sèche externe)	≈ 50-60 kg	20,4 kg	29 kg	37,5 kg
Prix (en €)		15 560 HT + 5 153 HT d'accessoires et de 1 520 à 1 770 HT de renifleur	26 550 + 1 200 de renifleur 5m	-	**46 515** (sans les options)	**51 685** (sans les options)	-	-	Disponible au labo de l'unité à l'Ineris	Disponible par une autre équipe à l'Ineris (selon les **dispo**)
Délai de livraison	-	5 semaines	4 semaines	-	-			-	-	-
Location possible	Oui	Démonstration possible. Prêt possible par la DRA de l'Ineris (**pas très dispo**)	Démonstration possible	Non	Location essai pour 3 mois = payer 1/3 du prix. Si c'est satisfaisant après, les 2/3 restant du prix seront à payer			Non	-	-
Alimentation (V)	12/24 (en continu) ou 220 (en alternatif)	220	230 V, 50 Hz ou 100/115 V, 50/60 Hz	230 V / 50 Hz ou 115 V / 60 Hz. Aussi **du 220 V**	110/ **220** /240, 50/60 Hz		100-240 V en AC avec 50-60 Hz.	90-240 V en AC, 50/60 Hz	320 W	100 - 240 V, 50 / 60 Hz
Sortie analogique	4-20 mA ou 0-5 V	2 sorties : 0-10 V	-	-	2 sorties : 0-10 V (aucun pb pour 0-5 V)		24 V	4-20 mA	-	0,5 V
Sortie numérique	USB ou RS 232	RS 232, RS 485, USB et connection Profibus (optionnelle)	RS 232	-	-	RS 232 et USB 2.0	Ethernet, USB et RS 232	RS 232	RS 232	-
Couplage possible au circuit gaz	Oui	Oui		Non : mesure d'un SM = destructive	**Pas directement** car gaz pompé à travers un capillaire qui va au spectro qui va à la pompe turbo qui va à la pompe sèche. **Peut-être moyen de récupérer le gaz sur une sortie de pompe (reboucler en circuit fermé).**		-	Apparemment oui : connexions d'entrée et sorties du magnétoscope de 1/4". Gaz de sortie redistribué (en aval) dans le flux d'échantillons.	-	-
Principe de fonctionnement		Calé sur la masse de H_2. Pompe à membrane qui a duré depuis 3 ans (peut-être la changer). **Version prélèvement à la pression atmosphérique du LDS3000**	**Système de captage optimisé => fuites par reniflage.** Idéal pour les fuites dans systèmes de réfrigération et climatiseurs automobiles. **Tf global aussi détecté** => plus de précision sur la bonne ou mauvaise qualité de la pièce.	-	Analyse en continu de ME : gaz et vapeur (puis eau et vapeurs organiques) à P proches de l'atmosphère. **Système d'analyse de gaz de paillasse compact.** LD gaz (QGA) = 1 ppm	Analyse en continu de ME : gaz et vapeur à P proches de l'atmosphère. **SphM quadripolaire à triple filtre de paillasse. Plus performant que le QGA** : LD gaz (HPR-20)= 5 ppb	Analyse en continu de ME : gaz et vapeur à P proches de l'atmosphère. **Détecteur Dual Faraday / Channeltron Electron Multiplier.** Pompe sèche inclut à l'intérieur (plus petit V).	Technique de **CC** brevetée pour convertir l'H_2 en humidité puis technique **CRDS** pour mesurer précisément l'humidité dans l'éch puis **par calcul, afficher une [H_2] précise =>** H_2 dans N_2, Ar ou He. Besoin d'une **entrée additionnelle d'O_2/N_2 (max 10 ppm de H_2O et H_2 impureté)** pour le conditionnement des éch par CC	**SM à déviation magnétique de 180°.** Peut être transportable (sur roues).	Détecteur de fuite par reniflage. Capable de mesurer **l'He et l'H_2** dont la source d'ions est constituée de 2 filaments d'iridium longlife, revêtu d'oxyde d'yttrium.
Gamme de T extérieure mesurée (°C)	de -10 à 35	de 10 à 45		de 20 à 35	de 5 à 40			de 10 à 40	-	de 10 à 40
Gamme d'humidité relative Hr (%)	de 15 à 95 %	Humidité de l'air ambiant.	Jusqu'à 100 %	Jusqu'à 80 % max (non condensé)	de 20 à 80 % non condensé			de 30 à 80 % (non condensé)	-	Hr max. ≤ 31 °C = 80 % ; Hr max. > 31 °C = 50 %
Echantillon /gaz de fond		-		-	-			H_2 dans N_2 ; H_2 dans Ar ou H_2 dans He.	-	-
Pression d'entrée de gaz (bar)		≤ 18 mbar (pour le pompage de He)	Débit de gaz = 160 sccm	-	de 1 mbar à 30 bar (P basses les capillaires spéciaux). **Spectro fonctionne à 10^{-6} mbar.**		-	entre 10 et 125 psig (1,7 et 9,6 bar)	-	-
Gamme de détection	de 1 ppm (voir ppb) à qqs %	He : 4 modes de ≤ 10^{-3} à 10^{-11} mbar l/s ; 3 modes de 0,2-18 mbar. Plusieurs unités de mesures. **Du ppm à 20 %** (au-delà, sur He, problèmes physiques liés peut être au pompage d'un fluide trop riche). Pour l'H_2 : **0-100 %**	De 0,05 à 999,99 g/a (perte en gramme/an) soit de 0,057 à 2 834, 924 g/h	de 0-50 000 ppm et 0-100 Vol%	de 100 ppb à 100 % (200-300 UMA)	de 5 ppb à 100 % (200, 300, 500 ou 1000 UMA)	de 100 ppb à 100 % (1-200 UMA / 1-300 UMA)	H_2 dans N_2 : de 0-500 ppm ; H_2 dans O_2 : de 0-250 ppm ; H_2 dans l'air sec : de 0-450 ppm.	De $1*10^{-12}$ à 10 atm.cc/s.	de $2*10$-7 à $1*10^{4}$ mbar.L/s
Résolution	0.02 %	Selon le mode, pour le plus petit : 0,1 ppm (He détecté à 5,2 ppm)	-	Pour 0-50 000 ppm : < 1 amu	1-5 ppm pour H_2 (LD)	-	-	H_2 dans N_2 = 8 ppb ; H_2 dans O_2 = 50 ppb ; H_2 dans l'air sec = 50 ppb.	Fuite He minimum détectable = $5*10^{-12}$ atm.cc/s (soit mbar.L/s).	< $2*10^{-7}$ mbar.L/s (LD)
Précision (incertitude)		< 1 % de la valeur lue.	$1*10^{-3}$	Pour 0-50 000 ppm : ± 2 %	15 % pour des gammes de l'ordre du ppm.	-	-	H_2 dans N_2 = 3 ppb ; H_2 dans O_2 = 1,5 ppb ; H_2 dans l'air sec = 2,5 ppb.	-	-
Etalonnage	Automatique	Principalement par l'utilisateur mais dérive très très faible : 5,35 à 5,0 ppm	Calibrage rapide et simple directement sur la chaîne de production (fuite de référence du testeur ECO) => par l'utilisateur.	Par l'utilisateur	Routines de calibration automatisées.	Logiciel de calibration mis à disposition => **par l'utilisateur** avec des bouteilles étalon. **Conseil : 1 calibration/jour.**	-	Aucune calibration manuelle : l'analyseur s'auto-calibre.	Auto-calibration de l'analyseur (il a une fonction algorithme d'auto-zéro).	Faire le "zéro" via un bouton et confirmer le calibrage avec ce bouton sur la poignée du renifleur. Message de maintenance indiqué pour le TMP et la pompe à membrane. Possibilité de le mettre en calibration dynamique.
Interferences spectrales	Aucune	Non	Non (suppression des gaz perturbateurs IGS)	Aucune	Soustraction automatique de ces interférences	-	Soustraction automatique de ces interférences	Non : longueur d'onde choisie qui n'a pas d'interférence adjacente.	Auto-correction du signal	-
Autres remarques		Implémentation de I-CAL => algorithme effectif pour la détection des plus petites fuites dans la gamme sensible de mesure. 10 entrées et 8 sorties digitales. Tps de réponse < 1s. **Ajout possible d'un DM** pour corriger l'effet de la pression atm. sur les mesures pour les grandes précisions et très faibles teneurs de He (débit de 220 mL/min). **Renifleur de 3, 5 ou 10 m.**	**Fonctions d'AS et visuelles.** Manipulation du détecteur qu'avec l'afficheur et les boutons poussoirs. **Fuites décelées même à grande distance de la source d'émanation.** Tps de réponse du détecteur = 0,3 s et du renifleur = 0,8 s. Tps de mesure = 3 min. **Logiciel propre : en Eproms.**	**Mesure rapide et fiable.** Tps de réponse < 1 s. Dérive dans le tps : ± 3 % sur 24h	Energie de ionisation peut être altérée de 4-150 eV avec des incréments de 0,1 eV. 32 espèces peuvent être mesurées avec des concentrations de 0,1 ppm à 100 %. **Tps de réponse : < 300 ms.** Jusqu'à 500 mesures/seconde. Longueur du capillaire standard : 2m. **Tjrs de l'eau sur la paroi (H_2O en H_2).**	Ei peut être altérée de 4-150 eV avec des incréments de 0,1 eV. Mesures de 32 espèces possibles avec des concentrations de 0,1 ppm à 100 %. Tps de réponse : < 300 ms. Longueur du capillaire standard : 2m. Stabilité à long-terme améliorée. **Tjrs de l'eau sur la paroi (H_2O en H_2).**	Tps de réponse : < 300 ms. Jusqu'à 500 mesures/seconde. Longueur du capillaire standard : 2m. **Tjrs de l'eau sur la paroi (H_2O en H_2).**	Tps de réponse < 3 minutes à 95 %. **Besoin d'avoir un débit de 0,5 slpm** (± 20 %).	Temps de démarrage < 5 minutes en incluant la mesure d'autocalibration. Synthétiseur vocal	Temps de démarrage de 150 s (soit 2,5 min). Temps de réponse < 1s. Indice de protection IP 30. Flux de gaz (Low flow / High flow) (300 sccm / 3000 sccm). Plusieurs longueurs du cordon du renifleur possibles : 3, 5, 10 et 15 m. Affichage des mesures sur l'écran. Niveau de déclenchement 1 (2, 3, 4) : 2 $*10^{-6}$ mbar.L/s et ($1*10^{-5}$ mbar.L/s). Utilisation de l'H_2 pour le reniflage avec un gaz de formage : ce taux d'H_2 (0-100 %) est pris en compte avec cette information.

Légende

AS : Alarmes Sonores
DM : Débitmètre Massique
Tf : Taux de fuite

ME : Multi-Espèces
LD : Limite de Détection
EI : Energie de ionisation

SM : Spectromètre de Masse
SphM : Spectrophotomètre de Masse
CRDS : Cavity Ring Down Spectroscopy
CC : Conversion Catalytique

Capteur à prévoir pour l'étude si financement disponible

Détecteur pour la sécurité du personnel

Annexe C.5 : Répertoire de tous les capteurs et analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant les techniques de chromatographie gazeuse (GC).

	Cas recherché pour cette étude	Détecteurs, capteurs et analyseurs existants dans l'industrie	
Date du devis ou de la fiche technique	**2018**	Juin 2018	
Nom/référence de l'appareil	-	PR 2100 (Chromatographie en phase gazeuse) Perichrom	Micro-chromatographe en phase gazeuse (Agilent R3000)
Fabricant/fournisseur	-	ALPHA M.O.S	SRA instruments
Poids (kg)	qqs kg maxi	30 kg	20 kg
Prix (en €)		-	
Délai de livraison	-	-	
Location possible	Oui	Disponibles au labo de l'unité à l'Ineris **mais** besoin d'une maintenance/réparation pour le fournisseur	
Alimentation (V)	12/24 (en continu) ou 220 (en alternatif)	230 V, ± 20 V, 50 Hz, monophasé, 2700 VA maxi	220 V en AC, 50 Hz
Sortie analogique	4-20 mA ou 0-5 V	-	
Sortie numérique	USB ou RS 232	RS 232	
Couplage possible au circuit gaz	Oui	-	
Principe de fonctionnement		Montagne injecteur, vanne et **détecteur TCD** (Volume de cellule = 600 ou 140 µL).	Analyseur de gaz en rack 19". Vanne d'injection, **nanodétecteur à conductibilité thermique** et 2 micro-pompes d'échantillonnage.
Gamme de T extérieure mesurée (°C)	de -10 à 35	de 10 à 40	Jusqu'à 160
Gamme d'humidité relative Hr (%)	de 15 à 95 %	Jusqu'à 80 %	-
Echantillon /gaz de fond		-	
Pression d'entrée de gaz (bar)		-	
Gamme de détection	de 1 ppm (voir ppb) à qqs %	-	
Résolution	0.02 %	LD = 10^{-10} g/mL of nC_{10}	-
Précision (incertitude)		-	
Etalonnage	Automatique	Oui : un étalon par gaz	
Interferences spectrales	Aucune	Quasiment aucune (dépendant de l'étalonnage)	
Autres remarques		Logiciel Winilab II et logiciel de pilotage dispos. Masse d'éch mis = de 0,001 à qqs mg.	Logiciel de pilotage et d'acquisition dispo (Soprane D).

Légende

TCD : Détecteur à Thermo-Conduction

LD : Limite de Détection

Capteur à prévoir pour l'étude si financement disponible

Détecteur pour la sécurité du personnel

Annexe C.6 : Répertoire de tous les capteurs et analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant les technologiques composées de Palladium.

	Cas recherché pour cette étude	Détecteurs, capteurs et analyseurs existants dans l'industrie		
Date du devis ou de la fiche technique	**2018**	Juillet 2018		
Nom/référence de l'appareil	-	HY-ALERTA 500 (détecteur portable de fuite)	HY-OPTIMA 710B	HY-OPTIMA 720B
Fabricant/fournisseur	-	H2scan, partenaire de Gmacx		
Poids (kg)	qqs kg maxi	975 g	0,4 kg	
Prix (en €)		3 925 à 4 000	7 495 HT	-
Délai de livraison	-	-		
Location possible	Oui	-		
Alimentation (V)	12/24 (en continu) ou 220 (en alternatif)	-	10-26 V en DC	
Sortie analogique	4-20 mA ou 0-5 V	-	4-20 mA ou 0-5 V en DC	
Sortie numérique	USB ou RS 232	-	RS 232 ou RS 422	
Couplage possible au circuit gaz	Oui	-		
Principe de fonctionnement		Détecteur de fuites où alertes avec LED à 10-100-1 000 ppm. Capteur avec **Palladium**	Capteur avec **Palladium** : petite puce de Palladium réglée à 70°C (H_2 se fractionne et se colle au Pd)	
Gamme de T extérieure mesurée (°C)	de -10 à 35	de 0 à 45	de -20 à 55	
Gamme d'humidité relative Hr (%)	de 15 à 95 %	-	Jusqu'à 95 % non condensé	
Echantillon /gaz de fond		-		
Pression d'entrée de gaz (bar)		-		
Gamme de détection	de 1 ppm (voir ppb) à qqs %	de 15 ppm à 100 % Vol.	de 0,1 % à 10 %	de 0,4 à 5 %
Résolution	0.02 %	-		
Précision (incertitude)		-	0,15%	0,30%
Etalonnage	Automatique	Calibration avec background dans l'air à faire 1 fois /an	Calibration avec background de N_2 à faire tous les 90 jours.	Calibration avec background de O_2, N_2 à faire tous les 90 jours.
Interferences spectrales	Aucune	-	Limite CO : < 100 ppm ; Limite H_2S : < 20 ppm	Aucune
Autres remarques		Tps de réponse = secondes. Tps de fonctionnement = 10 h et tps de charge = 4h. Durée de vie du produit = 10 ans.	Tps de réponse T90 < 90 s. Dérive de 0,15 % par semaine. Répétabilité = 0,3 % et Linéarité = 0,3 %.	Désigné pour les processus : H_2 occasionnellement présent. Tps de réponse T90 < 60 s. Dérive de 0,3 % par semaine. Répétabilité = 0,3 % et Linéarité = 0,3 %

Annexe C.7 : Répertoire de tous les capteurs et analyseurs d'H_2 en phase gazeuse, utilisant plusieurs techniques analytiques combinées.

	Cas recherché pour cette étude	Détecteurs, capteurs et analyseurs existants dans l'industrie										
Date du devis ou de la fiche technique	**2018**	Novembre 2005	Mai 2018				Juin 2018			Juillet 2018		Novembre 2016
Nom/référence de l'appareil	-	Analyseur de gaz de combustion portable GA21 Plus (capteur CO compensé H_2)	COMBIMASS ANA-BIO (capteur portable)	PORTASENSE2 (C16-2 220) (capteur portable)	BIOGAS 5000 (analyseur portable)	Gasman (détecteur personnel)	Multitec 520 (portable)	EX-TEC PM4 (portable)	ANATEX	GasAlertMicroClip X3 EXPLO (détecteur portable)	Dräger X-am 5600 (Détecteur multigaz portable)	Analyseur GA21+ et GA40T+ et autres équipements
Fabricant/fournisseur	-	Arelco A.R.C.	BinderGroup	Equipements scientifiques S.A.			Sewerin		Tecora	Be-Atex	Be-Atex avec Dräger	Tecora
Poids (kg)	qqs kg maxi	6,2 kg	750 g (dépend du nbre de sonde EC)	3,2 kg (sans les capteurs)	1,5 kg	120 g	= 1	= 300 g	-	179 g	250 g	15 kg maxi
Prix (en €)		-		1630 HT + 390 et 415 de capteurs = 2435 HT	5 350 HT + 155 et 125 HT d'équipements = 5630 HT	630 HT + 80 HT de chargeur = 710 HT	-			457 HT	1 094,78 HT	6 760,38 HT ou 8112,46 TTC
Délai de livraison	-	-		4 semaines	3 semaines		-			24/48 h	5 semaines	de 5 à 6 semaines
Location possible	Oui	-	Oui par une autre direction de l'ineris qui l'a	Oui pour le détecteur **mais** achat du capteur	oui pour les 3 gaz mais non pour capteurs à H_2	-	-			-		-
Alimentation (V)	12/24 (en continu) ou 220 (en alternatif)	230 à 50 Hz ; 120 à 60 Hz	-	220		Chargeur en option de 220	chargeur de 12 V en DC		115/230 en AC - 50/60 Hz	-		230 en AC
Sortie analogique	4-20 mA ou 0-5 V	2 sorties (option)	-	Oui : 0-1 VDC (câble en option)	-	-	-			-		4-20 mA
Sortie numérique	USB ou RS 232	RS 232C	USB (et logiciel d'acquisition SITEMAN avec exportation en EXCEL)	RS 232 : en série (avec malette de transport, câble et logiciel propre)	USB ou sans fil Bluetooth (mais logiciel requis)	RS 232/USB dispos.	USB	-	-	-		RS 232
Couplage possible au circuit gaz	Oui	-	Oui	Oui (sortie "outlet" sur face avant)	Oui	-	-			Apparemment, non.	Entrée de gaz sécurisé mais apparemment pas de sortie gaz.	-
Principe de fonctionnement		Datalogger sur EA, **pompe de prélèvement autorégulée** à 1,63 L/min, sonde de prélèvement ; **sécheur à EP** et **pompe péristatique** (option). Capteurs **EC** (O_2 et CO).	**Configurations possibles** : 1 EC ; 1 EC en zone ATEX ; 1 IR + 1 EC ; 1 IR + 2 EC ; 1 IR + 3-5 EC en zone ATEX ; 2 IR + 3-5 EC en zone ATEX.	Plus de **46 capteurs dispo** : 1 avec gamme de 0-1/10 % (4% en standard) et 1 avec gamme de 0-500/0-2000 ppm. Capteur **EC**	Mesure 3 gaz + possibilité d'**ajouter H_2 (Cellule EC interne et mesures de flux aussi par TP, plaque à orifice ou anémomètre)**	-	Capteur **IR** (CxHy et CO_2) + capteur **EC** (O_2, CO, H_2S et NH_3)	Capteur de **combustion catalytique** + capteur de **CT** + capteur **semiconducteur**. Plusieurs gaz détectés dont H_2	-	Calibré H_2.	Capteur **IR** pour Ex + capteur **EC** pour H_2. Détecte 6 gaz.	-
Gamme de T extérieure mesurée (°C)	de -10 à 35	-	de 5 à 40	de -25 à 55	de -10 à 50	de -20 à 65	de -20 à 40		de 0 à 40	de -20 à 50		-
Gamme d'humidité relative Hr (%)	de 15 à 95 %	-	de 10 à 90 %	0-95 % non condensé	0-95 % non condensé	de 20 à 90	de 5 à 90 % non condensé		-	(de 0 à 95 % (sans condensation)	de 10 à 95 %	-
Echantillon /gaz de fond		-		-	-	-	-		H_2 dans N_2 ou l'air	-	-	-
Pression d'entrée de gaz (bar)		-	de -400 à + 400 bars : P statique (interne)	-	Redémarrage à vide maxi = -250 mbar avec TF de 250 mL/min.	-	-		-		de 700 à 1300 mbar	0,5
Gamme de détection	de 1 ppm (voir ppb) à qqs %	0-4 000 ppm	0-1 000 ppm	Selon les capteurs : 0-1/10% et 0-500/2000 ppm	0-1000 ppm	0-2000 ppm	-			de 0 à 100 %	Pour DrägerSensor XXS H2 : de 0-2000 ppm. Pour DrägerSensor XXS H2 HC : de 0-4Vol%	0-20 000 ppm et 0-100 %
Résolution	0.02 %	1 ppm	-	1%	1 ppm	-	-			-	Pour DrägerSensor XXS H2 : de 5 ppm. Pour DrägerSensor XXS H2 HC : de 0,01 Vol%	-
Précision (incertitude)		± 5 % de la lecture	3 % PE	= ±5 % de la valeur	± 2,5 % PE (après étalonnage)	-	-			-	-	-
Etalonnage	Automatique	Automatique du 0 des capteurs à chaque MST de l'appareil. Automatique du capteur O_2	Recalibration sur GE : 1-2 fois par an.	Vérifier l'appareil avec le GE mais c'est mieux chez le fabricant (165 euros HT)	Certificat de calibration donné.	Peut être régulier via au logiciel Portables PC sous Windows ou au moyen de Checkbox IMH. Indication au démarrage qd nécessaire sous 30 jours (échéance dépassée ou OP requise).	-			**OP semestrielle nécessaire.** Maintenance atelier sur 3 ans : 5 étalonnages + 5 chgmts de filtre + 5 frais de transports retour.	Accessoire de calibrage disponible.	-
Interferences spectrales	Aucune	Mesurées et éliminées par calcul pour chaque capteur	-	-	H_2 affectant le CO (pas de compensation qd H_2 > 1%)	-	-			-	-	-
Autres remarques		**3 EA**. Logiciel programmé **sous Windows**. **Mesures de plusieurs paramètres** : P, T, T des fumées, indice de noircissement, des [gaz]. Autonomie de 4h, BR, durée de charge 10h.	**Pour H_2, version spéciale** utilisable seulement dans la station d'accueil *Docking Station* . **Certifié ATEX : Eex ib IIB T1 (zone 1, 2)**. Plus de 2 000 mesures mémorisées. Batterie à capacité de 10h. Débit de 0,25-25,0 Nm/s. **Tps de réponse T_{90}/ Durée de mesure typique : 30 s/90 s.**	3. NA. Mémoire et enregistrement : 12 000 pts, programmable de 1-60 min sur 8 jours avec intervalle de 1 min.	Autonomie de 8 h et durée de charge = 4h. **Certifié ATEX. Pompe intégrée** avec débit de 550 mL/min. **Tps de réponse T_{90} < 90 s.** Logiciel gratuit pour récupérer les données sur le PC.	**AS**. Kit d'essai des gaz en option. Jusqu'à 54 000 données enregistrées (900 h stockées ttes les minutes) avec mesures de 20 s. **Certifié ATEX II** (Europe).	3 certificats dont le II2G Ex d e ib IIC T4 Gb : pour H_2. Tps de fonctionnement = 8h et tps de charge = 3h.	3 certificats dont le II2G Ex d e ib IIC T4 Gb : pour H_2. Tps de fonctionnement = 8h et tps de charge = 12 h. Notice d'utilisation dispo sur le site. Tps de réaction : t90 < 7s	Analyseur automatique avec excellente linéarité. **Certifié ATEX** (zone 1).	Autonomie de 18 h avec tps de charge = 3 h. **Certifié ATEX : II 1 G Ex ia IIC T4**. 3 ans de garantie (capteurs inclus). Compatible avec les logiciels MicroDock II et Fleet Manager II.	Pompe de prélèvement externe (en option) : tuyau de 30m de longueur maxi. **Certifié ATEX** (zone 0). Interconnexion automatique possible jusqu'à 25 balises Dräger X-zone 5500 pour former un réseau sans fil. Autonomie : 9 ou 10,5 h et tps de charge = 4 h. Pour DrägerSensor XXS H2 : tps de réponse t90 = 10 s. Pour DrägerSensor XXS H2 HC : tps de réponse t90 = 20 s.	Pas d'utilisation nécessaire d'un gaz "zéro". Sortie relais.

Légende

MST : Mise Sous Tension
EA : Entrée Analogique
OP : Opération de Maintenance
NA : Niveau d'Alarme
AS : Alarmes Sonores

TF : Taux de Flux
ATEX : ATmosphère EXplosive
GE : Gaz Etalon
PE : Pleine Echelle
EP : Effet Peltier

EC : ElectroChimique
CT : Conductivité Thermique
IR : InfraRouge
TP : Tube de Pitot

Capteur à prévoir pour l'étude si financement disponible

Détecteur pour la sécurité du personnel

Annexe C.8 : Répertoire de tous les capteurs et analyseurs d'H_2 en phase dissoute, utilisant la technologie ElectroChimique (EC).

	Cas recherché pour cette étude	Capteurs et analyseurs existants dans l'industrie		
Date du devis ou de la fiche technique	**2018**	**Février 2019**		
Nom/référence de l'appareil	-	Sondes H_2	CTD 48 H_2	MS08 H_2 (portable)
Fabricant/fournisseur	-	AquasMS		
Poids (kg)	4-5 kg maxi	Longueur = 0,235 m et diamètre = 2,4 cm	1,1 kg. Longueur = 0,4 m et diamètre = 4,8 cm	1 kg maxi
Prix (en €)			≈ 12 000	
Délai de livraison	-	6 semaines		
Location possible	Oui	Non		
Alimentation (V)	12/24 (en continu) ou 220 (en alternatif)	9-30 VCC	Externe : 9-30 VCC	Piles ou sur secteur
Sortie analogique	4-20 mA ou 0-5 V	0-5 V	-	Non
Sortie numérique	USB ou RS 232	-	RS 232	RS 232
Couplage possible au circuit gaz	Oui	-		
Principe de fonctionnement		Mesure *in situ* . Capteur **EC**. Formules de calcul de compensation pour mesure de T livrées avec la sonde.	Capteur **EC** + capteur de **T**, **pH** et **P**. Souvent utilisée en océanographie. Principe complexe.	Capteur **EC** + capteur de **T**. Sonde plus adaptée à cette étude.
Gamme de T extérieure mesurée (°C)	de -10 à 40	-		de 0 à 30
Gamme d'humidité relative Hr (%)	de 5 à 95 %	-		
Echantillon /gaz de fond		-		
Pression d'entrée de gaz (bar)		-		
Gamme de détection	de 1 ppm (voir ppb) à qqs %	de 0,2 µg/L à 3 mg/L (soit 0,2 ppb à 3 ppm)		
Résolution	0,02%	0,1 et 0,4 µg/L (soit 0,1 à 0,4 ppb)		
Précision (incertitude)		< 2 % de la mesure		
Etalonnage	Automatique	Certificat de calibration donné avec l'appareil. Si mesures continues, durée de vie d'1 an. Si mesures discontinues, durée de vie de 6-9 mois.		
Interferences spectrales	Aucune	Aucune		
Autres remarques		Tps de réponse < 1-2 s. Consommation d'H_2 pour la mesure négligeable.		

Légende

EC : ElectroChimie
T : Température
P : Pression

Capteur à prévoir pour l'étude si financement disponible

Annexe C.9 : Choix des capteurs et analyseurs H_2 retenus : en phase gazeuse pour le suivi de la Zone Non Saturée (ZNS) et en phase dissoute pour le suivi de la Zone Saturée (ZS).

Légende des abréviations : EC = ElectroChimie, IR = InfraRouge, PE = Pleine Echelle.

Capteurs H_2 (gaz) pour le suivi de la ZNS				**Capteur H_2 (dissous) pour le suivi de la ZS**
Nom de l'appareil	**Combimass Ana-Bio**	**BIOGAS 5000**	**ExTox**	**Sonde H_2**
Fournisseur	BinderGroup	Equipement Scientifique S.A	Gmacx	AquaMS
Poids	750 g	1,5 kg	0,5 kg	-
Alimentation	-	220 V	24 ± 6 V (DC)	9-30 V (CC)
Couplage possible au circuit gaz	Oui	Oui	Oui (avec capuchon)	-
Fonctionnement	EC et IR	EC	EC	EC : ampérométrie (micro-capteur à membrane avec catalyseur rédox)
Gamme de détection	0-1000 ppm	0-1000 ppm	0-1000 ppm	De 0,2 µg/L à 3 mg/L (soit 0,2 ppb à 3 ppm)
Résolution	-	1 ppm	2 ppm	De 0,1 à 0,4 µg/L (soit 0,1 à 0,4 ppb)
Précision	3% de PE	2,5 % de PE	2 % de PE	2% de la mesure
Interférences		H_2 avec CO	H_2 avec H_2S, NO, HCN et C_2H_4	Non
Remarques	Ces analyseurs portables peuvent analyser la teneur en H_2 dissous pour le suivi de la ZS, par le biais du barbotage.		Analyseur fixe à mettre dans la station de mesures à l'intérieur du local	Sonde pouvant être immergée dans le forage.
Photos				

Annexe D : Bilan des achats effectués des équipements nécessaires aux travaux de la thèse.

Equipements	Fournisseur
Expériences préliminaires et injection d'eau saturée en gaz	
Tube d'injection semi-rigide	Nicomède
Cuve de 5 m^3 avec vanne de 80 mm	RL-Distrib80-Racine
4 bouteilles de gaz étalon : H_2 (10ppm et 3%) + He (10ppm et 100%)	Air Liquide France Industrie SA
Suivi de la zone saturée	
Sonde piézométrique manuelle	SDEC France
5 pompes Twister	SDEC France
4 membranes O_2 dissous avec solutions étalon pour sonde physico-chimique Hanna	Hanna Instruments
Réparation de la sonde-fibre optique d'O_2 dissous	Nereides
2 sondes H_2 dissous avec 16 m de câble	AquaMS
40 mètres de câbles de commande à 7 fils numérotés (pour sonde H_2 dissous)	Caera
Conditionneur de signal + boite de jonction (pour sonde H_2 dissous)	RS Components
Ajout d'une cellule H_2 sur l'analyseur portable BIOGAS 5000	Equipements Scientifiques S.A
Réparation/calibration de l'analyseur portable Combimass Ana-bio	BinderGroup
Analyses d'eau	Au labo d'Ineris (DRC) et en labo extérieurs
Analyses de traceurs	Cetrahe
Suivi de la zone non saturée	
4 cellules O_2 (CTX 300)	Oldham
3 analyseurs H_2 fixes (ExTox)	GMACX-SASU
Autre suivi	
Remise en état de la station météorologique HOBO (capteurs et logger)	Prosensor
2 routeurs 3G	Westermo
Panneau explicatif du site (1200X800) avec rail de fixation	Atelier Liegaux
2 x 5 jours de gardiennage (injections He puis H_2)	Challancin
5 débroussaillages	Loiseleur
WC de chantier (pour les 2 semaines d'injection)	WC-LOC
Extincteur	Desautel

Annexe E : Bilan des tests de calibration en laboratoire des trois analyseurs ExTox acquis pour des mesures de concentrations du H_2 en phase gazeuse

Ce bilan des tests de calibration des trois analyseurs ExTox a permis la mesure du H_2 en phase gazeuse avant l'installation de ces analyseurs sur le site de Catenoy (Oise).

Le 19/07/2019 : Test H2 à 10 ppm (B20) avec un débit d'environ 0,4 L/min (20 mm sur le rotamètre)
Enregistrement des mesures toutes les 5 secondes
Le H2 1008245 : analyseur qui a été réparé.

Appareil H2	H2 1008245														
Remarques	En les branchant et mesurant indépendemment et sans bricoler le zéro sur la DataTaker			En les branchant en série (H2 1008245 puis H2 1008503 puis H2 1008500) et en bricolant zéro sur DataTaker						En les branchant en série (H2 1008245 puis H2 1008503 puis H2 1008500) et sans bricoler le zéro sur DataTaker						Après avoir tout débranché
Mettre à zéro sur DataTaker	Non	Non	Non	-6,5						-	-	-	-	-	-	
Longueur tuyau entrée (m)	9,9	13,5	13,5	15,3	15,3	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	0
Longueur tuyau sortie (m)	-	-	9,9	-	-	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	0
Rotamètre (mm)	20	20	20	20	20	20	20	7	7	20	20	7	7	20	20	0
Heure début	11:25	11:48	12:18	15:10	15:10	15:38	15:38	16:08	16:08	16:38	16:38	17:03	17:03	17:29	17:29	
Heure mesure	11:29	11:54	12:23	15:19	15:30	15:47	16:05	16:14	16:21	16:45	16:57	17:08	17:20	17:35	17:46	18:29
Mesure (ppm)	15,8-17	16,8-17,2	15,6-17,3	9,4-10,8	9,5	8,1-9,5	8,0-9,2	8,1-9,6	8,0-9,5	14,0-14,5	14,4-15,8	14,1-14,5	13,0-14,4	14,0-14,7	14,0-14,4	3,3-3,6

Appareil H2	H2 1008503														
Remarques	En les branchant et mesurant indépendemment et sans bricoler le zéro sur la DataTaker			En les branchant en série (H2 1008245 puis H2 1008503 puis H2 1008500) et en bricolant zéro sur DataTaker						En les branchant en série (H2 1008245 puis H2 1008503 puis H2 1008500) et sans bricoler le zéro sur DataTaker						Après avoir tout débranché
Mettre à zéro sur DataTaker	Non	Non	Non	-0,75						-	-	-	-	-	-	
Longueur tuyau entrée (m)	9,9	13,5	13,5	15,3	15,3	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	0
Longueur tuyau sortie (m)	-	-	9,9	-	-	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	0
Rotamètre (mm)	20	20	20	20	20	20	20	7	7	20	20	7	7	20	20	0
Heure début	11:30	11:54	12:24	15:10	15:10	15:38	15:38	16:08	16:08	16:38	16:38	17:03	17:03	17:29	17:29	
Heure mesure	11:32	12:02	12:28	15:20	15:31	15:50	16:06	16:15	16:22	16:46	17:00	17:13	17:22	17:38	17:47	18:32
Mesure (ppm)	9,6-11	10,9-11,2	9,2-11,2	9,1	8,1-9,2	8,9-9,2	8,8-9,0	7,9-9,9	7,7-8,8	8,2-9,4	8,1-8,6	8,3-9,2	7,5-8,5	7,7-8,4	7,5-8,6	de -1,2 à 0,1

Appareil H2	H2 1008500														
Remarques	En les branchant et mesurant indépendemment et sans bricoler le zéro sur la DataTaker			En les branchant en série (H2 1008245 puis H2 1008503 puis H2 1008500) et en bricolant zéro sur DataTaker						En les branchant en série (H2 1008245 puis H2 1008503 puis H2 1008500) et sans bricoler le zéro sur DataTaker						Après avoir tout débranché
Mettre à zéro sur DataTaker	Non	Non	Non	-3,2						-	-	-	-	-	-	
Longueur tuyau entrée (m)	9,9	13,5	13,5	15,3	15,3	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	0
Longueur tuyau sortie (m)	-	-	9,9	-	-	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	0
Rotamètre (mm)	20	20	20	20	20	20	20	7	7	20	20	7	7	20	20	0
Heure début	11:35	12:02	12:09	15:10	15:10	15:38	15:38	16:08	16:08	16:38	16:38	17:03	17:03	17:29	17:29	
Heure mesure	11:40	12:08	12:13	15:21	15:32	15:51	16:06	16:16	16:23	16:48	17:01	17:11	17:21	17:39	17:48	18:31
Mesure (ppm)	12,5-13,7	11,6-13,9	12,8-14	9,7-11,0	9,8-10,1	9,7-11,1	9,5-10,8	9,6-8,8	8,5-9,9	11,2-12,8	11,3-12,7	11,4-13,0	11,5-13,3	11,2-11,5	11,5-12,6	1,7-3,2

Annexe F : Article publié dans la revue « *Analytical Methods* » en 2021 dans le cadre des travaux de thèse sur le monitoring des gaz dissous par spectroscopies Raman et infrarouge au cours de la ligne de base.

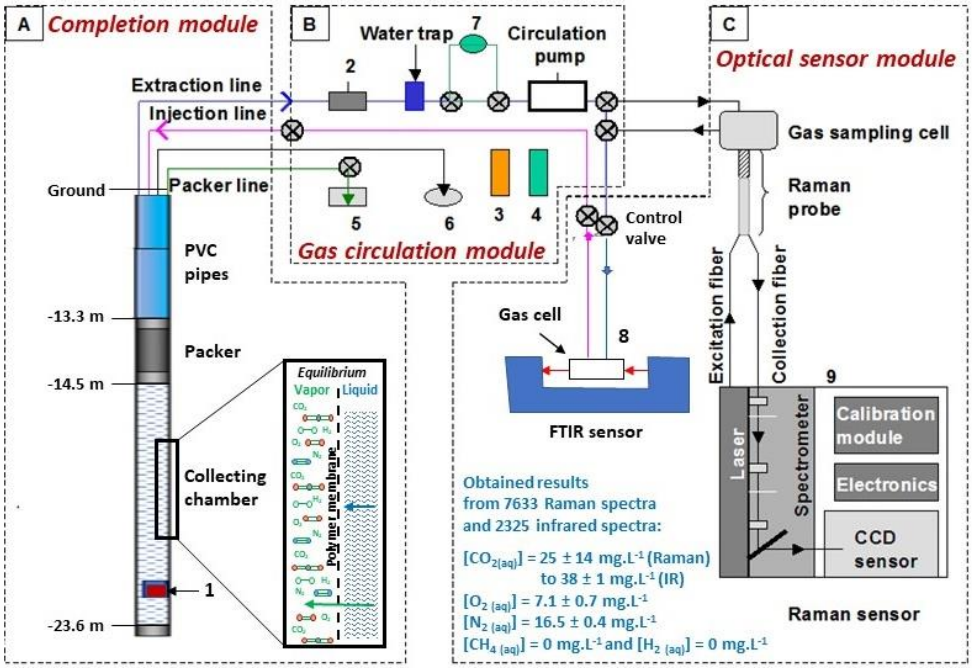
Publication acceptée en OpenAccess dans la revue « *Analytical Methods* » (2021) accessible sur la page de présentation des articles dans le volume 34 de cette revue à l'aide du lien suivant : https://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/ay#!issueid=ay013034&type=current&issnprint=1759-9660

Paper

In situ continuous monitoring of dissolved gases (N_2, O_2, CO_2, H_2) prior to H_2 injection in an aquifer (Catenoy, France) by on-site Raman and infrared spectroscopies: instrumental assessment and geochemical baseline establishment

E. Lacroix, Ph. de Donato, S. Lafortune, M.-C. Caumon, O. Barres, X. Liu, M. Derrien and M. Piedevache

An original monitoring system allowing *in situ* and continuous quantification of gases dissolved in an aquifer and combining Raman and infrared fiber sensors. The gas baseline was established before an experimental simulation of hydrogen injection.



In situ and continuous of dissolved gases with SYSMOG technique deployed in the "PZ2 ter" well (located at 7 m downstream from the injection well) within the shallow aquifer.

L'intégralité de l'article ainsi que les fichiers d'annexes (*Supplementary files*) sont téléchargeables à l'aide du lien suivant : https://doi.org/10.1039/D1AY01063H

Analytical Methods

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Check for updates

Cite this: *Anal. Methods*, 2021, **13**, 3806

In situ continuous monitoring of dissolved gases (N_2, O_2, CO_2, H_2) prior to H_2 injection in an aquifer (Catenoy, France) by on-site Raman and infrared spectroscopies: instrumental assessment and geochemical baseline establishment†

E. Lacroix, *[ab] Ph. de Donato,[b] S. Lafortune,[a] M.-C. Caumon,[b] O. Barres,[b] X. Liu,[b] M. Derrien[c] and M. Piedevache[c]

Received 20th June 2021
Accepted 6th July 2021

DOI: 10.1039/d1ay01063h

rsc.li/methods

The establishment of a baseline of gases from an aquifer appears to be an essential prerequisite for monitoring and securing underground storage operations such as the storage of carbon dioxide (carbon capture and storage: CCS), methane or hydrogen. This study describes an innovative metrological technique dedicated to the *in situ* and continuous quantification of dissolved gases (CO_2, O_2, N_2, CH_4 and H_2) in a shallow aquifer, on the site of Catenoy (Paris Basin) with a water table at a depth of 13 m. Monitoring was carried out from May 7, 2019 to November 19, 2019, before the simulation of H_2 injection. Gases as vapors were collected from the aquifer through a nine-meter long, half-permeable polymer membrane positioned below a packer in a 25-meter deep well. Collected gases were analyzed simultaneously at the surface by fiber Raman (CO_2, O_2, N_2, CH_4 and H_2) and infrared sensors (CO_2). Gas concentrations were determined from Raman and infrared data, and then converted into dissolved concentrations using Henry's law. The dissolved gas concentrations were about constant over the 6 months period with average values of 31–40 mg L^{-1} (CO_2), 8 mg L^{-1} (O_2), 17 mg L^{-1} (N_2), and 0 mg L^{-1} (H_2, CH_4) indicating a very low variability in the aquifer. This is believed to allow for rapid detection of any possible abnormal concentration variation, in particular linked to an accidental arrival of gases such as hydrogen. Such an online gas measurement system can be deployed as is on any site type of underground storage without any need for adaptation.

Introduction

Fossil fuels (oil, gas and coal) have been the primary sources of energy for over a century. However, the combustion of these carbon-bearing materials produces greenhouse gases (GHG, *e.g.* CO_2, CH_4, N_2O), which cause environmental issues when emitted into the atmosphere. Over the past several decades, surging amounts of these GHGs have been emitted, leading to global concerns about the Earth's environment.[1] For instance, GHG emission is considered the first cause of global warming that has many adverse impacts on our society as warned by the Intergovernmental Panel on Climate Change.[2] The replacement of fossil fuels with renewable carbon-free energies is considered the most critical solution to achieve balance between the environment, economy and public health.[3–5] Among promising renewable energy sources (including solar, hydro, wind power, biomass, and geothermal energy), molecular hydrogen (H_2) is the most frequently mentioned. It can be produced from these sources and used as an energy vector.[6] Currently, 60 million tons of H_2 are produced from fossil resources ("grey H_2") each year in the United States and Europe.[7,8] H_2 production from fossil resources can be coupled with carbon capture and storage ("blue H_2"). However, H_2 production from these sources is not carbon neutral. By further developing this energy as part of the energy transition, global needs may increase rapidly in the coming decades with production of H_2 in carbon neutrality as by electrolysis of renewable energies ("green H_2").[7–10] Currently, the International Energy Agency (IEA) brings together twenty

[a]Ineris, Parc Technologique Alata, BP 2 – Verneuil-en-Halatte, 60550, France. E-mail: elodie.lacroix@ineris.fr
[b]University of Lorraine, CNRS, GeoRessources, F-54000, Nancy, France. E-mail: elodie.lacroix@univ-lorraine.fr
[c]Solexperts France, Vandœuvre-lès-Nancy, 54500, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Appendix 1: schematic representation of the continuous gas monitoring device in the Catenoy site (according to Derrien and Navelot, 2019). Appendix 2: completion module installation in PZ2 ter in the Catenoy site with the packer and the gas circulation lines (Solexperts' photography, according to Derrien and Navelot, 2019). Appendix 3: mathematical development for the calculation of the peak area and the quantitative calculation of the gas concentration. Appendix 4: determination of the optical characteristics: signal-to-noise ratio (SNR) and the instrumental derivative factor (*F*). See DOI: 10.1039/d1ay01063h

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2021

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

countries to avoid the increase in CO_2 emissions (300 Gt estimated up to 2050)[6] and thus to study pure and applied research subjects related to the H_2 development until 2050.[6,10] The part of renewable energy in energy consumption, involving H_2, was in 2019 expected to increase by 51% in India, 20.3% in Europe, and 16% in China by 2023.[11] The Hydrogen Council was created in 2017 in Davos (Switzerland) to join forces with the IEA in order to encourage the main actors for the development of this sector.[12–14] This Council currently estimates that hydrogen will supply 18% of global energy demand.[13] In practical operations at the international, European, and local levels, the massive use of H_2 is strongly dependent on the capacity to develop H_2 safety and sustainable underground storage[15–19] unlike conventional storage methods such as compression, liquefaction, physisorption, metallic hydrides or complex hydrides.[10,20–22]

For all types of gas underground storage (deep aquifers, saline caverns, mined caverns and depleted fields),[17,23,24] effective monitoring systems should be set up in the surrounding geological media from deep (−1000 m) to surface for timely detection of potential H_2 leakage, thus enabling a quick alert and response to adverse, sometimes disastrous, impacts (*e.g.* for the studies dealing with saline caverns where the permeability of the rocks is very low.[15,16,19,25–27] In any storage operations, project integration inside the territory requires securing the site before (measuring the gas emission level of the site before injection which is equal to baseline definition), during and after operations (survey monitoring). These operations are in direct link with geophysical and geochemical monitoring methods adapted to the studied site.[28–39] In the last 30 years, numerous studies have been devoted to metrological developments for gas monitoring mainly in the context of underground disposal of nuclear wastes[40] and greenhouse gas underground storage including CCS (Carbon Capture and Storage) applications.[33,36,41–45] Most of these developments concern the temporal evolution of gas concentrations (mainly CO_2 and CH_4) in the hydrosphere, soil and atmosphere.[46–51] The successive developments have aimed to optimize all measurement systems, to simplify experimental protocols, and to establish gas calibration curves for accurate prediction and simulation of gas dissolution, diffusion and transfer in the surrounding geological medias.[52–61]

The most commonly adopted analytical setups for the purpose of *in situ*, long-term and continuous gas monitoring comprise three modules: specific completion, gas circulation tubing and sensor(s) compartment, installed in a dedicated borehole from the shallow surface down to −600 m deep.[32,50,53,56,57,60,62] Raman and infrared spectrometers have proven to be suitable sensors: these techniques have been constantly developed from the laboratory measurement scale to the continuous field measurement scale for soil and underground gas monitoring.[32,50,60] The two techniques are complementary (at similar cost) as Raman spectroscopy can detect a lot of gases (*e.g.* N_2, O_2, CO_2, CH_4 and H_2) but with a low sensitivity while only CH_4 and CO_2 can be detected by infrared spectroscopy but with higher sensitivity.[63] However, if some studies referred to *in situ*, discontinuous sampling monitoring of dissolved gases in freshwater aquifers such as in Montana, USA and in Oise, France,[64–66] very few referred to *in situ* continuous gas monitoring in this environment. The most recent study refers to the work of Petit *et al.* (2021)[67] which consists of the injection of dissolved CO_2 into a carbonate freshwater aquifer at 21 m deep in a pilot site in Gironde, France. The dissolved CO_2 concentrations were monitored five days before the injection by a probe immersed in several wells.

The aim of this article is to present a pilot study to test the applicability and robustness of continuous and *in situ* dissolved gas monitoring by Raman and infrared spectroscopies. The monitoring device was tested under real conditions in a shallow aquifer in the Paris basin (Catenoy, France) over a period of more than 6 months to establish a real gas reference before any type of anthropogenic disturbance such as the injection of H_2 to simulate a leak from an underground storage. For this, a completion module comprising a very long semi-permeable membrane allowing the extraction of dissolved gases from the water table was placed in a dedicated borehole. The gases collected were analyzed simultaneously by a fiber Raman sensor (CO_2, O_2, N_2, CH_4, H_2O and H_2) and a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) (CO_2). The quantitative determination of dissolved gases is explained as well as the evaluation of the technical capacity between Raman and infrared spectroscopy. Knowing such a dissolved gas baseline is a preamble to follow-up to a future dissolved H_2 injection experiment. Moreover, the transposition of this monitoring protocol for other underground storage facilities is also discussed.

Equipment and methods

The injection pilot site (Ineris, Catenoy, France)

The establishment of a geochemical baseline for major gases and H_2 was carried out in a shallow aquifer located in the experimental site in Catenoy within the Paris Basin (Hauts-de-France area, Oise), 20 km north of the Ineris applied research center. This site has been instrumented since 2012, and has been used for several similar injection experiments with helium (He) and carbon dioxide (CO_2) in the context of former research projects, CIPRES and CO_2QUEST.[65,66,68]

The aquifer is unconfined within a chalky reservoir layer of Senonian (Cretaceous) comprising 95% of calcite, and stretches over a total thickness of around 220 m. It is overlain by 6 to 7 m thick Bracheux sands (Tertiary), which are composed of clay sands, fine flint sands, silty sands, sandy silts and silts. The water table of the aquifer is located at an average depth of 13 m, below which water flows in the WSW-ENE direction at around 3 to 10 meters per day[66] (Fig. 1). The knowledge of the geochemical baseline is important before any gas injection,[66] so the physico-chemical, chemical and hydrological parameters of the aquifer were acquired between October 27, 2018 and November 6, 2019 using mainly in the field two multiparametric probes ("HI 9828" of Hanna instruments and "Quanta" of Hydrolab Corporation).[69] Major hydrological and chemical parameters are summarized below (Fig. 1). The aquifer groundwater is always close to neutrality (pH of 7.3 ± 0.3), oxygenated (dissolved O_2 concentration of 5.4 ± 1.7 mg L^{-1}), and oxidizing (positive oxidation–reduction potential (ORP):

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

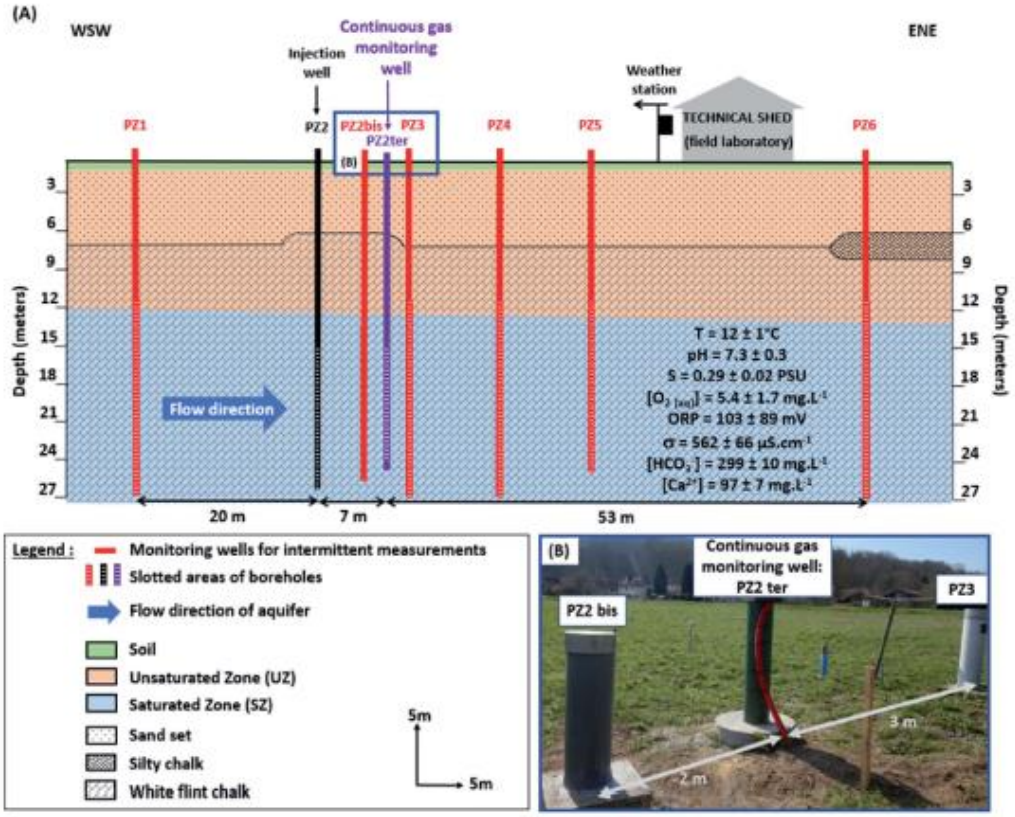


Fig. 1 (A) Schematic vertical section of the Catenoy experimental injection site (geological formations, equipment, injection and monitoring wells) (according to Gombert *et al.* 2014; Lafortune *et al.* 2020 [66,69]). For better visibility, the dimensions of the monitoring wells, the weather station and the technical shed are not to scale, and the UZ monitoring wells (boreholes only reaching the UZ) are not represented here. They will be described in a future study. (B) Photograph of the location of the continuous gas monitoring well (PZ2 ter) in relation to two other monitoring wells for discontinuous measurements.

103 ± 89 mV). The aquifer is moderately mineralized (electrical conductivity (σ) of 562 ± 66 µS cm^{-1}), with an average temperature (T) of 12 ± 1 °C and a salinity (S) of 0.29 ± 0.02 PSU. This water exhibits a dominant bicarbonate–calcium facies (HCO_3^- concentration of 299 ± 10 mg L^{-1}) with a slight alteration of sulfate and nitrate ions (SO_4^{2-} and NO_3^- concentration of 28 ± 3 and 33 ± 3 mg L^{-1} respectively). Ammonium ions are also present in water but at very low concentrations (0.10 ± 0.13 mg L^{-1}).[69] The concentration of metallic trace elements (Fe and Mn) is around 0.99 mg L^{-1} (Fe) and 0.11 mg L^{-1} (Mn).[69]

The experimental site is equipped with one injection well (PZ2 in Fig. 1A) and seven monitoring wells (PZ1, PZ2 bis, PZ2 ter, PZ3, PZ4, PZ5 and PZ6 in Fig. 1A). All these wells are arranged linearly and parallel to the flow direction over 80 m and reach the saturated zone (SZ) until 27 m deep. The upper limit of the strainers varies from 11 to 15 m in depth depending on the piezometers[66,70] (Fig. 1). The monitoring wells represented in red in Fig. 1A are designed for intermittent sampling of physico-chemical and gas measurements.[66,69,71] In contrast, PZ2 ter (represented in purple in Fig. 1A and B), which is located 7 m downstream from the injection well (PZ2), is designed for *in situ* and continuous gas measurements. Moreover, the depth in each well was checked manually again in 2019 in order to verify the good operation (absence of mud plugs inside) of the piezometers several years since their last use using a depth probe.

Continuous gas measurements by Raman and infrared spectroscopies in a PZ2 ter well

A new 220 mm diameter borehole (PZ2 ter) was rotary drilled to a depth of 25 m. This piezometer was then equipped with a plastic filter between 15 and 24 m deep with a diameter of 80 mm (int.) to 90 mm (ext.). The annulus was filled up with quartz sand, intercalated with two layers of clay balls. The top of the borehole was sealed with cement and bentonite (Appendix 1 in the ESI section†). After the drilling operations, the piezometer was cleaned up by airlift, before installing the completion system.

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

***In situ* and continuous gas monitoring system.** The PZ2 ter well is dedicated to a combined Raman and infrared monitoring device for the continuous determination of dissolved gas concentrations in the saturated zone as shown in Fig. 1. The device consists of three modules: (i) a completion module designed by the company Solexperts (Vandœuvre-lès-Nancy, France) (Fig. 2A and Appendix 2 in the ESI†) connected to (ii) an external circulation module (Fig. 2B) carrying gas which is itself attached to (iii) an optical sensor module consisting of Raman and infrared spectrometers (Fig. 2C). This setup resembles the system installed at the Lacq-Rousse CO_2 storage pilot site to continuously monitor gas concentrations in soils.[32,50] Some technical improvements are made at the Catenoy site to account for application in aquifers and greater depths (25 m *vs.* 3.4 m). The description of these three different modules is detailed below.

Completion (module A). The collection of the gases dissolved in the aquifer required the development of a specific completion module. The completion module consists of, from bottom to top, a nine-meter length collecting chamber, which is isolated by a one-meter length mono-packer system topped with PVC pipes (Fig. 2A). This collecting chamber comprises a semi-permeable polymer membrane to collect the gas dissolved in the aquifer in vapor form while avoiding water circulation into the chamber. A thermocouple is placed at the bottom end of the chamber for measuring temperature (Fig. 2A). Moreover, Gombert *et al.* (2014) showed the existence of a vertical heterogeneity, which can induce a multichannel flow, governed by a fissure and matrix porosity.[69] Therefore, a long membrane technology (9 m) was favored, which should allow, in a first approach, to average the analytical bias brought by the vertical heterogeneity of the aquifer. The system is first installed with plastic rods in the borehole, and then the packer was inflated (Fig. 2A and Appendix 2 in the ESI†).

Inside this completion system, steel lines cross the entire length of the well (Appendix 2 in the ESI†) allowing gas to circulate in the second module (see the next section).

Gas circulation module (module B). A gas circulation module allows the gas to circulate from the completion module to the measuring devices located on the ground, through a closed loop circuit. The module is placed in a cabinet. This module is equipped with a specific gas circulation pump, a gas flow control valve, an atmospheric pressure sensor, a circulation pressure sensor and a temperature sensor. In addition, the gas flow module has a water trap to prevent any water in the lines that could interfere with gas flow. Installed in the

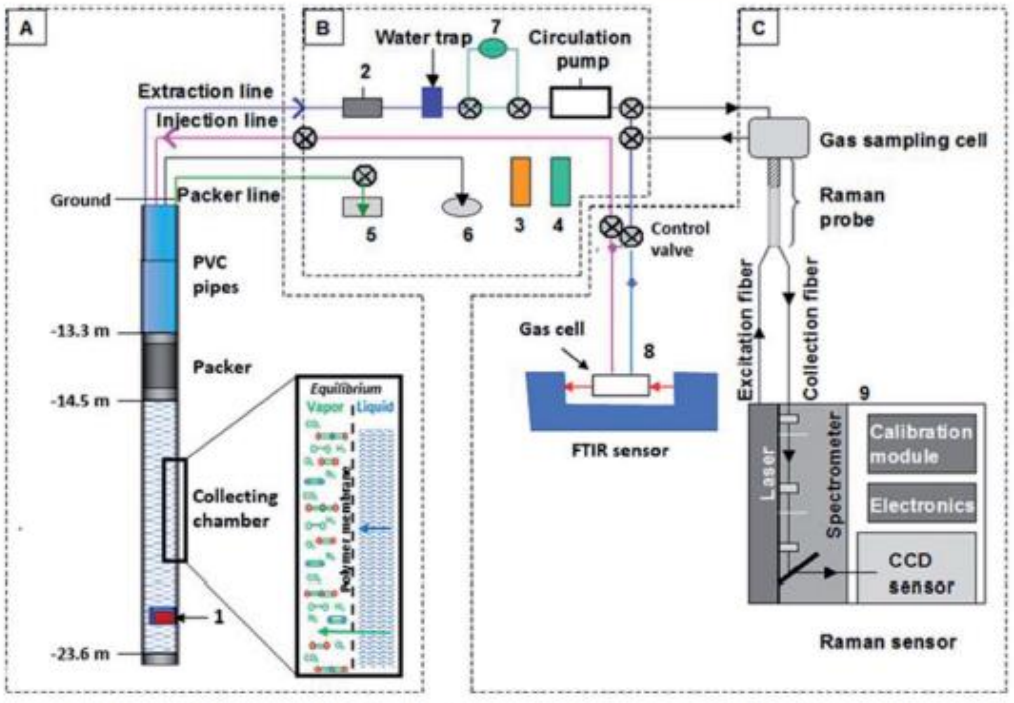


Fig. 2 Experimental device used in the Catenoy site for *in situ* and continuous gas measurements by FTIR and Raman spectroscopies (according to Taquet *et al.*, 2013; Derrien and Navelot, 2019[32,70]). (A) Completion module set up in the PZ2 ter well with a drawing of gas and liquid phase reactions at equilibrium through the membrane (1: temperature sensor); (B) gas circulation module (2: pressure sensor, 3: atmospheric pressure sensor, 4: atmospheric temperature sensor, 5: packer pressure sensor, 6: borehole temperature indicator and 7: fluxmeter); (C) optical sensor module (8: simple compartment FTIR spectrometer BRUKER ALPHA and 9: Kaiser Optical System RXn1 Raman spectrometer).

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

technical shed, all of this equipment is enclosed in a box sheltered from general humidity and small animals. All the stainless-steel lines from the well to the gas circulation module are buried (~1 m deep) to prevent from heating/cooling. An automatic data acquisition system collects the data, which are sent to a web visualization platform (Fig. 2B).

Optical sensor module (module C). The sensor module consists of a Raman spectrometer equipped with a Raman gas probe and an optical fiber and an infrared spectrometer connected to a specific gas cell placed therein (Fig. 2C). The gases are first analyzed by the Raman probe and then 5 seconds later (propagation time) by the infrared cell. The details of the measurements by Raman and infrared spectroscopies are given below.

Measurement protocol and data processing

Continuous measurements. Both infrared and Raman spectrometers worked continuously for six months (from early May to mid-November 2019) to establish the geochemical baseline covering potential seasonal variation and before any voluntary disturbance of the environment.

All Raman spectral data are acquired and recorded by iCRaman software. This software automatically performs data processing by Fourier transform and apodization with a resampling interval of 1 cm^{-1}. The signals of CO_2, CH_4, H_2, O_2, and N_2 were collected from May 7, 2019 to November 19, 2019, gathering a total of 7966 spectra. In order to optimize the signal, the accumulation number (which corresponds to the number of spectra recorded and then averaged to provide a unique spectrum) and the acquisition duration were optimized during the first weeks of measurement. From May 7 to 23, the measurements were acquired in 4 accumulations of 1 minute, then from May 23 to May 29, they were recorded in 8 accumulations of 1 minute and from May 29 to November 19 in 16 accumulations of 30 seconds. The acquisitions were performed every 30 minutes (sampling frequency) over the full period (from May 7 to November 19, 2019). This whole period was divided into nine sub-periods because of logistical interruptions during measurements (shutdown/restart due to power cut, fuse change, resumption and modification of the acquisition parameters).

The infrared spectra were recorded, *via* OPUS software, from May 7 to November 19, 2019 gathering a total of 3270 spectra. The spectra were acquired every hour from May 7 to October 24, 2019 and then every 30 minutes from October 24 to November 19, 2019. An OPUS macro-command was established to automatically calculate the areas of the bands associated with gas molecules. The whole baseline period was divided into seven sub-periods because of logistical interruptions during measurements (shutdown/restart due to power cut and electronic bugs).

Data processing. The Raman and infrared techniques are complementary and well-adapted for quantifying gas concentrations as the peak intensities or band areas are proportional to concentrations. All polyatomic molecules are Raman active, though all gases of interest here (CO_2, CH_4, H_2, O_2, N_2). In contrast, only the vibrations associated with a change of the dipolar moment are active in infrared spectroscopy. Though CO_2 and CH_4 can be detected but not the homonuclear gases such as N_2, O_2, and H_2.

Raman spectroscopy measurements. The Raman spectrometer is an RXn1 Analyzer (Kaiser Optical Systems, Inc.) equipped with a 532 nm Nd-YAG laser for excitation, an optical fiber and a probe head (AirHead™, Kaiser Optical Systems, Inc.). This probe head is composed of a gas cell connected to the gas circuit and an optical device to amplify and collect the Raman signal. The Raman cell is placed inside the gas circulation module box after the water trap to avoid liquid water inside the cell, which would damage the mirrors therein and perturb the measurements. Raman spectra are collected in the wavenumber range of 100–4400 cm^{-1} with an instrumental spectral resolution of about 5 cm^{-1}. For each recorded spectrum, the fundamental vibration bands of the gaseous molecules (CO_2, O_2, N_2, CH_4 and H_2) are identified based on the literature.[72,73] A very weak peak of water vapor was sometimes observable in the Raman spectra coming out weakly from the background noise (~3650 cm^{-1}). Due to this situation, an assumption was made not to consider the water vapor in the gas phase composition calculated from the Raman data. As a consequence, probably all concentrations of the other gases are a little overestimated. Considering the noise level (due to low laser power), it has no significant effect on the results. The peak area calculation of each gas by iCRaman software is determined integrating the signal between two anchor points on each side of the peaks (total interval around 20 cm^{-1}), with a linear baseline drawn between the two anchor points. The integration interval is fixed from 1376 to 1396 cm^{-1} for CO_2, from 1544 to 1564 cm^{-1} for O_2, from 2320 to 2340 cm^{-1} for N_2, from 2907 to 2928 cm^{-1} for CH_4 and from 4150 to 4165 cm^{-1} for H_2 (Fig. 3).

It is possible to determine the molar proportion of each gas in a mixture from the peak area and from the Raman relative scattering cross section (RRSCS).[73–76] This last parameter depends on the excitation light wavelength used in the Raman spectrometer and on the wavenumber of each molecule vibration mode.[73,77–80] In this study, the laser is at 532 nm. However, there are no references of the RRSCS of the studied gases at this wavelength. Thus, those approaching this wavelength (514.5 nm) are used to calculate gas concentrations from their respective Raman spectral lines (Table 1) considering that the wavelength correction is negligible between 514.5 nm and 532 nm.[80] As the peak areas of CH_4 molecules are zero or very negligible over the whole period, they are excluded from the calculation of the gas molar proportion. As explained before, water vapor was also neglected, probably affecting the results by a few percent.

Mathematical development for the calculation of the peak area and the quantitative calculation of the gas concentration is detailed in Appendix 3 in the ESI.†

Infrared spectroscopy measurements. The infrared spectra are recorded using a portable infrared spectrometer ALPHA (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany). A gas cell with a 5 cm path length equipped on both sides with zinc selenide (ZnSe) windows is placed in the sampling module (Fig. 2C) and connected to the gas circulation module (Fig. 2B). The spectra are acquired with 10 scans in the mid-infrared range (4000–600 cm^{-1}) with a spectral resolution of 1 cm^{-1}.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2021

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

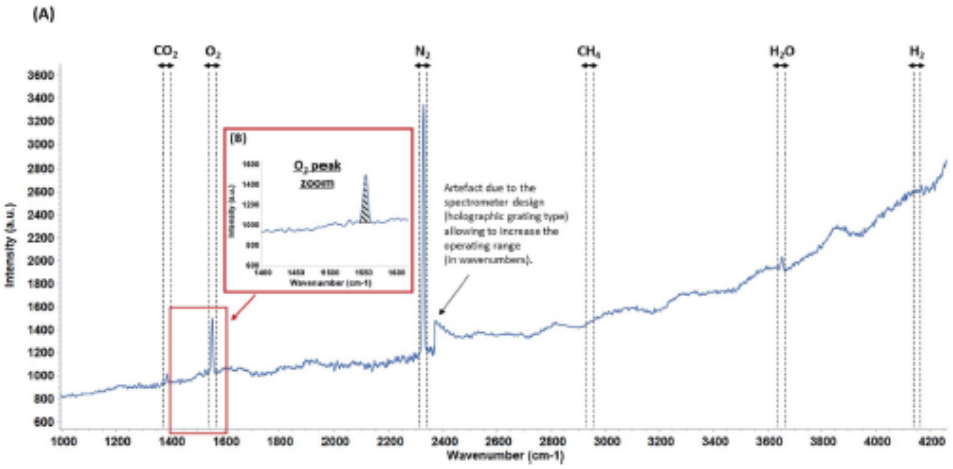


Fig. 3 Example of a Raman spectrum obtained during the baseline period. (A) Spectrum showing the spectral lines position of each dissolved molecule (CO_2, O_2, N_2, CH_4 and H_2); (B) zoom on the O_2 peak to show peak area integration; water vapor was sometimes detected ~3650 cm^{-1}.

Table 1 Raman relative scattering cross section (RRSCS) of each gas (Schrötter and Klöckner, 1979; Burke, 2001; Garcia-Baonza *et al.* 2012 [73,78,80])

Gas	Peak position (cm^{-1})	Cross-section (RRSCS)[a]
CO_2	1388	1.5
O_2	1555	1.2
N_2	2331	1
H_2	4155	2.3

[a] Determined for a laser at 514.5 nm.

The CH_4 band expected around 3015 cm^{-1} is not detected in the infrared spectra. The fundamental vibration band (ν_3) of the CO_2 molecule (doublet between 2400 and 2220 cm^{-1}) is identified into the literature (ref. 81 and references therein). The band area calculation of CO_2 by OPUS software is determined as a function of a wavenumber interval after baseline subtraction. Thus, the selected signal of CO_2 is integrated between 2400 and 2220 cm^{-1}. The ν_3 band is characterized by the presence of a doublet whose intensity of the second peak is always lower by a ratio of $\frac{3}{4}$ compared to that of the first peak. Some spectra respect this characteristic (A to D in Fig. 4) despite interference due to the presence of vapor water (A, B, C in Fig. 4) or liquid water (D in Fig. 4). However, some spectra do not respect the $\frac{3}{4}$ ratio (E in Fig. 4). These spectra are therefore removed from the dataset. Thereby, 2335 infrared spectra are kept for the period from May 7 to November 19, 2019 (71.4% of the initial dataset).

Furthermore, the band area data are also processed using "Chauvenet's criteria" (eqn (2) and (3) in Appendix 3 in the ESI†), while checking beforehand the data distribution follows a normal law. After the processing with Chauvenet's criteria (from 1 to 3 runs) of each time sub-period within the baseline period, 2325 spectra are selected (71.1% of the initial dataset).

It is also possible to quantify the CO_2 absolute concentration from a previous mathematical calibration (polynomial type) of the band area data[55] extended by Adisaputro *et al.* (2021)[82] for CO_2 measurements acquired with a resolution of 1 cm^{-1}. It provides an absolute concentration of CO_2 in ppmv.

In order to determine the dissolved CO_2 concentration, the hypothesis of the equilibrium between the gas phase and the dissolved phase of the considered species is also put forward. Thus, a formula similar to eqn (4) in Appendix 3 in the ESI† is used. Then, a comparison between the Raman data and the infrared data is established to assess the quality of the measurements by integrating the optical parameters detailed in the following sections.

Results and discussion

In the following figures (Fig. 5–8), the start of each numbered sub-period corresponds to logistical interruptions during measurements (shutdown/restart due to power cut, fuse change, resumption and modification of the acquisition parameters, gas cell cleaning) that can change a little the spectrometer response and induce some discontinuity in calculated concentrations especially for Raman. During the Raman sub-period #5 (from July 26 to August 22, 2019), the temperature in the technical shed increased sharply. Thus, the infrared device switched automatically to temperature safety mode while the Raman device continued to record measurements. It is possible that the Raman measurement bias during this period is linked to the heatwave: more than 35 °C in the shade for several days.

Raman results

The peak area evolution of N_2, O_2, CO_2 and H_2 is studied from 7633 Raman spectra (example of a spectrum in Fig. 3). In order to interpret the future variations in dissolved H_2

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

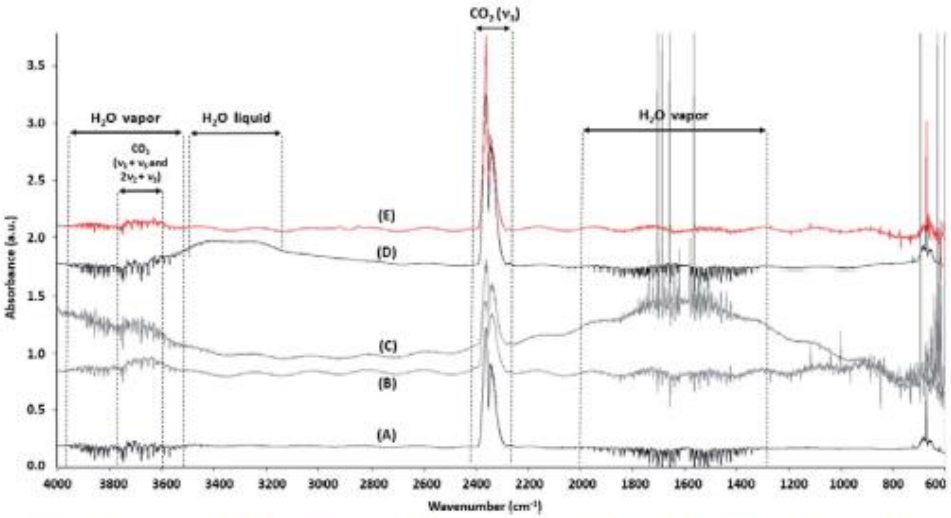


Fig. 4 Example of typical infrared spectra recorded in the continuous gas monitoring well on the Catenoy injection site. Four profiles were selected for the calculation of CO_2 concentrations (black and grey spectra: A–D) and one was deleted (red spectrum: E).

concentrations during the injection of this gas into the aquifer, H_2 concentrations are also monitored in the geochemical baseline period.

The dissolved gas concentrations are obtained with a water temperature of 12 °C and an average pressure in the membrane of 1.45 bar (relatively constant pressure during the baseline period) which conforms to the pressure of the gas system.

Since the signal for each gas is noised by several transient fluctuations throughout the duration of baseline monitoring, a concentration representation by a moving average is needed to attenuate signal fluctuations (Fig. 5–7). This parameter may be relevant for the future dissolved H_2 injection due to the high cross section of H_2: a variation in signal intensity at time intervals with a magnitude of tens of minutes is expected there.

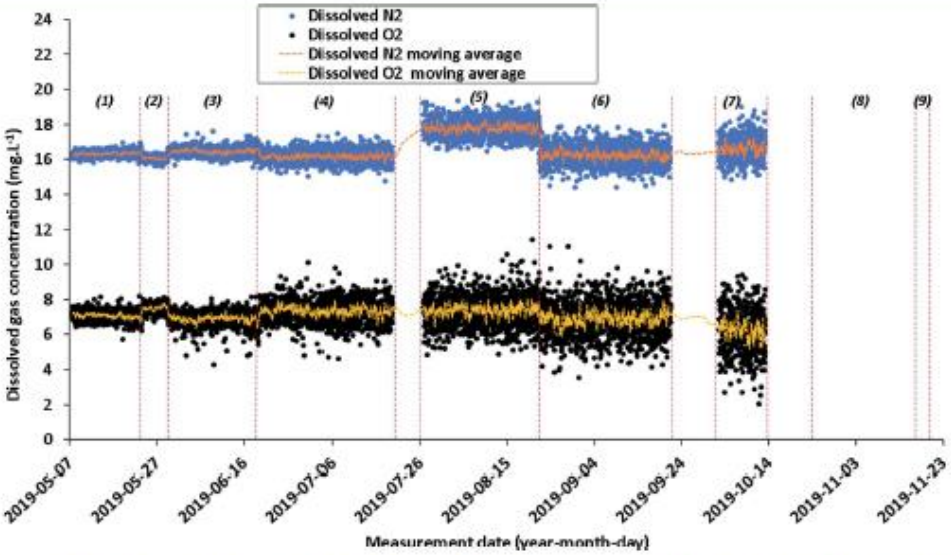


Fig. 5 Quantitative evolution of dissolved N_2 concentration (data values in blue and moving average in orange) and O_2 concentration (data values in black and moving average in yellow) from May 7, 2019 to November 19, 2019, calculated from Raman data.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2021

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

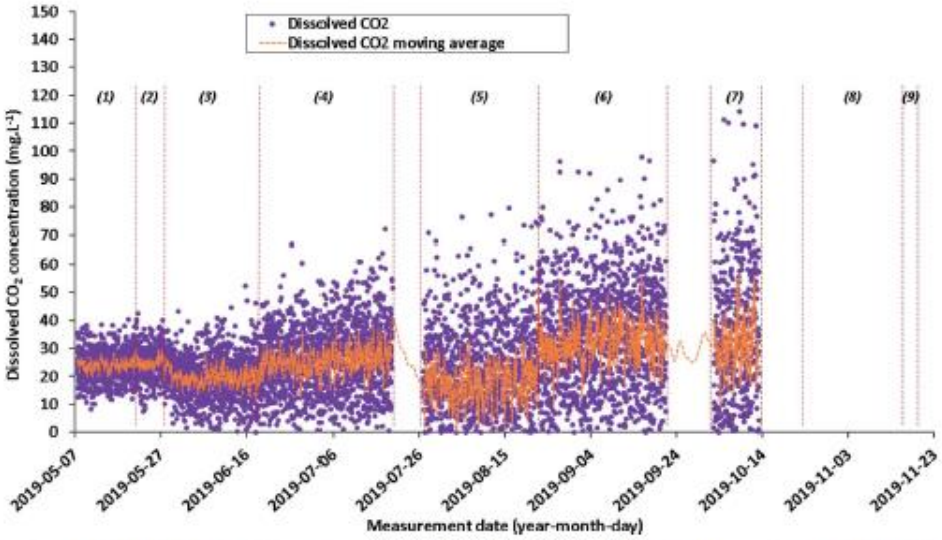


Fig. 6 Quantitative evolution of dissolved CO_2 concentrations (data values in purple and moving average in orange) from May 7, 2019 to November 19, 2019, calculated from Raman data.

Moving averages on various sets of data (from 5 to 25 data) are therefore tested. A moving average on a set of 10 individual data allows the general trend to be shown, which best represents individual data while attenuating signal fluctuations. Since the individual data are acquired every 30 minutes, each Raman moving average corresponds to a period of 300 minutes (*i.e.* 5 hours). Even if the measurements were carried out continuously, the Raman signal cannot be accumulated *in situ* over 5 hours because of CCD detector saturation, background changes over time that do not average correctly or signal distortion owing to high background. The dissolved N_2, O_2 CO_2 and H_2 concentrations are plotted as daily individual data to better monitor how the situation evolves and as a moving average to show clearly the trend (Fig. 5–7).

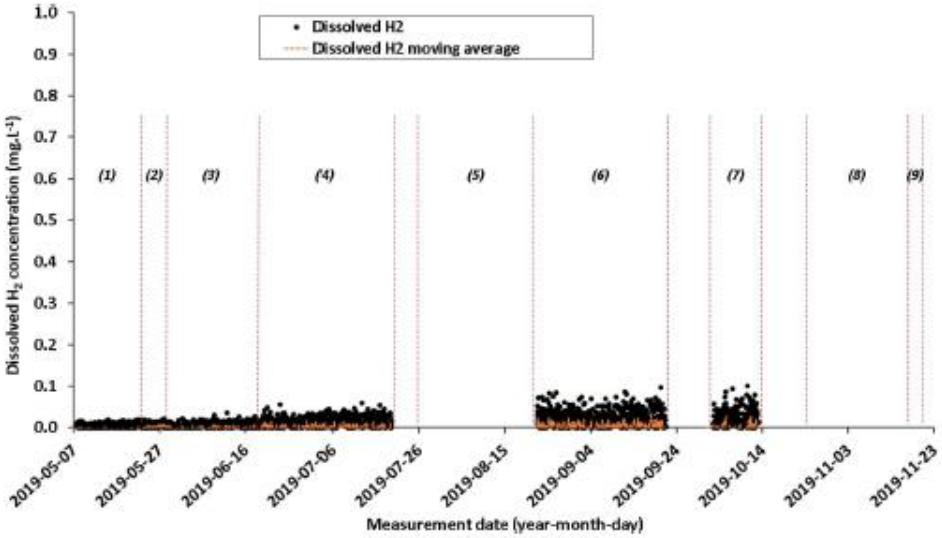


Fig. 7 Quantitative evolution of dissolved H_2 concentration (data values in black and moving average in orange) from May 7, 2019 to November 19, 2019 calculated from Raman data.

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

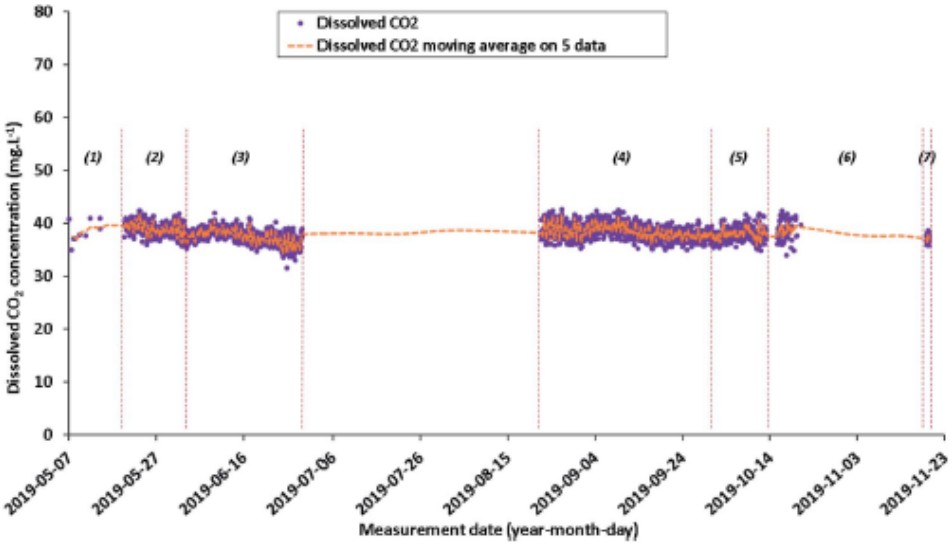


Fig. 8 Quantitative evolution of dissolved CO_2 concentration (data values in purple and moving average in orange) from May 7, 2019 to November 19, 2019, calculated from infrared data.

Although the Raman measurements were carried out from May 7, 2019 to November 19, 2019, a drift of the system is observed mainly due to a gradual decrease in laser power. This drift induces erroneous concentration values which prevent any physical interpretation. For this reason and in order not to confuse the interpretation, the data for periods #8 (October 24, 2019 to November 18, 2019) and #9 (November 18 to November 19, 2019) are not presented.

The concentrations of dissolved N_2 and O_2 are generally stable around an average of 16.5 ± 0.4 mg L^{-1} ($\pm 1\sigma$) for N_2 and 7.1 ± 0.7 mg L^{-1} ($\pm 1\sigma$) for O_2 with a data dispersion which widens from month to month. Small variations of dissolved N_2 concentrations were noted between the first seven time periods with average concentrations from 16.1 ± 0.1 to 17.8 ± 0.5 mg L^{-1} for N_2 and the O_2 concentrations were varied from 6.2 ± 1.3 to 7.5 ± 0.3 mg L^{-1} (Fig. 5 and Table 2). As explained before, this fluctuation is mainly due to the decrease of the laser power. Under these conditions, it is hard to make a link with a fluctuation in the geochemical characteristics of the aquifer.

The evolution of the dissolved CO_2 concentration also varied over the nine time periods. During each period, the average concentration stabilizes around a different average value from that of the previous period: from 17.5 to 32.2 mg L^{-1}. Moreover, the increase of the initial dispersion of concentrations over each of these 8 periods is due to a strong decrease of the laser power.

As shown in Fig. 7, the concentrations of dissolved H_2 are close to zero, at the level of the limit of detection (LOD) of the

Table 2 Average and standard deviation of dissolved N_2 and O_2 concentrations (mg L^{-1}) determined from Raman data values for each of the nine time periods of the geochemical baseline

		Dissolved gases			
		N_2 (mg L^{-1})		O_2 (mg L^{-1})	
Period in 2019	Spectra number	Average	Standard deviation ($\pm 1\sigma$)	Average	Standard deviation ($\pm 1\sigma$)
May 7–23	735	16.3	0.2	7.1	0.3
May 23–29	271	16.1	0.1	7.5	0.3
May 29–June 19	968	16.5	0.2	6.9	0.4
June 19–July 19	1391	16.2	0.4	7.4	0.6
July 26–August 22	1223	17.8	0.5	7.4	0.9
August 22–September 21	1382	16.2	0.6	6.9	1.0
October 2–13	477	16.6	0.7	6.2	1.3
October 24–November 18	1167	—	—	—	—
November 18–19	19	—	—	—	—

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2021

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Table 3 Average and standard deviation of dissolved CO_2 concentrations (mg L^{-1}) determined from Raman data values for each of the nine time periods of the geochemical baseline

		Dissolved gas	
		CO_2 (mg L^{-1})	
Period in 2019	Spectra number	Average	Standard deviation ($\pm 1\sigma$)
May 7–23	735	24.2	5.8
May 23–29	271	24.6	5.5
May 29–June 19	968	19.2	8.1
June 19–July 19	1391	25.7	12.8
July 26–August 22	1223	17.5	19.1
August 22–September 21	1382	32.2	21.0
October 2–13	477	31.2	27.5
October 24–November 18	1167	—	—
November 18–19	19	—	—

fiber Raman sensor during the entire baseline period. Note that during period #5, from July 26, 2019 to August 22, 2019, the dissolved H_2 values are not shown in Fig. 7.

Infrared results

As with Raman data, infrared data are also represented in individual data and in moving averages (on five data) (Fig. 8). Since the individual data are acquired every 60 minutes, each infrared moving average data point corresponds to a period of 300 minutes (*i.e.* 5 hours).

During the entire baseline period, dissolved CO_2 concentrations are generally relatively stable with an average of 38.2 ± 1.4 mg L^{-1}. However, seven time periods can be defined. The dispersion of the infrared data is relatively low over time: from 0.7 to 2.0 mg L^{-1} ($\pm 1\sigma$) (Fig. 8 and Table 4). The lack of data between the end of June and the end of August (Fig. 8) is due to computer or spectrometer overheating because of higher summer temperatures. During the period from end-October to mid-November 2019, the cell was often filled in with liquid water, which resulted in incorrect measurements: these data are not shown in Fig. 8.

Instrumental assessment between Raman and infrared data

Characteristics of Raman and infrared data. The dissolved N_2, O_2 and H_2 concentrations obtained by Raman measurements remain relatively stable during the first three months and then seem to increase during the last two months of the monitoring period. At the same time, the dispersion of the measured concentration values increased (Fig. 5, Table 2, Fig. 6, Table 3 and Fig. 7). The dispersion of the Raman measurements can be expressed as follows over time: it varies from 1 to 4% of the average value of N_2 concentration, from 4 to 21% for O_2, around 0% for H_2 and from 22 to 109% for CO_2 (according to Tables 2 and 3). In contrast, the infrared profile of dissolved CO_2 concentrations remains stable with a smaller data dispersion from 1.8 to 5.2% (Table 4). Thus, the concentrations of dissolved CO_2 obtained from Raman spectra have a dispersion factor between 12 and 21 times upper than that from infrared spectroscopy. To explain this difference between the Raman and infrared signals, the determination of the optical characteristics (signal-to-noise ratio: SNR and the instrumental derivative factor: *F*) linked to the measurements of dissolved gas concentrations was quantified and appended (Appendix 4 in the ESI†).

One can conclude that the evolution over time of the optical characteristics of the Raman sensor is more important than for the infrared sensors. This leads to variations in the determination of the dissolved CO_2 concentration. Indeed, the dissolved CO_2 concentrations determined by Raman spectroscopy fluctuate between 17.5 and 32.2 mg L^{-1} (Table 3) and those determined by infrared spectroscopy are around 37.2–38.4 mg L^{-1} (Table 4). However, a ratio between the moving average concentrations of dissolved CO_2 measured from infrared and those measured from Raman was determined over the period from May 19 to June 19, 2019 (Fig. 9). This period is the one that presents the best quality of measurements over the entire period of the geochemical baseline. An average ratio of 1.6 was observed from May 19 to 29 (subperiod a″). This average ratio drops to 1.9 from May 29 to June 19, 2019 (sub-period b″) (Fig. 9). This confirms the progressive decrease about the

Table 4 Average and standard deviation of dissolved CO_2 concentrations (mg L^{-1}) determined from infrared data values for each of the seven time periods of the baseline period

		Dissolved gas	
		CO_2 (mg L^{-1})	
Period in 2019	Spectra number	Average	Standard deviation ($\pm 1\sigma$)
May 7–19	10	38.4	2.0
May 19–June 2	330	39.1	1.3
June 2–29	638	37.5	1.4
August 22–October 2	981	38.4	1.4
October 2–13	246	38.1	1.2
October 15–22	65	38.7	1.9
November 18–19	55	37.2	0.7

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

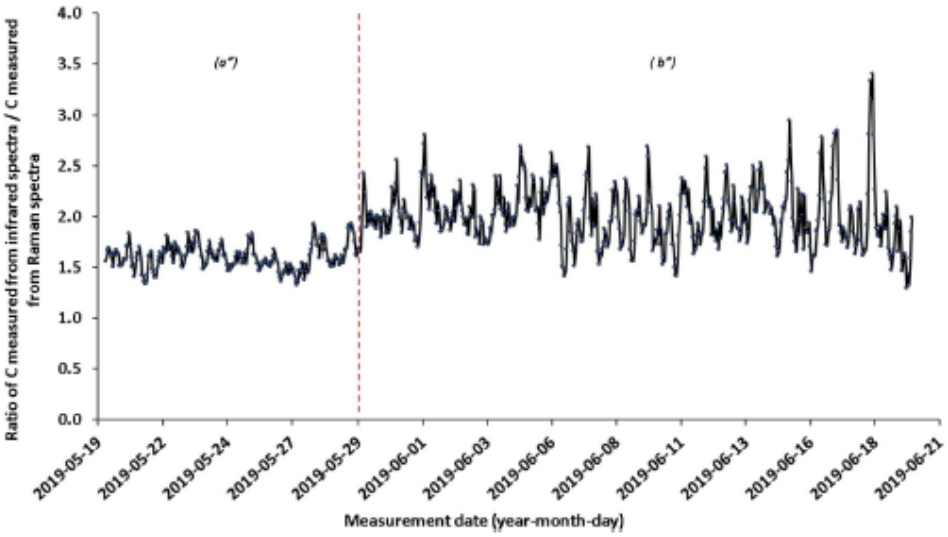


Fig. 9 Evolution of the ratio between the moving average concentrations (C) of dissolved CO_2 measured from infrared and those measured from Raman over the period from May 19 to June 19, 2019. The dotted red vertical line marks the two variations of this ratio (a'' and b'').

optical characteristic of the fiber Raman sensor (see Appendix 4†). Due to the greater stability and sensitivity of the infrared sensor, the infrared data for dissolved CO_2 can be used both for monitoring the deviation of the fiber Raman sensor and for the calibration of quantitative Raman measurements.

All these observations strongly argue in favor of a regular maintenance of the Raman spectrometer (spectrometer wavelength calibration, cleaning and purging the measuring cells, checking laser power) that is necessary every two months to obtain gas measurement of better quality with an almost zero derivative factor and better SNR values (see Appendix 4†). In order to ensure the relevance of the data measured by two different techniques, it is necessary to carry out a comparison for other gaseous species such as by regularly taking water samples on the same site (*e.g.* dissolved O_2 concentrations[69]).

Comparison with previous geochemical data. The monitoring methods for defining the geochemical baseline of this study are compared with the results in Lafortune *et al.* (2020)[69] by looking at the dissolved O_2 concentrations. This dissolved gas concentration was measured *in situ* within the freshwater aquifer of the Catenoy site during the same baseline period in these two studies. The dissolved O_2 concentrations are similar in these two studies with values measured of 5.4 ± 1.7 mg L^{-1} in Lafortune *et al.* (2020) and 7.5 ± 1.4 mg L^{-1} in this study. The difference is most probably due to the use of two very different methods (chemistry *vs.* spectroscopy, probe in a sample *vs.* calculation from the gas phase composition).

Moreover, using a mathematical simulation (PhreeqC software[83]) with the physico-chemical and ionic parameters of the Catenoy waters analyzed during the same period of the geochemical baseline,[69] an average dissolved CO_2 concentration of 28 mg L^{-1} is obtained. Moreover, discontinuous sampling in the aquifer under the same conditions in PZ1 and PZ3 exhibits a concentration of CO_2(aq) between 23.8 and 26.6 mg L^{-1}. All these data are relevant to Raman and infrared *in situ* measurements in the dedicated well "PZ2 ter".

Conclusion

Monitoring of dissolved gases was carried out under real conditions in a shallow water table in the Paris basin (Catenoy, France) over a period of more than 6 months. The measurement device involves 3 modules, a completion module placed in a dedicated well and equipped with a semi-permeable membrane with rapid gas transfer kinetics, a gas circulation module connected to a measurement module equipped with a fiber Raman sensor and an infrared sensor with a low optical path. It leads to the following main conclusions:

- The variability of dissolved gases can be continuously monitored in a saturated system such as an aquifer.
- The combination of Raman and infrared sensors makes it possible to quantify the concentrations of N_2, O_2, CO_2, H_2 and CH_4 and to monitor their variability over more than one seasonal cycle.
- The Raman and infrared measuring cell must be placed in a temperature-controlled place. Under this condition, the signal-to-noise ratio remains stable for the infrared sensor during the period studied, requiring only an annual maintenance operation. For the fiber Raman sensor, the signal-to-noise ratio depends on the evolution of the laser power, which must be checked quarterly.
- Monitoring over a period of more than 6 months shows a very low variability of the dissolved gas concentrations in the aquifer, which will allow rapid detection of any possible drift, particularly linked to an accidental arrival of gases such as hydrogen.

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Moreover, such online gas measurement systems can be deployed as it is on any type of site without the need for adaptation. For a new site and in order to validate the experiment protocol, it will be necessary to carry out a comparison by regularly analyzing water samples by conventional chemical methods. In order to improve the industrialization of these monitoring techniques in the context of underground gas storage, additional promising technologies are actually in development such as fiber optic network platforms[84,85] and/or sensors of the AlGaN/GaN doped semiconductor type HEMT (High Electron Mobility Transistors).[86]

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The results presented in this paper were acquired as part of the ROSTOCK-H research project funded by the GEODENERGIES Scientific Interest Group. This work is a part of the PhD thesis of Elodie Lacroix (Ineris/University of Lorraine). The authors also wish to express their gratitude to Ineris, thanks to the on-site experiments took place, the University of Lorraine and its subcontractor, the Solexperts company for the technical and scientific development of analytical tools.

References

1 S. Choi, J. H. Drese and C. W. Jones, Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources, *ChemSusChem*, 2009, **2**(9), 796–854, DOI: 10.1002/cssc.200900036.

2 IPCC, Global warming of 1.5°C, An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in *The Context of Strengthening the Global Response to the Threat of Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*, ed. V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor and T. Waterfield, 2018, p. 630, disponible sur: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_Full_Report_High_Res.pdf.

3 R. Bader and W. Lipiński, Solar thermal processing, in *Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology*, Elsevier, 2017, pp. 403–459, cité 24 avr 2020, disponible sur: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081005163000186.

4 J. R. Kotzebue and M. Weissenbacher, The EU's Clean Energy strategy for islands: A policy perspective on Malta's spatial governance in energy transition, *Energy Policy*, 2020, **139**, 111361, DOI: 10.1016/j.enpol.2020.111361.

5 A. Millot, A. Krook-Riekkola and N. Maïzi, Guiding the future energy transition to net-zero emissions: Lessons from exploring the differences between France and Sweden, *Energy Policy*, 2020, **139**, 111358, DOI: 10.1016/j.enpol.2020.111358.

6 Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński and K. R. Khalilpour, Hydrogen as an energy vector, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2020, **120**, 109620, DOI: 10.1016/j.rser.2019.109620.

7 AFHYPAC, *Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui*, 2016, disponible sur: http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%201.3%20-%20Production%20et%20consommation%20d%27hydrog%C3%A8ne%20rev.%20fev2016%20PM.pdf.

8 Ministère de la transition écologique et solidaire, *Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique*, Paris, 2018, disponible sur: https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/2018.06.01_dp_plan_deploiement_hydrogene_0.pdf.

9 K. O'Malley, G. Ordaz, J. Adams, K. Randolph, C. C. Ahn and N. T. Stetson, Applied hydrogen storage research and development: A perspective from the U.S. Department of Energy, *J. Alloys Compd.*, 2015, **645**, S419–S422, DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.090.

10 Congrès OSE, *L'hydrogène, vecteur énergétique du futur?*, Presses des MINES. École nationale supérieure des mines (Paris), Paris, 2019. pp. 1–117.

11 REN21, *Renewables 2019 Global Status Report*, REN21, Paris, 2019, disponible sur: https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2019_full_report_en.pdf.

12 IEA, *Sustainable Recovery*, IEA, Paris, 2020, p. 174, cité 30 janv 2021, World Energy Outlook Special Report, disponible sur: https://www.iea.org/reports/sustainable-recovery.

13 Hydrogen Council, *Position Paper: Invest in Hydrogen for Robust, Resilient and Sustainable Growth as a Response to the COVID-19 Pandemic*, Hydrogen Council, 2020, cité 29 janv 2021, disponible sur: https://hydrogencouncil.com/en/invest-in-hydrogen-for-a-robust-resilient-and-sustainable-growth-as-a-response-to-the-covid-19-pandemic/.

14 Hydrogen Council, *Path to Hydrogen Competitiveness: A Cost Perspective*, Hydrogen Council, 2020, p. 88, cité 30 janv 2021. Disponible sur: https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2020/01/Path-to-Hydrogen-Competitiveness_Full-Study-1.pdf.

15 A. Ozarslan, Large-scale hydrogen energy storage in salt caverns, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(19), 14265–14277, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.111.

16 M. Bai, K. Song, Y. Sun, M. He, Y. Li and J. Sun, An overview of hydrogen underground storage technology and prospects in China, *J. Pet. Sci. Eng.*, 2014, **124**, 132–136, DOI: 10.1016/j.petrol.2014.09.037.

17 Ineris, *Le stockage souterrain dans le contexte de la transition énergétique, Verneuil-en-Halatte*, 2016, disponible sur: https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/ineris-dossier-ref-stockage-souterrain.pdf.

18 A. Le Duigou, A.-G. Bader, J.-C. Lanoix and L. Nadau, Relevance and costs of large scale underground hydrogen storage in France, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**(36), 22987–23003, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.239.

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

19 D. G. Caglayan, N. Weber, H. U. Heinrichs, J. Linßen, M. Robinius, P. A. Kukla and D. Stolten, Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, **45**(11), 6793–6805, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.161.

20 L. Zhou, Progress and problems in hydrogen storage methods, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2005, **9**(4), 395–408, DOI: 10.1016/j.rser.2004.05.005.

21 H. Barthelemy, M. Weber and F. Barbier, Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**(11), 7254–7262, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.178.

22 R. Moradi and K. M. Groth, Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**(23), 12254–12269, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.041.

23 R. Tarkowski, Perspectives of using the geological subsurface for hydrogen storage in Poland, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**(1), 347–355, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.136.

24 R. Tarkowski, Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2019, **105**, 86–94, DOI: 10.1016/j.rser.2019.01.051.

25 A. S. Lord, P. H. Kobos and D. J. Borns, Geologic storage of hydrogen: Scaling up to meet city transportation demands, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**(28), 15570–15582, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.121.

26 S. Flesch, D. Pudlo, D. Albrecht, A. Jacob and F. Enzmann, Hydrogen underground storage—Petrographic and petrophysical variations in reservoir sandstones from laboratory experiments under simulated reservoir conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, **43**(45), 20822–20835, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.112.

27 R. Tarkowski and G. Czapowski, Salt domes in Poland – Potential sites for hydrogen storage in caverns, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, **43**(46), 21414–21427, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.212.

28 A. Chadwick, R. Arts, O. Eiken, P. Williamson and G. Williams, Geophysical Monitoring Of The Co_2 Plume At Sleipner, North Sea, in *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*, ed. S. Lombardi, L. K. Altunina and S. E. Beaubien, Springer Netherlands, Dordrecht, 2006, pp. 303–314, cité 18 avr 2020, disponible sur: http://link.springer.com/10.1007/1-4020-4471-2_25.

29 R. A. Chadwick, R. Arts, M. Bentham, O. Eiken, S. Holloway and G. A. Kirby, *et al.*, *Review of Monitoring Issues and Technologies Associated with the Long-Term Underground Storage of Carbon Dioxide*, Geological Society, London, Special Publications, 2009, vol. 313(1), pp. 257–275.

30 T. Laier and H. Øbro, *Environmental and Safety Monitoring of the Natural Gas Underground Storage at Stenlille, Denmark, Geological Society, London, Special Publications*, 2009, **313**(1), 81–92, DOI: 10.1144/SP313.6.

31 S. Lafortune, Z. Pokryszka, G. Bentivegna and R. Farret, From Geochemical Baseline Studies to Characterization and Remediation of Gas Leaks: Experiences and Case Studies of the French Institute for Risk Management (INERIS), *Energy Procedia*, 2013, **37**, 4391–4399, DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.344.

32 N. Taquet, J. Pironon, P. De Donato, H. Lucas and O. Barres, Efficiency of combined FTIR and Raman spectrometry for online quantification of soil gases: Application to the monitoring of carbon dioxide storage sites, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2013, **12**, 359–371, DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.10.003.

33 D. Y. C. Leung, G. Caramanna and M. M. Maroto-Valer, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2014, **39**, 426–443, DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.093.

34 J. M. Matter, M. Stute, J. Hall, K. Mesfin, S. Ó. Snæbjörnsdóttir, S. R. Gislason, *et al.*, Monitoring permanent CO2 storage by *in situ* mineral carbonation using a reactive tracer technique, *Energy Procedia*, 2014, **63**, 4180–4185, DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.450.

35 U. Schacht and C. Jenkins, Soil gas monitoring of the Otway Project demonstration site in SE Victoria, Australia, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2014, **24**, 14–29, DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.02.007.

36 J. A. Sorensen, L. S. Botnen, S. A. Smith, C. D. Gorecki, E. N. Steadman and J. A. Harju, Application of Canadian Standards Association guidelines for geologic storage of CO2 toward the development of a monitoring, verification, and accounting plan for a potential CCS project at Fort Nelson, British Columbia, Canada, *Energy Procedia*, 2014, **63**, 5959–5970, DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.631.

37 B. Garcia, K. Rhino, C. Loisy, O. Le Roux, A. Cerepi, V. Rouchon, *et al.*, CO2-Vadose and DEMO-CO2 Projects: Two Complementary Projects about Geochemical and Geophysical Monitoring During CO2 Leakage, *Energy Procedia*, 2017, **114**, 3695–3698, DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1500.

38 C. Kervévan, M.-H. Beddelem, X. Galiègue, Y. Le Gallo, F. May, K. O'Neil, *et al.*, Main Results of the CO2-DISSOLVED Project: First Step toward a Future Industrial Pilot Combining Geological Storage of Dissolved CO2 and Geothermal Heat Recovery, *Energy Procedia*, 2017, **114**, 4086–4098, DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1549.

39 C. Jenkins, The State of the Art in Monitoring and Verification: an update five years on, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2020, **100**, 103118, DOI: 10.1016/j.ijggc.2020.103118.

40 P. Bossart, F. Bernier, J. Birkholzer, C. Bruggeman, P. Connolly, S. Dewonck, *et al.*, Mont Terri rock laboratory, 20 years of research: introduction, site characteristics and overview of experiments, *Swiss J. Geosci.*, 2017, **110**(1), 3–22, DOI: 10.1007/s00015-016-0236-1.

41 S. Lombardi, A. Annunziatellis, S. E. Beaubien and G. Ciotoli. Near-Surface Gas Geochemistry Techniques To Assess And Monitor Co2 Geological Sequestration Sites, in *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*, ed. S. Lombardi, L. K. Altunina and S. E. Beaubien, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2006, pp. 141–156, cité 20 avr 2020, Disponible sur: http://link.springer.com/10.1007/1-4020-4471-2_13.

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

42 Total, *Carbon Capture and Storage: the Lacq Pilot (Project and Injection Period 2006-2013)*, Total, France, 2015, p. 276, disponible sur: https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/194253/carbon-capture-storage-lacq-pilot.pdf.

43 Y. Sawada, J. Tanaka, C. Suzuki, D. Tanase and Y. Tanaka, Tomakomai CCS Demonstration Project of Japan, CO2 Injection in Progress, *Energy Procedia*, 2018, **154**, 3–8, DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.002.

44 J. Kim, S. Yu, S.-T. Yun, K.-H. Kim, J.-H. Kim, Y.-J. Shinn, *et al.*, CO2 leakage detection in the near-surface above natural CO2-rich water aquifer using soil gas monitoring, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2019, **88**, 261–271, DOI: 10.1016/j.ijggc.2019.06.015.

45 A. Raza, R. Gholami, R. Rezaee, V. Rasouli and M. Rabiei, Significant aspects of carbon capture and storage – A review, *Petroleum*, 2019, 5(4), 335–340, DOI: 10.1016/j.petlm.2018.12.007.

46 J. B. Riding and C. A. Rochelle, Subsurface characterization and geological monitoring of the CO2 injection operation at Weyburn, Saskatchewan, Canada, *Geological Society, London, Special Publications*, 2009, **313**, 227–256, DOI: 10.1144/SP313.14.

47 S. Schloemer, M. Furche, I. Dumke, J. Poggenburg, A. Bahr, C. Seeger, *et al.*, A review of continuous soil gas monitoring related to CCS – Technical advances and lessons learned, *Appl. Geochem.*, 2013, **30**, 148–160, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.08.002.

48 K. Shitashima, Y. Maeda and T. Ohsumi, Development of detection and monitoring techniques of CO2 leakage from seafloor in sub-seabed CO_2 storage, *Appl. Geochem.*, 2013, **30**, 114–124, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.08.001.

49 A. K. Luhar, D. M. Etheridge, R. Leuning, Z. M. Loh, C. R. Jenkins and E. Yee, Locating and quantifying greenhouse gas emissions at a geological CO_2 storage site using atmospheric modeling and measurements: EMISSIONS AT A GEOLOGICAL CO2 STORAGE, *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 2014, **119**(18), 10959–10979, DOI: 10.1002/2014JD021880.

50 N. Labat, M. Lescanne, J. Hy-Billiot, P. de Donato, M. Cosson and T. Luzzato, *et al.*, Environmental monitoring and modelling, in *Carbon Capture and Storage: the Lacq Pilot (Project and Injection Period 2006–2013*, Total, France, 2015, ch. 7, pp. 180–186, total, disponible sur: https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/194253/carbon-capture-storage-lacq-pilot.pdf.

51 C. Jenkins, T. Kuske and S. Zegelin, Simple and effective atmospheric monitoring for CO2 leakage, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2016, **46**, 158–174, DOI: 10.1016/j.ijggc.2016.01.001.

52 J. Pironon, P. de Donato, O. Barrés, C. Garnier, C. Cailteau, A. Vinsot, *et al.*, On-line greenhouse gas detection from soils and rock formations, *Energy Procedia*, 2009, **1**(1), 2375–2382, DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.309.

53 F. Gal, K. Le Pierres, M. Brach, G. Braibant, C. Beny, A. Battani, *et al.*, Surface Gas Geochemistry above the Natural CO_2 Reservoir of Montmiral (Drôme, France), Source Tracking and Gas Exchange between the Soil, Biosphere and Atmosphere, *Oil Gas Sci. Technol.*, 2010, **65**(4), 635–652, DOI: 10.2516/ogst/2009068.

54 C. Cailteau, J. Pironon, P. de Donato, A. Vinsot, T. Fierz, C. Garnier, *et al.*, FT-IR metrology aspects for on-line monitoring of CO2 and CH4 in underground laboratory conditions, *Anal. Methods*, 2011, **3**, 877–887, DOI: 10.1039/c0ay00623h.

55 C. Cailteau, P. de Donato, J. Pironon, A. Vinsot, C. Garnier and O. Barres, *In situ* gas monitoring in clay rocks: mathematical developments for CO2 and CH4 partial pressure determination under non-controlled pressure conditions using FT-IR spectrometry, *Anal. Methods*, 2011, **3**(4), 888, DOI: 10.1039/c0ay00622j.

56 P. de Donato, J. Pironon, J. Sterpenich, A. Laurent, M. Piedevache, Z. Pokryszka, *et al.*, CO_2 flow baseline: Key factors of the geochemical monitoring program of future CO_2 storage at claye-souilly (Paris basin), *Energy Procedia*, 2011, **4**, 5438–5446, DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.529.

57 P. de Donato, J. Pironon, O. Barrès, J. Sausse, N. Quisel, S. Thomas, Z. Pokryszka and A. Laurent, Lessons Learned from Pratical Application of Geochemical Monitoring Methodology to CO2 Storage Site: Specific Case of Claye-Souilly project, Paris Basin, France, *Carbon Management Technology Conference*, 2012, 1–10, CMTC CMTC-150308-PP.

58 T. Schädle, B. Pejcic and B. Mizaikoff, Monitoring dissolved carbon dioxide and methane in brine environments at high pressure using IR-ATR spectroscopy, *Anal. Methods*, 2016, **8**(4), 756–762, DOI: 10.1039/C5AY02744F.

59 T. Schädle, B. Pejcic, M. Myers and B. Mizaikoff, Portable Mid-Infrared Sensor System for Monitoring CO_2 and CH_4 at High Pressure in Geosequestration Scenarios, *ACS Sens.*, 2016, **1**(4), 413–419, DOI: 10.1021/acssensors.5b00246.

60 A. Vinsot, C. A. J. Appelo, M. Lundy, S. Wechner, C. Cailteau-Fischbach, P. de Donato, *et al.*, Natural gas extraction and artificial gas injection experiments in Opalinus Clay, Mont Terri rock laboratory (Switzerland), *Swiss J. Geosci.*, 2017, **110**(1), 375–390, DOI: 10.1007/s00015-016-0244-1.

61 U. Saleem, M. Dewar, T. N. Chaudhary, M. Sana, A. Lichtschlag, G. Alendal, *et al.*, Numerical modelling of CO2 migration in heterogeneous sediments and leakage scenario for STEMM-CCS field experiments, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2021, **109**, 103339, DOI: 10.1016/j.ijggc.2021.103339.

62 A. Vinsot, C. A. J. Appelo, C. Cailteau, S. Wechner, J. Pironon, P. De Donato, *et al.*, CO2 data on gas and pore water sampled *in situ* in the Opalinus Clay at the Mont Terri rock laboratory, *Phys. Chem. Earth*, 2008, **33**, S54–S60, DOI: 10.1016/j.pce.2008.10.050.

63 J. Kiefer, Recent Advances in the Characterization of Gaseous and Liquid Fuels by Vibrational Spectroscopy, *Energies*, 2015, **8**(4), 3165–3197, DOI: 10.3390/en8043165.

64 K. Romanak, L. Dobeck, T. Dixon and L. Spangler, Potential for a Process-based Monitoring Method above Geologic Carbon Storage Sites using Dissolved Gases in Freshwater Aquifers, *Procedia Earth Planet. Sci.*, 2013, 7, 746–749, DOI: 10.1016/j.proeps.2013.03.122.

Open Access Article. Published on 09 August 2021. Downloaded on 9/4/2021 11:01:12 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

65 F. Gal, L. Julie, P. Zbigniew, G. Philippe, G. Solenne, P. François, *et al.*, CO2 leakage in a shallow aquifer – Observed changes in case of small release, *Energy Procedia*, 2014, **63**, 4112–4122, DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.442.

66 P. Gombert, Z. Pokryszka, S. Lafortune, J. Lions, F. Gal, C. Joulian, *et al.*, Selection, Instrumentation and Characterization of a Pilot Site for CO2 Leakage Experimentation in a Superficial Aquifer, *Energy Procedia*, 2014, **63**, 3172–3181, DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.342.

67 A. Petit, A. Cerepi, C. Loisy, O. Le Roux, L. Rossi, A. Estublier, *et al.*, Aquifer-CO2 leak project: Physicochemical characterization of the CO2 leakage impact on a carbonate shallow freshwater aquifer, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2021, **106**, 103231, DOI: 10.1016/j.ijggc.2020.103231.

68 R. T. J. Porter, H. Mahgerefteh, S. Brown, S. Martynov, A. Collard, R. M. Woolley, *et al.*, Techno-economic assessment of CO_2 quality effect on its storage and transport: CO_2 QUEST, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2016, **54**, 662–681, DOI: 10.1016/j.ijggc.2016.08.011.

69 S. Lafortune, P. Gombert, Z. Pokryszka, E. Lacroix, P. d. Donato and N. Jozja, Monitoring Scheme for the Detection of Hydrogen Leakage from a Deep Underground Storage. Part 1: On-Site Validation of an Experimental Protocol *via* the Combined Injection of Helium and Tracers into an Aquifer, *Appl. Sci.*, 2020, **10**(17), 6058, DOI: 10.3390/app10176058.

70 M. Derrien and V. Navelot, *Rapport d'installation d'un système de mesure des gaz en forage: Site de Catenoy (60)*, Solexperts France, Vandoeuvre-les-Nancy, 2019, pp. 1–9, report no: RI_FRA222_Rostock.

71 E. Lacroix, S. Lafortune, P. De Donato, P. Gombert, Z. Pokryszka and M.-C. Caumon, *et al.*, *Metrological Assessment of On-Site Geochemical Monitoring Methods within an Aquifer Applied to the Detection of H2 Leakages from Deep Underground Storages*, Virtual AGU American Geophysical Union-Fall Meeting, 2020, Présentation poster présenté à: Virtual AGU American Geophysical Union-Fall Meeting 2020; 2020 déc 1, cité 23 nov 2020, Virtual, online. Disponible sur: https://www.essoar.org/doi/10.1002/essoar.10505922.

72 M. Magat, Effet Raman. Tables annuelles de constantes et données numériques n°15, Hermann & Cie, 1937, vol. XII, ch. 26, p. 146.

73 H. W. Schrötter and H. W. Klöckner, Raman Scattering Cross Sections in Gases and Liquids, in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, ed. A. Weber, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1979, pp. 123–166, cité 23 avr 2020, disponible sur: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-81279-8_4.

74 G. Placzek, *The Rayleigh and Raman Scattering*, Lawrence Radiation Laboratory: UCRL, 1934, vol. 526, p. 212, cité 29 mars 2021, disponible sur: http://www.satyensaha.com/pdf%20files/literature/Placzek-Rayleigh-Raman-scattering-English.pdf.

75 G. Placzek, *The Rayleigh and Raman Scattering*, Lawrence Radiation Laboratory: UCRL, 1959, vol. 526, p. 212, cité 29 mars 2021, disponible sur: http://www.satyensaha.com/pdf%20files/literature/Placzek-Rayleigh-Raman-scattering-English.pdf.

76 B. Wopenka and J. D. Pasteris, Limitations to Quantitative Analysis of Fluid Inclusions in Geological Samples by Laser Raman Microprobe Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 1986, **40**(2), 144–151, DOI: 10.1366/0003702864509592.

77 J. D. Pasteris, B. Wopenka and J. C. Seitz, Practical aspects of quantitative laser Raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, **52**(5), 979–988, DOI: 10.1016/0016-7037(88)90253-0.

78 E. A. J. Burke, Raman microspectrometry of fluid inclusions, *Lithos*, 2001, **55**(1–4), 139–158, DOI: 10.1016/S0024-4937(00)00043-8.

79 J. Dubessy, M.-C. Caumon, F. Rull and S. Sharma, Instrumentation in Raman spectroscopy: elementary theory and practice, in *Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage*, ed. G. Ferraris, J. Dubessy, M.-C. Caumon and F. Rull, European Mineralogical Union, 2012, pp. 83–172, cité 11 mai 2020, disponible sur: https://pubs.geoscienceworld.org/books/book/948/chapter/106822777/.

80 V. Garcia-Baonza, F. Rull and J. Dubessy, Raman Spectroscopy of Gases, Water and other Geological Fluids, in *Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage*, ed. G. Ferraris, J. Dubessy, M.-C. Caumon and F. Rull, European Mineralogical Union, 2012, pp. 279–320, cité 23 avr 2020, disponible sur: https://pubs.geoscienceworld.org/books/book/948/chapter/106833765/.

81 J. B. Goddard, A History of Gas Analysis, in *Specialty Gas Analysis: a Practical Guidebook*, WILEY-VCH, New York, 1997, ch. 1, pp. 1–19.

82 D. Adisaputro, P. De Donato, L. Saint-Andre, O. Barres, C. Galy, G. Nourrisson, *et al.*, Baseline Subsoil CO2 Gas Measurements and Micrometeorological Monitoring: Above Canopy Turbulence Effects on the Subsoil CO2 Dynamics in Temperate Deciduous Forest, *Appl. Sci.*, 2021, **11**(4), 1753, DOI: 10.3390/app11041753.

83 C. I. Steefel, C. A. J. Appelo, B. Arora, D. Jacques, T. Kalbacher, O. Kolditz, *et al.*, Reactive transport codes for subsurface environmental simulation, *Comput. Geosci.*, 2015, **19**(3), 445–478, DOI: 10.1007/s10596-014-9443-x.

84 J. Dai, W. Peng, G. Wang, F. Xiang, Y. Qin, M. Wang, *et al.*, Ultra-high sensitive optical fiber hydrogen sensor using self-referenced demodulation method and WO_3-Pd_2Pt-Pt composite film, *Opt. Express*, 2017, **25**(3), 2009, DOI: 10.1364/OE.25.002009.

85 S. Cai, Á. González-Vila, X. Zhang, T. Guo and C. Caucheteur, Palladium-coated plasmonic optical fiber gratings for hydrogen detection, *Opt. Lett.*, 2019, **44**(18), 4483, DOI: 10.1364/OL.44.004483.

86 C. Bishop, Y. Halfaya, A. Soltani, S. Sundaram, X. Li, J. Streque, *et al.*, Experimental Study and Device Design of NO, NO_2, and NH_3 Gas Detection for a Wide Dynamic and Large Temperature Range Using Pt/AlGaN/GaN HEMT, *IEEE Sens. J.*, 2016, **16**(18), 6828–6838, DOI: 10.1109/JSEN.2016.2593050.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2021

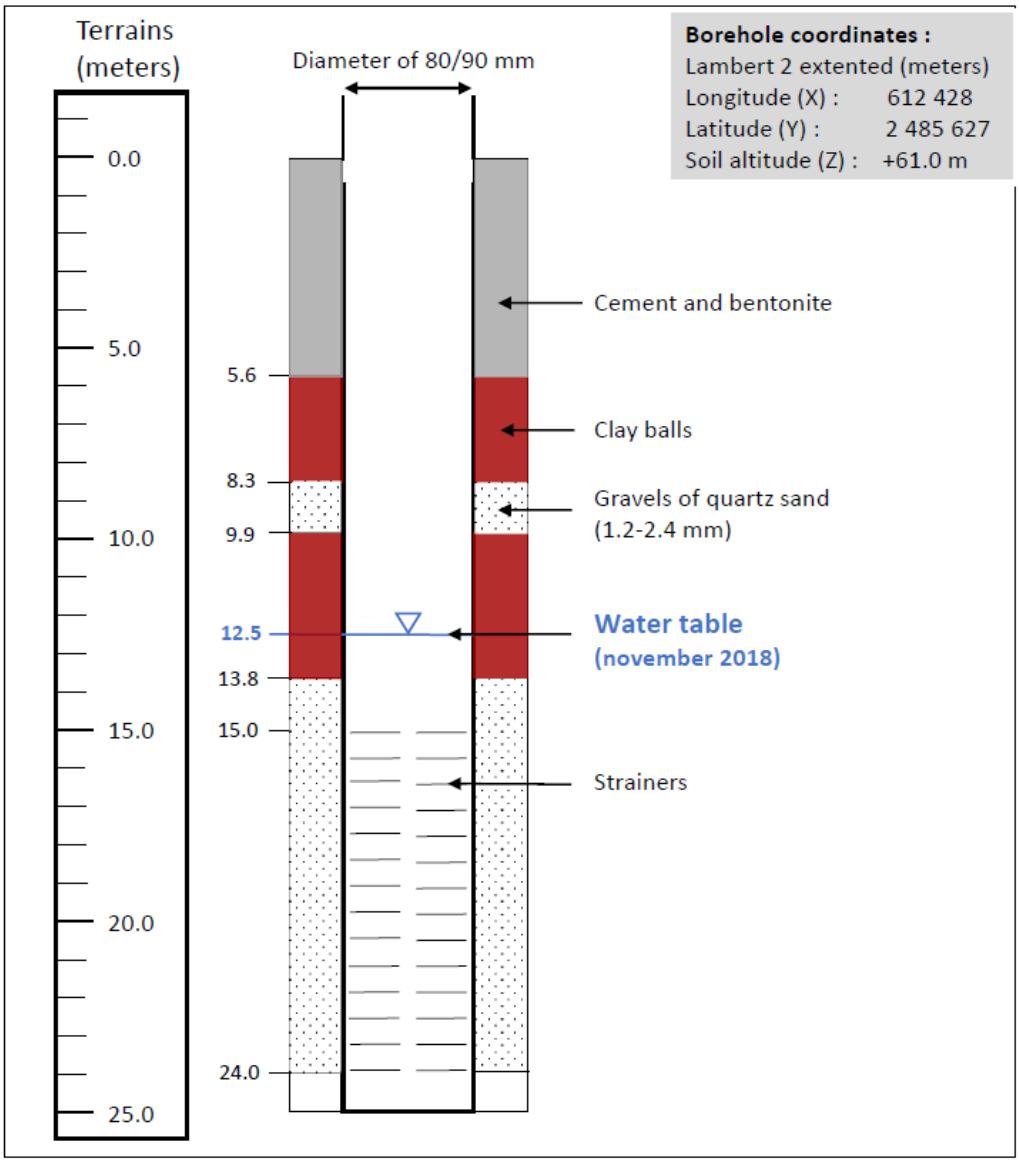
Electronic Supplementary Information (ESI)

Appendix 1: Schematic representation of the continuous gas monitoring device in the Catenoy site (according to Derrien and Navelot, 2019).

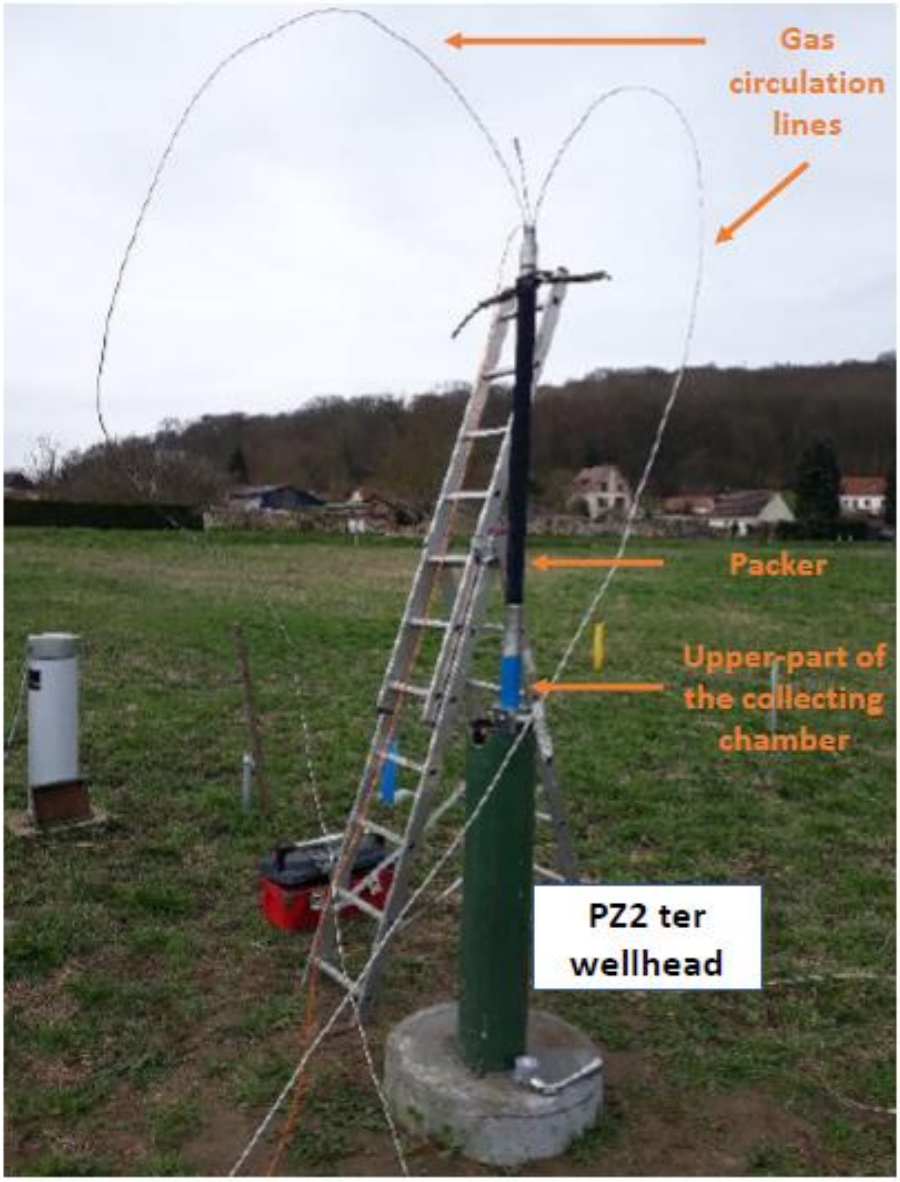
Appendix 2: Completion module installation in PZ2 ter in the Catenoy site with the packer and the gas circulation lines (Solexperts' photography, according to Derrien and Navelot, 2019).

Appendix 3: Mathematical development for the calculation of the peak area and the quantitative calculation of the gas concentration.

Appendix 4: Determination of the optical characteristics: Signal-to-Noise Ratio (SNR) and the instrumental derivative factor (F).



Appendix 1: Schematic representation of the continuous gas monitoring device in the Catenoy site (according to Derrien and Navelot, 2019)



Appendix 2: Completion module installation in PZ2 ter in the Catenoy site with the packer and the gas circulation lines (Solexperts' photography, according to Derrien and Navelot, 2019).

Appendix 3: Mathematical development for the calculation of the peak area and the quantitative calculation of the gas concentration

The peak areas of each gas (A'_i) are therefore corrected by dividing the measured area (A_i) by RRSCS (σ_i) and the instrumental function (ξ_i) according to equation (1):

$$A'_i = \left(\frac{A_i}{\sigma_i * \xi_i}\right) \quad (1)$$

Where A_i = Peak area of gas i (in arbitrary unity)

σ_i= RRSCS of gas *i* (without unit)

ξ_i = Instrumental function for gas *i* (=1 according to Taquet et al. 2013)

To reduce potential data dispersion, these corrected peak areas are tested with Chauvenet's criteria. This method helps to detect mathematical outliers from the data set according to the following probability law (where N is the studied measurement number) (Massart et al., 1998) in Eq.(2) :

$$\text{Prob} = 1 - \left(\frac{1}{2N}\right) \quad (2)$$

This law can be related to a maximum deviation away from the mean by using a normal probability law. Thus, all measurements that deviate from the mean by more than the term (τ_{max} * S_i) can be rejected according to the equation below (3). Each time these Chauvenet's criteria are used, it is necessary to ensure beforehand that the data distribution follows a normal law.

$$\tau_{max} = \left(\frac{\left|\left(A'_i - \overline{A_i}\right)\right|_{max}}{S_i}\right) = \frac{d_{max}}{S_i} \quad (3)$$

Where τ_{max} = non dimensional maximum deviation factor

A'_i = Peak area of gas i which has been corrected from the cross-section (in arbitrary unity)

A_i = Mean of the dataset of the corrected peak area of gas i (in arbitrary unity)

S_i = Precision index (Pearson's standard deviation) of the dataset

d_{max} = Maximum deviation

This statistical method can be used in the geoscience sector (Liu et al., 2017). The relative molar fractions (%) of the gases in the mixture can then be determined by calculating the ratio $A'_i/\Sigma A'_i$ (Wopenka and Pasteris, 1986; Pasteris et al., 1988).

Thus, each spectrum including an outlier of one of the studied gases identified by the Chauvenet's criteria is removed from the data set. After the processing with Chauvenet's criteria (from 4 to 5 runs) according to the time sub-periods within the baseline period, 7,633 spectra are selected (95.8% of total initial dataset).

Assuming that each molecule in the gas phase is in equilibrium with its respective dissolved species in water, the dissolved gas concentration (C_i) was calculated from the Henry's law including mole fractions of each gas (Eq (4)):

$$C_i = P_{Mb} * \left(\frac{A'_i}{\Sigma(A'_i)}\right) * \frac{1}{K_{Hi}} * M(\text{gas}) * 1000 \quad (4)$$

Where C_i = concentration of dissolved gas i (in $mg.L^{-1}$)

P_{Mb} = Pressure in the collecting chamber (in atmosphere)

$\left(\frac{A'_i}{\Sigma(A'_i)}\right)$ = Mole fraction of gas *i* (without unit)

K_{Hi} = Henry's constant of gas *i* (in $L.atm.mol^{-1}$) at the borehole water temperature

M(gas) = Gas molar mass (in $g.mol^{-1}$)

References list

Liu, X., Fan, H.-R., Evans, N.J., Yang, K.-F., Danišík, M., McInnes, B.I.A., Qin, K.-Z., Yu, X.-F., 2017. Exhumation history of the Sanshandao Au deposit, Jiaodong: constraints from structural analysis and (U-Th)/He thermochronology. Sci Rep 7, 7787. https://doi.org/10.1038/s41598-017-08103-w

Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., 1998. Chapter 3 The normal distribution, in: Data Handling in Science and Technology - Data Handling in Science and Technology - Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Elsevier, pp. 47–72. https://doi.org/10.1016/S0922-3487(97)80033-0

Pasteris, J.D., Wopenka, B., Seitz, J.C., 1988. Practical aspects of quantitative laser Raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 979–988. https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90253-0

Taquet, N., Pironon, J., De Donato, P., Lucas, H., Barres, O., 2013. Efficiency of combined FTIR and Raman spectrometry for online quantification of soil gases: Application to the monitoring of carbon dioxide storage sites. International Journal of Greenhouse Gas Control 12, 359–371. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.10.003

Wopenka, B., Pasteris, J.D., 1986. Limitations to Quantitative Analysis of Fluid Inclusions in Geological Samples by Laser Raman Microprobe Spectroscopy. Applied spectroscopy 40, 144–151. https://doi.org/10.1366/0003702864509592

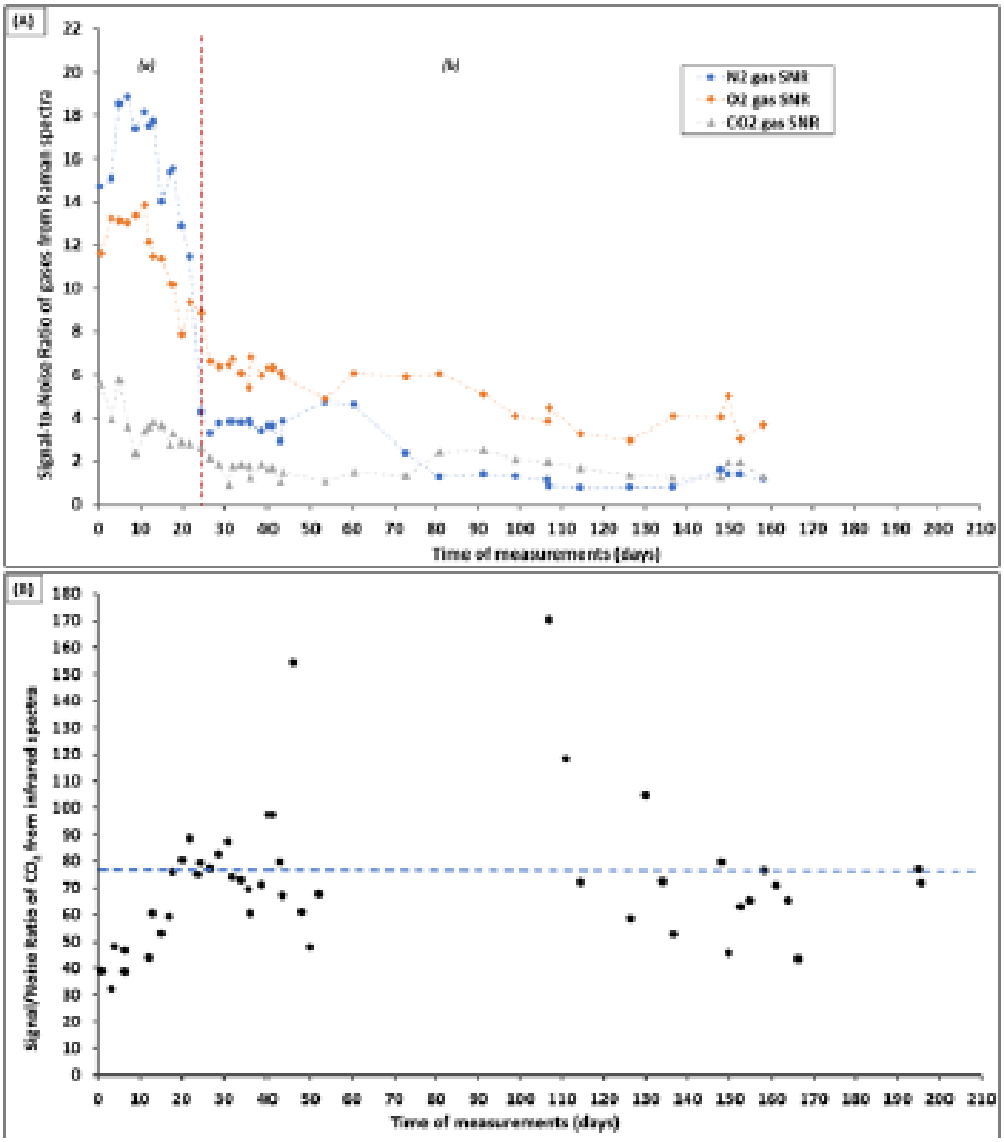
Appendix 4: Determination of the optical characteristics: Signal-to-Noise Ratio (SNR) and the instrumental derivative factor (F).

46 spectra for each technique covering the whole baseline period are selected to represent each of thesub-periods according to the following criteria:

(i) For Raman, 24 spectra distributed every two days from May 7 to June 19, 2019 and 4 selected spectra for each time period (#4-#9) from June 20 to November 19, 2019

(ii) For infrared, one spectrum selected every 2 or 4 days from May 7 to November 19, 2019.

Signal-to-Noise Ratio (SNR):



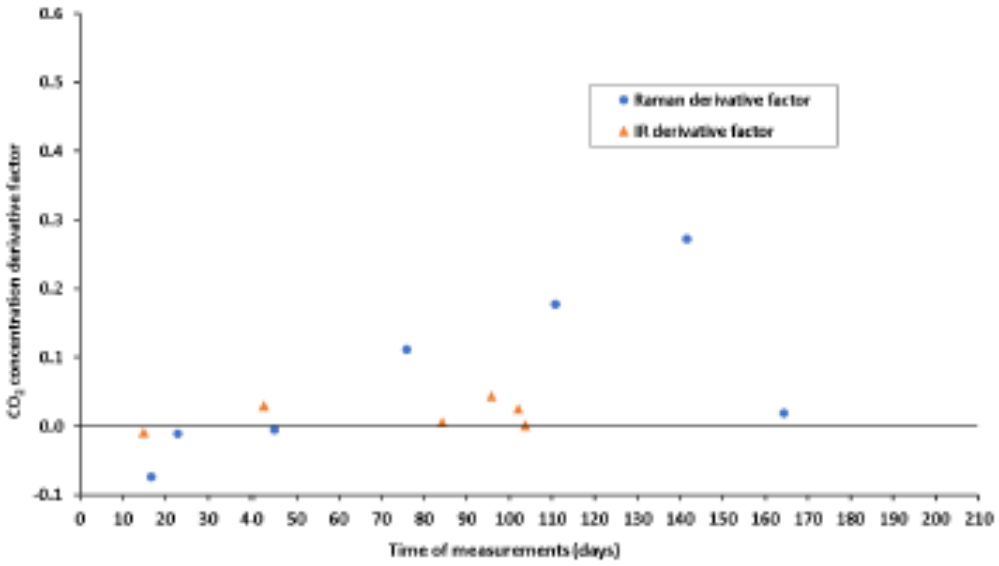
Evolution of the Signal-to-Noise Ratio (SNR) of N_2, O_2 and CO_2 during the baseline period from May 7 to November 19, 2019: (A) = for 46 Raman spectra of N_2, O_2 and CO_2 (24 spectra distributed every two days from May 7 to June 19, 2019 and 4 selected spectra for each time period (from #4 to #9) from June 20 to November 19, 2019) and (B) = for 46 infrared spectra of CO_2 (spectra selected every 2 or 4 days when data exist) whose the average SNR is represented by the blue dotted line.

Derivative factor F:

$$F = \frac{\overline{[C_{CO2}]}t - X_{CO2}}{X_{CO2}} \quad (5)$$

Where $\overline{[C_{CO2}]}t$ = average of the dissolved CO_2 concentration (in $mg.L^{-1}$) for each time period t

X_{CO2} = first value of the moving average of the dissolved CO_2 concentration (in $mg.L^{-1}$) for each time period t.



Raman (blue dots) and infrared (orange triangles) for dissolved CO_2 concentrations over a period of 203 days.

Annexe G : Fiches descriptives des capteurs de fibres optiques et de capteurs semi-conducteurs dopés de type HEMT.

- ***Fiche G1 : Technologies basées sur des structures de fibres optiques (Dai et al., 2017; Yang et al., 2018; Cai et al., 2019) (Figure G1a et b)***
  - Modèle basique de fonctionnement (Figure G1a) :
    - Composition de deux réseaux fibrés de Bragg (*Fiber Bragg Grating* ou FBG) dont l'un correspond à une forte réflectance des longueurs d'onde (FBG1) et le second à une faible réflectance de celles-ci (FBG2).
    - Aux extrémités de la sonde, plusieurs films métalliques sont placés comme ceux composés de Ni, de Wo_3, de Pd_2Pt et de Pt.
    - Connexion de cette sonde sur deux compartiments : l'un émettant spontanément un faisceau lumineux amplifié (*Amplified Spontaneous Emission* ou ASE) et le second atténuant optiquement le signal afin d'assurer un fonctionnement du détecteur photoélectrique à l'état non saturé.
    - Connexion de l'ensemble cité précédemment à un démodulateur FBG basé sur le détecteur à matrice InGaAs pour surveiller la longueur d'onde centrale et l'intensité maximale du FBG.
    - Enregistrement de l'ensemble des données sur informatique.

⇨ Ce dispositif a permis de mesurer à une température de 25 °C et sous une atmosphère d'azote des gammes de concentrations en H_2 comprises entre 10 et 60 ppmv avec un temps de réponse rapide déterminé à 680 secondes (soit environ 11 minutes) pour 10 ppmv d'H_2 et à 28 secondes pour 60 ppmv d'H_2 (Dai et al., 2017).

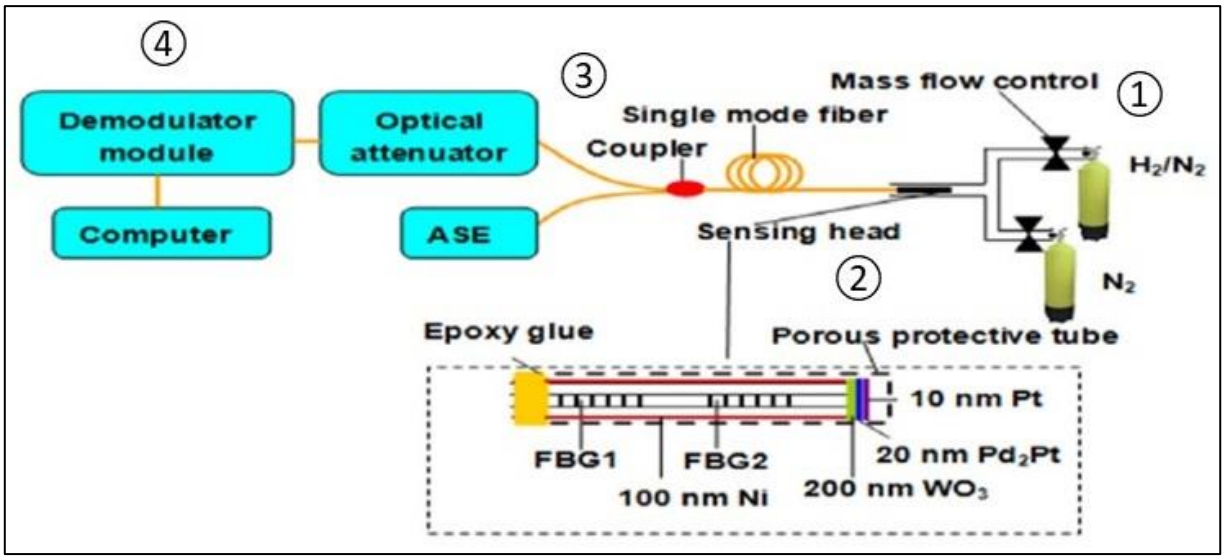


Figure G1a : Représentation schématique du banc de laboratoire pour la caractérisation du capteur d'hydrogène à fibre optique (modifié d'après Dai et al., 2017).

Le module 1 correspond au mélange de deux types de gaz (N_2 et H_2/N_2) à l'aide deux contrôles de débit (Mass flow control). Le débit total du mélange a été fixé à 1000 sccm (ou cm^3/min).
Le module 2 représente la tête de détection de la sonde (Sensing head) placée dans un tube en plastique de 4 mm de diamètre interne. Il est composé de deux réseaux fibrés de Bragg (Fiber Bragg Grating ou FBG) dont l'un correspond à une forte réflectance des longueurs d'onde (FBG1) et le second à une faible réflectance (FBG2). Aux extrémités de la sonde, plusieurs films métalliques sont placés comme ceux composés de Ni, de Wo_3, de Pd2Pt et de Pt.
Le module 3 représente la connexion de la fibre à 2 compartiments : l'un émettant spontanément un faisceau lumineux amplifié (Amplified Spontaneous Emission ou ASE) à 10 dBm (soit 10 dB de puissance mesurée par rapport à 1 mW de puissance) et le second atténuant optiquement le signal par un couple de 3 dB (Dai et al., 2017).
Le module 4 représente le démodulateur FBG basé sur le détecteur à matrice InGaAs pour surveiller la longueur d'onde centrale et l'intensité maximale du FBG. L'ensemble des données est enregistré sur informatique.

Une expérience similaire à celle précédemment expliquée a été réalisée avec le même type de dispositif en adaptant certains éléments (Dai et al., 2017; Yang et al., 2018) :

- Remplacement des bouteilles de H_2/N_2 et N_2 par deux autres bouteilles, l'une d'air comprimé et la seconde de 100 % H_2
- Réduction du diamètre interne de la fibre à 9,3 µm
- Ajout d'une électrode hydrogène spécifique pour étalonner les mesures détectées avec la tête de la sonde.

⇨ Ce capteur hydrogène a permis de mesurer à une température de 25 °C et sous une atmosphère d'air des gammes de concentrations en H_2 comprises entre 10 et 1000 ppmv avec un temps de réponse rapide inférieur à 20 secondes (Yang et al., 2018).

➢ Modèle fonctionnant sur le principe de la résonnance plasmonique de surface (SPR en anglais) (Cai et al., 2019) (Figure G1b) :

- Définition du SPR : excitation collective d'électrons par des ondes à l'interface entre un métal et un matériau diélectrique.
- Pour la détection d'H_2 : propagation du faisceau lumineux à travers toute la longueur de la fibre puis interaction de ce faisceau avec le milieu extérieur, sur le revêtement de cette fibre composé d'un film métallique en palladium au moyen de petites fibres internes inclinées permettant d'établir un réseau de Bragg (*Tilted Fiber Bragg Grating* ou TFBG) (Figure G1b).
- Modulation périodique provoquée de l'indice de réfraction des milieux à l'interface.

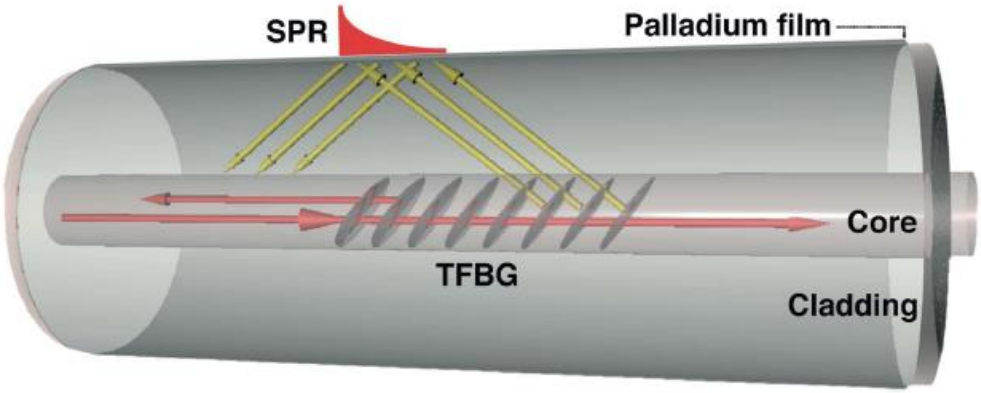


Figure G1b : Principe de fonctionnement du phénomène d'excitation SPR (résonnance plasmonique de surface) (Cai et al., 2019).

Ce dispositif intègre des petites fibres internes inclinées permettant l'établissement d'un réseau de Bragg (TFBGs) (flèches jaunes) du faisceau lumineux (flèches rouges) traversant la fibre vers l'interface avec le film en palladium.

⇨ Ce dispositif permet de mesurer des concentrations en H_2 dans des gammes comprises entre 0,1 et 0,4 %vol. (soit entre 1000 et 4000 ppmv) avec une limite de détection estimée à 0,018 %vol. (soit 180 ppmv).

Références liées à cette fiche :

Cai, S., González-Vila, Á., Zhang, X., Guo, T., Caucheteur, C., 2019. Palladium-coated plasmonic optical fiber gratings for hydrogen detection. Opt. Lett. 44, 4483. https://doi.org/10.1364/OL.44.004483

Dai, J., Peng, W., Wang, G., Xiang, F., Qin, Y., Wang, M., Dai, Y., Yang, M., Deng, H., Zhang, P., 2017. Ultra-high sensitive optical fiber hydrogen sensor using self-referenced demodulation method and WO_3-Pd_2Pt-Pt composite film. Opt. Express 25, 2009. https://doi.org/10.1364/OE.25.002009

Yang, M., Qin, Y., Ma, Y., Wang, G., Xiang, F., Wang, M., Dai, J., Chen, Z., Xia, J., Zhou, L., 2018. High-sensitivity fiber optic hydrogen sensor in air by optimizing a self-referenced demodulating method. Appl. Opt. 57, 8011. https://doi.org/10.1364/AO.57.008011

- ***<u>Fiche G2 : Technologies basées sur des capteurs semi-conducteurs sur le modèle HEMT (High Electron Mobility Transistors) dopés au Pt-AlGaN/GaN (Bishop et al., 2016; Sokolovskij et al., 2017) (Figure G2a)</u>***
    - Principe de fonctionnement basé sur l'utilisation d'électrodes de détection sous forme d'anode ou de grille composées d'un catalyseur métallique comme le platine (Pt) (Figure G2a.A).
    - Utilisation de transistor à effet de champ manipulant un gaz d'électron bidimensionnel (2DEG) au sein d'une hétérojonction composée de matériaux AlGaN/GaN. L'hétérojonction[9] sert de canal pour le transport des électrons (El Makoudi, 2010; Bryan, 2020 ; Figure G2a.A).
    - Augmentation de la concentration en H_2 mesurée créée par une augmentation du courant initial circulant dans le capteur.
    - Importance des dimensions (L_g représentant la longueur et W_g la largeur) de la grille de Pt et par conséquent du ratio W_g/L_g sur la limite de détection concernant l'H_2 (Sokolovskij et al., 2017) (Figure G2a.B) :
        - Avec un rapport W_g/L_g élevé, la limite de détection pour ce gaz est meilleure ainsi que le temps de réponse du capteur :
            - Pour un ratio de 10 (Figure G2a.B à droite) : limite de détection à 5 ppmv avec un temps de réponse à 5,7 minutes.
            - Pour un ratio de 0,25 (Figure G2a.B à gauche) : limite de détection à 20 ppmv avec un temps de réponse à 13,7 minutes.

⇨ La gamme de détection pour ce capteur est comprise entre 5 et 500 ppmv d'H_2 (Sokolovskij et al., 2017). Ce type de capteur peut être idéal pour détecter de très faibles concentrations d'H_2 lors de fuite sur un site industriel.

[9]Une hétérojonction est une jonction entre deux matériaux ayant des énergies de gap différentes (Bryan, 2020). A noter qu'une énergie de gap est définie par un intervalle d'énergie entre deux bandes (de conduction et de valence) dans lequel le porteur de charge ne peut pas se situer.

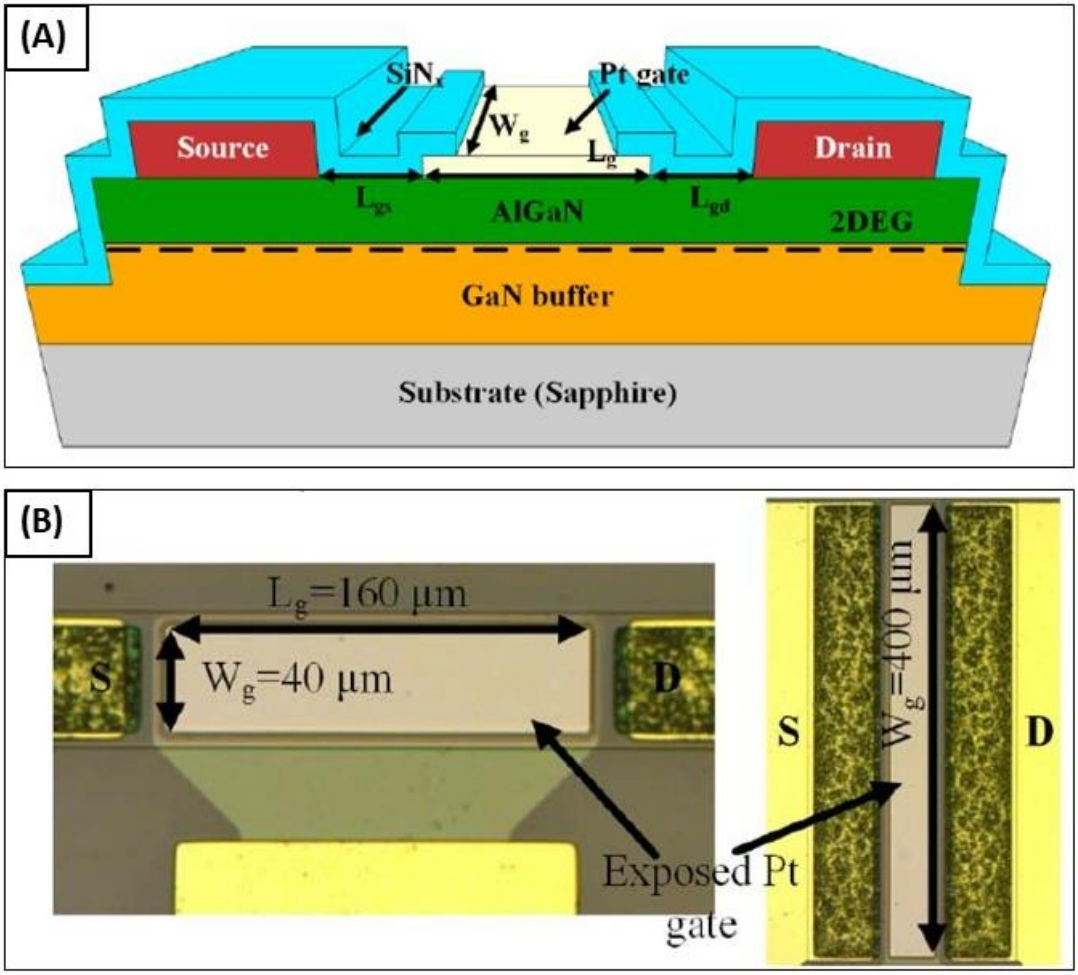


Figure G2a : Représentation schématique de la conception d'un capteur HEMT (High Electron Mobility Transistors) (Sokolovskij et al., 2017).

(A) = Ensemble des éléments constitutifs du capteur avec L_{gs} et L_{gd} correspondant respectivement aux distances de la source à la plaque de Pt et du réceptacle (« Drain ») à la plaque de Pt. Lg représente la longueur de la plaque de Pt et W_g la largeur de cette plaque. La plaque de Pt et les protections de part et d'autre de cette plaque ont été recouvertes d'un film mince de SinNx pour limiter la corrosion métallique. Le sigle « 2DEG » correspond au gaz d'électron bidimensionnel (2-Dimensional Electron Gas). (B) = Exemples de capteurs avec 2 dimensions différentes de la plaque de Pt (à gauche, le ratio W_g/L_g est égal à 0,25 tandis qu'à droite, ce ratio est de 10. A gauche, les paramètres S (variation de la sensibilité du capteur) et D (variation du courant de sortie du capteur) permettent d'évaluer l'impact du ratio W_g/L_g sur la mesure acquise.

Références liées à cette fiche :

Bishop, C., Halfaya, Y., Soltani, A., Sundaram, S., Li, X., Streque, J., El Gmili, Y., Voss, P.L., Salvestrini, J.P., Ougazzaden, A., 2016. Experimental Study and Device Design of NO, NO 2, and NH 3 Gas Detection for a Wide Dynamic and Large Temperature Range Using Pt/AlGaN/GaN HEMT. IEEE Sensors J. 16, 6828–6838. https://doi.org/10.1109/JSEN.2016.2593050

Bryan, C., 2020. Etude et développement de capteurs thermiques pour composants de puissance. Génie des procédés. (Thèse de Doctorat). Université Grenoble Alpes, Grenoble. NNT : 2020GRALI079.tel-03173170. Disponible sur : https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03173170

El Makoudi, I., 2010. Etude et fabrication de transistors à enrichissement de la filière InAlAs/InGaAs pour applications millimétriques faible bruit. Spécialité Micro- et nano-Technologies. Université de Lille 1. N° d'ordre : 40257. Disponible sur : https://pepite-depot.univ-lille.fr/LIBRE/Autres/2010/50376-2010-El_Makoudi.pdf

Sokolovskij, R., Iervolino, E., Zhao, C., Wang, F., Yu, H., Santagata, F., Sarro, P.M., Zhang, G.Q., 2017. Pt-AlGaN/GaN HEMT-sensor layout optimization for enhancement of hydrogen detection, in: 2017 IEEE SENSORS. Presented at the 2017 IEEE SENSORS, IEEE, Glasgow, pp. 1–3. https://doi.org/10.1109/ICSENS.2017.8234419