

Chapitre II

Méthodologie

Méthodologie

1. Microscopie optique

163 lames minces polies ont été observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP), afin de reconnaître les minéraux et les phénomènes diagénétiques, de les caractériser, de les quantifier, et d'observer leurs relations texturales pour établir une chronologie relative de la succession paragénétique.

De plus, 100 lames minces couvertes imprégnées par une résine époxy de couleur bleue ont permis d'observer et de quantifier la porosité par analyse d'images. Pour cette quantification, des photomicrographies ont été réalisées avec une caméra CCD de type QICAM-12bit adaptée sur une loupe binoculaire au grossissement x7 afin d'obtenir une image de la lame mince la plus large possible.

2. Microscopie en cathodoluminescence (CL)

Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie importante (10 à 20keV) bombarde la surface de certains matériaux, une radiation lumineuse est émise dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge. Ce phénomène est appelé la cathodoluminescence (CL) et peut être dû à un défaut du réseau cristallin (luminescence intrinsèque) ou aux impuretés contenues dans ce réseau (luminescence extrinsèque). La longueur d'onde et l'intensité de l'émission de cathodoluminescence caractérisent les éléments activateurs.

Un appareil de type Technosyn Cold Cathode Luminescence 8200 Mk II a été utilisé avec une tension de 12 à 16keV, et un courant de 300 à 500 μ A. Une caméra CCD de type QICAM-12bit a été montée sur un microscope Nikon Labophot (objectifs x5, x10, x20) afin de capturer des images. La capture d'images a été réalisée avec un temps d'exposition d'une minute. Les images ont été traitées ensuite avec un logiciel de retouche photographique afin d'accentuer la luminosité et le contraste.

L'utilisation de cet appareil permet de distinguer certaines phases minérales comme les ciments de quartz, les feldspaths, les ciments de carbonate, les kaolins, etc. Les photographies

ont été destinées principalement à la quantification des ciments de quartz et de la dissolution de grains détritiques de quartz, de la taille des grains détritiques et la localisation des inclusions fluides biphasées selon la phase de ciment de quartz.

La cathodoluminescence peut être également observée sur un microscope électronique à balayage (MEB) afin d'avoir une résolution élevée. Certaines lames minces, où les auréoles de la silicification montrent une zonalité, ont été observées en cathodoluminescence chaude montée au MEB Zeiss SUPRA 55VP au laboratoire CAMPARIS de l'Université Paris VI. Dans ce cas, des photomicrographies ont été capturées pour chaque auréole de la silicification en cathodoluminescence (noir-blanc) et au MEB en utilisant des électrons secondaires (SE).

3. Microscopie en fluorescence

L'observation en illumination ultraviolet (UV) permet de vérifier la présence de composés aromatiques. Cela peut donner une estimation de la maturité des hydrocarbures (Bodnar, 1990). Quand les hydrocarbures sont matures, les couleurs deviennent plus claires (de bleue, jaune vers blanche). Mais cette estimation reste préliminaire parce que la fluorescence peut être touchée par d'autres processus post-piégeage comme la biodégradation, fractionnement ou mélange avec des impuretés inorganiques (George et al, 2001).

4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons accélérés balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons. L'impact du faisceau génère des électrons secondaires de basse énergie (SE : utilisé pour observer les surfaces de roches), et des électrons rétrodiffusés (BSE : utilisé pour observer les variations chimiques sur les lames minces). Ces deux types d'électrons générés sont sélectivement analysés par des détecteurs transmettant le signal à un écran cathodique et permettant de reconstruire l'image de la surface de l'échantillon en trois dimensions.

L'appareil utilisé est un Phillips XL30, équipé d'un détecteur Ge à dispersion d'énergie (microsonde EDS – Energy Dispersive Spectroscopy). La microsonde à dispersion d'énergie permet d'analyser le spectre de rayonnement des rayons X (analyse élémentaire qualitative).

Au total, 35 échantillons (20 lames minces polies et 15 morceaux de roches) ont été observés et analysés au MEB, au laboratoire IDES. Les analyses ont été réalisées avec une tension de 15kV et un courant de 1,5nA. Les échantillons ont été au préalable métallisés par vaporisation d'une fine couche de carbone pour rendre la surface conductrice.

5. Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par diffractométrie des Rayons X a été réalisée sur la fraction argileuse (<2 μ m) afin de déterminer la nature du cortège argileux pour chaque échantillon. La méthode consiste à préparer des suspensions et en extraire la fraction argileuse (méthode basée sur la loi de Stokes), puis à déposer cette fraction sur une lame de verre pour enfin l'analyser au diffractomètre à rayons X. L'ensemble des analyses a été réalisé au laboratoire IDES.

Le principe de la diffraction des rayons X consiste à émettre un faisceau de rayons X qui va diffracter sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg. Cela permet d'accéder à la connaissance de tous les espaces réticulaires. L'appareil utilisé pour cette étude est un diffractomètre à rayons X (PANalytical X'Pert pro) muni d'une anticathode en cuivre (tension 45kV ; courant 40mA).

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été traités avec le logiciel MacDiff (version 4.2.5). Pour la semi-quantification, les diagrammes « éthylène-glycol » ont été utilisés car ils permettent de bien individualiser chaque famille de minéraux. Les proportions des différentes fractions argileuses sont évaluées à partir de l'aire des pics des réflexions (001) de chaque famille de minéraux. Plusieurs paramétrages ont été effectués concernant la position des sommets des pics de réflexion, leur intervalle de recherche et l'analyse en déconvolution des pics proches mais correspondant à des familles d'argiles différentes. Les domaines de recherche pour les réflexions (001) sont :

- 17 \pm 1 Å pour les smectites.
- 14,1 \pm 0,4 Å pour les chlorites.
- 12,5 \pm 0,8 Å pour les interstratifiés I/S. Cette valeur est justifiée par le fait que les interstratifiés ont une prépondérance de feuillets d'illite.
- 10,2 \pm 0,2 Å pour les illites. Cette valeur tient compte des illites bien cristallisées (pic centré sur 10 Å) et des illites mal cristallisées (autour de 10,5 Å).
- 7,15 \pm 0,2 Å pour les kaolins.

L'analyse en déconvolution des pics de réflexion (001) a été utilisée pour différencier les illites des interstratifiés I/S, et les kaolins des chlorites. La méthode de déconvolution choisie est la fonction Pearson VII qui donne les meilleurs résultats en termes de cohérence entre le profil analysé et le profil global modélisé. Les profils déconvolués sont considérés comme symétriques. L'évaluation des proportions de kaolins et de chlorite dans les échantillons ne peut être effectuée sur la réflexion (001) des kaolins et la réflexion (002) de la chlorite qui peuvent être confondues. Les réflexions (002) des kaolins et (004) de la chlorite ont été utilisées car elles sont bien différenciées et ont des intensités reflétant la proportion relative de chaque minéral. Pour le calcul des aires, seules les réflexions (001) des familles de minéraux argileux ont été prises en compte.

6. Sonde électronique

L'analyse des éléments à la sonde électronique est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par l'échantillon sous l'effet d'un bombardement d'électrons. Les analyses ont été effectuées au laboratoire CAMPARIS de l'Université Paris VI sur une sonde électronique CAMECA SX100. Les éléments analysés sur des quartz détritiques et secondaires sont Si, K, Al et Fe sur les raies K. Les conditions d'analyse sont une tension de 15 keV et un courant de 10nA pour Si ; et de 15 keV et 200nA pour Al. Le temps de comptage pour Si est de 10s, et pour Al de 100s. Les standards utilisés pour chaque élément sont : le diopside pour Si (Si = 25,21%) et Al₂O₃ pour Al (Al = 52,9%). Les limites de détection sont de : 500ppm pour Si, 12ppm pour Al.

7. Analyse des isotopes stables

7.1. Analyse isotopique des carbonates authigènes (sidérite et ankérite)

Les rapports isotopiques de l'oxygène et du carbone ont été déterminés à l'aide du spectromètre de masse (VG SIRA 10, laboratoire IDES). Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sont reportées relativement au standard PDB. La conversion des valeurs PDB en valeurs SMOW a été calculée avec l'équation de Coplen (1988). Dans le cas des échantillons contenant de la sidérite pure et magnésienne, les isotopes de l'oxygène et du carbone ont été analysés directement à la suite de l'analyse isotopique de la calcite. Après l'extraction du CO₂ dégagé

par la réaction calcite-acide phosphorique, les échantillons ont été portés au four à 100°C pendant 1h30 afin d'attaquer la sidérite et les carbonates ferro-magnésiens (Rosenbaum et Sheppard, 1986). Le CO₂ dégagé par cette réaction à chaud est ensuite extrait et analysé au spectromètre de masse afin de déterminer les rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène.

7.2. Analyse isotopique de la dickite et du quartz authigènes

Les rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène des kaolins ont été déterminés par spectrométrie de masse avec un spectromètre de type ISOPRIME au Département de Géologie de l'Université Jean Monnet (Saint-Etienne). Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et δD sont reportées en ‰ par rapport au SMOW. L'erreur analytique calculée sur les standards et sur des doublons est de $\pm 0,3\text{‰}$ pour le $\delta^{18}\text{O}$ et de $\pm 3\text{‰}$ pour le δD . Le $\delta^{18}\text{O}$ d'un cristal de quartz authigène prélevé dans une fracture du puits ODZ4 (2079,20m) a été mesuré par la même méthode à l'Université Jean Monnet.

8. Microthermométrie des inclusions fluides

L'analyse microthermométrique des inclusions fluides consiste à observer les changements de phase dans une inclusion lors de cycles de chauffage (thermométrie) et de refroidissement (cryométrie). La mesure des températures de changement de phase permet, en se référant à des systèmes connus, d'étudier les conditions PVTX (Pression-Volume-Température-composition) de piégeage de l'inclusion. Les températures de fusion de la glace et d'homogénéisation des phases fluides sont considérées dans cette étude.

Les analyses ont été réalisées sur une platine Linkam MDS600 montée sur un microscope Leica DM2500 (objectifs x10, x20, x50). Ce travail a été effectué au laboratoire IDES. Les températures mesurées sur les inclusions fluides ont été corrigées par calibration de la platine avec des inclusions standards d'H₂O pure, H₂O-CO₂ et H₂O-NaCl. Deux calibrations de la platine ont été réalisées au cours de cette étude.

Dans les inclusions fluides aqueuses biphasées, la température d'homogénéisation en phase liquide (Th) et la température de dernière fusion de glace (Tf) sont mesurées (Figure II.1 et 2). La température d'homogénéisation (Th), c'est la température la plus élevée où le gaz et le liquide sont en équilibre, n'importe si l'homogénéisation est en liquide (L+ G→ L) ou en gaz (L+ G→ G), (Thièry et al, 1994). Les températures ont été considérées uniquement

lorsqu'elles étaient reproductibles, et la T_f a été considérée quand la fusion de la glace était en présence de bulle. De plus, l'homogénéisation des IF de petite taille ($< 3\mu\text{m}$) et/ou de morphologie irrégulière est parfois difficile à observer. Le principe des cycles (Roedder, 1984) a donc été adopté pour mesurer les T_h afin de s'assurer de l'exactitude des températures. Il consiste à refroidir légèrement l'IF lorsque l'homogénéisation semble atteinte et d'observer ensuite son comportement. Si l'homogénéisation a bien été atteinte, la bulle de vapeur réapparaît brusquement à une température inférieure d'au moins une dizaine de degrés par rapport à la température d'homogénéisation, où la bulle, généralement, réapparaît $50 - 70^\circ\text{C}$ au dessous de T_h mesurée quand la T_h varie entre 120 et 140°C , (Kruger, 2007). En revanche, si l'homogénéisation n'a pas été atteinte, la bulle de vapeur réapparaît immédiatement lors du refroidissement et grossit progressivement en suivant le chemin inverse du réchauffement. La succession de ces cycles a donc été effectuée pour déterminer les températures d'homogénéisation. Les mesures de T_h ont été réalisées avant les mesures de T_f afin d'éviter la métastabilité durant le refroidissement et le réchauffement (Munz, 2001).

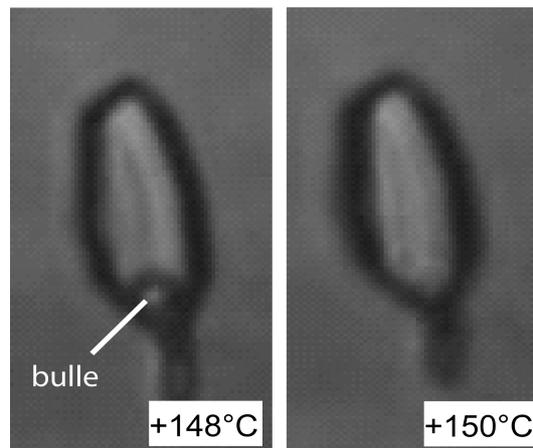


Figure II.1: Mesure de T_h en phase liquide d'une inclusion fluide aqueuse biphasée dans le quartz de fracture à 2554m du puits BDW1. La taille de l'inclusion est de $8\mu\text{m}$ en longueur maximale. La T_h mesurée est de $149,5^\circ\text{C}$.

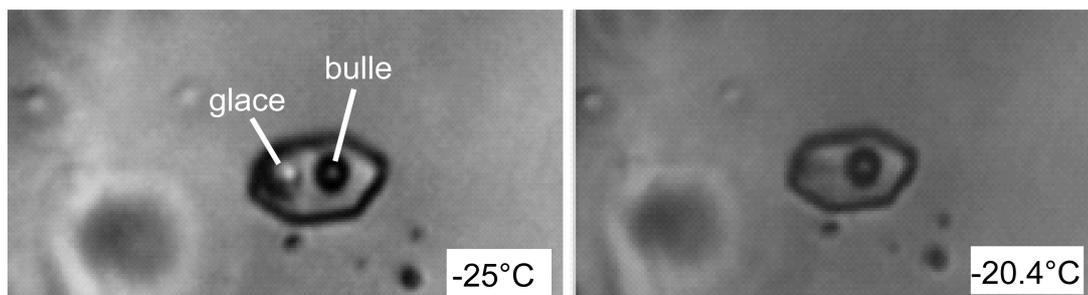


Figure II.2: Mesure de T_f du dernier cristal de glace d'une inclusion fluide aqueuse biphasée dans le quartz de fracture à 2454,5m du puits BDW1. La taille de l'inclusion est de 10,6 μ m en longueur maximale. La T_f mesurée est de -20,5°C.

Dans les inclusions fluides riches en gaz, des clathrates se forment au cours du refroidissement (Figure II.3). Les clathrates consomment du gaz disponible pendant leur formation, donc la dernière phase gazeuse devient moins dense, ce qui correspond à une température d'homogénéisation (Th_g) plus élevée. Dans ce cas, utiliser la température de dernière fusion de glace (T_f), la température de dernière fusion de clathrate en présence de gaz ou de phase aqueuse ($T_{f_{cla}}$) et la fraction volume de vapeur permet à calculer la densité, la salinité et la composition d'IF. Cependant, la vraie densité de phase enrichie en gaz est obtenue par Th_g en absence métastable de clathrate (Bakker et Brown, 2003). Au cours de la microthermométrie, les cristaux de glace sont distingués par leur forme arrondie, alors que les cristaux de clathrate prennent une forme en aiguilles ou irrégulière. Observer la fusion de CO_2 solide dans des IF enrichies en gaz nécessite une pression minimale 45 bars à 25°C (Rosso et Bodnar, 1995).

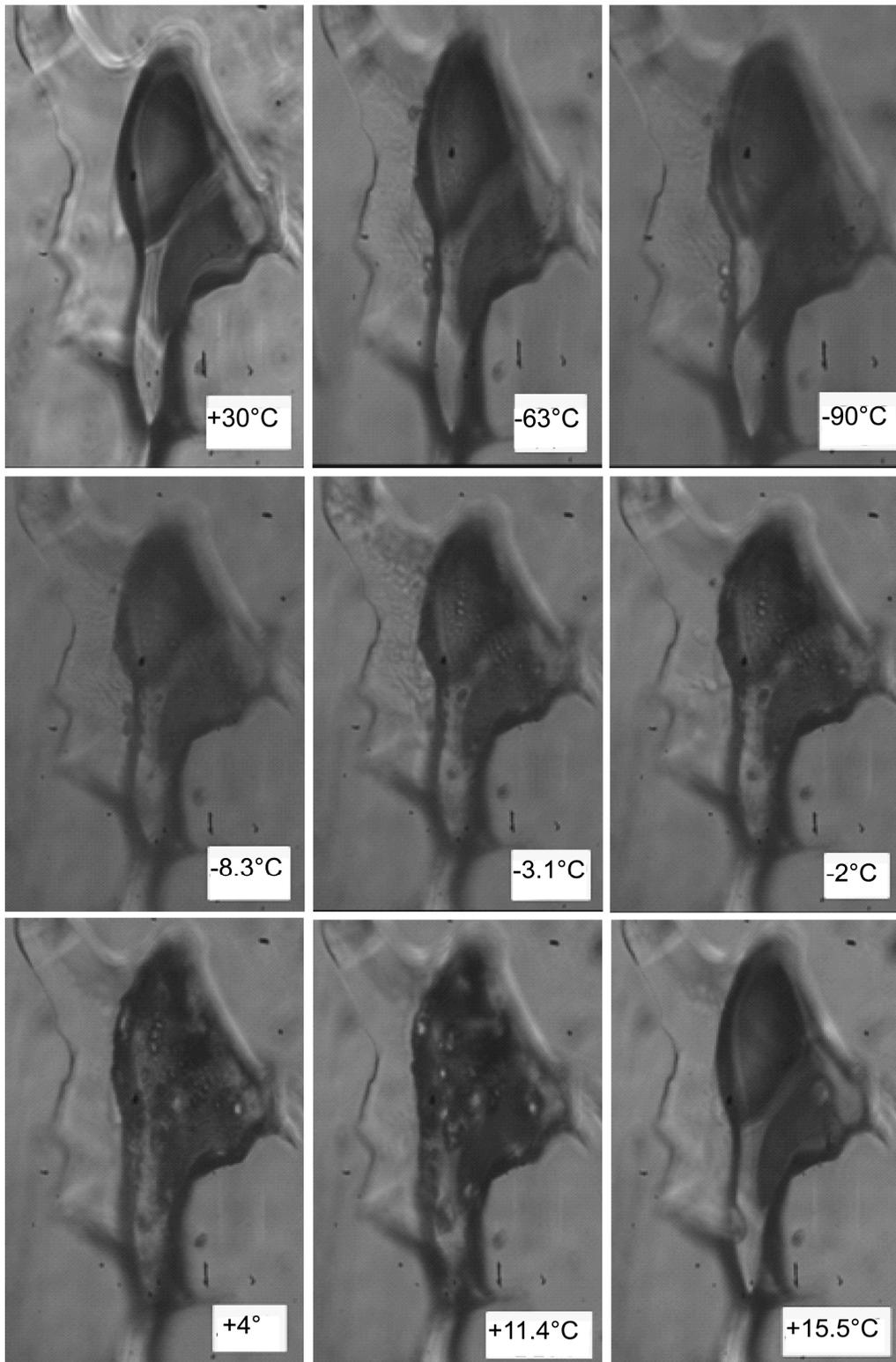


Figure II.3: Photographies des étapes de la fusion d'une inclusion fluide riche en gaz (méthane) dans le quartz de fracture à 2078,95 m du puits ODZ4. La taille maximale de l'inclusion est de 182,5 μm . Refroidie jusqu'à -90°C , la bulle est devenue plus grande avec des bordures plus foncées. La glace montre une structure mosaïque assez claire à $-8,3^{\circ}\text{C}$. A -2°C la glace est fondue, il reste quelques cristaux d'hydrates de gaz. A $15,5^{\circ}\text{C}$ la fusion est terminée, la Tf d'hydrate est de $+15,5^{\circ}\text{C}$.

Des IF monophasées gazeuses (CH_4 - CO_2) ont été étudiées afin de mesurer les températures d'homogénéisation (T_h) en gaz, et la température de fusion de CO_2 solide (T_f CO_2) (Figure II.4). CO_2 cristallise avec un réseau cubique à faces centrées (Cahill et Leroi, 1967). La phase solide de CH_4 n'a pas pu être observée car les phases solides de CH_4 pure et de CO_2 pure sont difficiles à distinguer. Dans ces IF monophasées, un refroidissement rapide cause une séparation de fluide en vapeur bulle (V) de CH_4 , et liquide (L) d'un mélange de CH_4 et CO_2 . En continuant à refroidir à $< -100^\circ\text{C}$, une phase solide (S1) de CO_2 se forme. A -190°C , une bulle enrichie en CH_4 coexiste avec un solide de CO_2 (S1) et solide de CH_4 (S2) ou liquide de CH_4 , si elle ne solidifie pas encore ($G + S1 + S2$) ou ($G + S1 + L2$). Par contre, une bulle enrichie en CH_4 coexiste avec un liquide dont le rapport CO_2/CH_4 est élevé, c'est dans le cas de métastabilité.

Le comportement métastable des IF enrichie en gaz comme dans le système CH_4 et CO_2 , il s'agit que la phase solide ne forme pas à des températures très basses, par conséquent, la T_f ne peut pas être mesurée. Surtout, la phase solide de CH_4 , qui ne se forme pas très souvent en raison de métastabilité (Bakker et Brown 2003) et la difficulté d'observer au point triple de méthane $-182,5^\circ\text{C}$, une température qui est proche à la limite inférieure de l'appareil, (Hurai et al, 2002).

Au cours du réchauffement, la phase S1 fond normalement à des températures entre -100 et $-56,6^\circ\text{C}$ (le point triple de CO_2), la T_f CO_2 inférieure de celle du point triple ($-56,6^\circ\text{C}$) est justifiée par la présence de CH_4 (Dubessy et al, 1984, 1989).

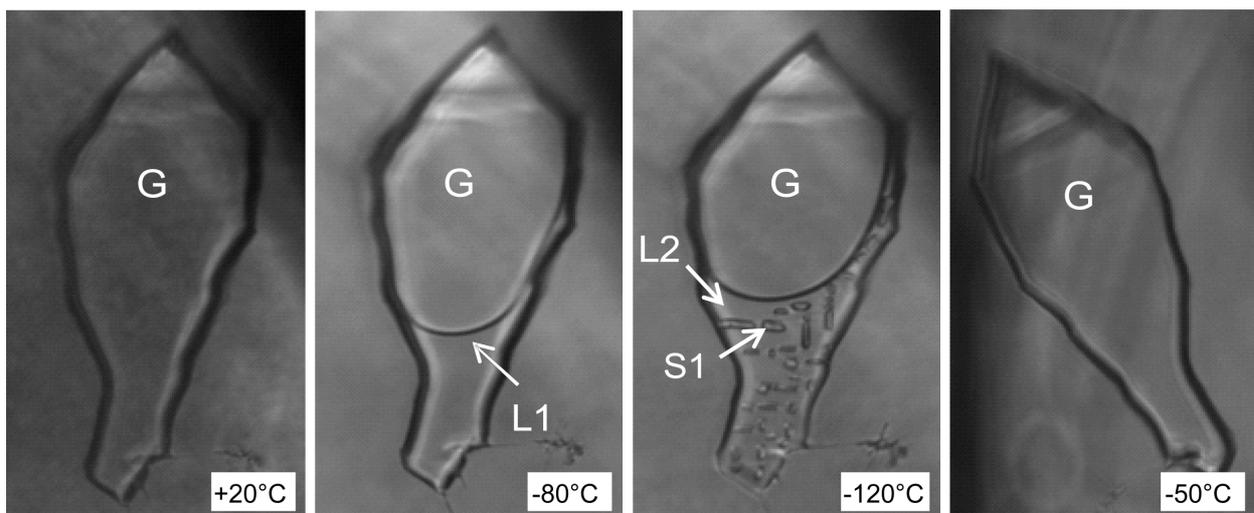


Figure II.4: Photographies des étapes de la fusion et de l'homogénéisation en gaz d'une inclusion fluide gazeuse monophasée (méthane) dans le quartz de fracture à 2553,95 m du puits BDW1. La taille maximale de l'inclusion est de 231 μm . Refroidie jusqu'à -80°C , le fluide se sépare en bulle de gaz (G) et une phase liquide (L1). Puis jusqu'à -190°C , une phase solide de CO_2 se forme changeant la

composition de la phase liquide (L2). Au cours du réchauffement, la température de fusion de S1 est à -83°C et la température d'homogénéisation en gaz est à -72°C.

9. Analyse d'images sur JMicroVision

L'analyse d'images sur le logiciel JMicroVision (Roduit, 2006 ; Version 1.2.5) est une méthode alternative au traditionnel comptage de points pour quantifier la minéralogie d'une roche à partir de lames minces.

Des photomicrographies (entre 4 et 6 images par lame) à partir des lames minces de l'ensemble des grès étudiés, imprégnées par une résine époxy de couleur bleue ont été réalisées en lumière naturelle avec une caméra CCD de type QICAM-12bit adaptée sur une loupe binoculaire au grossissement x7, et en cathodoluminescence à partir d'un microscope Nikon Labophot (objectif x10) couplé à l'appareillage de cathodoluminescence. En lumière naturelle, des grossissements de x100, x200, et x400 ont été utilisés selon la taille des grains afin de quantifier entre 200 et 400 grains (au minimum) par lames et d'analyser une surface minimale équivalente à 5mm².

L'analyse d'images sur le logiciel JMicroVision (Roduit, 2006; Version 1.2.7) a principalement été utilisée dans cette étude pour quantifier le volume de ciments de quartz, de dissolution de quartz intergranulaire, et de la porosité à l'aide de l'outil (2D measurement). Cet outil permet de tracer des polygones et de calculer ensuite la proportion de leur surface totale sur l'image, et il est utilisé pour quantifier le volume de la porosité. De plus, à l'aide de l'outil (1D measurement) sur JMicroVision, il est possible de quantifier la taille des grains selon la longueur maximale, la taille des pores selon la largeur moyenne de pores, ainsi que l'épaisseur des auréoles de surcroissance. La densité des pores pour chaque échantillon a été estimée en calculant la proportion du nombre de pores au nombre total des grains. Une synchronisation d'image en cathodoluminescence avec l'image correspondante en lumière naturelle a permis de mieux distinguer les limites entre les grains. Pour chaque lame mince et pour chaque paramètre étudié, la moyenne des résultats obtenus sur les 4-6 images quantifiées est retenue. La quantification a été parfois limitée à 4 images quand l'écart type entre les 4 analyses est inférieur à 10% de la valeur moyenne.