



Sujet proposé pour un début de contrat en octobre 2017

TITRE du SUJET :

Directeur (trice) :

AGRINIER PIERRE, Physicien, agrinier@ipgp.fr, HDR
ADER MAGALI, Professeure, ader@ipgp.fr, HDR

Equipe d'accueil : à préciser et supprimer la ligne inutile

IPGP- Equipe de Géochimie des Isotopes Stables– UMR7154

Financement : **Contrat doctoral sans mission d'enseignement**

Développement du Sujet : (1 à 2 pages)

Les chlorures sont les ions dominants dans les fluides crustaux et sédimentaires mais ils sont très peu utilisés comme traceurs géochimiques car les processus géochimiques dans lesquels ils peuvent être engagés sont peu connus voire ignorés, et par conséquent on les définit comme « non réactifs ». Ce schéma primitif où les variations des concentrations des chlorures sont les résultats des variations des autres ions « réactifs » n'est pas tenable lorsqu'on regarde la composition isotopique des chlorures ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$). Grâce à cet outil isotopique, maintenant plusieurs processus : diffusion, précipitation de sel, gravité, ..., qui jouent dans les milieux poreux sont sources claires de fractionnements des isotopes du chlore. Des contraintes numériques existent et commencent à alimenter des modèles de transport des fluides en milieux poreux. Ils sont utilisés pour reconstruire l'histoire des mouvements des fluides dans les réservoirs poreux (travaux d'EGGENKAMP, GODON, LAVASTRE, GIUNTA, BERNACHOT, STASH-SHOUAKAR, ...).

Dans les fluides des eaux porales des sédiments du prisme d'accrétion de la fosse de subduction de Nankai (sud-ouest du Japon) échantillonnés par les leg ODP 131, 190 et 322, des variations très importantes et énigmatiques de la composition isotopique des chlorures ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) sont observés ($\delta^{37}\text{Cl}$ jusqu'à -8 ‰). Le seul modèle proposé (RANSOM et al., 1995, SPIVACK et al., 2002 ; WEI et al., 2008), invoque un puits de ^{37}Cl dans les minéraux de l'altération. Il prédit aussi un dégazage de chlore enrichi en ^{37}Cl par le volcanisme d'Arc ce qui est en contradiction avec les observations (SHARP et al., 2010 ; RIZZO et al., 2013 ; LI et al., 2015 ; SHARP and BARNES, 2008 ; BONIFACIE et al., 2007 et 2008). Alternativement, le mécanisme de filtration ionique, par lequel il serait, en théorie (PHILIPPS et BENTLEY, 1982), possible de fabriquer les $\delta^{37}\text{Cl}$ très négatifs observés dans ces fluides est malheureusement rejeté sur la base d'expériences analogiques qui n'ont jamais été publiées (CAMPBELL, 1985 ; HAYDON, 1983) ou bien réalisées dans des conditions tellement éloignées de ces fluides (concentration en Cl^- à 45 ppm dans HANSHAW and COPLIN (1973) au lieu ≈ 19000 ppm ici) qu'elles ne sont pas si décisives. Les enjeux de la filtration ionique vont bien au delà de cette affaire académique. Depuis les années 1960, où l'on commence à identifier des variations de composition chimique des fluides des réservoirs pétroliers, elle est toujours affichée comme un processus essentiel qui détermine l'histoire des fluides et de leurs migrations dans les réservoirs poreux (Pétroliers, gaz, ou salins utilisés à des fins de stockage géologique de CO_2 , H_2 , CH_4 , hydrocarbures, ...) et pendant l'extraction des gaz et huiles de schiste. Cependant sa prise en compte pour des modélisations est pratiquement nulle car il n'existe que très peu de contraintes sur ses effets et leurs amplitudes pour des raisons essentiellement expérimentales. Ces tentatives expérimentales sont systématiquement handicapées par les ions chlorures qui altèrent les dispositifs expérimentaux lorsque les durées d'expériences deviennent longues (> 1 mois).

Le travail proposé ici est :

- 1) D'analyser le $\delta^{37}\text{Cl}$ des fluides échantillonnés dans les sédiments en voie de compaction. Les cibles identifiées sont le Leg 322 (Nankai fore front, coll. C. Destrigneville, GET Toulouse), le Leg 334 (Costa Rica Seismogenesis Project, Coll. M. Torres, Oregon State University, USA), le Leg 366 (Mariana Mud Volcano, Coll O. Sissmann, IFPen) voire d'autres puits où les processus de compaction sont aussi réalisés. Dans ces cas, la réduction de la porosité crée une différence entre la vitesse d'enfouissement du solide et celle du fluide qui devrait être le moteur de la filtration ionique.
- 2) De rapporter ces mesures versus celles d'autres composés du fluide qui pourraient être affectés par le processus de filtration ionique (Na^+ , H_2O , $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, ...)
- 3) De mettre en regard les gradients de variations des compositions de ces fluides avec les barrières minérales (argiles à plus faible porosité, ...) à potentiel « filtrants » à partir des log stratigraphiques
- 4) De construire un modèle de mobilité des fluides dans un milieu poreux en voie de compaction. Deux manières procéder sont envisagées
 - Modèle de boîte qui décrit la conservation des molécules d'eau et des ions chlorures (cf Henry et Bourlange 2004)
 - Modèle de transport à partir de la discrétisation de l'équation de transport d'un fluide en milieu poreux (cf Berner, 1980; Hutchison, 1985; Rabouille et Gaillard, 1991)

Cette approche permettra d'obtenir des contraintes numériques sur les valeurs minimales des coefficients de fractionnement isotopiques du chlore que la filtration ionique doit avoir pour expliquer les compositions isotopiques observées. En effet les autres processus, à l'œuvre dans ces milieux, principalement la diffusion (voir Lavastre, Giunta, Bernachot), sont plutôt des processus « homogénéisants » qui auront pour conséquences de réduire les gradients de composition générés par la filtration ionique donc d'en atténuer l'expression.

Références

- Bernachot et al., Submitted to Chemical geology 2016
Berner R. Early diagenesis, A theoretical approach, in Geochemistry 241pp
Bonifacie et al. Earth and Planetary Science Letters 260 (2007a) 10–22
Bonifacie et al. Chemical Geology 242 (2007b) 187–201
Campbell, 1985, Master of Science thesis Univ. Arizona unpub Manuscript
Eggenkamp H. et al., [Chemical Geology 433 \(2016\) 46–56](#)
Giunta T. et al., Submitted to Nature Géosciences 2017
Hanshaw et Coplen, 1973, Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, 37, 2311 to 2327
Haydon, 1983, PhD thesis University of Illinois at Urbana-Champaign
Henry et Bourlange, Earth and Planetary Science Letters 219 (2004) 129-145
Hutchison, Geophys. J. R. astr. Soc. (1985) 82, 439-459
Lavastre et al. , Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 69, No. 21, pp. 4949–4961, 2005
Li et al, Earth and Planetary Science Letters 413 (2015) 101–110
Phillips and Bentley Geochimica et Cosmochimica Acta 51 (1987) 683-695
Rabouille et Gaillard, JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 96, 2761-2776, 1991
Ransom et al., Geology; August 1995; v. 23; no. 8; p. 715–718
[Rizzo et al.](#), Earth and Planetary Science Letters 371-372 (2013) 134–142
Sharp and Barnes Earth and Planetary Science Letters 274 (2008) 531–534
Sharp et al., Geochimica et Cosmochimica Acta 74 (2010) 264–273
Spivack et al., GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS, 29, NO. 14, 1661, 2002
Wei et al, Earth and Planetary Science Letters 266 (2008) 90–104

Collaborations prévues

Laboratoires : GET Toulouse ; Oregon State University, USA ; IFPen

Responsable : Christine Destrigneville, Marta Torres, Olivier Sissmann