

Datation des hydrocarbures par la méthode Re-Os : étude expérimentale du comportement géochimique du couple Re-Os dans les pétroles durant l'évolution d'un système pétrolier

Fatima Mahdaoui

▶ **To cite this version:**

Fatima Mahdaoui. Datation des hydrocarbures par la méthode Re-Os : étude expérimentale du comportement géochimique du couple Re-Os dans les pétroles durant l'évolution d'un système pétrolier. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0356 . tel-01751650

HAL Id: tel-01751650
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751650

Submitted on 29 Mar 2018

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

UMR 7359

UMR 7358

Ecole Doctorale RP2E
Ressources, Produits, Procédés et Environnement
Collegium Sciences et Technologies

Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Géosciences

par

Fatima MAHDAOUI

Sujet :

Datation des hydrocarbures par la méthode Re-Os :

Etude expérimentale du comportement géochimique du couple Re-Os dans les pétroles durant l'évolution d'un système pétrolier

Soutenance publique le 9/12/2013

Membres du Jury :

Rapporteurs	M. Alain PRINZHOFER, Professeur, Géochimiste IPEX (Brésil) M. Thomas MEISEL, Professeur, Université de Leoben (Autriche)
Examinateurs	M. Jacques PIRONON, Directeur de recherche CNRS, Géoressources (UL) M. David AMOUROUX, Directeur de recherche CNRS, LCABIE (UPPA)
Directeurs de thèse	Mme Laurie REISBERG, Directeur de Recherche CNRS, CRPG (UL) M. Raymond MICHELS, Chargé de Recherche CNRS HDR, Géoressources (UL)
Invités	M. Jean-Pierre GIRARD, Docteur en Géochimie, TOTAL S.A. (France) Mme Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER, Chargé de recherche CNRS, LIEC (UL) Mme Irina PANFILOVA, Maître de Conférence, ENSG - LEMTA, UL (invitée)

Laboratoire Georessources, Université de Lorraine – BP 239 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

UMR 7359

UMR 7358

Ecole Doctorale RP2E
Ressources, Produits, Procédés et Environnement
Collegium Sciences et Technologies

Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Géosciences

par

Fatima MAHDAOUI

Sujet :

Datation des hydrocarbures par la méthode Re-Os :

Etude expérimentale du comportement géochimique du couple Re-Os dans les pétroles durant l'évolution d'un système pétrolier

Soutenance publique le 9/12/2013

Membres du Jury :

Rapporteurs	M. Alain PRINZHOFER, Professeur, Géochimiste IPEX (Brésil) M. Thomas MEISEL, Professeur, Université de Leoben (Autriche)
Examinateurs	M. Jacques PIRONON, Directeur de recherche CNRS, Géoressources (UL) M. David AMOUROUX, Directeur de recherche CNRS, LCABIE (UPPA)
Directeurs de thèse	Mme Laurie REISBERG, Directeur de Recherche CNRS, CRPG (UL) M. Raymond MICHELS, Chargé de Recherche CNRS HDR, Géoressources (UL)
Invités	M. Jean-Pierre GIRARD, Docteur en Géochimie, TOTAL S.A. (France) Mme Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER, Chargé de recherche CNRS, LIEC (UL) Mme Irina PANFILOVA, Maître de Conférence, ENSG - LEMTA, UL (invitée)

Laboratoire Georessources, Université de Lorraine – BP 239 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

Avant-propos

Je tiens à remercier en priorité mes directeurs de thèse Raymond Michels et Laurie Reisberg pour m'avoir fait confiance pour ce travail de recherche. Merci pour votre encadrement, votre efficacité, votre pédagogie, votre aide, votre gentillesse (surtout Laurie) et vos précieux conseils.

Je remercie également Jacques Pironon, Directeur du laboratoire GéoRessources et Christian France-Lanord, Directeur du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) pour m'avoir ouvert les portes de leur laboratoire.

Je remercie TOTAL pour avoir financé cette thèse. Je remercie également mes deux superviseurs (Total), Yannick Poirier et Magali Pugol, pour m'avoir suivie tout au long de cette thèse. Magali, merci pour ton intérêt et ton implication dans ce projet mais également pour ton soutien et tes encouragements.

Merci également à Pierre Schumacher et Nathalie Foucal (CREGU) pour leur efficacité.

Je remercie Irina Panfilova et ses stagiaires pour leur intérêt pour ce projet ainsi que pour leur collaboration dans le travail de modélisation.

Je remercie Emmanuelle Montarges-Pelletier (alias Manue) du LIEC (Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux) pour m'avoir accompagnée sur la partie spéciation. Un grand merci pour ta disponibilité, ton aide, ta patience et ta gentillesse. Merci également à l'équipe de FAME et notamment Isabelle Kieffer qui nous a assistés durant notre séjour à Grenoble pour les analyses XAS.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer cette thèse. Merci à Alain Prinzhofer et Thomas Meisel pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Merci à David Amouroux et Jacques Pironon d'avoir accepter d'examiner ce travail. Je remercie également Emmanuelle Montarges-Pelletier et Jean-Pierre Girard (TOTAL) pour leur participation au Jury.

Merci à l'ensemble de l'équipe de géochimie isotopique :
Christiane pour sa gentillesse et les acides préparés durant cette thèse,
Catherine, la super-héros du labo, une zimade et ça repart,
Aussi, je remercie Elodie, Tutu, Aurore, Bruno et Aymeric.

Et merci à l'ensemble de l'équipe de géochimie organique,
Merci pour avoir ensoleillé toutes ces années passées à Nancy
Merci aux permanents, Sayed, Yann, Laurence, Pierre, Catherine et Delphine,
Gilles (McGiver), merci pour ta sympathie et les porte-échantillons
Aurélien, pour toute cette complicité un merci ne suffirait pas.
Thierry, Coralie, Pascale, Phucky, Yueming, Claire, Ogier, Audrey, Robin,
Momo, Oliv', un grand merci pour tous les moments inoubliables.
Sitraka et Marine une p'tite pensée pour vous deux également.

Une pensée également au reste du laboratoire géoressources,
Anthony, Lucille, Clément, Aurélien, Christophe, Nadia et Vanessa.
Christine Léonard, Marie-Odile Campadieu et Laurence Moine, merci
Pour votre efficacité et pour tous les services administratifs,
Patrick Lagrange, pour ton humour, ton aide et ta disponibilité

Je terminerais en remerciant tous les membres de ma famille. Mes frères et sœurs qui m'ont encouragée et soutenue durant toutes ces années, notamment Siham à qui j'aurais manqué tous les jours. Un grand merci à Khalti Fatima, pour m'avoir toujours épaulée et conseillée. Je remercie également Malika pour son soutien moral, amical et fraternel.

Enfin, j'exprime ma plus profonde reconnaissance à ma mère, l'auteur de l'auteur de cette thèse pour m'avoir soutenue et avoir supportée mon absence durant ces quelques années. Ce travail lui est légitimement dédié ainsi qu'à la mémoire de mon père.

« Il y a dans la création des Cieux et de la Terre

et dans la succession de la Nuit et du Jour,

des signes pour ceux qui sont doués d'intelligence »

(S.3 V.190).

A la mémoire de mon père (رحمه الله),

A ma mère (حفظه الله),

Résumé

Le géochronomètre Re-Os a fait ses preuves dans son application aux roches sédimentaires riches en matière organique mais également aux huiles et bitumes pétroliers. Cependant, l'application de ce géochronomètre sur les fluides pétroliers souffre d'un manque de compréhension de la géochimie pétrolière du rhénium et de l'osmium, des mécanismes de remise à zéro du géochronomètre et par conséquent des évènements réellement datés. Plus précisément, l'utilisation du géochronomètre Re-Os nécessite de comprendre la manière dont le comportement du système Re-Os permet de remplir les conditions nécessaire au développement d'une isochrone. Ces conditions sont : 1) l'homogénéisation isotopique des huiles à l'échelle d'un champ pétrolier ; 2) le fractionnement du rhénium par rapport à l'osmium pour obtenir des échantillons ayant différents rapport Re/Os ; 3) la fermeture du système jusqu'au moment de la datation. Des protocoles expérimentaux ont ainsi été mis au point afin de comprendre le comportement géochimique de Re et Os dans les huiles afin d'évaluer l'utilisation du système Re-Os en tant que géochronomètre dans le cadre d'une application directe sur les pétroles.

Le fractionnement de Re et Os a été vérifié dans le cas de la perte d'asphaltènes au cours de l'évolution de l'huile par précipitation séquentielle en laboratoire. Cette étude a permis de déterminer que les teneurs les plus élevées de Re et Os se mesurent dans les asphaltènes les plus polaires, c'est-à-dire celles qui précipitent en premier ainsi que de démontrer que les rapports Re/Os ne sont pas perturbés. Ainsi, la précipitation des asphaltènes durant la migration ou le séjour en réservoir n'est pas responsable du fractionnement Re/Os nécessaire à l'utilisation du géochronomètre. Ce résultat implique également que le géochronomètre est applicable à une majorité d'échantillons d'huiles, même si ces dernières ont perdu des asphaltènes lors de leur histoire ou du prélèvement.

Des expériences de contact entre solutions aqueuses de Re et Os et huiles ont été conduites afin d'étudier la possibilité d'un transfert des métaux entre ces deux phases sur une large gamme de concentrations et de températures. Cette étude montre que Re et Os sont transférés vers l'huile de façon très efficace quelles que soient les conditions opératoires utilisées ou le type d'huile (lourde ou légère, soufrée ou non). Les fortes teneurs mesurées dans les huiles après les expériences par rapports à celles observées dans la nature dénotent une capacité exceptionnelle des huiles à capturer ces métaux. Ainsi, le rhénium et l'osmium observés dans les huiles naturelles pourraient être hérités de l'histoire des interactions eau-huile et non pas du mécanisme de genèse-expulsion.

Enfin, l'étude de spéciation de Re et Os dans les huiles artificiellement enrichies en Re et Os par spectroscopie d'absorption X (par rayonnement synchrotron) a permis de proposer un mécanisme d'incorporation de Re et Os dans les huiles. Les asphaltènes joueraient ainsi un rôle clé dans la capture rapide des métaux. Ces derniers pourraient ensuite réagir par une cinétique lente avec les constituants asphalténiques afin former des complexes organo-métalliques.

L'ensemble des résultats conduisent à proposer que la mise à 0 du géochronomètre est contrôlée par le transfert de Re et Os entre les eaux de formation et les pétroles à l'échelle des gisements. Ce phénomène conduirait ainsi à dater la dernière fermeture hydrodynamique des pièges pétroliers.

Mots clés : Re-Os, radiochronomètre, pétrole, asphaltènes, eaux de bassin, spéciation

Abstract

The Re-Os radiogenic system is well adapted to the dating of organic-rich rocks such as black shales as well as oils and bitumen. However the meaning of the obtained age is ambiguous. This is mainly due to gaps in our knowledge of the geochemical behavior and the speciation of Re and Os in oils. Specifically, use of the Re-Os geochronometer requires an understanding of how Re-Os behavior can lead to the fulfillment of the conditions necessary for the development of an isochron. These conditions are: i) the isotopic homogenization of oils at the scale of a petroleum field ii) the fractionation of Re from Os so as to obtain samples with various Re/Os ratios iii) the closure of the system during the period of radiogenic ingrowth of the daughter isotope, that is, from the time of the event of interest to the present day. Experimental investigation of the organic geochemical behavior of Re and Os in oils under various conditions, designed as analogs of the different stages of petroleum generation and evolution, were performed in order to evaluate the use of the Re-Os system as a geochronometer in the context of a direct use on petroleum.

The possibility of Re-Os fractionation resulting from asphaltene loss during oil evolution was investigated by sequential asphaltene precipitation in the laboratory. This study determined that Re and Os are mainly located in the most polar asphaltene fractions, that is, in the first to precipitate. This study also demonstrated that Re/Os ratios are not disturbed by asphaltene loss during the evolution of oils, unless this loss is unrealistically large. Thus asphaltene precipitation during migration and emplacement is not responsible for the Re/Os fractionation required for the use of the geochronometer. This result also implies that the geochronometer is not disturbed during the production of oils which allows its application to all types of oil produced (heavy or light).

The possibility of metal transfer from formation waters to petroleum was studied by performing contact experiments between oils and aqueous solutions of Re and Os of various concentrations over a wide range of temperatures and for varying periods of time. This study demonstrated a massive and very rapid transfer of Re and Os into oil, regardless of the operating conditions used or the type of oil (heavy or light, sulfur-rich or not). The large concentrations measured in the oils after the experiments compared to the contents observed in natural oils show the exceptional ability of petroleum to capture Re and Os. Combined with available data on the concentrations of these metals in groundwaters, the results of this study imply that the Re and Os observed in natural oils could be inherited from oil-water interactions occurring after oil expulsion from the source rock.

Finally, the study by X-ray absorption spectroscopy (synchrotron radiation) of Re and Os in oils artificially enriched in these elements contributed to the proposal of a mechanism for Re and Os incorporation at the oil-water interface. It is suggested that asphaltenes play a key role in the rapid uptake of these metals, which then may undergo a kinetically slow process of complexation with organic matter.

All results permit to propose a resetting of the geochronometer controlled by the transfer of Re and Os from formation waters to oils at the scale of petroleum fields. This mechanism implies that the geological event dated is the last hydrodynamic closure of the petroleum traps.

Keywords: Re-Os, radiochronometer, petroleum, asphaltenes, basin water, speciation

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : CONTEXTE SCIENTIFIQUE/ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 9

1 LES SYSTEMES PETROLIERS 11

1.1 CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE FOSSILE (KEROGENE) 14
1.1.1 Les kérogènes de type I 15
1.1.2 Les kérogènes de type II 15
1.1.3 Les kérogènes de type III 15
1.2 MATURATION THERMIQUE DU KEROGENE ET GENESE DU PETROLE 15
1.2.1 La diagenèse 15
1.2.2 La catagenèse 16
1.2.3 La métagenèse 16
1.2.4 Fenêtres à huile et à gaz 16
1.3 MIGRATION (PRIMAIRE, SECONDAIRE) 17
1.4 ACCUMULATION DU PETROLE DANS UN RESERVOIR PETROLIER 18
1.5 MATIERE ORGANIQUE GENEREE (PETROLE) 19
1.5.1 Composition élémentaire 19
1.5.2 Fractions SARA 19
1.6 LA NOTION DE SYSTEME PETROLIER. CHARTE DES EVENEMENTS 24

2 GEOCHIMIE ISOTOPIQUE ET GEOCHRONOLOGIE 27

2.1 DATATION INDIRECTE DE LA MATIERE ORGANIQUE 27
2.1.1 Les méthodes de datation par isochrone 28
2.1.2 Le système K-Ar 31
2.1.3 Les gaz rares 32
2.2 LE SYSTEME RE-OS : DATATION DIRECTE DE LA MATIERE ORGANIQUE 33
2.2.1 Géochimie isotopique du rhénium 34
2.2.2 Géochimie isotopique de l'osmium 35
2.2.3 Le géochnomètre Re-Os 35
2.2.4 Principe de la méthode (de la droite isochrone) 36

2.2.5 Intérêt du couple Re-Os pour les systèmes pétroliers 38
3 PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE 50
4 REFERENCES 54

CHAPITRE II : DOSAGE DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LES MATRICES PETROLIERES 65

1 ECHANTILLONS ET REACTIFS 67
1.1 LES HUILES 67
1.1.1 Kursai 68
1.1.2 Zuata 69
1.1.3 Pechelbronn 70
1.2 LES SOLUTIONS AQUEUSES 70
2 TECHNIQUES ANALYTIQUES ET SPECTROMETRIQUES 70
2.1 TRAITEMENT CHIMIQUE DE L'ECHANTILLON 71
2.1.1 La dilution isotopique 72
2.1.2 La digestion des échantillons 75
2.1.3 La séparation de l'Os : extraction liquide-liquide 77
2.1.4 La purification du Re par colonne chromatographique 79
2.1.5 Les blancs de procédure et optimisation des méthodes 79
2.2 ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE 80
2.2.1 Analyse de l'osmium par N-TIMS 81
2.2.2 Analyse du Re par ICP-MS 86
3 REFERENCES 90

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LES FLUIDES PETROLIERS 93

PARTIE I : EFFET DE LA PRECIPITATION PROGRESSIVE DES ASPHALTENES D'UNE HUILE SUR LE GEOCHRONOMETRE RE-OS 95

1 LES ASPHALTENES : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 97
1.1 DEFINITION PROTOCOLAIRE 97
1.2 COMPOSITION ELEMENTAIRE 99
1.3 MASSE MOLECULAIRE 100

2 RESUME DE L'ETUDE EN FRANÇAIS 103

3 INTRODUCTION 105

4 OIL SAMPLES 109

5 EXPERIMENTAL PROCEDURE 110

5.1 BULK ASPHALTENE EXTRACTION FROM OIL 110
5.2 SEQUENTIAL PRECIPITATION OF ASPHALTENES 112

6 ANALYTICAL PROCEDURES 113

6.1 RE-OS ANALYSIS 113
6.2 ADDITIONAL ANALYSES 115

7 RESULTS 116

7.1 C, H, O AND S CONTENT OF OILS AND PRECIPITATED ASPHALTENES 116
7.2 QUANTIFICATION OF ASPHALTENES OBTAINED BY SUCCESSIVE PRECIPITATION EXPERIMENTS 117
7.3 RE AND OS ABUNDANCES IN THE ASPHALTENE FRACTIONS 118
7.4 V, NI CONTENTS 125

8 DISCUSSION 126

8.1 RE AND OS BEHAVIOR DURING ASPHALTENE PRECIPITATION 126
8.2 CONSEQUENCES FOR RE-OS RADIOMETRIC DATING 127

9 SUMMARY AND CONCLUSIONS 128

10 REFERENCES 130

11 APPENDIX: USE OF THE MEASURED $^{187}OS/^{188}OS$ RATIOS TO CORRECT FOR THE EXPERIMENTAL BLANK 135

PARTIE II : ETUDE DU COMPORTEMENT DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM LORS DU CONTACT ENTRE UNE HUILE ET UNE PHASE AQUEUSE. 139

1 PREAMBULE 141

1.1 CHIMIE ET GEOCHIMIE DE RE ET OS DANS LES OCEANS ET LES SEDIMENTS 141
1.1.1 Le rhénium 141
1.1.2 L'osmium 147
1.1.3 Comportement de Re et Os lors du lessivage et de l'érosion des black shales 150
1.2 INTERACTION ENTRE EAUX DE FORMATION ET FLUIDES PETROLIERS. 151
1.3 CHIMIE DES EAUX DE BASSIN 151

2 RÉSUMÉ EN FRANÇAIS 153

3 INTRODUCTION.....155

4 CHOICE OF REACTANTS.....157

4.1 OIL SAMPLES.....157
4.2 AQUEOUS SOLUTIONS.....159

5 METHODS.....160

5.1 CONTACT EXPERIMENTS.....160
5.2 RE AND OS ANALYSIS.....162

6 RESULTS.....164

6.1 VALIDATION OF THE CONTACT EXPERIMENT AND THE SEPARATION PROCEDURE.....164
6.2 OIL AND WATER MASSES BEFORE AND AFTER EXPERIMENTS.....168
6.3 CONTACT EXPERIMENTS – EVOLUTION OF RE AND OS CONCENTRATIONS WITH TIME.....168
6.4 EFFECT OF TEMPERATURE ON THE TRANSFERT OF RE BETWEEN AQUEOUS SOLUTION AND OIL.....174
6.5 EFFECT OF CONCENTRATION ON THE TRANSFER OF RE BETWEEN WATER AND OIL.....175

7 DISCUSSION.....177

7.1 THE TRANSFER OF RE AND OS FROM AQUEOUS SOLUTIONS TO OILS.....177
7.2 UPTAKE OF RE AND OS BY OILS IN PETROLEUM SYSTEMS.....178
7.3 IMPLICATIONS FOR THE RE-OS GEOCHRONOMETER.....181

8 CONCLUSION.....183

9 REFERENCES.....185

10 APPENDIX.....195

PARTIE III : SPECIATION DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LES HUILES.....199

1 ANALYSE DE RE ET OS PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X (RAYONNEMENT SYNCHROTRON).....203

2 ECHANTILLONS ET COMPOSES DE REFERENCE.....205

2.1 LES ECHANTILLONS.....205
2.2 LES COMPOSES DE REFERENCE.....207

3 TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES.....208

4 RESULTATS.....209

4.1 LES SEUILS L_{III} ET L_I DE L'OSMIUM/SPECIATION DE L'OSMIUM DANS LES HUILES.....209
4.1.1 Les spectres XANES, au seuil L_{III} de l'osmium.....209
4.1.2 Les spectres XANES, au seuil L_I de l'osmium.....213
4.2 LES SPECTRES EXAFS.....214

4.3 SIMULATION DES SPECTRES EXAFS 217
4.4 LES SEUILS L_{III} ET L_I DU RHENIUM/SPECIATION DU RHENIUM DANS LES HUILES 219
4.5.1 Les spectres XANES, au seuil L_{III} du rhénium 219
4.5.2 Les spectres XANES, au seuil L_I du rhénium 222
4.5 LES SPECTRES EXAFS 223
5 ANALYSE DE RE PAR Q-TOF-MS 225
6 DISCUSSION 228
6.1 TRANSFERT PAR ECHANGE DE SOLVANT 229
6.2 ACCOMODATION DES CHARGES NEGATIVES DANS UNE HUILE 230
6.3 TENSION INTERFACIALE ENTRE EAU ET HUILE 230
6.4 NEUTRALITE ELECTRIQUE DE LA PHASE AQUEUSE 231
7 CONCLUSION 231
8 REFERENCES 233
9 ANNEXE : LES COMPOSES DE REFERENCE 236

CHAPITRE IV : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 239
1 EFFET DE LA PRECIPITATION SEQUENTIELLE DES ASPHALTENES 243
2 TRANSFERT DES METAUX D'UNE PHASE AQUEUSE VERS L'HUILE 244
3 SPECIATION DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LA MATIERE ORGANIQUE 244
4 INTERPRETATION DES VALEURS RE/OS DANS LES PETROLES 246
5 PERSPECTIVES 249
6 REFERENCES 253
ANNEXES 257

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : CONTEXTE SCIENTIFIQUE/ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1. Formation du kérogène par la voie de dépolymérisation-polymérisation (d'après Tissot et Welte, 1984).....12

Figure 2. Formation du kérogène par la voie de la préservation sélective (d'après Rullkötter et Michaelis, 1990).....13

Figure 3. Diagramme de Van Krevelen : évolution des rapports H/C et O/C des trois types de kérogènes (modifié d'après Durand et Espitalié, 1973). 14

Figure 4. Schéma général des étapes de formation des hydrocarbures en fonction de la profondeur de la roche-mère (d'après Tissot et Welte, 1984) 17

Figure 5. Déplacement du pétrole à travers les surfaces minérales mouillées par l'eau (modifiée, d'après Durand 1988) 18

Figure 6. Exemple de piège structural sur anticlinal. 18

Figure 7. Fractionnement SARA d'un pétrole (modifié d'après (Tissot et Welte, 1984).....20

Figure 8. Diagramme ternaire montrant la composition SARA de 636 pétroles bruts. Les courbes représentent les contours de fréquence du nombre d'échantillon (d'après Tissot et Welte, 1984).....21

Figure 9. Principaux phénomènes affectant la composition des pétroles en réservoir (Blanc et Connan 1994).....24

Figure 10. Schéma des principaux éléments géométriques de système pétrolier (d'après Magoon et Dow, 1994).....25

Figure 11. Exemple d'une charte de système pétrolier (Magoon et Dow, 1994). Les éléments de systèmes pétroliers sont placés dans un cadre temporel, la plupart du temps déterminé par des datations relatives. 26

Figure 12. Classification périodique des éléments (les éléments 58 à 71 et 90 à 118 ne sont pas représentés) 34

Figure 13. Abondance relative des différents isotopes de Re et Os.....36

Figure 14. Datation par la méthode de la droite isochrone.....37

Figure 15. Droite isochrone développée pour la datation des Bakken Shale (Ravizza et Turekian, 1989) 39

Figure 16. Droite isochrone développée pour la formation des Exshaw (Selby et Creaser, 2005a) 40

Figure 17. Hypothèse du développement de la droite isochrone dans le cas des black shales (D'après Yann Hautevelle ; communication personnelle) 41

Figure 18. Droite isochrone développée par Selby et Creaser (2005b) pour la datation des huiles lourdes d'Alberta 43

Figure 19. Diagramme schématique d'après le modèle proposé par Selby et Creaser (2005), d'après Yann Hautevelle (communication personnelle) 44

Figure 20. Développement d'une droite dans le cas d'un fractionnement élémentaire par rapport à la roche-mère (RM). La pente de la droite ainsi obtenue pour les huiles n'a pas valeur d'âge absolu, le géochronomètre n'ayant pas été réinitialisé 49

Figure 21. Croissance radiogénique à partir d'une droite de mélange. Les points de la droite à t_0 sont issus du mélange de plusieurs huiles. 50

CHAPITRE II : DOSAGE DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LES MATRICES PETROLIERES

Figure 22. Localisation du gisement de Kursai (dans la zone pétrolifère de Janajol, zone C ; Yensepbayev et al. (2010) 68

Figure 23. Protocole d'extraction, de séparation et de purification de Re et Os 71

Figure 24. Courbe d'erreur de magnification du rhénium 74

Figure 25. Courbe d'erreur de magnification de l'osmium 74

Figure 26. Fermeture des tubes en quartz 77

Figure 27. La microdistillation de l'osmium (d'après Birck et al., 1997) 78

Figure 28. Conditionnement des colonnes chromatographiques avec résines échangeuses d'ions. 79

Figure 29. Principe d'un spectromètre de masse 81

Figure 30. Schéma de principe du TIMS Finnigan MAT262 (Cardon, 2007) 82

Figure 31. Schéma de principe d'un ICP-MS quadripolaire (ex : ELAN 6000) (http://iramis.cea.fr/sis2m/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=348) 87

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LES FLUIDES PETROLIERS

- **Partie I : Effet de la précipitation progressive des asphaltènes d'une huile sur le géochronomètre Re-Os**

Figure 32. Schéma de l'interaction résines-asphaltènes (proposé par McLean et Kilpatrick, 1997).....102

Figure 33. Procedure used to precipitate the bulk asphaltenes fraction from the initial crude oils. 112

Figure 34. Fractionation scheme used for separation of asphaltene fractions of different polarity (*n*-alkane = either *n*-pentane or *n*-heptane, see Tableau 10) from an initial pool of asphaltenes dissolved in DCM. 113

Figure 35. Cumulative quantity of asphaltenes precipitated at each sequential step expressed as percentage of the initial quantity of asphaltenes contained in the mother solution vs n-alkane concentration in binary solvent system of DCM and n-alkane. 117

Figure 36. Re and Os abundances and Re/Os ratio of the sequential asphaltenes precipitations series V. The asphaltenes precipitated correspond to the mid-point cumulative mass fractions with the progressive precipitation. Small bullets correspond to the different replicates for each fraction of series (■) and series 3 (■).....123

Figure 37. Re and Os abundances and Re/Os ratio of the sequential asphaltenes precipitations series K. The asphaltenes precipitated correspond to the mid-point cumulative mass fractions with the progressive precipitation. Series ● corresponds to the series 1, series ○ corresponds to the series 2 and series ○ corresponds to the series 3. Small bullets corresponds to the different replicates for series 3. 124

Figure 38. V and Ni abundances of the sequential asphaltenes precipitations series K1-. The asphaltenes precipitated correspond to the mid-point cumulative mass fractions with the progressive precipitation. 125

- **Partie II : Etude du comportement du rhénium et de l'osmium lors du contact entre une huile et une phase aqueuse**

Figure 39. Diagramme potentiel-pH pour le système Re-H_2O à 25 °C. Diagramme établi pour une concentration en espèces dissoutes de 10^{-6} ion g/l. (d'après Giraudeau et al., 1973), avec

une superposition des domaines de stabilité de la pyrite et de l'hématite (modifié d'après Garrels et Christ, 1965).....143

Figure 40. Diagramme Eh-pH pour le système Os-S-O-H à 25 °C, 1 bar (d'après Brookins, 1987) avec une superposition des domaines de stabilité de la pyrite et de l'hématite (modifié d'après Garrels et Christ, 1965). 149

Figure 41. Schematic drawing of a contact experiment in gold lined reactors.....160

Figure 42. Effect of contact time on the distribution of Re during oil-water contact experiments. Percentage of Re transferred into oil (Black; $Re_X = Re_{oil}$) and Re remaining in water (White; $Re_X = Re_{water}$) relative to the initial Re concentration in solution before contact 171

Figure 43. Series 4. Effect of contact time on the uptake of Os by oil. Percentage of Os transferred into oil (Black; $Os_X = Os_{oil}$) and Os remaining in water (White; $Os_X = Os_{water}$) during contact between oil and aqueous phases (relative to the initial Os concentration in solution before contact). The initial Os content in water was 10 ng/g or an absolute content of 90 ng 172

Figure 44. Series 3. Effect of contact time on the uptake of Os by oil. Percentage of Os transferred into oil (Black; $Os_X = Os_{oil}$) and Os remaining in water (White; $Os_X = Os_{water}$) during contact between oil and aqueous phase (relative to the initial Os concentration in solution before contact). The initial Os content in water was 1 ng/g or an absolute content of 9 ng 173

Figure 45. Re in aqueous (○) and oil (●) phases, after contact experiments (120h), for different temperatures. The initial concentration of Re in water was 10 µg/g. 175

Figure 46. Re transferred into oil (series 1, ● and series 2, ■) during contact with aqueous phases and Re missing in the water (series 1, ○ and series 2, □) after contact. 175

- **Partie III : Spéciation du rhénium et de l'osmium dans les huiles**

Figure 47. Exemple d'un spectre d'absorption X (spectre XAS = XANES + EXAFS) 204

Figure 48. Protocole expérimental des analyses XAS. Les concentrations indiquées sont relatives aux éléments Re et Os et non pas à leur complexe respectif (ReO_4^- et $OsCl_6^{2-}$).....206

Figure 49. Spectres XANES au seuil L_{III} de l'osmium pour des composés de référence (OsO_4, $OsCl_3$, $OsO_2.nH_2O$, OsS_2, Os metal) et des sédiments enrichis en $OsCl_6(NH_4)_2$ et OsO_4. (Yamashita et al., 2007).....210

Figure 50. Spectres XANES au seuil L_{III} de Os pour des composés de référence ($Os_3(CO)_{12}$, $Os_3C_{10}(CH_3)_{10}$, $OsCl_3$, OsO_2, $OsCl_6(NH_4)_2$) et des échantillons d'huile et d'asphaltènes (cf. Tableau 29). 212

Figure 51. Spectres XANES au seuil L_{III} de Os des échantillons d'huiles enrichies en Os (cf. Tableau 29). La différence (épaulement) entre Pechelbronn, $OsCl_6^{2-}$ et les huiles Zuata dénote peut-être une modification dans la première sphère de coordination d'Os dans les huiles Zuata. 212

Figure 52. Spectres XANES au seuil L_I de l'Os pour les composés de référence ($Os_3(CO)_{12}$, $Os_3C_{10}(CH_3)_{10}$, $OsCl_3$ et OsO_2) et des échantillons d'huiles enrichies en Os (cf. Tableau 29). L'allure des spectres de référence différe de celui des spectres des échantillons (huiles et asphaltènes). Une différence subtile est contastée entre Zuata et Pechelbronn. La référence $OsCl_6(NH_4)_2$ n'a pas été analysée au seuil L_I. 213

Figure 53. Oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ obtenues au seuil L_{III} de l'Os pour des composés de référence ($OsCl_3$, OsO_2, $OsCl_6(NH_4)_2$) et des huiles enrichies en osmium (cf. Tableau 29). Les spectres de fluorescence des échantillons P. Asph#2 et Z. oil#10 étant détériorés par la fluorescence du germanium (voir paragraphe sur la méthode), seule la partie en deça de 11000 eV a pu être exploitée pour l'EXAFS, ce qui explique l'arrêt du signal à 8 $Å^{-1}$ environ. Pour les autres échantillons d'huiles, les signaux ont été obtenus à l'aide d'un autre détecteur, et pour les références, les spectres ont été acquis en mode transmission. 215

Figure 54. Oscillations filtrées par Filtre Fourier pour le chloroosmate en solution aqueuse, et le chloroosmate dans les huiles #1 (Pechelbronn) et #5 (Zuata). La diminution de l'amplitude des oscillations à hauts k dans les huiles par rapport au standard indique une modification dans l'organisation ou la nature des atomes proches voisins dans la complexation de l'Os. Intervalle k pour la transformée de Fourier (TF): [2-10 $Å^{-1}$], fenêtre de Hanning (τ=1), intervalle R pour la TF inverse: [1.2-2.25 Å] (pic principal).....216

Figure 55. Simulation des oscillations EXAFS au seuil L_{III} de l'osmium pour la solution de $OsCl_6(NH_4)_2$-1000 µg/g, l'huile de Pechelbronn P. oil#1 et l'huile de Zuata Z. ol#5. Comparaison des oscillations k^3*khi(k) et de la transformée de Fourier. 218

Figure 56. Spectres XANES au seuil L_{III} de Re pour les composés de référence (ReS_2, $ReCl(CO)_5$, ReO_3 et ReO_4NH_4) et des échantillons (cf. Tableau 29). L'épaulement vers 10555 eV est commun à ReO_4NH_4 et aux échantillons (huiles et asphaltènes de Zuata et Pechelbronn). 220

Figure 57. Spectres XANES au seuil L_{III} de Re pour les huiles et asphaltènes enrichis en rhénium (cf. Tableau 29). Le seuil d'absorption est positionné à la même énergie que pour l'échantillon de référence de perrhénate d'ammonium, suggérant un état d'oxydation égal à +VII 221

Figure 58. Seuil L_I du rhenium - Spectres XANES des composés de référence (ReS_2, $ReCl(CO)_5$, ReO_3 and ReO_4^-) et des échantillons d'huiles, d'asphaltènes et de maltènes de Zuata et Pechelbronn (cf. Tableau 29). Noter la similitude entre les spectres du ReO_4NH_4 et les échantillons d'huiles, d'asphaltènes et de maltènes. Le pré-pic au seuil 12535 eV est caractéristique d'une coordination tétraédrique de Re (Tougerti et al., 2012). 222

Figure 59. Seuil L_{III} du Re, oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ de Re au seuil L_{III} des composés de référence (ReS_2, $ReCl(CO)_5$, ReO_3 et ReO_4^-) et des échantillons (cf. Tableau 29).....223

Figure 60. Transformée de Fourier pour les huiles Pechelbronn #3, Zuata #6 et la référence ReO_4NH_4 (aq.) sur l'intervalle k=[2-11 $Å^{-1}$], Hanning (τ=1). 224

Figure 61. Ocillations filtrées par transformée de Fourier (cf. Figure 60) pour le perrhénate en solution aqueuse, et le perrhénate dans les huiles #3 (Pechelbronn) et #6 (Zuata) pour l'intervalle R=[0.7-2] Å. 224

Figure 62. Spectre de masse simulé du rhénium. Le rhénium présente un profil particulier avec deux pics séparés de deux unités de masse, le premier étant moins intense que le deuxième pic. 225

Figure 63. Spectre de masse en mode négatif de l'huile Pechelbronn après 5 jours de contact avec une solution aqueuse de rhénium à 10 ng/g. Le pic le plus intense (250.9) correspond au signal du rhénium (cf. Figure 64). 226

Figure 64. Spectre de masse en mode négatif de l'huile Pechelbronn après 5 jours de contact avec une solution aqueuse de rhenium à 10 ng/g (zone 248-253). Détail du spectre indiquant des rapports d'abondances de masses typiques des isotopes de Re. 226

Figure 65. Spectre de masse simulé de ReO_4^-. 227

Figure 66. Spectre de masse en mode negatif d'une huile dans laquelle a été introduit du perrhénate de rhénium sous forme solide. 227

CHAPITRE IV : CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Figure 67. Réinitialisation isotopique – Les rapports isotopiques d'Os sont identiques, tandis que les rapports Re/Os sont différents selon la localité de l'aquifère (exemple de l'influence des oxydes de Fe-Mn). Les différents pièges pétroliers auront ainsi des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ identiques mais des rapports Re/Os différents. 248

Figure 68. Isochrone (t) développée dans les huiles suite à la fermeture hydrodynamique du piège pétrolier. 249

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : CONTEXTE SCIENTIFIFIQUE/ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 1. Composition élémentaire globale (en pourcentage massique) d'un pétrole (Hunt, 1996) 19

Tableau 2. Composition moyenne des pétroles réalisée sur 636 huiles (d'après Tissot et Welte, 1984) 21

Tableau 3. Abondances des isotopes de Re et Os 35

Tableau 4. Teneurs en Re et Os dans différents réservoirs. (ORS = Organic Rich Sediments). 42

CHAPITRE II : DOSAGE DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LES MATRICES PETROLIERES

Tableau 5. Constitution et analyse élémentaire des huiles 69

Tableau 6. Composition isotopique naturelle des isotopes de Re et Os et des traceurs utilisé (abd = abondance ; M atm = masse atomique). 72

Tableau 7. Principales espèces formés au cours de l'analyse de l'osmium..... 84

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LES FLUIDES PETROLIERS

- **Partie I : Effet de la précipitation progressive des asphaltènes d'une huile sur le géochronomètre Re-Os**

Tableau 8. Indice de réfraction de différents solvants (Buckley et al., 1998; Buenrostro-Gonzalez et al., 2004) 98

Tableau 9. Exemples de masses molaires proposées dans la littérature pour les particules d'asphaltènes. 101

Tableau 10. Identification of asphaltene fractions analyzed. 1: series of sequential precipitation for Kazakhstan and Venezuela oils. 2: Type of solvent used (n-C5=n-pentane, n-C7=n-heptane) for the precipitation of the asphaltenes from the initial oil/for the sequential precipitation. 3: number of precipitations steps. 4 : type of analysis performed. 110

Tableau 11. Whole oil and asphaltene fraction compositions 116

Tableau 12. Percentage of asphaltenes precipitated at each sequential step relative to the initial quantity of asphaltenes contained in the mother solution. K1-K4: Kazakhstan asphaltene series; V1-V3: Venezuela asphaltene series. F1-F5': precipitated fractions. The initial dilution is the oil/precipitant ratio for the precipitation of the bulk asphaltenes. 118

Tableau 13. Re, Os abundances and Re/Os ratios of V-oil and V-fractions.....120

Tableau 14. Re, Os abundances and Re/Os ratios of K-oil and K-fractions.....122

Tableau 15. V and Ni abundances of K1 sequential precipitation fractions (F1 to F5') and of bulk asphaltenes precipitated in heptane (n-C7). 126

- **Partie II : Etude du comportement du rhénium et de l'osmium lors du contact entre une huile et une phase aqueuse**

Tableau 16. Elemental analysis, Saturates, Aromatics, Resins Asphaltenes composition and Re-Os content of P-oil and V-oil used for the water-oil contact experiments.....158

Tableau 17. Operating conditions for the water-oil contact experiments.....161

Tableau 18. Results of test experiments on the capacity of gold lined reactors to adsorb or liberate rhenium in the presence of aqueous solutions. 164

Tableau 19. Results of test experiments on the capacity of DCM used for sample recovery and treatment to influence Re and Os concentration measurements (values are maximums because they are not corrected for the analytical blank).....167

Tableau 20. Re and Os measurements from water-oilcontact experiments for whicht DCM was not used in the samples recovery procedure. 167

Tableau 21. Re contents of oil and water samples after contact experiments. The initial content in the aqueous phase was 89000 ± 2000 ng (n=6) of Re. . [a]Some series analyzed in replicates [b]Percentage: relative to the initial Re load in the aqueous phase [c]Total(%): Total Re recovery (oil+water) relative to the initial load of the aqeous solution.....170

Tableau 22. Series 4. Absolute Os contents in oil and water samples after contact experiments. The initial Os content in water was 10 ng/g which represents an absolute content of 90 ng.[a] percentage relative to the initiam Os load of the aqueous phase. 171

Tableau 23. Series 3. Absolute Os contents in oil and water samples after contact experiments. The initial Os content in water was 1 ng/g or an absolute content of 9 ng.....173

Tableau 24. Re and Os in aqueous and oil phases, after contact experiments (120h), for different temperatures. The initial concentration of Re in water was 10 µg/g. The initial concentration of Os in water was 1 µg/g. 174

Tableau 25. Re mass balance between oil and water during contact experiments with increasing initial concentrations. *Percentage relative to initial Re load of the water phase. 176

Tableau 26. Re analyses in water phases after contact experiments using V-oil and P-oil....177

- **Partie III : Spéciation du rhénium et de l'osmium dans les huiles**

Tableau 27. Expériences préparées pour les expériences XAS. L'ensemble des expériences a été réalisé selon le protocole décrit dans la partie II (chapitre III). [a]Huile de départ (avant contact avec la phase aqueuse) ; [b]Concentration en Re et Os dans les phases aqueuses initiales, [c,d]Température et temps de contact durant les expériences. [e]Phases organiques analysées par XAS.....207

Tableau 28. Paramètres utilisés pour la simulation des spectres EXAFS de $OsCl_6(NH_4)_2$, P. oil #1 et Z. oil #5. 219

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

La détermination de l'existence d'un gisement est un défi important dans le cadre de l'exploration pétrolière. Ce domaine a fait l'objet de grands progrès, notamment grâce aux avancées dans le domaine de la géophysique et des simulations numériques qui permettent d'évaluer les potentiels en huile et gaz des bassins pétroliers et de déterminer les lieux de forages les plus favorables.

Cependant, la prédiction des gisements pétroliers nécessite de connaître l'histoire du système pétrolier, à savoir l'évolution de la matière organique en fonction de différents paramètres (enfouissement, histoire thermique, dégradation, génération des hydrocarbures, migration…) et ce, depuis la formation du bassin sédimentaire.

La datation et le traçage d'événements géologiques est un outil important dans cette investigation. Dans ce contexte, la datation des pétroles constitue un défi majeur. En effet, pouvoir dater les événements affectant les huiles permettrait de contraindre les modèles de formation, de migration et de piégeage des pétroles. Cependant, la majorité des outils utilisés pour reconstituer l'histoire d'un système pétrolier est basée sur des datations relatives ou des estimations indirectes (Hunt, 1979) mais peu permettent une datation absolue directe d'échantillons de pétrole. L'histoire thermique des roches sources est associée à une cinétique de formation des fluides pétroliers. Ces estimations impliquent de grandes incertitudes étant donnée la complexité géologique des bassins sédimentaires et des processus de migration associés.

Les outils permettant des datations absolues sont les systèmes radiochronométriques. Dans le cadre de la datation absolue des pétroles, le meilleur candidat connu à ce jour est le système radiogénique Re-Os. Malgré leurs faibles teneurs (ultra-traces) dans les huiles, l'avancée des techniques analytiques et le développement des outils d'analyse permettent aujourd'hui de déterminer avec précision des teneurs de l'ordre du fg/g.

Le rhénium et l'osmium sont des éléments organophiles (Miller, 2004 ; Selby et Creaser, 2005b; Selby et al., 2005 ; Rooney et al., 2012). Cette caractéristique vaut au couple Re-Os un fort succès pour la datation des dépôts sédimentaires riches en matière organique. Le système Re-Os a également démontré son utilité pour une application dans les fluides pétroliers. En effet, les rapports $^{187}Re/^{188}Os$ et $^{187}Os/^{188}Os$ mesurés sur des échantillons d'huile ou de bitume

supposés avoir la même source s'alignent sur des isochrones (ex : Selby et Creaser, 2005b ; Lillis et Selby ; 2013). Cependant, les événements réellement datés par cette méthode restent ambigus. En effet, les mécanismes permettant la réinitialisation du géochronomètre ne sont pas clairement établis. Ainsi, l'utilisation du système Re-Os nécessite une meilleure compréhension des événements permettant une homogénéisation isotopique des huiles à l'échelle d'un bassin et du fractionnement de l'élément père (Re) par rapport à l'élément fils (Os) (Selby et Creaser, 2005b). Ceci nécessite par conséquent une meilleure compréhension du comportement géochimique de Re et Os, vis-à-vis notamment de la matière organique.

Au cours de son évolution à travers le système pétrolier (génération-expulsion, migration, charge et préservation dans le réservoir), de nombreux évènements peuvent affecter le pétrole. Ce dernier peut subir de nombreuses modifications qui pourraient affecter sa teneur en métaux et par conséquent affecter le système Re-Os. L'histoire du système pétrolier permet de cibler trois événements majeurs susceptibles d'influencer le rapport Re/Os :

- La genèse et l'expulsion de l'huile de la roche mère,
- La perte des asphaltènes par précipitation tout au long de l'évolution de l'huile,
- Et enfin, l'interaction des huiles avec les eaux de bassins, notamment lors de leur séjour en réservoir.

L'objectif de cette étude est de contraindre le comportement de Re et Os lors de différents événements pouvant affecter un pétrole depuis sa genèse jusqu'à sa mise en place dans le réservoir, par des simulations en laboratoire. La genèse et l'expulsion de l'huile étant un point déjà abordé dans la littérature (Reisberg et al., 2008; Rooney et al., 2012; Cumming, 2013), cette thèse se concentrera sur les deux derniers processus par la réalisation d'expériences de précipitation d'asphaltènes et de contact entre huiles naturelles et solutions aqueuses de Re et Os. Il s'agit de vérifier si l'un des processus cités précédemment est susceptible d'homogénéiser les rapports Re/Os ou de fractionner le rhénium par rapport à l'osmium permettant ainsi la réinitialisation du géochronomètre. Cette thèse consistera également à apporter des réponses quant à la spéciation du rhénium et de l'osmium dans les huiles pétrolières notamment par l'analyse directe du rhénium et de l'osmium dans les huiles par spectroscopie d'absorption X utilisant le rayonnement synchrotron.

La thèse est organisée en 4 chapitres. Le premier chapitre resitue l'objet de la thèse dans le contexte scientifique par une synthèse bibliographique sur la notion de systèmes pétroliers, les géochronomètres utilisés ou pouvant être envisagés dans le cas des systèmes pétroliers ainsi que l'intérêt du géochronomètre Re-Os pour la datation des fluides pétroliers. La problématique de cette étude est détaillée à la fin du premier chapitre. Le deuxième chapitre présente les méthodes analytiques utilisées, à savoir le traitement chimique utilisé pour extraire, séparer et purifier le rhénium et l'osmium d'une matrice organique ou aqueuse en vue de leur analyse ainsi que les techniques spectrométriques utilisées pour analyser ces métaux. Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus des différentes expériences réalisées en laboratoire. Ce dernier s'articule autour de trois parties. La première partie traite du comportement du Re et Os lors de la précipitation des asphaltènes. Cette étude ayant fait l'objet d'un article publié dans la revue *Chemical Geology* (cf. Annexe 3 à la fin du manuscrit), est rédigé en grande partie en anglais. La seconde partie étudie l'échange potentiel du rhénium et de l'osmium entre une phase aqueuse et une huile pétrolière. Cette partie est également rédigée pour la plupart en anglais en vue d'une future publication. Enfin, la troisième partie étudie la spéciation du rhénium et de l'osmium dans les pétroles. Le quatrième chapitre conclu par une proposition d'interprétation des isochrones Re-Os des pétroles au vu des résultats obtenus par mes travaux.

Références

Cumming, V.M., 2013. Rhenium-osmium geochronology and geochemistry of ancient lacustrine sedimentary and petroleum systems (Thesis). Université de Durham, Durham.

Hunt, J.M., 1979. Petroleum Geochemistry and Geology. W. H. Freeman and Company, San Francisco.

Lillis, P.G., Selby, D., 2013. Evaluation of the rhenium–osmium geochronometer in the Phosphoria petroleum system, Bighorn Basin of Wyoming and Montana, USA. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 312–330.

Miller, C.A., 2004. Re-Os dating of algal laminites: reduction-enrichment of metals in the sedimentary environment and evidence for new geoporphyrins. University of Saskatchewan, Saskatoon.

Reisberg, L., Raymond Michels, Yann Hautevelle, 2008. Re/Os fractionation during generation and evolution of hydrocarbons. Geochim. Cosmochim. Acta A786.

Rooney, A.D., Selby, D., Lewan, M.D., Lillis, P.G., Houzay, J.-P., 2012. Evaluating Re–Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments. Geochim. Cosmochim. Acta 77, 275–291.

Selby, D., Creaser, R.A., 2005b. Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using rhenium-osmium isotopes. Science 308, 1293–1295.

Selby, D., Creaser, R.A., 2003. Re–Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods. Chem. Geol. 200, 225–240.

Selby, D., Creaser, R.A., Dewing, K., Fowler, M., 2005. Evaluation of bitumen as a ^{187}Re–^{187}Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada. Earth Planet. Sci. Lett. 235, 1–15.

CHAPITRE I :

CONTEXTE SCIENTIFIQUE/ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Contexte scientifique/Etude bibliographique

Ce premier chapitre permet d'établir les bases sur lesquelles reposent mes travaux de recherche : la géochimie organique et la chimie isotopique. Il présentera donc tout d'abord les notions liées aux systèmes pétroliers puis aux systèmes de datation.

1 Les systèmes pétroliers

Les organismes vivants (végétaux, animaux, microorganismes) sont principalement composés de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. A leur mort, la majeure partie de cette matière organique est recyclée par la biosphère. Cependant, une petite partie (0.1 %) est enfouie et préservée dans des roches sédimentaires (Tissot et Welte, 1984). L'évolution de la matière organique durant les premiers stades d'enfouissement conduit à la formation du kérogène.

Il existe différents processus de préservation de la matière organique. Le premier mécanisme connu est la dépolymérisation-polymérisation (ou dégradation-recondensation) (Figure 1). Les polymères naturels tels que les protéines et les polysaccharides sont dégradés par des bactéries en monomères. Une partie de ces monomères est minéralisé (CO_2, H_2O) et une autre partie se recondense (polymérisation) de façon aléatoire formant ainsi des géopolymères résistant à la dégradation (kérogène). Les lipides (partie droite de la Figure 1) non concernés par le processus de dégradation-recondensation sont préservés en tant que fossiles géochimiques.

Pour expliquer la présence de microfossiles un processus de préservation sélective (Figure 2) est proposé (Rullkötter et Michaelis, 1990). Certaines biomolécules sont résistantes aux processus de dépolymérisation-polymérisation et la préservation des structures de ces biomolécules est identifiable au microscope à transmission. Au modèle de préservation sélective peut s'ajouter l'incorporation du soufre, notamment par la réaction de la matière organique avec H_2S pour former des composés organo-soufrés. Enfin, toujours dans les processus de préservation sélective, peut s'ajouter la préservation par encapsulement. Les argiles sur lesquels la matière organique peut s'adsorber formerait un écran entre la matière organique et le milieu agressif.

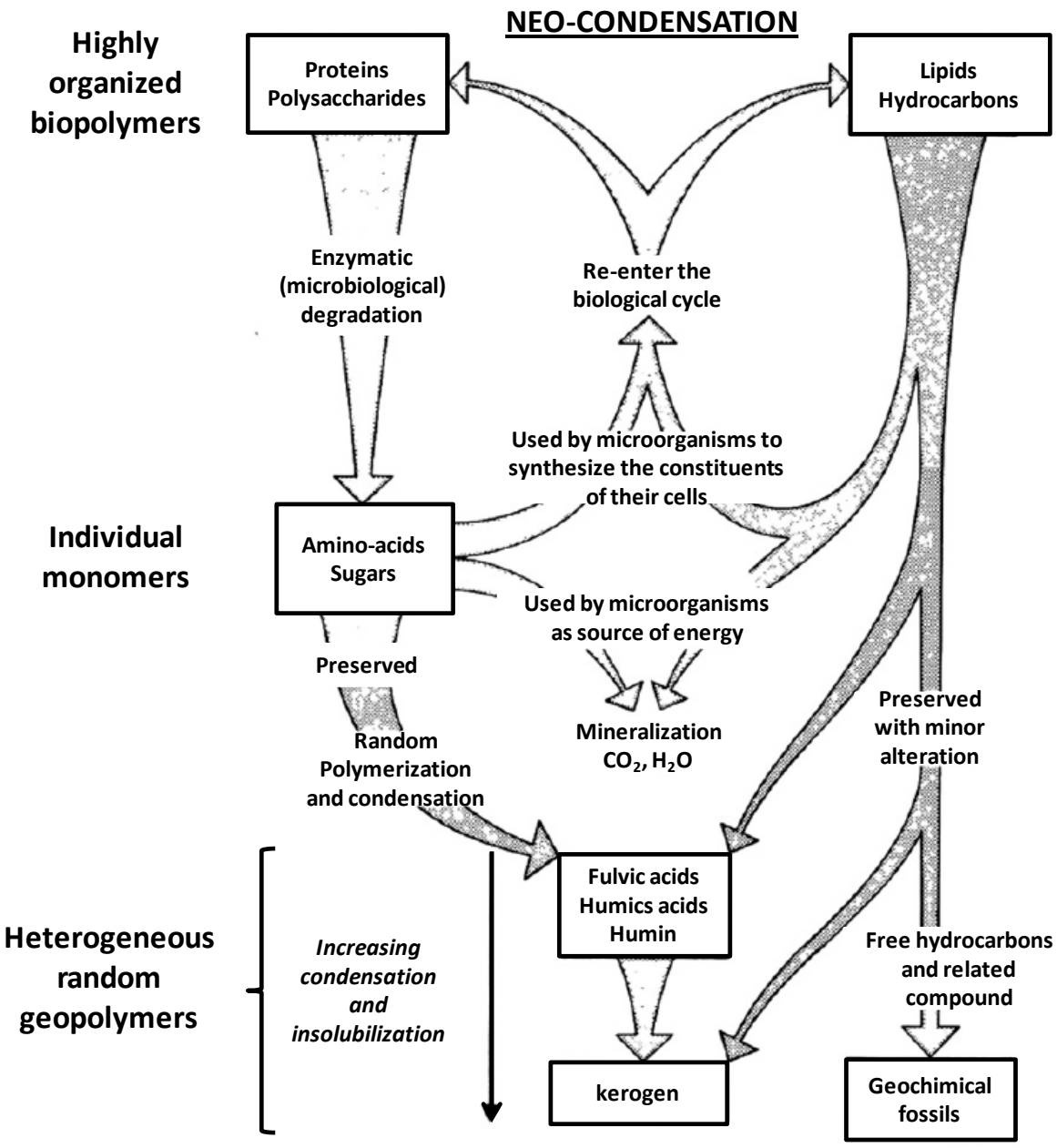


Figure 1. Formation du kérogène par la voie de dépolymérisation-polymérisation (d'après Tissot et Welte, 1984)

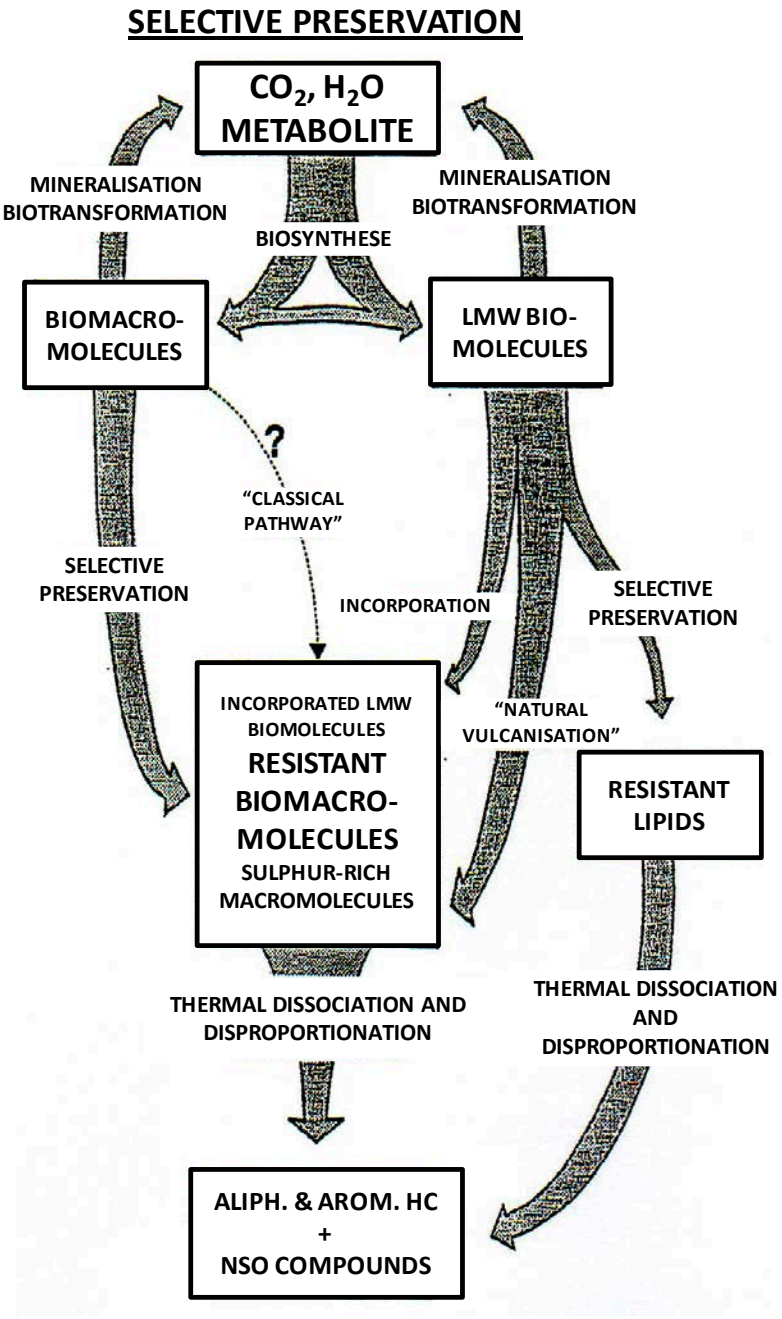


Figure 2. Formation du kérogène par la voie de la préservation sélective (d'après Rullkötter et Michaelis, 1990)

1.1 Caractérisation de la matière organique fossile (kérogène)

Le kérogène est généralement défini comme étant la matière organique insoluble (dans les solvants organiques usuels) dispersée dans la roche sédimentaire (Vandenbroucke et Largeau, 2007). Sa structure chimique dépend de la nature des précurseurs biologiques et des conditions physico-chimiques et biochimiques du dépôt. Il existe ainsi trois types de kérogènes liés à trois environnements de dépôts différents. L'analyse de la composition élémentaire globale en carbone, hydrogène et oxygène de kérogènes de différentes origines permet d'établir le diagramme de Van Krevelen (Figure 3). Tout d'abord utilisé par Van Krevelen (1961) pour caractériser les charbons et leur carbonification, ce type de diagramme permet également de classer les différents types de kérogènes selon leurs environnements de dépôt et de caractériser leurs évolutions diagénétiques avec l'enfouissement (Durand, 1980).

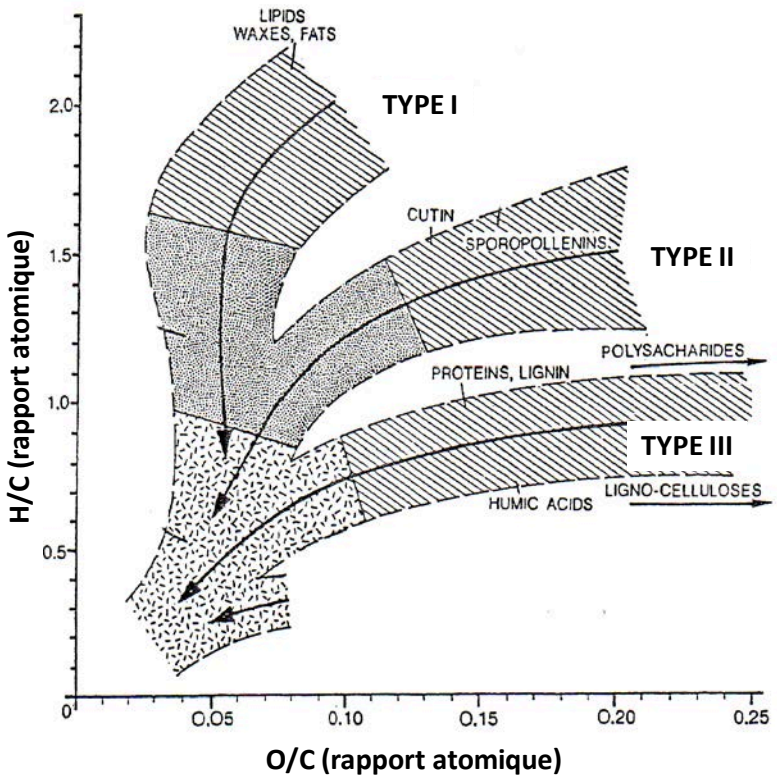


Figure 3. Diagramme de Van Krevelen : évolution des rapports H/C et O/C des trois types de kérogènes (modifié d'après Durand et Espitalié, 1973).

Les caractéristiques des trois types de kérogènes établis par les chemins d'évolution sont présentées ci-dessous, basées sur le diagramme de Van Krevelen (Figure 3) ainsi que sur l'interprétation fournie par Tissot et Welte (1984).

1.1.1 Les kérogènes de type I

Les *kérogènes de type I* sont très pauvres en oxygène (rapport O/C inférieur à 0.1) et sont caractérisés par un rapport H/C supérieur à 1.5 pour les kérogènes immatures. Ils sont composés essentiellement de chaînes aliphatiques et de quelques noyaux aromatiques. Ces kérogènes sont d'origines algaire et bactérienne et déposés dans les sédiments lacustres. Ils possèdent un fort potentiel à générer de l'huile.

1.1.2 Les kérogènes de type II

Les *kérogènes de type II* sont caractérisés par des rapports H/C moins élevés que pour le type I et des rapports O/C un peu plus élevés. Ils contiennent plus de molécules aromatiques et naphténiques. Ces kérogènes sont d'origine marine et ont comme biomasse d'origine principalement des planctons. Leur potentiel à générer de l'huile est plus faible que les kérogènes de type I.

1.1.3 Les kérogènes de type III

Les *kérogènes de type III* sont caractérisés par des rapports H/C faibles et des rapports O/C élevés qui traduisent une composition riches en structures polyaromatiques et en groupements fonctionnels oxygénés. Ils possèdent peu et de petites chaines aliphatiques. Ces kérogènes, d'origine terrestre (environnements fluviatiles et deltaïques), proviennent des végétaux supérieurs. Leur potentiel à générer de l'huile est modéré et celui à générer des gaz est élevé.

1.2 Maturation thermique du kérogène et genèse du pétrole

Les compositions chimiques initiales des trois types de kérogènes s'expliquent par la nature des biomasses ainsi que par les conditions de préservation. Les autres compositions chimiques, se traduisent au travers des différentes phases de transformation de la matière organique lors de son enfouissement : la diagenèse, la catagenèse et la métagenèse (Tissot et Welte, 1984). Ces différentes phases sont décrites ci-après.

1.2.1 La diagenèse

La première tendance des courbes d'évolution sur le diagramme de Van Krevelen (Figure 3) correspond à la diagenèse. Cette phase est marquée par une forte diminution du rapport O/C atomique. Elle traduit la perte des fonctions oxygénées labiles (carboxyles,

carbonyles, éthers, esters, cétones…). Les principaux effluents générés sont l'eau et le CO_2. L'extrait organique est prédominé par les composés hétéroatomiques (N, S, O). .

1.2.2 La catagenèse

Dans une seconde phase, les kérogènes enregistrent une diminution importante du rapport H/C atomique. Cette évolution est liée à la perte des groupements aliphatiques et à une augmentation de l'aromatisation des cycles naphténiques. Elle signe la formation d'hydrocarbures liquides et gazeux, qui après expulsion formeront le pétrole.

1.2.3 La métagenèse

Dans le dernier stade de transformation du kérogène les rapports H/C et O/C tendent vers zéro et le taux de carbone dans les kérogènes peut alors atteindre 90 %. Les principales bandes observées en IR sont les bandes C=C. Durant cette phase il se produit un réarrangement des feuillets aromatiques avec une structure du kérogène évoluant vers celle des graphitoïdes. La conséquence de ces transformations est la formation de méthane.

1.2.4 Fenêtres à huile et à gaz

L'histoire de la formation du pétrole en fonction de la profondeur de la roche-mère est résumée dans la Figure 4. Les premières étapes d'enfouissement correspondent au stade de la diagenèse du kérogène et définissent la zone immature. La catagenèse correspond à la principale zone de génération de l'huile (craquage primaire) mais également au début de la zone de craquage secondaire des hydrocarbures (production de gaz humides et de méthane). Enfin, les conditions d'enfouissement correspondant à la métagenèse définissent la fenêtre à gaz (Figure 4).

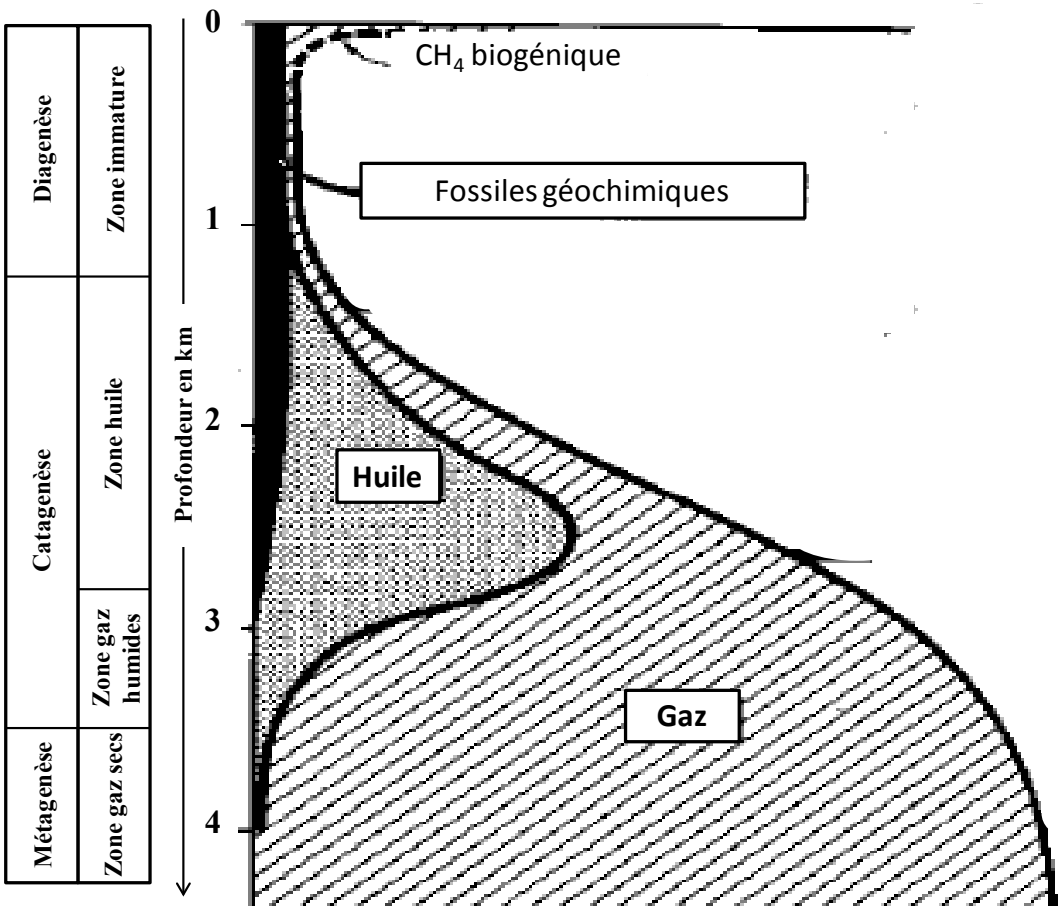


Figure 4. Schéma général des étapes de formation des hydrocarbures en fonction de la profondeur de la roche-mère (d'après Tissot et Welte, 1984)

1.3 Migration (primaire, secondaire)

La formation du pétrole induit dans la roche-mère des surpressions qui créent un réseau perméable. Ce réseau s'interconnecte avec les perméabilités préexistantes (variations de faciès, fracturations tectoniques). Les surpressions permettent aussi aux fluides hydrocarbonés de se déplacer au sein de la roche-mère : c'est la migration primaire. Les fluides hydrocarbonés sont ensuite expulsés de la roche-mère vers les roches perméables du réseau de réseau de drainage. Dans ce dernier, la poussée d'Archimède est la principale force qui permet le mouvement du pétrole : c'est le domaine de la migration secondaire (Durand, 1988; Liu et al., 2008). Les principales forces contraires aux forces d'Archimède sont les forces capillaires dues aux tensions interfaciales entre l'eau, l'huile et les surfaces minérales (Figure 5). Ainsi, pour passer à travers les pores, l'huile a besoin d'une force de poussée supérieure aux forces capillaires (Durand, 1988).

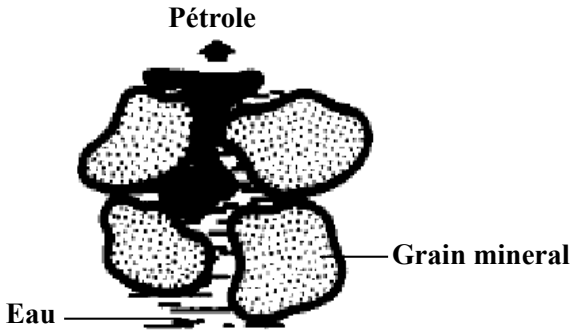


Figure 5. Déplacement du pétrole à travers les surfaces minérales mouillées par l'eau (modifiée, d'après Durand 1988)

1.4 Accumulation du pétrole dans un réservoir pétrolier

Une roche réservoir pétrolière est une roche poreuse-perméable. La porosité des roches définit leur capacité à contenir de l'huile ou du gaz. Elle est comprise entre 5 et 30 % du volume total de la roche (Tissot et Welte, 1984; Chilingarian et al., 2005; Liu et al., 2008). La perméabilité des roches définit leur capacité à laisser passer les fluides pétroliers en vue de leur exploitation (Chilingarian et al., 2005). Une roche couverture est une roche imperméable.

La combinaison d'une roche poreuse-perméable et d'une roche imperméable dans des conditions structurales et/ou stratigraphiques spécifiques peut constituer un piège. La formation d'un gisement pétrolier nécessite donc la migration du pétrole vers des pièges. La roche couverture permet donc de confiner et de préserver les hydrocarbures puisque son absence se traduit par une migration des hydrocarbures vers la surface.

Il existe ainsi différents types de pièges. Par exemple, lorsque la géométrie du piège est héritée des conditions sédimentaires de dépôt on parle de piège stratigraphique. Lorsqu'elle est héritée de mouvements tectoniques on parle de piège structural (ex : Figure 6).

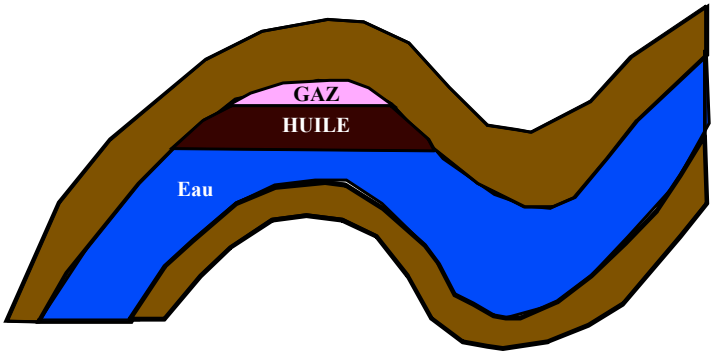


Figure 6. Exemple de piège structural sur anticlinal.

1.5 Matière organique générée (pétrole)

Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures contenant des composés oxygénés, azotés, soufrés et des métaux à l'état de traces. Ce mélange représente des dizaines de milliers de composés différents (Hughey et al., 2002; Wu et al., 2003). La composition d'un pétrole est gouvernée par plusieurs facteurs principaux. Elle dépend tout d'abord de la nature de la roche-mère, de la maturité thermique et enfin des phénomènes modifiant l'huile pendant la migration secondaire et son séjour en réservoirs.

1.5.1 Composition élémentaire :

Un pétrole peut être caractérisé par la composition des éléments majoritaires (C, H, O, N et S ; Hunt, 1996; Speight, 2001). Les valeurs indiquées dans le Tableau 1 ne sont qu'une estimation globale. Elles varient en fonction de chaque pétrole. Ainsi, une huile est principalement composée de carbone et d'hydrogène (constituants des hydrocarbures). L'oxygène, l'azote et le soufre ne représentent qu'un faible pourcentage.

Tableau 1. Composition élémentaire globale (en pourcentage massique) d'un pétrole (Hunt, 1996)

Carbone	Hydrogène	Oxygène	Azote	Soufre
85 %	13 %	0.5 %	0,5 %	1 %

1.5.2 Fractions SARA :

Une autre des façons de classer les huiles consiste à les séparer en 4 familles structurelles différentes : les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques, les résines et les asphaltènes. Cette procédure de séparation du pétrole est communément appelée fractionnement SARA (Figure 7). Ce sigle correspond à : S = hydrocarbures (HC) Saturés, A= hydrocarbures (HC) Aromatiques, R = Résines, A = Asphaltènes. La fraction « asphaltènes » est précipitée par des *n*-alcanes de bas poids moléculaire. Les trois autres fractions sont obtenues successivement par chromatographie liquide (Figure 7).

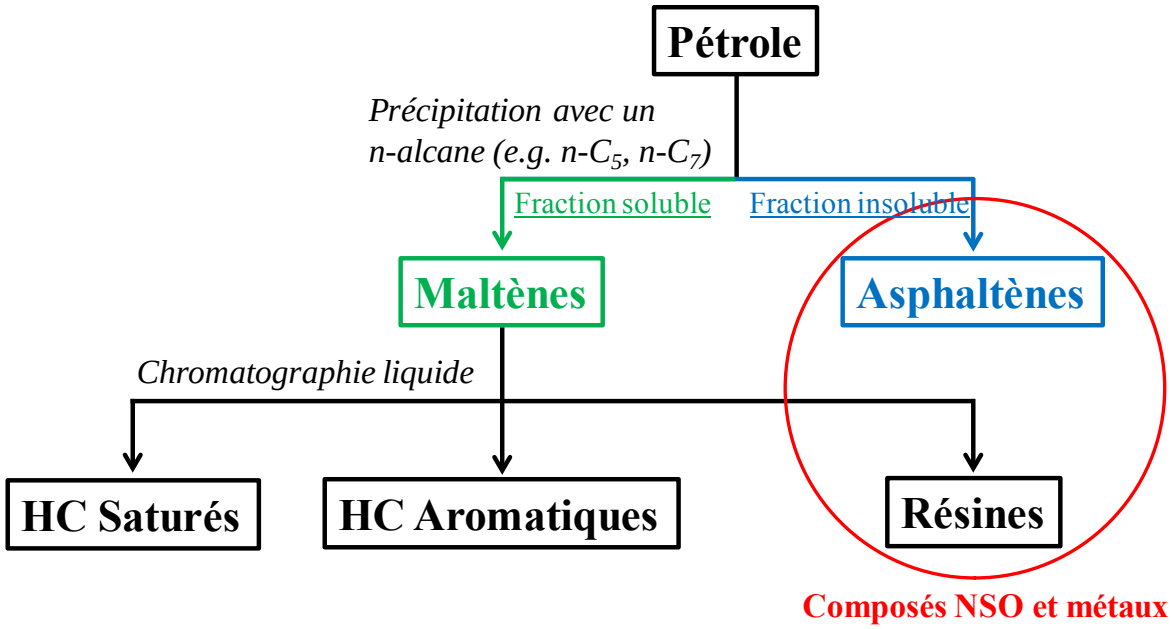


Figure 7. Fractionnement SARA d'un pétrole (modifié d'après (Tissot et Welte, 1984)

Les fractions des composés aliphatiques et aromatiques sont bien définies. En effet, la fraction aliphatique (ou hydrocarbures saturés) comprend les normal-alcanes, les alcanes ramifiés et les cycloalcanes. La fraction aromatique comprend les composés aromatiques purs, les cycloalcanes aromatiques mais également des composés aromatiques soufrés. Par contre, dans la famille des résines et des asphaltènes, les composés sont plus complexes. Il s'agit de molécules polycycliques contenant des hétéroatomes (N, S, O) et des éléments métalliques mais leur structure est mal connue même si des progrès récents ont été faits dans ce domaine (Mullins et al., 2007). La différence entre résines et asphaltènes est par ailleurs uniquement protocolaire et dépend du choix du précipitant pour les asphaltènes.

Une étude rassemblant la composition de 636 huiles différentes sur un digramme ternaire (Tissot et Welte, 1984) montre que globalement la fraction aliphatique est la partie la plus abondante dans un pétrole. Cette fraction est suivie des aromatiques puis de la fraction « résines + asphaltènes » (Figure 2 et Tableau 2). Dans ce diagramme, les courbes d'isofréquences montrent que plus de 95% des huiles brutes « normales » contiennent plus de 40 % d'hydrocarbures saturés, entre 20 et 45 % d'hydrocarbures aromatiques et entre 0 et 40 % de résines + asphaltènes. La part « résines + asphaltènes » peut cependant atteindre 60 % de l'huile pour les huiles les plus lourdes.

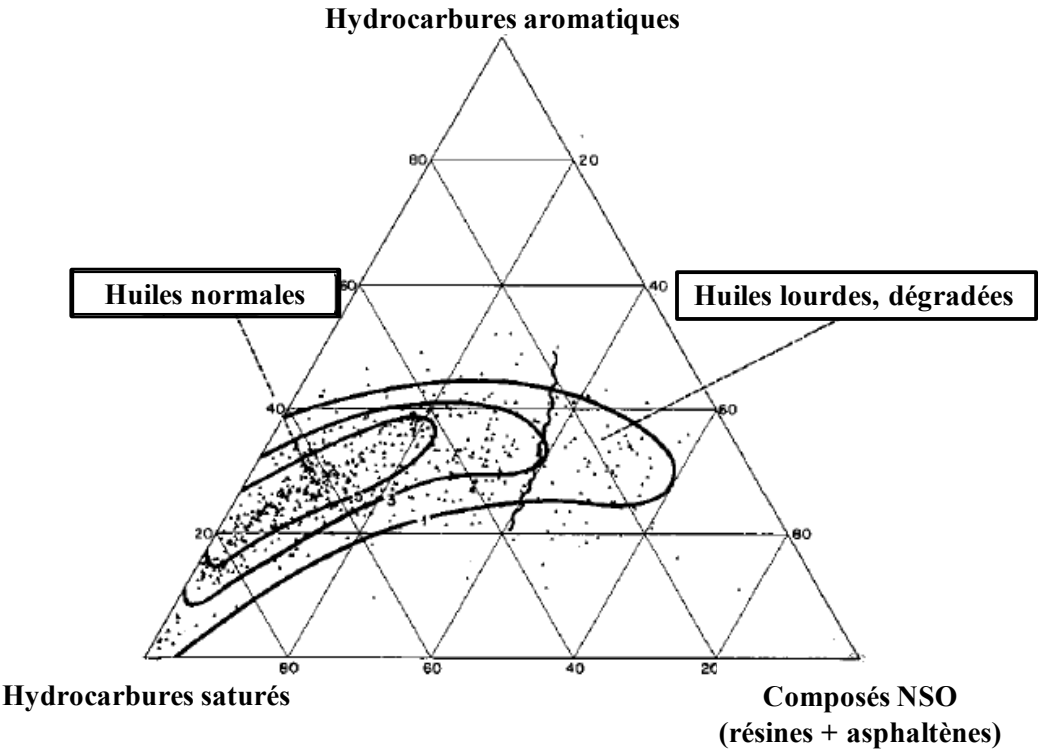


Figure 8. Diagramme ternaire montrant la composition SARA de 636 pétroles bruts. Les courbes représentent les contours de fréquence du nombre d'échantillon (d'après Tissot et Welte, 1984).

Tableau 2. Composition moyenne des pétroles réalisée sur 636 huiles (d'après Tissot et Welte, 1984)

Hydrocarbures saturés	Hydrocarbures aromatiques	Résines et asphaltènes
~53 %	~28 %	~19 %

1.5.2.1 Les processus d'altération du pétrole

L'altération de l'huile dans les réservoirs peut être due à de nombreux phénomènes :

- La maturation thermique (altération thermique) :

La maturation thermique dépend de la température du réservoir. L'altération thermique de l'huile (craquage des composés lourds) tend à la rendre plus légère avec la formation de composés à bas poids moléculaires. Par la même occasion, des gaz (méthane) sont formés. Aux températures très élevées, l'altération thermique conduit à la formation d'une fraction très légère d'hydrocarbures et d'un pyrobitume (matrice organique « insoluble » issue du craquage secondaire d'hydrocarbures liquides). Les huiles matures sont ainsi plus légères (Tissot et Welte, 1984).

- Le lessivage par les eaux (water washing) (Bailey et al., 1973) :

Le lessivage de l'huile entraine l'extraction des molécules légères par des eaux, ce qui à tendance à alourdir l'huile. Les hydrocarbures légers sont plus solubles dans l'eau que les hydrocarbures lourds (Lafargue et Barker, 1988). Le phénomène de « water washing » a notamment lieu à l'interface eau/huile dans les réservoirs (Lafargue et Barker, 1988).

- La biodégradation (Bailey et al., 1973; Hunt, 1979):

Lorsque la température des réservoirs est inférieure à 80°C, des micro-organismes peuvent utiliser les hydrocarbures pour leurs besoins métaboliques, que ce soit en conditions aérobies ou anaérobies (Prince et al., 2013). Les bactéries attaquent préférentiellement les hydrocarbures saturés (alcanes ou cyclo-alcanes) mais les petits noyaux aromatiques (ex : benzène, toluène) peuvent également être métabolisés. L'huile s'enrichit ainsi relativement en composés NSO (résines et asphaltènes). La *biodégradation* tend ainsi à rendre l'huile plus lourde (augmentation de la densité, de la viscosité) et à l'oxyder (augmentation de l'acidité). L'activité microbienne serait la principale cause de formation des réservoirs d'huile lourde.

- L'oxydation (Charrié-Duhaut et al., 2000) :

Les hydrocarbures peuvent être oxydés par l'oxygène de l'atmosphère (lorsqu'ils atteignent la surface), ou par l'oxygène dissous dans les eaux souterraines. Ceci a pour conséquence une augmentation de composés oxygénés dans le pétrole mais également de composés lourds. Les composés oxydés sont aussi bien des composés saturés, aromatiques ou les composés les plus lourds du pétrole. L'oxygénation des hydrocarbures augmente ainsi leur solubilité dans l'eau. L'apport des hydrocarbures dans l'eau facilite également leur biodégradation.

- Réduction thermochimique des sulfates et sulfurisation des huiles (Hunt, 1979 ; Amrani et al., 2008, 2012 ; Zhang et al., 2008) :

Deux phénomènes éventuellement couplés et impliquant la réactivité du soufre altèrent la composition des pétroles en réservoir. Ainsi, la réduction thermochimique des sulfates par les hydrocarbures a des conséquences multiples : 1) l'oxydation des hydrocarbures en CO_2, H_2O et acides organiques 2) la formation de composés organo-soufrés 3) la formation de soufre élémentaire et de H_2S. Le soufre élémentaire peut réagir avec H_2S pour former des

polysulfures H_2S_x. Les polysulfures sont des agents oxydants forts qui dans des conditions de températures élevées conduisent à une destruction des hydrocarbures saturés. H_2S peut réagir directement avec les hydrocarbures pour former des composés organo-soufrés (Nguyen, 2012). De nombreux chemins réactionnels sont possibles, mais le résultat final est la réduction de la quantité d'hydrocarbures et l'augmentation des composés soufrés dans l'huile.

- Le « deasphalting » :

Le « deasphalting » est le terme anglais désignant la perte d'asphaltènes de l'huile par précipitation de ces derniers. De nombreux facteurs peuvent être responsables de ce phénomène. Les principaux sont la pression (P), la température (T), la composition du fluide pétrolier ou la formation d'émulsion (Gonzalez Rodriguez, 2008; Jafari Behbahani et al., 2011). Durant la migration, le gradient P-T de la formation est le principal facteur responsable de la perte des asphaltènes (Khavari-Khorasani et al., 1998). L'adsorption d'une fraction de l'huile sur des surfaces minérales entraine un changement dans la composition de l'huile (Pan et al., 2002). Lorsque l'huile perd des asphaltènes, elle devient plus légère. Ce changement dans la composition de l'huile entraine également un changement des conditions PVT de l'huile. Ces nouvelles conditions entrainent à leur tour une précipitation des asphaltènes. Le mélange d'huiles différentes durant la migration ou la charge des réservoirs change également leur composition. Des asphaltènes peuvent par conséquent précipiter. La recharge en gaz des réservoirs peut aussi entrainer une précipitation d'asphaltènes. Enfin, durant la production des huiles, les pétroliers font face à de nombreux problèmes quant aux précipitations d'asphaltènes entrainant une diminution drastique de la perméabilité du réservoir et d'obstruction des pipelines.

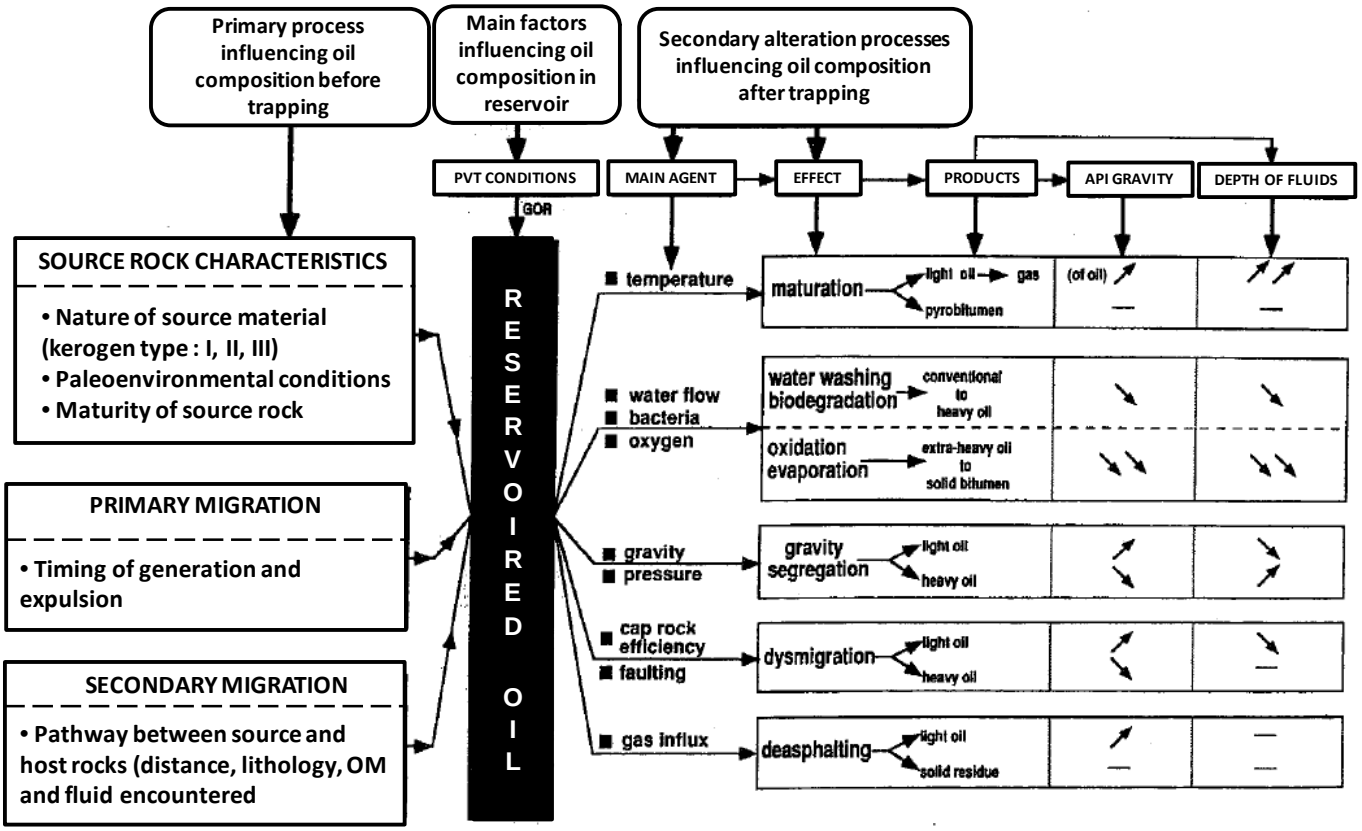


Figure 9. Principaux phénomènes affectant la composition des pétroles en réservoir (Blanc et Connan 1994)

1.6 La notion de système pétrolier. Charte des événements

Un système pétrolier (Figure 10) définit un système qui inclut tous les éléments et les processus nécessaire à l'accumulation de fluides pétroliers (Magoon et Dow, 1994). Un système pétrolier comprend donc la roche-mère pétrolière, les composés qui en découlent (pétrole, gaz, eau…), des roches réservoirs et des roches couvertures (« seal rock » and « overburden rock »). Les processus impliqués dans la création d'un système pétrolier sont principalement la formation du piège, la génération-migration-accumulation des fluides pétroliers ainsi que leur préservation. Tous ces éléments sont fonction du temps et de l'espace pour que l'accumulation du pétrole généré puisse avoir lieu.

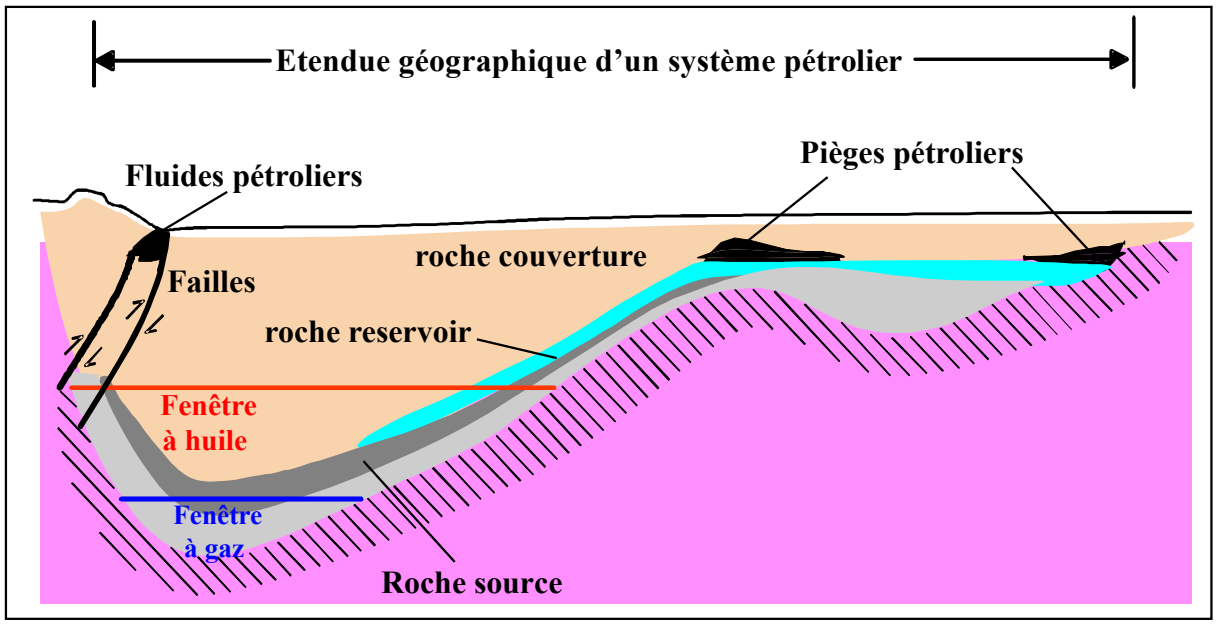


Figure 10. Schéma des principaux éléments géométriques de système pétrolier (d'après Magoon et Dow, 1994)

L'estimation des réserves pétrolières est un point central pour l'économie de l'énergie. L'extraction des hydrocarbures ayant un coût, pour réduire le risque d'investissement en exploration pétrolière, il est nécessaire de s'assurer de la présence d'hydrocarbures dans un réservoir mais également des volumes disponibles et du type de fluides avant de procéder au forage. Cette prévision se fait par modélisation du système mais nécessite avant tout une étude physique du basin pour pouvoir alimenter le modèle.

La simulation de bassin sédimentaire a pour objectif de reconstruire son évolution thermique et géologique en vue d'obtenir des informations sur les fluides que le bassin comporte (Welte et Yalçin, 1988). Ainsi, pour garantir un taux de succès élevé de l'exploration des bassins sédimentaires, il est indispensable de bien caractériser qualitativement et quantitativement la formation des hydrocarbures, leur migration ainsi que leur accumulation dans les pièges pétroliers. L'enjeu est ainsi d'estimer et de prédire le potentiel des réserves en huile et en gaz ainsi que leur qualité.

L'étude des gisements d'hydrocarbures fait intervenir de très nombreux domaines des géosciences. La sédimentologie (porosité, perméabilité…) du terrain, sa tectonique, sa structure, sa lithologie (nature des différentes couches sédimentaires…) sont ainsi des éléments cruciaux. L'étude nécessite également des mesures pétrophysiques, sismologiques, hydrodynamique, thermodynamiques ou géochimiques pour déterminer des caractéristiques géologiques, géophysiques et géochimiques du terrain à explorer. Les interprétations

sismiques permettent par exemple de délimiter des structures fermées et ainsi de repérer des réservoirs potentiels. Les données sont intégrées dans les logiciels de modélisations qui permettent de simuler le dépôt sédimentaire, l'enfouissement, les conditions de pression et de température ainsi que la production des fluides (Al-Hajeri et al., 2009).

La géochimie organique joue un rôle important dans la prédiction de la production potentielle de pétroles d'une roche sédimentaire notamment grâce aux travaux sur la maturation artificielle (Lafargue et al., 1990; Lewan et Ruble, 2002) et les pyrolyses Rock-Eval (Behar et al., 2001; Espitalié et al., 1985). La caractérisation géochimique d'un bassin sédimentaire ainsi que la caractérisation géochimique des fluides pétroliers permettent ainsi, avec la connaissance structurale du bassin de relier les fluides pétroliers à leur roche-mère (Peters et al., 2005).

L'ensemble des caractéristiques d'un système pétrolier sont synthétisés dans la charte des événements (Figure 11).

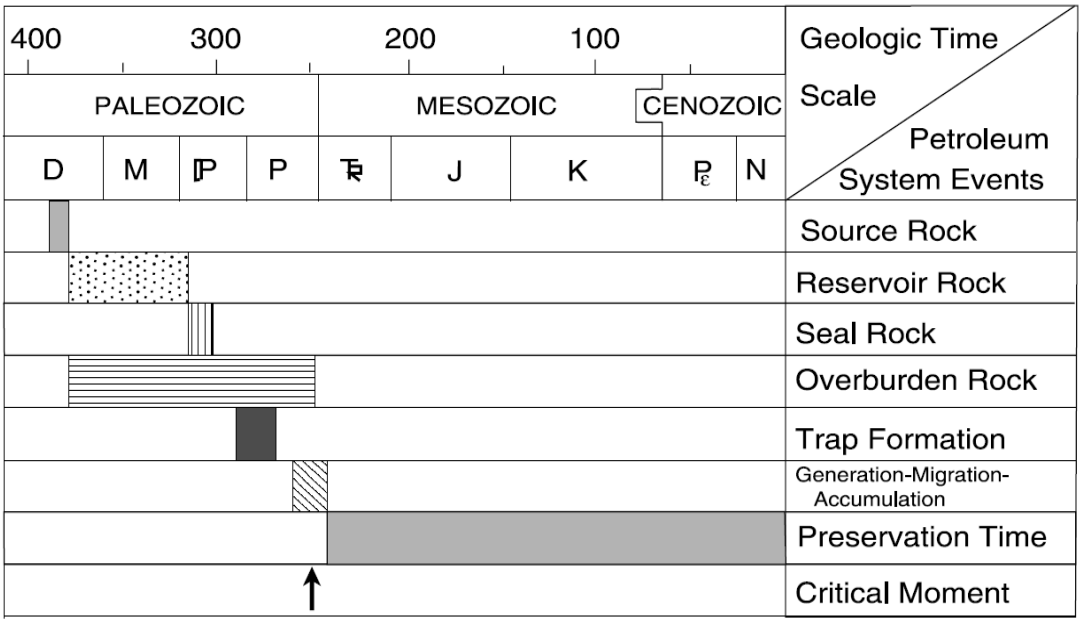


Figure 11. Exemple d'une charte de système pétrolier (Magoon et Dow, 1994). Les éléments de systèmes pétroliers sont placés dans un cadre temporel, la plupart du temps déterminé par des datations relatives.

Cette dernière identifie tous les éléments statiques et dynamiques d'un système pétrolier et leurs combinaisons dans un scénario. Ce dernier inclut les aspects géométriques (synthétisés dans des cartes et des coupes géologiques) et une dimension temporelle. L'âge des événements de système pétrolier est probablement le paramètre contenant le plus d'erreur. En effet, l'âge est la plus part du temps déterminé de façon relative en combinant plusieurs

scénarios géologiques (stratigraphie, paléontologie, tectonique etc…) par séquences de successions logiques. Cet exercice cumule ainsi toutes les erreurs des sources d'informations. La modélisation cinétique de genèse du pétrole est ainsi couplée au scénario d'enfouissement et aux hypothèses sur la thermicité du bassin pour déterminer l'âge de genèse des hydrocarbures. L'application de la géochimie isotopique par l'utilisation de géochronomètres permet toutefois de dater de façon absolue certains éléments et événements liés.

Ainsi, l'un des principaux objectifs de la simulation des bassins et fluides pétroliers est la détermination des âges de formation des pièges pétroliers, de générations des fluides, leur migration ainsi que leur accumulation dans les roches réservoirs (Pevear, 1999).

2 Géochimie isotopique et géochronologie

La géochimie isotopique s'intéresse à l'abondance et à la répartition des différents isotopes constitutifs d'un élément pour comprendre les mécanismes géologiques. Elle permet ainsi d'utiliser les isotopes radiogéniques comme géochronomètre. Certains isotopes stables sont utilisés comme géothermomètres et de nombreux isotopes (stables et radiogéniques) servent également de traceurs.

2.1 Tentatives de datation de la matière organique

L'utilisation des systèmes radiogéniques est le fruit de plusieurs découvertes qui se sont succédées depuis la fin du XIX^{ème} siècle. L'une des premières est la découverte de la radioactivité naturelle par Henri Becquerel en 1896. La radioactivité est reconnue aujourd'hui comme le seul processus naturel susceptible de fournir une horloge géologique absolue.

Généralement, les systèmes radiogéniques sont liés à la matière minérale. Dans le cadre de cette thèse, il s'agit de dater des évènements liés à des fluides pétroliers (et donc de la matière organique). Les fluides sont des systèmes compliqués puisqu'ils peuvent se déplacer et donc se modifier pendant l'histoire géologique.

Plusieurs des traceurs isotopiques sont des métaux de transition. Liés à la matière organique ces métaux forment des complexes organo-métalliques relativement stables à hautes températures et hautes pressions (Shock et Koretsky, 1995). Les systèmes isotopiques

peuvent ainsi être préservés dans la matière organique (bitume, pétrole, kérogène). D'où l'intérêt d'utiliser des métaux comme traceur de la matière organique.

Les paragraphes qui suivent passent en revue quelques systèmes envisagés pour comprendre les processus impliqués dans les systèmes pétroliers. On en déduira l'intérêt du système Re-Os dans le cadre cette étude.

2.1.1 Les méthodes de datation par isochrone

2.1.1.1 Le système Rb-Sr

La datation par le couple rubidium-strontium (Rb-Sr) est basée sur la décroissance de ^{87}Rb en ^{87}Sr (Dickin, 2005). Le Rb est un élément plus magmatophile que le Sr (il passe plus facilement dans le magma que le Sr).

Les isotopes du strontium dans les eaux de formation peuvent être envisagés pour étudier l'environnement de la genèse et de la migration des pétroles. En effet, des mesures de strontium dans des eaux de formation montrent qu'une partie provient de fluides qui auraient migrés avec le pétrole depuis leur roche-mère (Stueber et Walter, 1991; Stueber et al., 1993).

Dans leur étude sur des champs pétroliers en Chine, Bing-Quan et al. (2001) ont étudié les caractéristiques isotopiques du Pb, du Sr et du Nd (néodyme) dans la matière organique pour comprendre la genèse et la migration des huiles. Les auteurs ont construit une droite isochrone Rb/Sr à partir d'échantillons de bitumes. Ces derniers proposent alors que l'âge fourni par cette isochrone correspond à l'âge de l'expulsion de l'huile, cette âge étant plus vieux que l'âge stratigraphique de la roche réservoir contenant le bitume et plus jeune que les states du bassin sédimentaire sous-jacentes. Cependant, cette droite isochrone est réalisée sur un bitume (solide) et non pas sur une huile (fluide). De plus, il n'a été possible de tracer cette droite isochrone que pour des bitumes ayant une faible réfléctance (indicateur de maturité). Une analyse du strontium dans un « oil shale » a montré que moins de 1 % du strontium total de la roche était contenu dans la fraction organique (Hirner et Xu, 1991). Cet élément n'est donc pas très organophile. Tous ces arguments font du système Rb-Sr, un système peu adapté à la datation de la matière organique, à fortiori du pétrole.

2.1.1.2 Le système Sm-Nd

La datation par le couple samarium-néodyme (Sm-Nd) est basée sur la décroissance de ^{147}Sm en ^{143}Nd. Ces éléments font partie du groupe des terres rares (lanthanides). Pour ce couple c'est l'élément fils (Nd) qui est préférentiellement transféré dans les liquides magmatiques.

Il a été suggéré par certains auteurs que le système isotopique Sm-Nd pouvait être utilisé pour l'exploration pétrolière et notamment pour des corrélations entre la roche-mère et l'huile (Manning et al., 1991; Stille et al., 1993). La datation des black shales par ce système isotopique est réalisée sur les fractions argileuses. Les âges fournis par les droites isochrones correspondent plus précisément à la cristallisation des illites et des chlorites durant la diagenèse, au sein des black shales (Stille et al., 1993). Stille et al. (1993) supposent que la composition isotopique du néodyme dans les minéraux des blacks shales est en équilibre avec le kérogène du black shale et avec la composition isotopique dans les eaux et dans le pétrole. Ainsi, cette méthode pourrait servir de traceur pour relier les fluides pétroliers à leur roche-mère. Cependant, les teneurs en terre rares, et notamment en néodyme et en samarium dans le kérogène des roches-mères et les fluides pétroliers sont très basses (Manning et al., 1991). Manning et al. (1991) supposent que les métaux sont retenus dans la fraction organique de la roche-mère durant la migration primaire à cause d'un manque de site appropriés pour les métaux dans les huiles expulsées. Dans leur étude Manning et al. (1991) montrent que les huiles qui ont migré sur une courte distance possèdent des rapports Sm/Nd identiques à ceux de la roche-mère. Les huiles qui ont parcourues de longues distances ont des rapports Sm/Nd beaucoup plus élevés que ceux de la roche-mère. Les auteurs n'expliquent pas cet enrichissement de Sm ou appauvrissement de Nd dans l'huile.

Les éléments (Rb, Sr, Sm et Nd) impliqués dans ces études ne sont pas connus pour avoir une affinité particulière pour la matière organique ce qui implique de très faibles concentrations dans les huiles.

2.1.1.3 Les chronomètres U-Th-Pb

Les géochronomètres U-Th-Pb sont basés sur l'utilisation de trois couples radiogéniques indépendants qui pourrait permettre de calculer 3 âges concordants, si l'âge est absolu.

Le plomb possède quatre isotopes stables dont un seul n'est pas radiogénique, le ^{204}Pb. Les autres isotopes ; le ^{206}Pb, le ^{207}Pb et le ^{208}Pb sont respectivement issus de la désintégration du ^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th. Le plomb est soluble dans l'eau sous formes de sulfures, de chlorures ou de complexes organiques. Le thorium est un élément très peu mobile car très peu soluble dans l'eau. Cependant, il peut y être retrouvé sous forme de complexes organiques. Il existe dans la nature principalement sous la valence IV. L'uranium existe sous différent(e)s espèces et états d'oxydation (IV, V et VI). Certaines espèces sont très solubles dans l'eau (carbonates, sulfates d'uranyle…). Dans les roches profondes, l'uranium est essentiellement dans sous forme U^{4+}. Proche de la surface, les conditions étant plus oxydantes, l'uranium est sous la forme UO^{2+}, très soluble dans l'eau. Ainsi, en conditions oxydantes, une grande partie de l'uranium peut être perdue. Cependant, les isotopes ^{206}Pb et ^{207}Pb ayant le même élément père (l'uranium), il est possible d'utiliser le système $^{207}Pb/^{206}Pb$ comme traceur d'événements géologiques pour palier aux problèmes de pertes récentes de l'uranium.

Les bassins sédimentaires riches en matière organique peuvent également contenir des quantités non négligeables d'uranium (Swanson, 1960). De ce fait, certaines tentatives de datation de dépôts sédimentaires (sur des black shales uranifères) ou de bitumes présents dans les minéraux uranifères ont été envisagées pour l'estimation de l'âge de migration des hydrocarbures. Mais cette méthode fait face à de nombreuses incertitudes quant à l'interprétation des données : problèmes de mobilité du plomb et de l'uranium (Cobb et Kulp, 1961; Lancelot et al., 1984) procédures analytiques complexes, existence de nombreuses sources de contamination du Pb.

Selon Parnell et Swainbank (1990), le plomb serait moins affecté par le problème de mobilité d'où le choix du système Pb-Pb pour analyser les bitumes uranifères. Cependant, l'inconvénient de cette méthode comme de la datation U-Pb est qu'elle ne peut s'appliquer qu'aux dépôts en contact avec des gisements d'uranium. De plus l'uranium n'est pas directement lié à la matière organique mais est inclus dans l'uraninite (Parnell et Swainbank, 1990). Les black shales étudiés par Swanson (1960) sont des roches-mères pétrolières mais également des réservoirs d'uranium. Dans cette étude Swanson (1960) montre une corrélation positive entre l'huile cédée par la roche-mère et la teneur en uranium dans cette roche : plus une roche aura cédé d'huile plus elle sera enrichie en uranium. De ce constat, l'auteur propose

que l'uranium ne soit pas directement lié à la matière organique. Ce constat rejoint là celui de Parnell et Swainbank (1990).

Les travaux de thèse d'Estelle Ricard (2010) ont contribué à l'optimisation de l'analyse du système U/Th/Pb par ICP-MS pour l'estimation de l'âge d'expulsion des huiles par cette méthode. Les huiles étant très pauvres en U et en Th par rapport au Pb, les rapports U/Pb et Th/Pb sont donc très faibles (<0.05). Ceci rend le géochronomètre U/Th/Pb difficilement utilisable pour une datation directe dans les huiles. Il a ainsi été envisagé d'étudier les kérogènes des roches-mères associées.

Les faibles teneurs en U et Th, par rapport à celles du Pb, retrouvées dans les huiles peuvent avoir plusieurs explications qui doivent être précisées : contamination en Pb des huiles, fractionnement entre U/Th et Pb lors de la genèse du pétrole ? Dans le cas d'un fractionnement entre les différents éléments lors de l'expulsion de l'huile, il faut déterminer si celui-ci perturbe les géochronomètres dans le kérogène et si le système reste fermé pour les huiles lors de leur évolution. Si le système reste fermé et n'est pas contaminé, l'huile pourrait enregistrer l'âge de l'expulsion. Cependant, les teneurs en U et Th dans les huiles sont beaucoup trop faibles pour envisager l'utilisation de ces géochronomètres dans les huiles.

L'application à deux bassins pétroliers a montré une possible influence des rapports isotopiques du Pb mesurés par la présence de minéraux accessoires dans les kérogènes. Ces travaux ont également été limités par un manque de précision pour une application géochronologique de ce système sur la mesure des isotopes du Pb par LA-ICP-MS.

Sabriana Ortega (2012) a contribué dans ses travaux de thèse à l'optimisation de l'utilisation de cette méthode dans le cadre de datation de shales et de fluides pétroliers. Ainsi, un âge pour la genèse du pétrole a été proposé à partir de la méthode U-Th-Pb. Cette datation se base sur l'hypothèse que le système vis-à-vis du plomb reste fermé. Ainsi, l'âge obtenu représenterait celui de toute la période de génération de l'huile.

2.1.2 Le système K-Ar

L'isotope ^{40}K se désintègre en isotopes ^{40}Ca et ^{40}Ar. Etant donné que les variations de ^{40}Ca sont très limitées, c'est surtout le système K-Ar qui est utilisé pour la datation. Le potassium s'accumule dans les phases minérales des roches. L'argon qui en est issu reste donc piégé dans les phases minérales.

Une alternative de mesure du système K-Ar est l'utilisation de la méthode Ar-Ar. L'intérêt de cette méthode est de mesurer un seul élément pour obtenir le rapport isotopique $^{40}Ar/^{39}Ar$. L'^{40}Ar étant l'élément fils (du ^{40}K) et l'^{39}Ar est obtenu par irradiation dans un réacteur nucléaire de ^{39}K. La mesure du rapport $^{40}Ar/^{39}Ar$ étant proportionnel au rapport $^{40}Ar/^{39}K$, et le rapport $^{39}K/^{40}K$ étant connu au cours du temps, il est possible de remonter à l'âge de l'échantillon.

L'illite (minéral argileux) serait un des derniers minéraux à se former avant l'accueil des hydrocarbures dans le réservoir. Les illites peuvent précipiter dans les pores des réservoirs arrêtant ainsi l'écoulement des fluides. La méthode Ar-Ar a ainsi été utilisée pour estimer l'âge de la mise en réservoir des fluides pétroliers par la datation d'illite (Hesheng et al., 2009). Les illites ont également été un sujet d'intérêt pour l'industrie pétrolière car leur datation par la méthode K-Ar peut fournir des informations sur l'histoire géothermique du bassin et ainsi déterminer l'âge de la genèse des hydrocarbures. Les illites se formeraient dans la même gamme de température que les huiles (autour de 80°C). Généralement le piège pétrolier est formé avant l'accueil de l'huile. La datation K-Ar permettrait donc aux pétroliers de prédire que si l'âge des illites d'une roche-mère est plus vieux que l'âge d'une roche réservoir, il y a de grandes chances pour que l'huile provenant de cette roche-mère ne soit pas localisée dans ce réservoir (fuites) et qu'il n'est donc pas nécessaire de forer de puits à cet endroit (Pevear, 1999).

2.1.3 Les gaz rares

Les gaz rares sont composés des éléments du groupe 18 de la classification périodique (l'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon et le radon). Certains ($^{3}He/^{4}He$, $^{20}Ne/^{22}Ne$, $^{21}Ne/^{22}Ne$ et $^{40}Ar/^{36}Ar$) sont utilisés pour tracer les fluides dans les bassins sédimentaires et étudier les interactions entre les eaux souterraines et l'accumulation des hydrocarbures.

Les gaz rares piégés dans les fluides pétroliers peuvent provenir de l'atmosphère, de la croûte terrestre ou du manteau, ou être produits in situ (dans la roche-mère ou réservoir) par les décroissances de ^{238}U et ^{40}K. Ils sont d'abord transportés en solution dans l'eau puis transférés partiellement dans l'huile (Pinti et Marty, 1995). Les rapports isotopiques sont ainsi fractionnés par rapports aux quantités initiales en raison du partage des isotopes entre la phase aqueuse et la phase huile. Les gaz rares radiogéniques (e.g. ^{4}He et ^{40}Ar) sont issus de la décroissance d'éléments (e.g. U, Th, K) contenus dans les roches (réservoirs, sources…).

Dans le cadre des travaux de thèse de Pinti (1993) sur la géochimie des gaz rares dans les fluides du bassin Parisien, l'utilisation des signatures isotopiques de l'hélium et les abondances des gaz rares atmosphériques dans les pétroles ont permis la datation des eaux de formation des réservoir du Dogger et du Trias (ou plus précisément la détermination du temps de résidence de ces eaux), mais pas celle des huiles. En effet, les gaz rares ne peuvent être utilisés directement pour dater les huiles. Leur concentration dans les huiles est dépendante de la teneur en gaz rares et de la quantité d'eau ayant été en contact avec l'huile (Pinti et Marty, 1995).

L'utilisation de l'hélium peut également faire face à des difficultés de récupération. En effet, les méthodes d'extraction et de purification des gaz sont très lourdes et doivent être prévues dès l'échantillonnage. Pour une mesure d'âge, au moins 95 % du gaz doivent être récupérés, et cela nécessite des techniques particulières (Pinti, 1993).

Parmi les exemples de tentatives de datation cités ci-dessus, la plupart sont des datations indirectes de la matière organique. La plupart des éléments concernés étant très peu concentrés dans la matière organique, une datation absolue par ces systèmes ne semble donc pas envisageable. Les travaux les plus avancés et les plus encourageants quant à la datation de la matière organique par une application directe restent ceux sur le couple **Re-Os** (cf. 2.2 Le système Re-Os). Un état de l'art de ce système est présenté dans les paragraphes suivants pour expliquer les avantages de ce système par rapport aux radiochrononomètres cités précédemment pour la datation des fluides pétroliers et l'intérêt d'étudier ce couple dans le cadre de cette thèse.

2.2 Le système Re-Os : datation directe de la matière organique

Le rhénium et l'osmium sont deux éléments de transition, voisins dans la classification périodique (position 75 et 76 ; Figure 12). Ils sont connus pour être très sidérophiles et chalcophiles (Luck, 1982; Shirey et Walker, 1998). Concentrés dans le noyau terrestre (composé essentiellement de fer) lors de la différenciation, on les retrouve en très faibles teneurs dans le manteau et la croûte (Allègre et Luck, 1980). Le rhénium étant légèrement incompatible lors de la fusion partielle (préférence pour la phase liquide, le magma), on le retrouve plus enrichi dans la croûte terrestre que dans le manteau. L'osmium est compatible.

La croûte terrestre est par conséquent très appauvrie en Os par rapport au manteau. Ce qui explique des rapports Re/Os élevés dans la croûte terrestre (valeur~10) et très faibles dans le manteau (valeur~0.1) (Reisberg et Meisel, 2002). De part leurs propriétés, ils sont également concentrés dans les phases métalliques (fer) et sulfurés des météorites (Tableau 4).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	46 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 à 71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Ti	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 à 118															

Figure 12. Classification périodique des éléments (les éléments 58 à 71 et 90 à 118 ne sont pas représentés)

Le rhénium et l'osmium sont également organophiles. Cette propriété sur laquelle se basent cette thèse a été découverte relativement tard (cf. paragraphe 2.2.5). Le rhénium et l'osmium sont ainsi fortement concentrés dans la matière organique sédimentaire et dans une moindre mesure dans les fluides pétroliers (Tableau 4).

2.2.1 Géochimie isotopique du rhénium :

Le Re possède deux isotopes naturels : le ^{185}Re (abondance : 37.398 ± 0.016 %) et le ^{187}Re (abondance : 62.602 ± 0.016%) (Shirey et Walker, 1998 ; Dąbek et Halas, 2007). L'isotope 187 du rhénium est radioactif et donne l'isotope 187 de l'osmium par décroissance béta moins. La décroissance bêta moins (β^-) est une transformation spontanée, dans le noyau, d'un neutron n(0,1) en proton p(1,1). Le noyau X(Z, A) devient donc Y(Z+1, A) avec Z le numéro atomique (nombre de protons) et A le nombre de masse (nombre de nucléons). Cette transformation entraine également l'émission d'un électron e^-(-1,0) (ou particule β^-) et un neutrino υ(0,0) (équation 1).

$$^{187}_{75}\mathrm{Re} \rightarrow {}^{187}_{76}\mathrm{Os} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^- + {}^{0}_{0}\bar{\upsilon} \qquad (1)$$

La constante de décroissance (λ) du couple ^{187}Re-^{187}Os est de 1.666*10^{-11} a^{-1} avec une période de 42.3 milliards d'années (Smoliar et al., 1996).

2.2.2 Géochimie isotopique de l'osmium :

L'osmium est un mélange de 7 isotopes naturels dont deux sont en partie radiogéniques (Shirey et Walker, 1998). ^{186}Os et ^{187}Os sont obtenus par décroissante radioactive. ^{187}Os est obtenu par décroissance béta du ^{187}Re. ^{186}Os est produit à partir de l'isotope 190 du Pt (par émission alpha) avec un temps de demi-vie de $\Gamma_{1/2}$ = 4.9*10^{11} ans (constance de décroissance λ = 1.447*10^{-12} a^{-1}). L'isotope ^{186}Os donne à son tour l'isotope ^{182}W par décroissance alpha ($\Gamma_{1/2}$ = 2.0*10^{15} ans). Ce couple radiogénique Pt/Os est peu utilisé du fait des problèmes analytiques pour l'analyse de ^{186}Os. En effet, les variations de l'abondance de ^{186}Os sont très faibles (Tableau 3) du fait de la grande période de décroissance du ^{190}Pt et de la très faible abondance atomique de ce dernier (~0.014%). De plus ^{186}Os fait également parti du couple ^{186}Os/^{182}W.

Les abondances de chaque isotope sont listées dans le Tableau 3 (Commission On Atomic Weights and Isotopic Abundances report for the International Union of Pure and Applied Chemistry, 1998, 70, 217. Copyright 1998 IUPAC). Ces valeurs sont à titre indicatif, vu que les isotopes ^{186}Os et ^{187}Os sont en partie radiogéniques.

Tableau 3. Abondances des isotopes de Re et Os

^{184}Os	^{186}Os	^{187}Os	^{188}Os	^{189}Os	^{190}Os	^{192}Os
0.023 %	1.600 %	1.510 %	13.286 %	16.251 %	26.369 %	40.957 %

2.2.3 Le géochnomètre Re-Os

Le système rhénium-osmium est un géochronomètre et un traceur de processus géologiques (Allègre et Luck, 1980). La datation par le couple Re-Os est une méthode de géochronologie absolue qui utilise la décroissance radioactive de l'isotope ^{187}Re en isotope ^{187}Os (Figure 13). La géochimie du système est simple. Les rapports isotopiques ^{187}Os/^{188}Os (^{188}Os est un isotope stable) ne sont modifiés que par la production de l'^{187}Os. La période de décroissance du couple ^{187}Re-^{187}Os est de 41.6 milliards d'années (Smoliar et al., 1996). Sa longue période en fait un géochronomètre permettant de dater des échantillons de quelques millions d'années jusqu'à quelques milliards d'années (Roth et al., 1985).

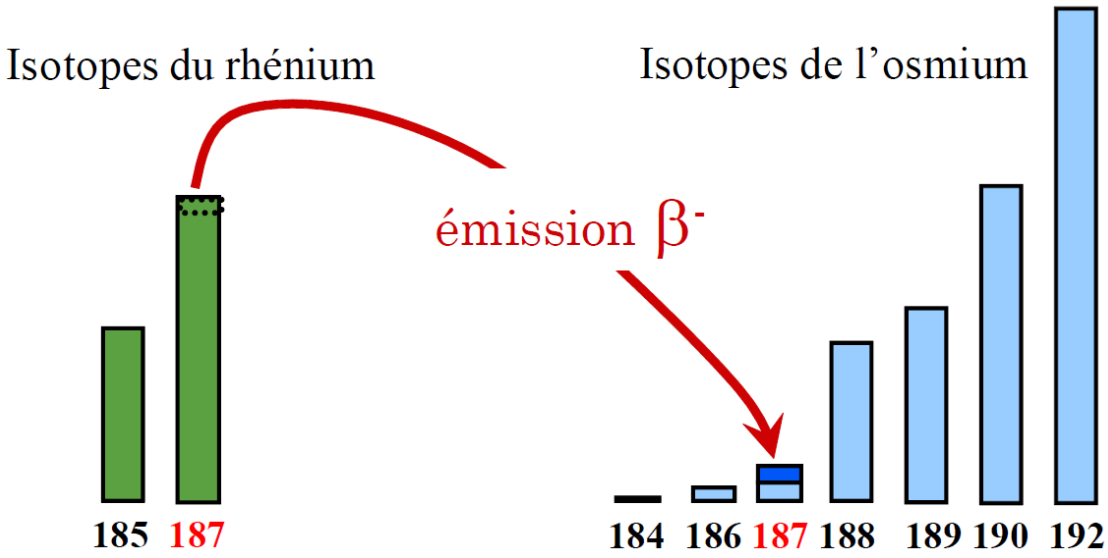


Figure 13. Abondance relative des différents isotopes de Re et Os

Le radiochronomètre Re-Os a trouvé ses premières applications sur des objets enrichis en ces éléments, comme les météorites (chondrites et météorites de Fe-Ni) (Luck, 1982) et les molybdénites (Shirey et Walker, 1998 ; Luck, 1982).

Nous soulignons que nous considérons dans cette thèse uniquement les variations isotopiques d'Os dues à la décroissance radioactive de ^{187}Re. Les éventuelles variations isotopiques d'Os dites "dépendantes de la masse" seront très faibles, à cause de la masse lourde de cet élément, et peu significatives par rapport aux variations d'origine radiogénique. En outre, lors de l'analyse par spectrométrie de masse, une correction est appliquée pour enlever les effets du fractionnement dépendant de la masse qui a lieu dans l'instrument. Cette correction effacera également les éventuelles variations isotopiques de ce type d'origine naturelle.

2.2.4 Principe de la méthode (de la droite isochrone)

Si on prend comme référence stable l'isotope ^{188}Os, l'équation chronométrique d'un système clos pour le couple Re-Os s'écrit :

$$(^{187}Os/^{188}Os)_t = (^{187}Os/^{188}Os)_{t_0} + (^{187}Re/^{188}Os)_t \cdot (e^{\lambda t_0} - 1)$$

Avec :

- t_0, l'âge de fermeture du système (l'évènement daté),

- t, le moment de l'analyse,
- λ, la constance de désintégration ($\lambda = 1.666*10^{-11}$ a^{-1} (Smoliar et al., 1996)

À la fermeture du système, les échantillons d'un même âge doivent avoir le même rapport isotopique. Leurs rapports $^{187}Re/^{188}Os$ sont eux différents du fait de leur particularité chimique. L'équation chronométrique contient donc deux termes fixes :

$$\mathbf{a = e^{\lambda t_0} - 1 \quad et \quad b = (^{187}Os/^{188}Os)_{t_0}}$$

Par désintégration du ^{187}Re en ^{187}Os, les rapports $^{187}Re/^{188}Os$ diminuent proportionnellement à l'augmentation des rapports $^{187}Os/^{188}Os$. Le tracé des rapports isotopiques ($^{187}Os/^{188}Os$ en fonction de $^{187}Re/^{188}Os$) d'échantillons d'un même âge permet donc à partir de la pente (a) de la droite obtenue de déterminer l'âge du système (t_0) :

$$\mathbf{t_0 = 1/\lambda * ln[a- 1]}$$

Cette méthode de datation est appelée **méthode de la droite isochrone** (Figure 14).

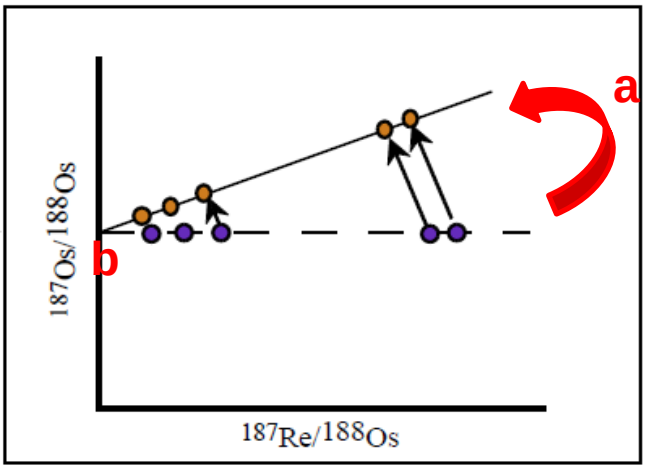


Figure 14. Datation par la méthode de la droite isochrone

Condition nécessaire pour produire une droite isochrone :

- Tous les échantillons (du même âge) doivent avoir le même rapport $^{187}Os/^{188}Os$ initial (droite horizontale, en pointillés sur la Figure 14) ;

- Les échantillons doivent également avoir des rapports variables en $^{187}Re/^{188}Os$ au moment de l'événement à dater (droite horizontale, en pointillés sur la Figure 14) ;

- Le système doit être resté fermé depuis t_0 (évolution des points de la droite de façon proportionnelle sur la Figure 14).

2.2.5 Intérêt du couple Re-Os pour les systèmes pétroliers

Les études sur les roches sédimentaires riches en matière organique ainsi que sur les fluides pétroliers ont permis de découvrir le comportement organophile du rhénium et de l'osmium, en plus de leur caractère sidérophile et chalcophile. On les retrouve ainsi concentrés dans la matière organique et notamment dans les black shales, sources des fluides pétroliers. Ainsi, un intérêt particulier est porté à ce géochronomètre depuis les années 80-90.

2.2.5.1 Datation des black shales

Le couple ^{187}Re-^{187}Os a eu du succès dans la datation absolue des dépôts de sédiments riches en matière organique. Les pionniers de ces travaux sont Ravizza et Turekian (1989). Les auteurs ont réussi à dater de façon absolue la formation des Bakken Shale (nord des Etats Unis), malgré une dispersion importante des points analytiques (Figure 15). L'âge stratigraphique de la formation est de 350 Ma. L'âge isotopique déterminé par la droite isochrone Re-Os est de 354 ± 49 Ma. Les premières tentatives de datation Re-Os sur les roches sédimentaires riches en matière organique donnent donc une très bonne mesure de l'âge de dépôt de la roche sédimentaire, même si la précision est limitée (incertitude de l'ordre de 14 %).

Cohen et al. (1999) confirment l'efficacité de cet outil par la datation de roches immatures riches en matière organique et bien préservées. Les incertitudes obtenues sont supérieures à 1% (3-10%) mais restent inférieures à celle obtenues par Ravizza et Turekian (1989). Les auteurs attribuent cette amélioration d'une part aux avancées des techniques analytiques mais également aux choix de leurs échantillons (roches immatures et non altérées).

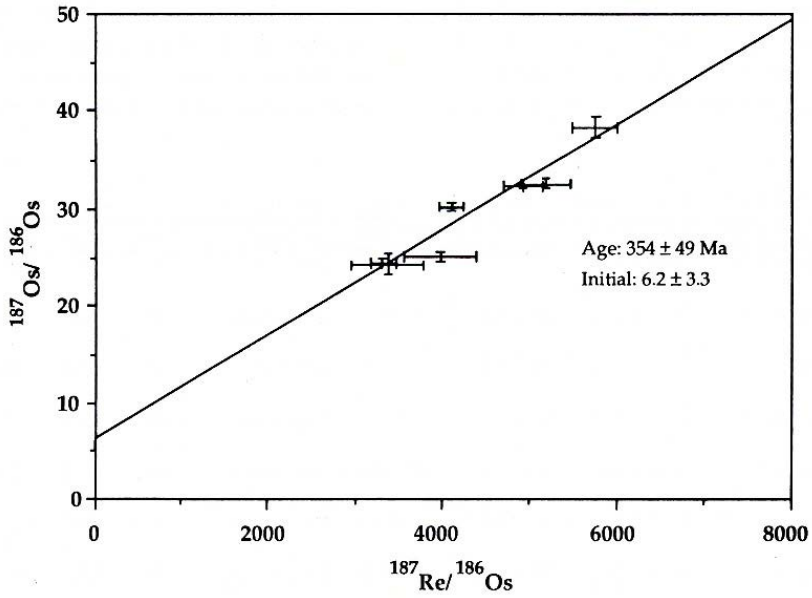


Figure 15. Droite isochrone développée pour la datation des Bakken Shale (Ravizza et Turekian, 1989)

Creaser et al. (2002) ont testé l'effet de la maturation thermique sur le système Re-Os dans la formation Exshaw du bassin sédimentaire de l'Ouest du Canada. Les auteurs ont ainsi réalisé des analyses isotopiques Re-Os sur une même unité rocheuse mais sur trois régions de maturités différentes (immature à très mature). Les auteurs trouvent un âge de 358 ± 10 Ma et concluent que la maturation n'affecte pas le géochronomètre Re-Os dans le cas de la datation des dépôts sédimentaires. La dispersion des points analytiques serait due à l'incorporation de rhénium et d'osmium qui ne sont pas d'origine marine (Selby et Creaser, 2003). En effet, bien que la plupart du rhénium et de l'osmium déposé avec les sédiments soit issu de l'eau de mer, il peut y avoir aussi une contribution mineure de Re and Os portés par des phases détritiques. Pour obtenir des âges de dépôts plus précis, Selby et Creaser (2003) proposent une méthode de digestion sélective de la matière organique de la roche (utilisant CrO_3-H_2SO_4). Cette méthode permet de minimiser la contribution du rhénium et de l'osmium détritiques.

Selby et Creaser (2005) ont appliqué le géochronomètre Re-Os sur des black shales de la formation Exshaw pour déterminer avec précision la limite Dévonien-Mississippien. Cette limite a ainsi été située à 361.3 ± 2.4 Ma (Figure 16). Cet âge est en accord avec l'âge (360.7 ± 0.7 Ma) obtenu par la datation U-Pb de zircons (Trapp et al., 2004). La datation des zircons par U-Pb pour déterminer une limite ne se fait pas de façon absolue. Elle utilise une interpolation de plusieurs dates avant et après la limite étudiée.

L'étude de Selby et Creaser (2005) mais également d'autres auteurs (ex : Hannah et al., 2004; Kendall et al., 2004; Turgeon et al., 2007) a ainsi démontré que les âges stratigraphiques absolus pouvaient être mesurés de façon précise grâce à l'utilisation du géochronomètre Re-Os appliqué aux black-shales même pour des systèmes très anciens (Néoarchéen, Yang et al., 2009 ; Paléoprotérozoique ; Hannah et al., 2004, 2008).

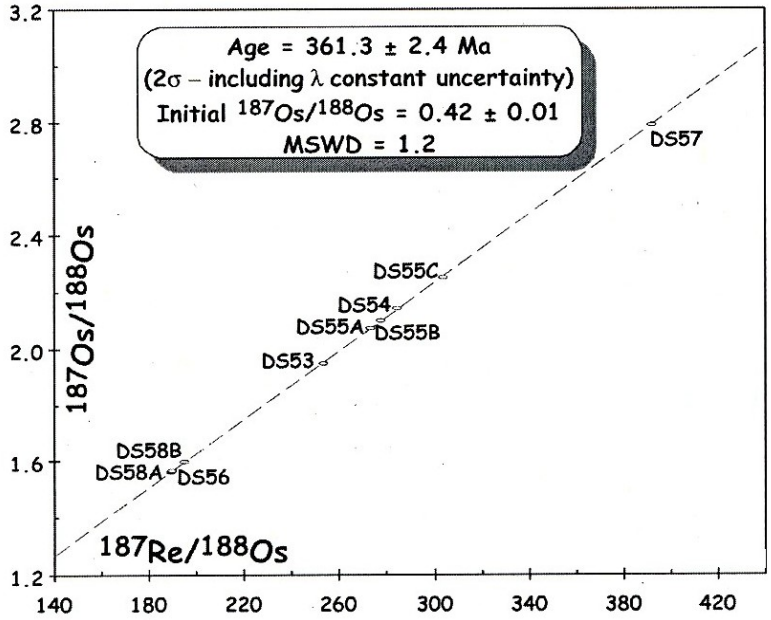


Figure 16. Droite isochrone développée pour la formation des Exshaw (Selby et Creaser, 2005a)

Dans le cas des black shales, plusieurs hypothèses ont permis de valider les droites obtenues comme étant des droites isochrones. Les rapports isotopiques dans l'eau de mer sont relativement homogènes. Au moment de son dépôt, la roche-mère enregistre les rapports isotopiques de l'eau de mer (Ravizza et Turekian, 1989; Cohen et al., 1999; Creaser et al., 2002). Le rapport initial $^{187}Os/^{188}Os$ (ordonnée à l'origine de la droite) est donc homogène en tout point du bassin sédimentaire lors du dépôt. L'hétérogénéité du rapport Re/Os au moment du dépôt est peut-être due à l'hétérogénéité chimique locale du sédiment (présence d'oxyde de Fe-Mn ou de pyrite authigène par exemple) permettant ainsi une précipitation, adsorption ou une incorporation différenciée entre Re et Os dans les sédiments. Selon les conditions rédox du milieu à ce moment là, l'eau de mer peut également avoir des rapports Re/Os différents (Georgiev et al., 2012). Enfin, l'enfouissement du dépôt sédimentaire permet la fermeture du système. La décroissance de ^{187}Re en ^{187}Os en système clos permet ainsi le tracé de droites isochrones dont la pente est fonction du temps écoulé entre la fermeture du système (t_0) et l'analyse des rapports isotopiques (Figure 17).

Ainsi, dans le cas de la datation Re-Os des black shales les conditions nécessaires pour le développement d'une droite isochrone sont respectées. Le géochronomètre Re-Os permet donc des datations précises de dépôts sédimentaires riches en matière organique (matures ou non).

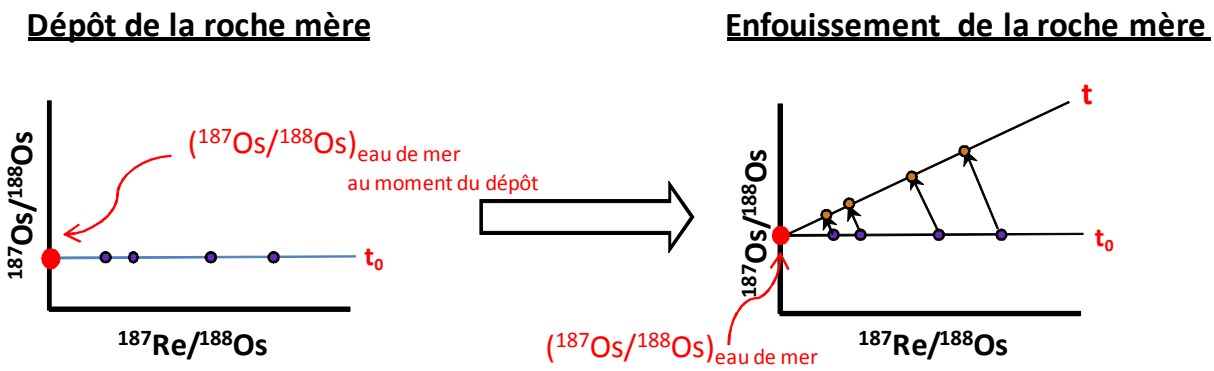


Figure 17. Hypothèse du développement de la droite isochrone dans le cas des black shales (D'après Yann Hautevelle ; communication personnelle)

2.2.5.2 Application aux fluides pétroliers

Suite au succès de l'utilisation du couple Re-Os sur les black shales, Selby et Creaser (Selby et Creaser, 2005b; Selby et al., 2005) tentent d'appliquer ce géochronomètre aux fluides pétroliers. Le défi étant de dater de façon directe et absolue un événement affectant ces derniers au cours de leur histoire dans le système pétrolier. Contrairement aux dépôts sédimentaires qui sont des systèmes relativement stables (système fermé), les fluides pétroliers subissent des événements qui peuvent fortement perturber le système (genèse-expulsion, migration, séjour dans le réservoir, altération…). Chaque perturbation peut affecter le géochronomètre Re-Os en le réinitialisant ou en donnant des rapports isotopiques qui n'auront aucune signification d'âge. Ainsi, les âges chimiques susceptibles d'être obtenus pour des fluides pétroliers ont-ils réellement une signification géologique ? Si oui, à quels évènements correspondent-ils (genèse-expulsion, migration, séjour en réservoir, altération...) ?

Tableau 4. Teneurs en Re et Os dans différents réservoirs. (ORS = Organic Rich Sediments).

	Gisement/lieu	Re (ng/g)	Os (ng/g)	Références
Rivières	Amazon, Orénoque, Gange-Bramapoutre et leurs affluents	$<4.10^{-6}$-0.07	$(5\text{-}52)10^{-6}$	(Colodner et al., 1993) (Levasseur et al., 1999)
Mer	Mer de Mamara Mer Noire	0.006-0.008 0.0075-0.0202		(Colodner et al., 1995)
Océan	Pacifique Pacifique, Atlantique	0.0072-0.0074	$(2.8\text{-}10.9).10^{-6}$	(Anbar et al., 1992) (Levasseur et al., 1998; Sharma et al., 1997)
Eaux souterraines	Grand bassin (USA) : - Aquifère carbonaté - Aquifère volcanique Bassin Ganga	0.0007-0.039 ~0.007 ~0.0033 ~0.0004	$(17\text{-}192)10^{-6}$	(Hodge et al., 1996) (Colodner et al., 1993) (Paul et al., 2010)
Croûte terrestre		~0.39	0.03- 0.05	(Esser et Turekian, 1993; Levasseur et al., 1999, 1998; Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001; Paul et al., 2010)
Manteau	- Basalte - Péridotite	0.476-1.08 0.009-0.764	0.010-0.125 0.201-5.3	(Allègre et Luck, 1980; Rocha-Júnior et al., 2012) (Allègre et Luck, 1980; van Acken et al., 2008)
Molybdénites		500-630 000	-	(Luck et Allègre, 1982)
Météorites	- Chondrites ordinaires - Météorites ferreuses	30-80 5-500	300-900 7-50 000	(Allègre et Luck, 1980)
Black Shales	Formation Exchaw (Alberta, Canada) Bakken shales (Montana) Organic-rich murdocks (Angleterre) Autres	15-36 248-271 10-456 6-223	0.341-0.596 0.90-3.73 0.17-3.17 0.145-30	(Selby et Creaser, 2005a) (Ravizza et Turekian, 1989) (Cohen et al., 1999) (Ravizza et Turekian, 1992; Hannah et al., 2004; Kendall et al., 2004; Hannah et al., 2008; Xu et al., 2009)
Huiles lourdes	Canada (Alberta)	<3-50	<0.025-0.431	(Selby et Creaser, 2005b; Selby et al., 2007)

Les teneurs en Re et Os dans les huiles naturelles sont suffisamment élevées (Tableau 4) pour être exploitables en vue d'une utilisation du géochronomètre Re-Os. Selby et al. (2005) ont tout d'abord appliqué le géochronomètre Re-Os sur des bitumes (résidus de pétroles ayant subi une altération) provenant d'un gisement de type « Mississippi Valley » dans des dépôts sédimentaires canadiens. Les points analytiques s'alignant sur une droite, les auteurs suggèrent que la datation Re-Os permet de contraindre l'âge de la **migration des hydrocarbures**. La réinitialisation du géochronomètre aurait lieu durant la genèse ou la migration des huiles. Les auteurs supposent également que l'altération du bitume (comme la biodégradation) n'affecte pas le géochronomètre Re-Os.

Le géochronomètre Re-Os a également été appliqué sur des huiles lourdes ayant pour origine une même roche-mère, dans le grand bassin sédimentaire dans l'ouest du Canada (Alberta ; Selby et Creaser, 2005b). Les rapports isotopiques ($^{187}Re/^{188}Os$ et $^{187}Os/^{188}Os$) mesurés sur ces huiles s'alignent sur une droite que les auteurs interprètent comme étant une droite isochrone. L'âge obtenu par cette droite (112 ± 5.3 Ma) est interprétée comme étant celui de la **mise en place des huiles en réservoir** (Figure 18).

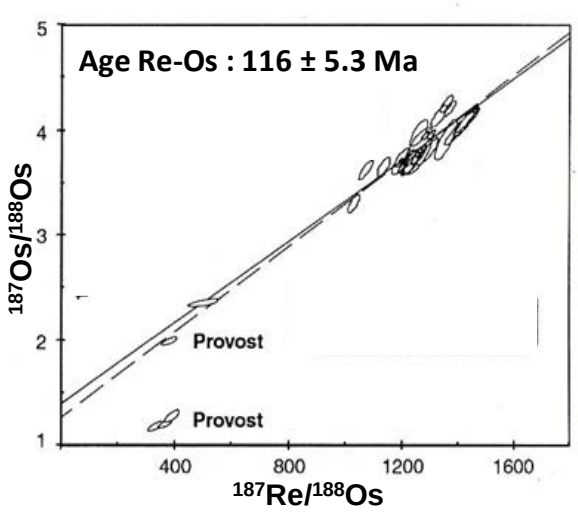


Figure 18. Droite isochrone développée par Selby et Creaser (2005b) pour la datation des huiles lourdes d'Alberta

Pour expliquer la réinitialisation du géochronomètre Selby et Creaser (2005b) proposent un mélange des huiles durant leur migration (étape 1, Figure 19). Un mélange physique homogénéiserait les rapports isotopiques ($^{187}Os/^{188}Os$) mais impliquerait également une homogénéisation chimique (donc des rapports Re/Os). Un fractionnement du rhénium par rapport à l'osmium doit donc avoir lieu dans un délai relativement court après

l'homogénéisation (étape 2, Figure 19) pour qu'une droite isochrone puisse se développer avec le temps (étape 3, Figure 19).

En admettant que l'hypothèse de la réinitialisation du géochronomètre Re-Os par le mélange physique des huiles soit valide, le processus de fractionnement des rapports Re/Os reste inconnu et aucune hypothèse n'est avancée par les auteurs.

Suite aux travaux de Selby et Creaser, d'autres applications sur des fluides pétroliers ont été réalisées (Finlay et al., 2010, 2011; Lillis et Selby, 2013).

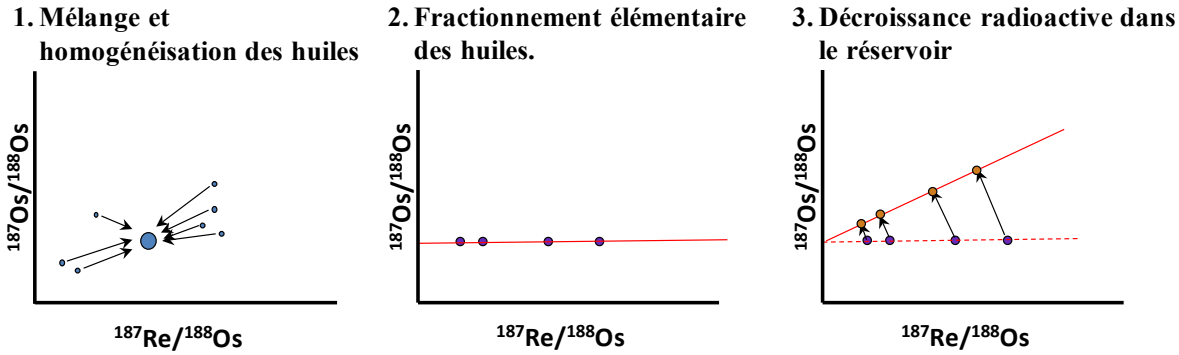


Figure 19. Diagramme schématique d'après le modèle proposé par Selby et Creaser (2005), d'après Yann Hautevelle (communication personnelle)

Finlay et al. (2010) ont utilisé le système Re-Os pour dater des huiles de la Mer du Nord de la formation Clay Kimmeridge. Deux groupes d'huiles ont été identifiés. Certaines huiles ont des rapports isotopiques d'osmium bas (~0.17-~0.48) et d'autres ont des rapports isotopiques d'osmium plus radiogéniques (~1.04-~3.34). Les huiles non-radiogéniques sont situées à proximité de la principale faille délimitant le Viking Graben et le basin East Shetland alors que les huiles plus radiogéniques sont situées loin de cette faille. Ces groupes d'huiles qui proviennent certainement de la même roche-mère devraient, selon l'hypothèse de certains auteurs (ex : Selby et Creaser, 2005b, Selby et al., 2007; Finlay et al., 2011), avoir le même rapport isotopique reflétant le rapport isotopique de la roche-mère à l'époque de la génération des huiles. Les auteurs attribuent cette « anomalie » à une contamination des huiles non-radiogénique par des fluides mantelliques ayant migré à travers la faille principale.

L'étude d'huiles provenant du système pétrolier de l'UK Atlantik Margin par la méthode Re-Os (Finlay et al., 2011) a permit d'obtenir un âge cohérent avec l'**âge de la génération** de l'huile obtenue par d'autres modèles (ex. la datation Ar-Ar). Comme proposé

par Selby et Creaser (2005b), les auteurs soutiennent que le rapport isotopique ($^{187}Os/^{188}Os$) initial des huiles est hérité de la roche-mère au moment de la génération.

Une autre étude sur l'application du système Re-Os a été réalisée par Lillis et Selby (2013) sur des huiles provenant de la formation Phosphoria (Permien) dans le bassin de Bighorn. Les rapports isotopiques de ces huiles montrent deux tendances. La première tendance fournit un âge de 239 ± 43 Ma (n=15), avec une dispersion des points non négligeable. La seconde tendance fournit un âge beaucoup plus jeune (9.24 ± 0.39 Ma).

Les auteurs se basent sur les suggestions précédemment formulées (ex : Selby et Creaser, 2005b; Selby et al., 2007; Finlay et al., 2011) pour expliquer l'homogénéisation des rapports isotopiques $^{187}Os/^{188}Os$, pour les huiles de la première tendance (239 ± 43 Ma). Ainsi, l'âge fourni par la droite isochrone correspondrait à **l'âge de la génération** de l'huile. Cependant, la génération de l'huile n'est pas un événement instantané mais peut durer quelques millions d'années (jusqu'à 70 Ma pour les huiles de la formation Phosphoria), ce qui expliquerait, entre autre, la disparité des points analytiques.

Certaines huiles analysées ont subit plusieurs types d'altérations : biodégradation, lessivage par les eaux de formation ou TSR (Thermochemical Sulfate Reduction). D'après Lillis et Selby (2013), la biodégradation et le lessivage par les eaux de formation n'ont pas d'effet significatif sur le système Re-Os. Cependant, la TSR perturberait le système Re-Os. Ceci expliquerait le jeune âge fourni par la deuxième droite isochrone. Lillis et Selby (2013) interprètent cet âge comme étant **l'âge de la fin de la TSR**. Ainsi, en excluant les huiles altérées par TSR dans la première droite isochrone (239 ± 43 Ma), la dispersion des points analytiques est beaucoup plus faible. Les auteurs déterminent alors un nouvel âge (211 ± 21 Ma) qui correspond à l'âge proposé par d'autres études pour la génération de l'huile mais qui est également cohérent avec l'âge attendu pour la génération du bitume. L'âge proposé par Lillis et Selby (2013) se base sur des travaux de Pyrolyse Hydrous réalisés par Rooney et al. (2012) sur des roches sédimentaires immatures riches en matière organique. Ces expériences ont montré que la maturation du kérogène permettait d'une part de fractionner le rapport Re/Os entre la roche-mère et le bitume généré mais également de transmettre au bitume le même rapport isotopique d'osmium que celui de la roche-mère. Les auteurs proposent alors une réinitialisation du géochronomètre au moment de la génération du bitume. Cependant, ces

derniers ne discutent ni de l'homogénéisation isotopique à l'échelle d'un bassin sédimentaire ni du transfert de Re et Os du bitume vers les huiles.

De plus l'effet de la TSR sur le système Re-Os n'est pas très clair. Lillis et Selby (2013) suggèrent alors que la température et la chimie des fluides TSR réunissent les conditions nécessaires permettant soit une oxydation des ligands organosoufrés comportant le rhénium et l'osmium soit un enrichissement des huiles en Re et Os par la formation de nouveaux composés organosoufrés. En effet, la plupart des huiles de la première tendance (239 ± 43 Ma), altérées par TSR, analysées par Selby et Creaser (2013) sont appauvri en Re-Os par rapport aux huiles non altérées, alors que les huiles de la deuxième tendance (9.24 ± 0.39 Ma) sont enrichies en Os mais plus particulièrement en Re.

Enfin, les travaux de thèse de Cumming (2012) ont permis de mettre en évidence la validité du géochronomètre Re-Os pour son application sur différents types d'hydrocarbures (huiles, sables bitumineux et gilsonite) provenant d'un système pétrolier impliquant un bassin exclusivement lacustre (formation Green River dans l'Uinta Basin). Cependant, de larges incertitudes sur les valeurs Re-Os des hydrocarbures ont été observées. Ces incertitudes ont été attribuées à la dispersion des rapports isotopiques des roches-mères du basin du Green River au moment de la génération des hydrocarbures.

2.2.5.3 Utilisation du système Re-Os comme traceur de source

Il est connu que la majeure partie des métaux d'une huile est concentrée dans la partie asphalténique (Muller et al., 1980 ; Dreyfus et al., 2005). Selby et al. (2007) ont étudié les asphaltènes de plusieurs huiles de diverses origines. Il apparaît ainsi que plus de 90 % du Re et 83 % de l'Os d'une huile sont localisés dans les asphaltènes. Selby et al. (2007) ont également démontré que les rapports isotopiques ($^{187}Re/^{188}Os$ et $^{187}Os/^{188}Os$) des asphaltènes sont les mêmes que ceux de l'huile. L'analyse des asphaltènes se révèle donc être une bonne approximation de la composition isotopique en Re et Os de l'huile.

Cependant, les mécanismes de transfert de Re et Os de la roche-mère vers les fluides produits restent inconnus. Rooney et al. (2012) ont tenté d'éclaircir ces interrogations en réalisant des maturations artificielles (pyrolyse hydrous) sur des roches-mères immatures. Leurs résultats indiquent très peu, voire pas, de transfert de Re et Os vers les produits pétroliers. Or, l'analyse d'huiles naturelles montre des concentrations relativement élevées en

Re et Os (Tableau 4). Les résultats de pyrolyse hydrous amènent donc à se demander si le Re et l'Os des huiles naturelles sont réellement hérités de leurs roches-mère. Rooney et al. (2012) maintiennent cette hypothèse. Pour expliquer leurs résultats les auteurs suggèrent que la maturation artificielle par pyrolyse hydrous ne reproduit pas parfaitement le comportement des espèces organo-métalliques lors de la genèse naturelle des huiles. Les auteurs se basent néanmoins sur les données isotopiques des bitumes générés, héritées des rapports isotopiques d'osmium de la roche-mère pour suggérer que les rapports isotopiques des huiles naturelles sont également hérités de la roche-mère par l'intermédiaire du bitume. Ainsi, le rapport $^{187}Os/^{188}Os$ initial de la droite isochrone déterminé pour un ensemble d'huile devrait se situer dans la gamme des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ de la roche-mère au moment de l'évènement à dater, à savoir la génération de l'huile. Cette hypothèse est soutenue par des constatations sur des cas géologiques réels montrant ainsi le potentiel du système Re-Os en tant que traceur, même pour les huiles biodégradées. Outres les études citées précédemment (Selby et al., 2005, 2007; Finlay et al., 2011; Cumming, 2012; Lillis et Selby, 2013), on peut également évoquer les travaux de Finlay et al. (2012). Les premiers montrent que les compositions isotopiques en osmium des huiles et des roches-mères couplées aux rapports Pt/Pd sont les mêmes pour les huiles et leur roche-mère. Cette méthode a donc été proposée comme traceur pour corréler les huiles à leurs roches-mères. Cette étude a été réalisée sur des huiles provenant de l'United Kingdom Atlantic Margin et leur roches-mères (Kimmeridge Clay) ainsi que sur des huiles du West Canada oil Sands (roches-mères : formation Gordondale et Exshaw).

2.2.5.4 Corrélations linéaires assimilables à des droites isochrones

Dans une roche-mère la phase porteuse du signal géochimique (Re et Os) est le kérogène. Lors de l'expulsion d'hydrocarbures, il est possible qu'un fractionnement Re/Os ait lieu entre la roche et l'huile expulsée. Des études préliminaires de maturation artificielle de roches-mères immatures ont montrées que les quantités de Re et Os transférées dans l'huile expulsée sont très faibles (Reisberg et al., 2008). Ce résultat montre que les rapports Re/Os de la roche-mère ne sont pas perturbés par la maturation et l'expulsion des hydrocarbures de celle-ci, et s'accorde avec les études antérieurs qui ont abouties à la même conclusion sur la base de l'analyse des roches-mères matures (Creaser et al., 2002). Ces résultats ont été confirmés par d'autres études plus poussées sur la maturation de roches-mères immatures par pyrolyse hydrous (Cumming, 2012; Rooney et al., 2012). Dans leur étude, Rooney et al. (2012) ont voulu comprendre le comportement de Re et Os lors de leur transfert de la roche-

mère vers les produits pétroliers (bitume, huile…). Pour cela ils ont réalisés des maturations artificielles par pyrolyse hydrous sur des roches immatures des formations Phosphoria (Permien) et Staffin (Jurassique). Les résultats ont montrés que moins de 5 % de Re et Os est transféré vers le bitume pendant la pyrolyse et largement moins de 1% est transféré vers l'huile expulsée. Les faibles quantités de Re et Os transférés à l'huile n'ont donc aucune influence remarquable sur les rapports Re/Os de la roche-mère. Cette observation explique pourquoi des âges de dépôts fiables peuvent être obtenus pour des roches-mères peu importe le degré de maturation de la roche (Ravizza et Turekian, 1989; Cohen et al., 1999; Selby et Creaser, 2003; Selby et al., 2005; Selby, 2007; Kendall et al., 2009; Rooney et al., 2011, 2010). Ainsi, si les huiles expulsées sont quasi dépourvues de Re et d'Os, comment expliquer qu'en réservoir elles contiennent les teneurs observées (Re : 3-50 ng/g ; Os : 25-431 pg/g ; Tableau 4) ?

Dans leur discussion Rooney et al. (2012), excluent l'hypothèse que le rhénium et l'osmium des huiles naturelles soient héritées des roches (grès, carbonates) que l'huile traverse. Ceci nécessiterait des températures élevées ou des fluides acides. Si les huiles naturelles sont tamponnées par ces roches, ceci impliquerait également que les rapports $^{187}Os/^{188}Os$ soient parfois très radiogéniques. Les auteurs restent sur l'idée que dans la nature Re et Os sont hérités de la roche-mère. Pour expliquer les faibles teneurs obtenues par pyrolyse hydrous (0.12 ng/g et 3 pg/g pour Re et Os, respectivement ; Rooney et al., 2012) par rapport aux teneurs retrouvés dans des huiles naturelles (2-50 ng/g et 25-300 pg/g pour Re et Os, respectivement ; Selby et Creaser, 2005b), ces derniers suggèrent que la maturation artificielle d'une roche ne simule pas exactement une maturation naturelle. Les températures de pyrolyse hydrous étant plus élevées que les températures naturelles de génération des hydrocarbures, Rooney et al. (2012) proposent que lors de la maturation artificielle, Re et Os soient transférés dans une phase insoluble, le pyrobitume. Les auteurs supposent également que les paramètres cinétiques sont essentiels dans le transfert de Re et Os vers les fluides pétroliers. Bien que ces résultats ne montrent pas de transfert de Re et Os du kérogène vers l'huile expulsée, les auteurs montrent bien que lors de la pyrolyse hydrous, un équilibre isotopique au moins approximatif est acquis entre le kérogène résiduel et le bitume. En outre, un fractionnement Re/Os existe entre le bitume et le kérogène résiduel. Pour Rooney et al. (2012) ces conditions sont suffisantes pour établir les conditions initiales d'une ischrone permettant de dater les pétroles. On peut toutefois remarquer que dans l'expérience de

pyrolyse hydrous, un volume d'échantillon conduit effectivement à un volume de bitume portant la même valeur $^{187}Os/^{188}Os$. Mais si l'on imagine conduire n expériences de pyrolyse hydrous de façon à représenter la maturation de l'ensemble d'un volume de roche-mère d'un bassin, le prélèvement de n échantillons ayant chacun une valeur donnée de $^{187}Os/^{188}Os$ (ces valeurs constituant une droite isochrone de l'âge de la roche au moment de la genèse de l'huile) conduirait aussi à n échantillons de bitumes ayant n valeurs différentes de $^{187}Os/^{188}Os$ (identiques une à une à l'échantillon de roche-mère de chaque expérience. Cela conduirait à une population d'huiles de valeurs Re/Os variables, mais à un nuage de points des rapports $^{187}Os/^{188}Os$. Ceci n'est pas une homogénéisation isotopique. Si d'aventure l'ensemble des rapports Re/Os des échantillons d'huiles est systématiquement inférieur à celui des échantillons de roches-mères, on obtiendrait après écoulement d'un laps de temps suffisant, un nuage de point dont la pente est effectivement inférieure à celui de la roche-mère. Mais cette droite serait un âge apparent (Figure 20).

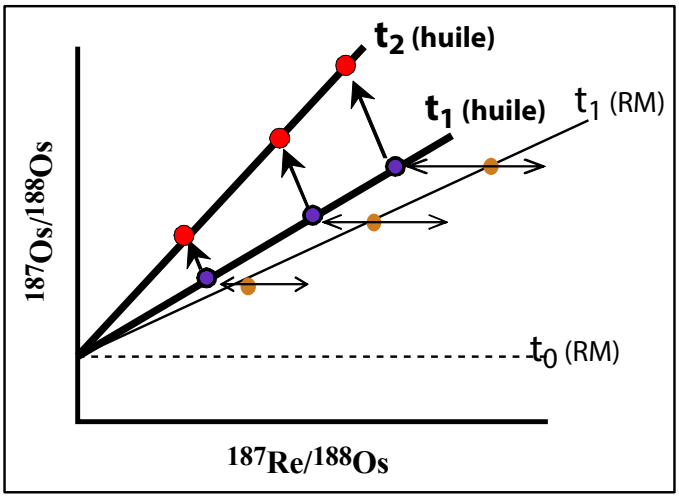


Figure 20. Développement d'une droite dans le cas d'un fractionnement élémentaire par rapport à la roche-mère (RM). La pente de la droite ainsi obtenue pour les huiles n'a pas valeur d'âge absolu, le géochronomètre n'ayant pas été réinitialisé

Enfin, lors de la migration le mélange de deux huiles de sources différentes en proportions variables peut conduire à une droite de mélange dans le diagramme utilisé pour construire les droites isochrones. Si ce mélange d'huiles évolue ensuite en système fermé la décroissance radiogénique donnera des points qui s'aligneront sur une droite mais la pente de celle-ci n'aura aucune signification d'âge (Figure 21).

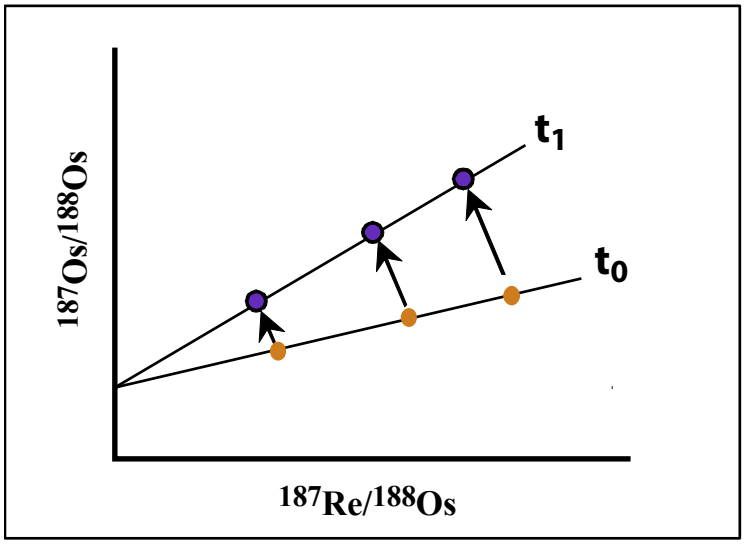


Figure 21. Croissance radiogénique à partir d'une droite de mélange. Les points de la droite à t_0 sont issus du mélange de plusieurs huiles.

3 Problématique de l'étude

Depuis son expulsion, un pétrole est en constante évolution dans un système pétrolier. Tout d'abord, la génération de l'huile par une roche-mère n'est pas un phénomène instantané. L'épuisement total de la roche-mère peut prendre plusieurs millions d'années en fonction de l'enfouissement et de l'histoire thermique de la roche. Durant sa migration à travers les formations rocheuses, une huile subit des modifications (ex : maturation, altérations) intrinsèques aux conditions rencontrées. Cette étape peut également durer des milliers d'années. Enfin, dans le plus simple des cas l'huile est « préservée » dans des pièges pétroliers jusqu'à sa production. Durant son séjour en réservoir, l'huile peut également subir des altérations ou des modifications dues aux nouvelles recharges en huile et en gaz. Ainsi, dans le cas d'une datation absolue de l'huile, il s'agit de déterminer quels sont les événements potentiellement datés : la genèse-expulsion, la migration ou la mise en place dans le réservoir, une altération?

Le géochronomètre Re-Os permet de dater avec précision les dépôts sédimentaires riches en matière organique. Ce système se révèle également être un outil précieux dans la datation des fluides pétroliers. En effet, depuis 2005, plusieurs applications à des fluides pétroliers ont permis d'établir des droites isochrones. Cependant, le manque de connaissance du comportement géochimique du Re et de l'Os vis-à-vis de la matière organique rend incertain la signification des « âges » fournis par ces droites. Date-t-on réellement un évènement ? Si

oui, à quelle évènement correspond cet âge (genèse-expulsion de l'huile, migration, piégeage, altération…) ?

L'utilisation du Re-Os comme géochronomètre pour les huiles nécessite une réinitialisation du système et le développement d'une droite isochrone. Comme c'est le cas pour tous les systèmes radioisotopiques, pour qu'une droite isochrone soit développée, trois conditions doivent être remplies : au moment de l'événement à dater, tous les échantillons doivent avoir le même rapport isotopique $^{187}Os/^{188}Os$; 2) les échantillons doivent avoir des rapports père/fils ($^{187}Re/^{188}Os$) suffisamment différents pour permettre un développement des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ significativement différents avec le temps. La réinitialisation du géochronomètre nécessite donc un mécanisme capable de fractionner le Re par rapport à Os juste après ou pendant l'homogénéisation isotopique ; 3) enfin, le système doit rester fermé jusqu'au moment de la datation. Selby et Creaser (2005b) ont suggéré que l'homogénéisation isotopique pouvait avoir lieu durant la migration de l'huile. Si cette hypothèse est correcte, quel mécanisme pourrait expliquer le fractionnement élémentaire permettant la réinitialisation du géochronomètre ? D'autres études (Finlay et al., 2011; Rooney et al., 2012; Lillis et Selby, 2013) attribuent la réinitialisation du géochronomètre à la génération de l'huile. Cependant, aucune de ces études n'explique comment une homogénéisation isotopique à l'échelle d'un bassin sédimentaire est possible avec le mécanisme de génération du bitume ou de l'huile. Si le système Re-Os permet réellement la datation de la génération de l'huile, on ne peut nier l'évidence que d'autres mécanismes peuvent perturber et réinitialiser le géochronomètre après la génération de l'huile. En effet, Lillis et Selby (2013) ont pu établir une droite isochrone à partir d'échantillons ayant été altérés par des fluides TSR, donnant ainsi un âge beaucoup plus jeune que celui de la génération. Il a également été rapporté que les fluides hydrothermaux pouvaient affecter le système Re-Os (Finlay et al., 2010). Ainsi, si durant l'évolution de l'huile, des échanges entre celle-ci et son milieu environnant (roches encaissantes, eaux de bassin) sont susceptible d'avoir lieu, à partir de quel moment peut-on considérer qu'une huile évolue en système fermé ?

Les réponses à ces questions nécessitent d'approfondir les connaissances sur le comportement géochimique du rhénium et de l'osmium vis-à-vis de la matière organique et plus particulièrement des fluides pétroliers. Il s'agit également de connaître la spéciation, en tant qu'élément chimique, de Re et Os dans le milieu naturel, notamment dans les eaux (océans, eaux de formation…) et dans la matière organique (roches-mères, fluides pétroliers).

Les trois phénomènes cités précédemment (la genèse-expulsion, la migration et le séjour en réservoir) ont été le fil conducteur de cette thèse. Cependant, trois pistes de travail jusqu'alors jamais abordées ont été explorées. Ces pistes proposent une alternative aux hypothèses proposées auparavant (Selby et Creaser, 2005b; Finlay et al., 2011; Rooney et al., 2012; Lillis et Selby, 2013) pour la remise à zéro du géochronomètre Re-Os.

La première piste de travail consiste à proposer un mécanisme de fractionnement du rhénium et de l'osmium par l'étude de la perte des asphaltènes. En effet, ces dernières sont la principale phase porteuse des métaux (dont Re et Os ; Selby et al. 2007) et peuvent facilement quitter l'huile durant son évolution. Il peut être important de comprendre les effets que ce processus peut avoir sur le géochronomètre Re-Os. En effet, les asphaltènes sont les porteurs majeurs du rhénium et de l'osmium dans l'huile (Selby et al., 2007). De plus la perte des asphaltènes est un phénomène progressif. Il est par conséquent possible que ce phénomène soit à l'origine un fractionnement entre le rhénium et l'osmium si ces derniers ne sont pas incorporé de la même manière dans le matériel précipité. Des expériences de précipitation en laboratoire permettront de vérifier l'effet de ce processus sur la composition en Re-Os des huiles ainsi que sur leur rapport Re/Os.

La seconde piste de travail consiste à étudier l'effet sur le système Re-Os du contact des huiles avec les eaux de bassin. En effet, il est connu que le pétrole est en permanence en contact avec des saumures, dès son expulsion, lors de la migration et lors de la charge dans le réservoir. Or les eaux de bassin sont les vecteurs d'éléments chimiques hérités des équilibres avec les roches. Les métaux en font partie : exemple de l'uranium. Les huiles naturelles contiennent du rhénium et de l'osmium à des teneurs non négligeables (Barre et al., 1995; Selby et Creaser, 2005b; Selby et al., 2005; Tanner et Holland, 2001). S'ils ne sont pas des artefacts liés aux conditions expérimentaux, les résultats des expériences de pyrolyse hydrous semblent montrer que le rhénium et l'osmium d'une huile ne sont pas hérités de sa roche-mère (kérogène). Cependant, des corrélations entre les rapports isotopiques d'osmium des huiles et de leurs roches-mères supposés ont été constatées. Il est par conséquent important de comprendre comment et à quel point ces métaux sont incorporés dans l'huile.

Le rhénium et l'osmium des sédiments riches en matière organique sont issus de l'eau de mer. Les processus d'incorporation dans ces sédiments ne sont encore pas très clairs. Cependant, il est clairement établi que le rhénium et l'osmium sont liés à la matière organique

et non à la phase minérale de la roche. Au terme d'un processus lent, il est possible que la matière organique réduise le rhénium et l'osmium formant ainsi des complexes organométalliques stables (Yamashita et al., 2007). Dans les systèmes pétroliers, les roches riches en matière organique et ainsi en Re et Os sont en contact durant des milliers d'années avec des eaux de bassins, éventuellement sous des conditions chimiques changeantes (Eh, pH,...). Est-il possible durant ces temps géologiques que des échanges de Re et Os aient lieu entre ces roches et les eaux de bassins, fournissant ainsi une source pour ces éléments dans les eaux?

Au même titre que les échanges ayant lieu entre l'eau de mer et les sédiments marins, on peut imaginer un processus d'échange similaire entre les huiles et les eaux de formation. Cette hypothèse sera testée expérimentalement en mettant en contact des huiles naturelles avec des solutions aqueuses de rhénium et d'osmium à des températures similaires à celles des réservoirs pétroliers. L'objectif de cette étude est de déterminer si dans ces conditions, ces métaux sont efficacement transférés dans l'huile et d'en déduire l'impact sur le géochronomètre.

La troisième piste de travail questionne la nature du comportement chimique de Re et Os vis-à-vis des pétroles. Ainsi, est-il nécessaire de s'interroger sur la spéciation de Re et Os dans les fluides pétroliers. Ce point a été abordé expérimentalement par analyse directe de la spéciation de Re et Os dans les huiles par spectroscopie d'absorption X utilisant le rayonnement synchrotron.

Ainsi, l'objectif principale de cette thèse est de mettre au point des expériences en laboratoire permettant de mesurer et d'interpréter le comportement du rhénium et de l'osmium dans les pétroles afin d'évaluer leur utilisation en tant que géochronomètre et traceur géochimique dans le cadre d'une application directe sur des huiles pétrolières.

4 Références

Al-Hajeri, M.M., Al Saeed, M., Derks, J., Fuchs, T., Hantschel, T., kauerauf, A., Neumaier, M., Schenk, O., Swientek, O., Tessen, N., Welte, D., Wygrala, B., Kornpihl, D., Peters, K., 2009. Basin and Petroleum System Modeling. Oilfield Rev. 21.

Allègre, C.J., Luck, J.-M., 1980. Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers. Earth Planet. Sci. Lett. 48, 148–154.

Anbar, A.., Creaser, R.., Papanastassiou, D.., Wasserburg, G.., 1992. Rhenium in seawater: Confirmation of generally conservative behavior. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 4099–4103.

Amrani, A., Zhang, T., Ma, Q., Ellis, G.S., Tang, Y., 2008. The role of labile sulfur compounds in thermochemical sulfate reduction. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 2960–2972.

Amrani, A., Deev, A., Sessions, A.L., Tang, Y., Adkins, J.F., Hill, R.J., Moldowan, J.M., Wei, Z., 2012. The sulfur-isotopic compositions of benzothiophenes and dibenzothiophenes as a proxy for thermochemical sulfate reduction. Geochim. Cosmochim. Acta 84, 152–164.

Bailey, N.J.L., Evans, C.R., Milner, C.W.D., 1974. Applying Petroleum Geochemistry to Search for Oil; examples from Western Canada Basin. AAPG Bull. 58, 2284–2294.

Bailey, N.J.L., Jobson, A.M., Rogers, M.A., 1973. Bacterial degradation of crude oil: Comparison of field and experimental data. Chem. Geol. 11, 203–221.

Barre, A.B., Prinzhover, A., Allegre, C.-J., 1995. Osmium isotops in the organic matter of crude oil and asphaltenes. Terra Abstr. 199.

Behar, F., Beaumont, V., De B. Penteado, H.L., 2001. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. Oil Gas Sci. Technol. 56, 111–134.

Bing-Quan, Z., Jing-Lian, Z., Xiang-Lin, T., Xiang-Yang, C., Cai-Yuan, F., Ying, L., Ju-Ying, L., 2001. Pb, Sr, and Nd isotopic features in organic matter from China and their implications for petroleum generation and migration. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 2555–2570.

Blanc, P., Connan, J., 2001. Preservation, degradation and destruction of trapped oil. In: Magoon and Dow Eds. The petroleum system-from source to trap. AAPG memoir 60, 237-247.

Charrié-Duhaut, A., Lemoine, S., Adam, P., Connan, J., Albrecht, P., 2000. Abiotic oxidation of petroleum bitumens under natural conditions. Org. Geochem. 31, 977–1003.

Chilingarian, G.V., Buryakovsky, L., Eremenko, N.A., Gorfunkel, M.V., 2005. Geology and Geochemistry of Oil and Gas. Elsevier.

Cobb, J.C., Kulp, J.L., 1961. Isotopic geochemistry of uranium and lead in the Swedish kolm and its associated shale. Geochim. Cosmochim. Acta 24, 226–249.

Cohen, A.S., Coe, A.L., Bartlett, J.M., Hawkesworth, C.J., 1999. Precise Re–Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater. Earth Planet. Sci. Lett. 167, 159–173.

Colodner, D., Edmond, J., Boyle, E., 1995. Rhenium in the Black Sea: comparison with molybdenum and uranium. Earth Planet. Sci. Lett. 131, 1–15.

Colodner, D., Sachs, J., Ravizza, G., Turekian, K., Edmond, J., Boyle, E., 1993. The geochemical cycle of rhenium: a reconnaissance. Earth Planet. Sci. Lett. 117, 205–221.

Creaser, R.A., Sannigrahi, P., Chacko, T., Selby, D., 2002. Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: a test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 3441–3452.

Cumming, V.M., 2012. Rhenium-osmium geochronology and geochemistry of ancient lacustrine sedimentary and petroleum systems (Thesis). université de Durham, Durham.

Dąbek, J., Halas, S., 2007. Physical foundations of rhenium-osmium method - A review. Geochronometria 27, 23–26.

Dickin, A.P., 2005. Radiogenic Isotope Geology. Cambridge University Press.

Dreyfus, S., Pécheyran, C., Magnier, C., Prinzhofer, A., Lienemann, C.P., Donard, O.F.X., 2005. Direct trace and ultra-trace metals determination in crude oil and fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. ASTM Int. 2, 12969.

Durand, B., 1980. Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Editions TECHNIP. 519 p.

Durand, B., 1988. Understanding of HC migration in sedimentary basins (present state of knowledge). Org. Geochem. 13, 445–459.

Durand, B., Espitalié, J., 1973. Évolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments. Comptes Rendus Académie Sci. Paris 276, 2253–2256.

Engel, M.H., Macko, S.A., 1993. Organic geochemistry: principles and applications. Pergamon Press.

Espitalie, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. II. Rev. Inst. Français Pétrole 40, 755–784.

Esser, B.K., Turekian, K.K., 1993. The osmium isotopic composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 3093–3104.

Finlay, A.J., Selby, D., Osborne, M.J., 2011. Re-Os geochronology and fingerprinting of United Kingdom Atlantic margin oil: Temporal implications for regional petroleum systems. Geology 39, 475–478.

Finlay, A.J., Selby, D., Osborne, M.J., Finucane, D., 2010. Fault-charged mantle-fluid contamination of United Kingdom North Sea oils: Insights from Re-Os isotopes. Geology 38, 979 –982.

Finlay, A.J., Selby, D., Osborne, M.J., 2012. Petroleum source rock identification of United Kingdom Atlantic Margin oil fields and the Western Canadian Oil Sands using Platinum, Palladium, Osmium and Rhenium: Implications for global petroleum systems. Earth Planet. Sci. Lett. 313–314, 95–104.

Georgiev, S., Stein, H.J., Hannah, J.L., Weiss, H.M., Bingen, B., Xu, G., Rein, E., Hatlø, V., Løseth, H., Nali, M., Piasecki, S., 2012. Chemical signals for oxidative weathering predict Re–Os isochroneity in black shales, East Greenland. Chem. Geol. 324–325, 108–121.

Gonzalez Rodriguez, D.L., 2008. Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state. Rice university, Houston.

Hannah, J.L., Bekker, A., Stein, H.J., Markey, R.J., Holland, H.D., 2004. Primitive Os and 2316 Ma age for marine shale: implications for Paleoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen. Earth Planet. Sci. Lett. 225, 43–52.

Hannah, J.L., Stein, H.J., Zimmerman, A., Yang, G., Melezhik, V.A., Filippov, M.M., Turgeon, S.C., Creaser, R.A., 2008. Re-Os geochronology of shungite: A 2.05 Ga fossil oil field in Karelia. Geochim. Cosmochim. Acta 72, A351.

Hautevelle, Y., 2005. Géoochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre: Variabilités et implications paléoenvironnementales. Université Henri Poincaré.

Hesheng, S., Junzhang, Z., Huaning, Q., yu, S., Jianyao, W., Zulie, L., 2009. Timing of Hydrocarbon Fluid Emplacement in Sandstone Reservoirs in Neogene in Huizhou

Sag, Southern China Sea, by Authigenic Illite 40Ar-39Ar Laser Stepwise Heating. Earth Sci. Front. 16, 290–295.

Hirner, A.V., Xu, Z., 1991. Trace metal speciation in Julia Creek oil shale. Chem. Geol. 91, 115–124.

Hodge, V.F., Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., 1996. Rhenium, molybdenum, and uranium in groundwater from the southern Great Basin, USA: Evidence for conservative behavior. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 3197–3214.

Hughey, C.A., Rodgers, R.P., Marshall, A.G., 2002. Resolution of 11000 Compositionally Distinct Components in a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Crude Oil. Anal. Chem. 74, 4145–4149.

Hunt, J.M., 1979. Petroleum Geochemistry and Geology. W. H. Freeman and Company, San Francisco.

Hunt, J.M., 1996. Petroleum Geochemistry and Geology. W H Freeman Limited.

Jafari Behbahani, T., Ghotbi, C., Taghikhani, V., Shahrabadi, A., 2011. Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation. Sci. Iran. 18, 1384–1390.

Kendall, B., Creaser, R.A., Gordon, G.W., Anbar, A.D., 2009. Re–Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollogorang Formations, McArthur Basin, northern Australia. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 2534–2558.

Kendall, B.S., Creaser, R.A., Ross, G.M., Selby, D., 2004. Constraints on the timing of Marinoan "Snowball Earth" glaciation by 187Re–187Os dating of a Neoproterozoic, post-glacial black shale in Western Canada. Earth Planet. Sci. Lett. 222, 729–740.

Khavari-Khorasani, G., Dolson, J.C., Michelsen, J.K., 1998. The factors controlling the abundance and migration of heavy versus light oils, as constrained by data from the Gulf of Suez. Part I. The effect of expelled petroleum composition, PVT properties and petroleum system geometry. Org. Geochem. 29, 255–282.

Lafargue, E., Barker, C., 1988. Effect of Water Washing on Crude Oil Compositions. AAPG Bull. 72, 263–276.

Lafargue, E., Espitalie, J., Jacobsen, T., Eggen, S., 1990. Experimental simulation of hydrocarbon expulsion. Org. Geochem. 16, 121–131.

Lancelot, J.R., André, B. de S., Boisse, H. de la, 1984. Systematique U-Pb et Evolution du Gisement d'Uranium de Lodève (France). Miner. Deposita 19, 44–53.

Levasseur, S., Birck, J.-L., Allegre, C.-J., 1998. Direct Measurement of femtomoles of osmium and the $^{187}Os/^{186}Os$ ratio in seawater. Science 282, 272–274.

Levasseur, S., Birck, J.-L., Allegre, C.-J., 1999. The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. Earth Planet. Sci. Lett. 174, 7–23.

Lewan, M.D., Ruble, T.E., 2002. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. Org. Geochem. 33, 1457–1475.

Lillis, P.G., Selby, D., 2013. Evaluation of the rhenium–osmium geochronometer in the Phosphoria petroleum system, Bighorn Basin of Wyoming and Montana, USA. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 312–330.

Liu, X., Xi, S., Huang, D., Zhang, Q., Wang, X., 2008. Dynamic conditions of Mesozoic petroleum secondary migration, Ordos Basin. Pet. Explor. Dev. 35, 143–147.

Luck, J.-M., 1982. Géochimie du rhénium-osmium: méthode et applications (doctorat d'état). France.

Luck, J.M., Allègre, C.J., 1982. The study of molybdenites through the ^{187}Re-^{187}Os chronometer. Earth Planet. Sci. Lett. 61, 291–296.

Magoon, L.B., Dow, W.G., 1994. The Petroleum system: from source to trap. AAPG memoir, 60, Tulsa, Oklahoma.

Manning, L.K., Frost, C.D., Branthaver, J.F., 1991. A neodymium isotopic study of crude oils and source rocks: potential applications for petroleum exploration. Chem. Geol. 91, 125–138.

Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G., 2007. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Springer.

Muller, J.F., Magar, J.M., Cagniant, D., Grimblot, J., Bonnelle, J.P., 1980. Etude de substances modèles susceptibles de complexer les métaux de transition dans les fractions lourdes du pétrole: I. Caractérisation par ESCA et LAMMA de complexes au nickel, cobalt et rhodium avec des ligands sulfurés. J. Organomet. Chem. 186, 389–400.

Nguyen, V.P., 2012. Étude expérimentale et modélisation des interactions entre H_2S et les hydrocarbures. Formation de composés organo-soufrés et effets cinétiques en gisement. Université de Lorraine, Nancy.

Pan, C., Geng, A., Liao, Z., Xiong, Y., Fu, J., Sheng, G., 2002. Geochemical characterization of free versus asphaltene-sorbed hydrocarbons in crude oils: implications for migration-related compositional fractionations. Mar. Pet. Geol. 19, 619–632.

Parnell, J., Swainbank, I., 1990. Pb-Pb dating of hydrocarbon migration into a bitumen-bearing ore deposit, North Wales. Geology 18, 1028–1030.

Paul, M., Reisberg, L., Vigier, N., Zheng, Y., Ahmed, K.M., Charlet, L., Huq, M.R., 2010. Dissolved osmium in Bengal plain groundwater: Implications for the marine Os budget. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 3432–3448.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The biomarker guide. Cambridge University Press, Cambridge, UK; New York.

Peucker-Ehrenbrink, B., Jahn, B., 2001. Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. Geochem. Geophys. Geosystems 2.

Pevear, D.R., 1999. Illite and hydrocarbon exploration. Proc. Natl. Acad. Sci. 96, 3440–3446.

Pinti, D.L., 1993. Géochimie isotopique des gaz rares dans le pétrole du bassin parisien. Implications sur la migration des huiles et la circulation hydrodynamique. (Thèse de doctorat). France.

Pinti, D.L., Marty, B., 1995. Noble gases in crude oils from the Paris Basin, France: Implications for the origin of fluids and constraints on oil-water-gas interactions. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 3389–3404.

Prince, R.C., McFarlin, K.M., Butler, J.D., Febbo, E.J., Wang, F.C.Y., Nedwed, T.J., 2013. The primary biodegradation of dispersed crude oil in the sea. Chemosphere 90, 521–526.

Ravizza, G., Turekian, K., 1989. Application of the 187Re-187Os system to black shale geochronometry. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 3257–3262.

Ravizza, G., Turekian, K.K., 1992. The osmium isotopic composition of organic-rich marine sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 110, 1–6.

Reisberg, L., Meisel, T., 2002. The Re-Os isotopic system: a review of analytical techniques. Geostand. Geoanalytical Res. 26, 249–267.

Reisberg, L., Raymond Michels, Yann Hautevelle, 2008. Re/Os fractionation during generation and evolution of hydrocarbons. Geochim. Cosmochim. Acta A786.

Ricard, E., 2010. Datation par ICP-MS des hydrocarbures accumulés dans un réservoir par la méthode uranium/thorium/plomb (Thèse doctorat). Université de Pau et des Pays de l'Adour, France.

Rocha-Júnior, E.R.V., Puchtel, I.S., Marques, L.S., Walker, R.J., Machado, F.B., Nardy, A.J.R., Babinski, M., Figueiredo, A.M.G., 2012. Re–Os isotope and highly siderophile

element systematics of the Paraná continental flood basalts (Brazil). Earth Planet. Sci. Lett. 337–338, 164–173.

Rooney, A.D., Chew, D.M., Selby, D., 2011. Re–Os geochronology of the Neoproterozoic–Cambrian Dalradian Supergroup of Scotland and Ireland: Implications for Neoproterozoic stratigraphy, glaciations and Re–Os systematics. Precambrian Res. 185, 202–214.

Rooney, A.D., Selby, D., Houzay, J.-P., Renne, P.R., 2010. Re–Os geochronology of a Mesoproterozoic sedimentary succession, Taoudeni basin, Mauritania: Implications for basin-wide correlations and Re–Os organic-rich sediments systematics. Earth Planet. Sci. Lett. 289, 486–496.

Rooney, A.D., Selby, D., Lewan, M.D., Lillis, P.G., Houzay, J.-P., 2012. Evaluating Re–Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments. Geochim. Cosmochim. Acta 77, 275–291.

Roth, E., Poty, B., Menager, M.-T., 1985. Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels: applications, Collection du Commissariat à l'énergie atomique. Masson, Paris.

Rullkötter, J., Michaelis, W., 1990. The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. Org. Geochem. 16, 829–852.

Sabriana Ortega, G.I., 2012. Développement de méthodes analytiques pour la détermination de l'isotopie du plomb et des éléments traces dans des produits pétroliers (huile, asphaltène, kérogène, roche-mère). Application à la datation de la génération du pétrole et de la déposition de la roche-mère dans un bassin pétrolier (Thèse de doctorat). École doctorale Sciences exactes et leurs applications. UFR Sciences et Techniques, Pau, France.

Selby, D., 2007. Direct Rhenium-Osmium age of the Oxfordian-Kimmeridgian boundary, Staffin bay, Isle of Skye, UK, and the Late Jurassic time scale. Nor. Geol. Tidsskr. 87, 291.

Selby, D., Creaser, R.A., 2005a. Direct radiometric dating of the Devonian-Mississippian time-scale boundary using the Re-Os black shale geochronometer. Geology 33, 545 – 548.

Selby, D., Creaser, R.A., 2005b. Direct Radiometric Dating of Hydrocarbon Deposits Using Rhenium-Osmium Isotopes. Science 308, 1293–1295.

Selby, D., Creaser, R.A., 2003. Re–Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods. Chem. Geol. 200, 225–240.

Selby, D., Creaser, R.A., Dewing, K., Fowler, M., 2005. Evaluation of bitumen as a 187Re–187Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada. Earth Planet. Sci. Lett. 235, 1–15.

Selby, D., Creaser, R.A., Fowler, M.G., 2007. Re–Os elemental and isotopic systematics in crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 378–386.

Sharma, M., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., 1997. The concentration and isotopic composition of osmium in the oceans. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 3287–3299.

Shirey, S.B., Walker, R.J., 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 26, 423–500.

Shock, E.L., Koretsky, C.M., 1995. Metal-organic complexes in geochemical processes: Estimation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes between metal cations and monovalent organic acid ligands at high pressures and temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1497–1532.

Smoliar, M., Walker, R.J., Morgan, J., 1996. Re-Os Ages of Group IIA, IIIA, IVA, and IVB Iron Meteorites. Science 271, 1099–1102.

Speight, J.G., 2001. Handbook of petroleum analysis. Wiley-Interscience.

Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Bros, R., 1993. The neodymium isotope system as a tool for petroleum exploration. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 4521–4525.

Stueber, A.M., Walter, L.M., 1991. Origin and chemical evolution of formation waters from Silurian-Devonian strata in the Illinois basin, USA. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 309–325.

Stueber, A.M., Walter, L.M., Huston, T.J., Pushkar, P., 1993. Formation waters from Mississippian-Pennsylvanian reservoirs, Illinois basin, USA: Chemical and isotopic constraints on evolution and migration. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 763–784.

Swanson, V.E., 1960. Oil yield and uranium content of black shales (No. PP - 356-A). United States Geological Survey.

Tanner, S.D., Holland, J.G., 2001. Plasma Source Mass Spectrometry: The New Millennium. Royal Society of Chemistry.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2ème édition. ed. Springer-Verlag, Berlin.

Trapp, E., Kaufmann, B., Mezger, K., Korn, D., Weyer, D., 2004. Numerical calibration of the Devonian-Carboniferous boundary: Two new U-Pb isotope dilution–thermal ionization mass spectrometry single-zircon ages from Hasselbachtal (Sauerland, Germany). Geology 32, 857–860.

Turgeon, S.C., Creaser, R.A., Algeo, T.J., 2007. Re–Os depositional ages and seawater Os estimates for the Frasnian–Famennian boundary: Implications for weathering rates, land plant evolution, and extinction mechanisms. Earth Planet. Sci. Lett. 261, 649–661.

Van Acken, D., Becker, H., Walker, R.J., 2008. Refertilization of Jurassic oceanic peridotites from the Tethys Ocean — Implications for the Re–Os systematics of the upper mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 268, 171–181.

Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. Org. Geochem. 38, 719–833.

Van Krevelen, D.W., 1961. Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution. Elsevier Publishing Company.

Welte, D.., Yalçin, M.., 1988. Basin modelling - A new comprehensive method in petroleum geology. Org. Geochem. 13, 141–151.

Wu, Z., Jernström, S., Hughey, C.A., Rodgers, R.P., Marshall, A.G., 2003. Resolution of 10000 Compositionally Distinct Components in Polar Coal Extracts by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. Energy Fuels 17, 946–953.

Xu, G., Hannah, J.L., Stein, H.J., Bingen, B., Yang, G., Zimmerman, A., Weitschat, W., Mørk, A., Weiss, H.M., 2009. Re–Os geochronology of Arctic black shales to evaluate the Anisian–Ladinian boundary and global faunal correlations. Earth Planet. Sci. Lett. 288, 581–587.

Yang, G., Hannah, J.L., Zimmerman, A., Stein, H.J., Bekker, A., 2009. Re–Os depositional age for Archean carbonaceous slates from the southwestern Superior Province: Challenges and insights. Earth Planet. Sci. Lett. 280, 83–92.

Yensepbayev, T., 2007. Genèse des hydrocarbures des séries infrasalifères de la partie Est du bassin Précaspien (Kazakhstan). Université Henri Poincaré, Nancy I.

Zhang, T., Amrani, A., Ellis, G.S., Ma, Q., Tang, Y., 2008. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H_2S initiation. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 3518–3530.

CHAPITRE II :

DOSAGE DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LES MATRICES PETROLIERES

CHAPITRE II : Dosage du rhénium et de l'osmium dans les matrices pétrolières

Depuis une trentaine d'années le développement et l'amélioration des méthodes analytiques, tant au niveau de la mise en solution et la séparation chimique (ex : Luck, 1982 ; Birck et al., 1997; Levasseur et al., 1998; Meisel et al., 2001; Shirey et Walker, 1995) qu'au niveau spectrométrique (Creaser et al., 1991; Völkening et al., 1991), ont permis d'étendre l'utilisation du système Re-Os à des échantillons très peu concentrés.

Cette partie décrit les techniques analytiques et spectrométriques utilisées afin de déterminer les compositions isotopiques ainsi que les teneurs en Re et Os dans des échantillons d'huiles et d'eaux. Les procédures utilisées sont basées sur les travaux de Birck et al. (1997) et de Meisel et al. (2001).

Pour plus de clarté pour la suite du manuscrit, les échantillons et réactifs utilisés au cours de la thèse sont présentés dans ce chapitre, suivis des procédures analytiques et spectrométriques.

1 Echantillons et réactifs

Plusieurs types d'échantillons sont analysés durant cette thèse : des eaux, des huiles et des asphaltènes (solides). Les quantités d'eaux analysées peuvent varier de 100 µL à 1 mL selon la concentration de la solution analysée. Les masses d'huiles ou d'asphaltènes analysées varient entre 50 et 200 mg. Les masses de matière organique ne dépassaient généralement pas 200-250 mg pour éviter des surpressions au niveau du four à minéralisation.

1.1 Les huiles

Les huiles ont des caractéristiques différentes selon l'environnement de dépôt de leur roche mère ainsi que de leur histoire diagénétique. Nos expériences ont été réalisées sur trois huiles ayant des propriétés et des provenances différentes. L'une provient du Kazakhstan (Kursai), la seconde provient du Venezuela (Zuata) et enfin la troisième provient du champ pétrolier de Pechelbronn (France). Les huiles Kursai et Zuata ont été utilisées pour les expériences de précipitation d'asphaltènes. Celles de Pechelbronn et Zuata ont été utilisées

pour les expériences de contact entre des huiles et des solutions aqueuses de Re-Os et l'étude de spéciation de Re et Os dans les huiles.

1.1.1 Kursai

Le Kazakhstan compte plus de 15 bassins sédimentaires (représentant une superficie de 56 % du territoire kazakh) avec des formations pétrogazolifères (plus de 200 gisements de pétrole et de gaz). Le bassin Précaspien est le plus grand bassin sédimentaire du Khazakstan, de par sa superficie et sa réserve en hydrocarbures. Parmi les gisements les plus grands de ce bassin, on compte Janajol. Le gisement de Kursai (ou Kursay), situé à l'est du bassin précaspien, à l'ouest de l'Oural (chaine montagneuse) dans la zone pétrolifère de Janajol est beaucoup plus modeste (Figure 22). L'huile utilisée provient de cette localité.

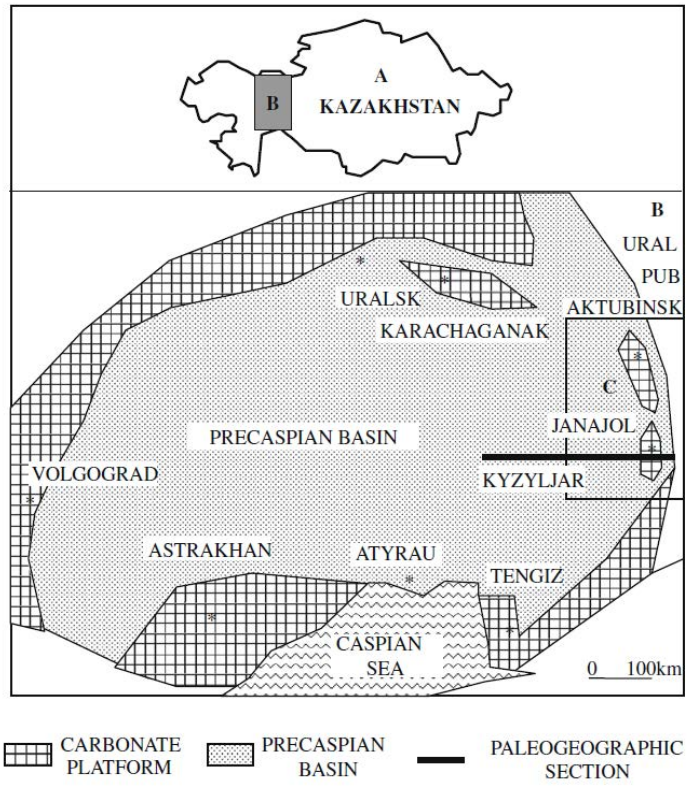


Figure 22. Localisation du gisement de Kursai (dans la zone pétrolifère de Janajol, zone C ; Yensepbayev et al. (2010)

La roche mère (Permien inférieur, 296-278,5 Ma) a été déposée en milieu marin mais présenterait également des turbidites de type continental et mixte marin/continentale. Les détails sur la géologie du site, le réservoir, la corrélation entre l'huile et la roche source ainsi que la géochimie de l'huile (Kursai 1G) sont précisées dans les travaux de Yensepbayev (2007) et Yensepbayev et al. (2010). Kursai est une huile de densité moyenne contenant

environ 7 % d'asphaltènes (Tableau 5). Sa composition élémentaire est donnée dans le Tableau 5.

Tableau 5. Constitution et analyse élémentaire des huiles

		Kursai	Zuata	Pechelbronn
Analyse élémentaire (wt%)	C	84.3	78.60	85.70
	H	12.7	10.82	12.96
	O	2.4	5.64	0.32
	S	0.3	3.42	0.45
Rapport molaire	H/C	1.806	1.652	1.815
	O/C	0.0015	0.0538	0.0028
	S/C	0.0213	0.0163	0.0020
SARA (wt%)	Saturatés	51[a]	-	70
	Aromatiques	29[a]	-	16
	Résines	-	-	9
	Asphaltènes	7	21	5
Analyses Re-Os (ng/g)	Re	0.67 ± 0.02 (n=2)	11.979 ± 0.002 (n=2)	1 ± 0.3 (n=3)
	Os	0.005*	0.11*	0.015 ± 0.002 (n=2)

a)(Yensepbayev et al., 2010)

* Calculé à partir des concentrations en osmium dans la fraction asphalténique (Mahdaoui et al., 2013) et en suggérant que les asphaltènes contiennent la totalité de l'osmium de l'huile (Selby et al., 2007).

1.1.2 Zuata

Zuata est une huile lourde riche en soufre ayant subi une biodégradation. Les huiles lourdes sont appelées ainsi à cause de leur forte densité et leur forte viscosité. Les principales réserves de pétroles lourds ou extralourds se situent au Venezuela et au Canada (ex : huiles utilisées par Selby et Creaser, 2005). Zuata provient des dépôts de sables bitumineux de la ceinture de l'Orénoque dans l'est du bassin du Venezuela (champs de Zuata, formation Oficina du Miocène inférieur). Des détails sur la géologie et la géochimie de ce type d'huile sont précisés dans les études suivantes : Talukdar (1988), Cassani et Eglinton (1991) et Summa (2003). L'huile Zuata utilisée dans cette étude est diluée avec des *n*-alkanes pour la rendre moins visqueuse. Elle reste néanmoins très visqueuse comparée aux autres huiles de cette étude (Kursai et Pechelbronn). Des détails sur sa composition élémentaire sont donnés dans le Tableau 5.

1.1.3 Pechelbronn

Pechelbronn est une huile collectée dans la forêt de Surbourg en 2011 d'un suintement d'huile en surface provenant du champ pétrolifère du même nom. Le champ pétrolifère de Pechelbronn est situé dans le Graben du Haut-Rhin (France). La roche-mère marine de cet échantillon est la formation des Schistes Carton d'âge Toarcien. L'huile a été piégée dans les sables de l'Oligocène (Person et Garven, 1992; Michel-le pierres et al., 2010). Pechelbronn est une huile peu soufrée, de densité moyenne contenant environ 5 % d'asphaltènes (Tableau 5). Sa composition élémentaire est donnée dans le Tableau 5. L'analyse de la composition exacte de cette huile n'a pas été déterminée mais un chromatogramme donnant la composition des *n*-alcanes de l'huile est présenté en annexe 1, à la fin du manuscrit.

1.2 Les solutions aqueuses

Les solutions aqueuses analysées au cours de cette thèse sont des solutions aqueuses de Re et/ou Os. Ces dernières ont été préparées à partir de sels d'ammonium : le perrhénate (NH_4ReO_4) et l'hexachloroosmate ($OsCl_6(NH_4)_2$) disponibles dans le commerce (cf. Annexe, à la fin du chapitre III, partie III)

2 Techniques analytiques et spectrométriques

L'analyse du rhénium et de l'osmium dans les matrices organiques est relativement récente avec l'intérêt du géochronomètre Re-Os pour les roches sédimentaires riches en matière organique ainsi que pour les fluides pétroliers. L'évolution et le développement des méthodes analytiques et spectrométriques (ex : Luck, 1982 ; Creaser et al., 1991; Volkening et al., 1991; Birck et al., 1997; Meisel et al., 2001) permettent maintenant d'analyser avec précision des concentrations extrêmement faibles de rhénium et surtout d'osmium.

Dans le cadre de notre étude, les teneurs en Re et Os ainsi que les compositions isotopiques sont déterminées par dilution isotopique et spectrométrie de masse (cf. Chap. 2 partie III). La méthode est basée sur une digestion préalable de l'échantillon dans un minéralisateur à haute pression puis sur l'extraction liquide-liquide (Birck et al., 1997) et la séparation par chromatographie liquide pour extraire respectivement l'osmium et le rhénium. Le protocole expérimental ainsi que les techniques utilisées sont détaillés dans les paragraphes suivants et schématisés dans l'organigramme (Figure 23).

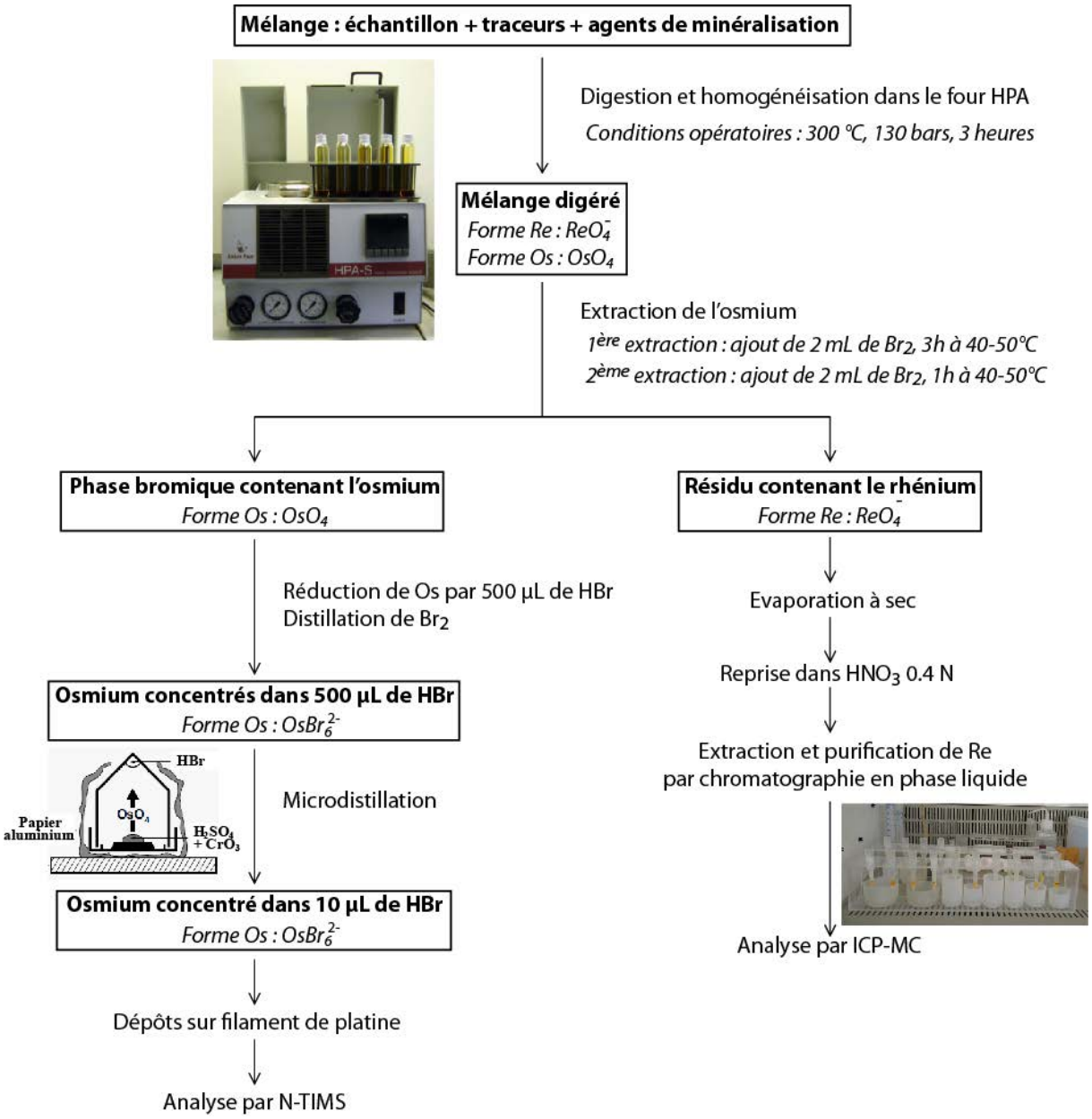


Figure 23. Protocole d'extraction, de séparation et de purification de Re et Os

2.1 Traitement chimique de l'échantillon

Les techniques analytiques et les procédures de séparation de l'osmium et du rhénium utilisées reprennent celles de la littérature (Roy-Barman, 1993; Birck et al., 1997; Meisel et al., 2001). Dans les matrices organiques, le rhénium et l'osmium étant piégés dans des complexes organiques, une étape de minéralisation est nécessaire avant l'extraction et la purification de Re et Os.

2.1.1 La dilution isotopique

La détermination des compositions isotopiques et des teneurs en Re et Os dans nos échantillons repose sur le principe de la dilution isotopique, qui permet ainsi d'obtenir des résultats d'une très grande précision (Luck, 1982; Dickin, 2005).

Cette méthode consiste à ajouter à l'échantillon une solution artificiellement enrichie en un des isotopes non radiogéniques de l'élément que l'on cherche à doser. Cette solution ajoutée est appelé traceur (ou spike). Pour l'osmium, la solution est enrichie en ^{190}Os et pour le rhénium, nous avons utilisé une solution enrichie en ^{185}Re (Tableau 6).

Les spikes d'osmium et de rhénium sont ajoutés à l'échantillon avant l'étape de minéralisation afin de permettre leur homogénéisation et leur mise à l'équilibre pendant l'attaque. On pourra ainsi s'affranchir du rendement d'extraction de ces deux éléments.

La connaissance des rapports isotopiques naturels ainsi que les rapports isotopiques de la solution de spike permet déterminer la concentration de l'élément analysé dans l'échantillon.

Tableau 6. Composition isotopique naturelle des isotopes de Re et Os et des traceurs utilisé (abd = abondance ; M atm = masse atomique).

	Osmium							Rhénium	
Isotope	^{184}Os	^{186}Os	^{187}Os	^{188}Os	^{189}Os	**^{190}Os**	^{192}Os	**^{185}Re**	^{187}Re
abd. Naturelles* (%)	0.02	1.59	1.96	13.24	16.15	**26.26**	40.78	**37.4**	62.6
abd. traceurs (%)	< 0.02	0.02	0.02	0.52	0.87	**96.58**	1.98	**97.4**	2.6
M atm.	183.9525	185.9538	186.9557	187.9558	188.9581	**189.9584**	191.9615	**184.953**	186.956

* Les abondances naturelles sont celles données par le site http://www.webelements.com (d'après Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances report for the International Union of Pure and Applied Chemistry in *Isotopic Compositions of the Elements 1989*, Pure and Applied Chemistry, 1998, **70**, 217. [Copyright 1998 IUPAC])

Dans le cas du rhénium et de l'osmium, les rapports isotopiques qui sont suivis sont ^{190}Os/^{188}Os (^{188}Os est un isotope non-radiogénique en proportion correcte pour être analysé) et ^{187}Re/^{185}Re (^{185}Re, qui est non-radiogénique, est le seul isotope disponible).

Dans un échantillon « spiké », les rapports ^{190}Os/^{188}Os et ^{187}Re/^{185}Re seront donc une combinaison des isotopes provenant du spike et de ceux provenant de l'échantillon d'origine (1) :

$$(^{190}Os/^{188}Os)_{mesuré} = \frac{^{190}Os_{traceur} + ^{190}Os_{éch.}}{^{188}Os_{traceur} + ^{188}Os_{éch.}} \quad (1)$$

$$= \frac{\frac{m_{traceur} * [Os]_{traceur} * a_{^{190}Os_{traceur}}}{M_{^{190}Os}} + \frac{m_{éch.} * [Os]_{éch.} * a_{^{190}Os_{nat.}}}{M_{^{190}Os}}}{\frac{m_{traceur} * [Os]_{traceur} * a_{^{188}Os_{traceur}}}{M_{^{188}Os}} + \frac{m_{éch.} * [Os]_{éch.} * a_{^{188}Os_{nat.}}}{M_{^{188}Os}}} \quad (2)$$

Le développement de l'expression (1), permet de mettre en évidence une seule inconnue (2): la concentration en osmium de l'échantillon $[Os]_{éch.}$. L'isolement de la concentration en osmium dans l'échantillon donne l'expression (3) :

$$[Os]_{éch.} = \frac{M_{^{188}Os} * [\, R_{mesuré} * {}^{188}Os_{traceur} - {}^{190}Os_{traceur}\,)}{m_{éch.} * a_{^{188}Os_{nat.}} * (\, R_{mesuré} - R_{naturel}\,)} \quad (3)$$

- $R_{mesuré} = (^{190}Os/^{188}Os)_{mesuré}$: **rapport isotopique mesuré lors de l'analyse**
- $R_{naturel} = (^{190}Os/^{188}Os)_{naturel}$: **rapport isotopique naturel**
- $m_{traceur}$: **quantité de traceur ajouté dans l'échantillon**
- $m_{éch.}$: **masse d'échantillon analysé**
- $[Os]_{traceur}$: **concentration en Os dans le traceur**
- $[Os]_{éch.}$: **concentration en Os dans l'échantillon**
- $a_{^{190}Os_{traceur}}$: **abondance d'^{190}Os dans le traceur**
- $a_{^{188}Os_{traceur}}$: **abondance d'^{188}Os dans le traceur**
- $a_{^{190}Os_{nat.}}$: **abondance naturelle de l'^{190}Os**
- $a_{^{188}Os_{nat.}}$: **abondance naturelle de l'^{188}Os**
- $M_{^{190}Os}$: **Masse atomique de l'^{190}Os**
- $M_{^{188}Os}$: **Masse atomique de l'^{188}Os**

Cette concentration déterminée par dilution isotopique ne tient pas compte de l'osmium radiogénique.

La même démonstration peut être décrite pour le calcul de concentration en rhénium à partir du rapport $^{187}Re/^{185}Re$

La précision sur la concentration et la composition isotopique d'un échantillon est fortement dépendante de la quantité de spike ajouté à celui-ci. Cette quantité est calculée à

partir du rapport spike/échantillon qui doit être intermédiaire entre la composition isotopique du spike et celle de l'échantillon (Figure 24 et Figure 25). Dans le cas de l'osmium et du rhénium, on utilise les rapports $^{187}Re/^{185}Re$ et $^{190}Os/^{188}Os$.

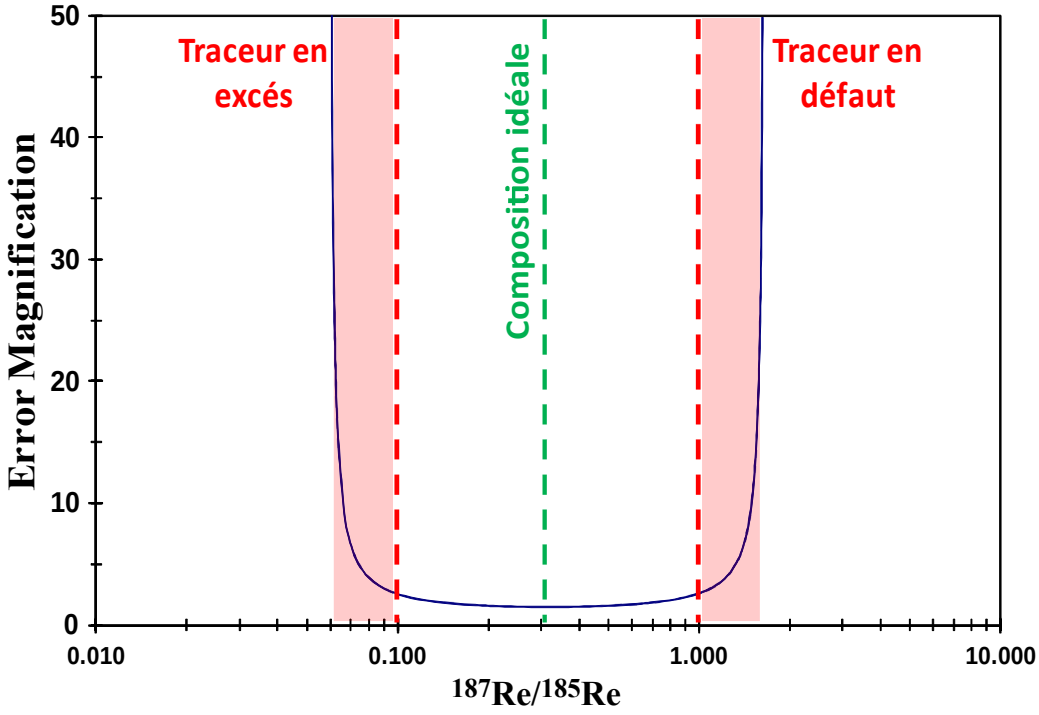


Figure 24. Courbe d'erreur de magnification du rhénium

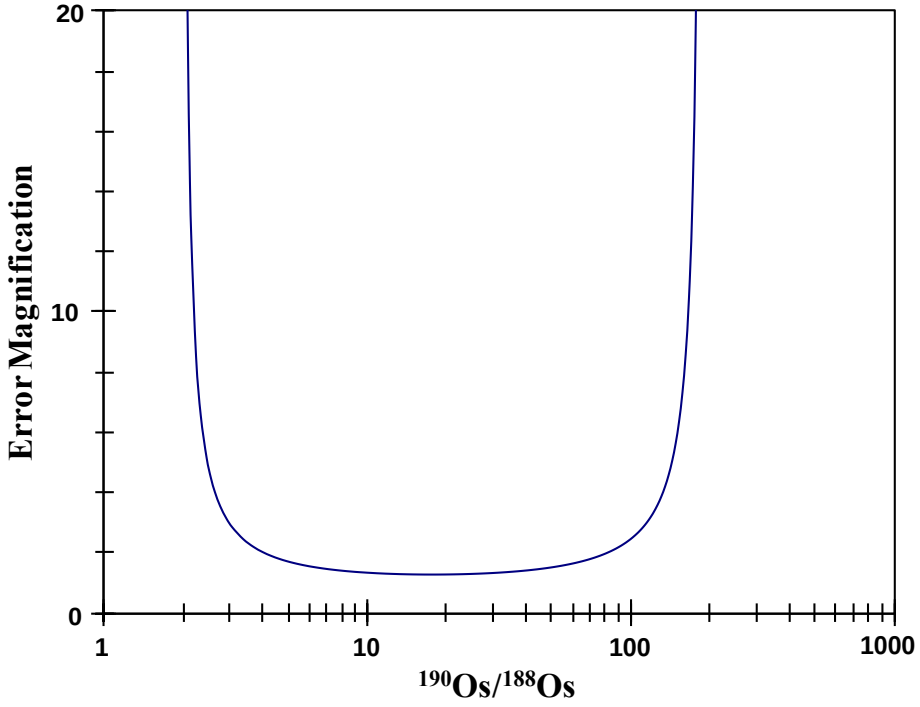


Figure 25. Courbe d'erreur de magnification de l'osmium

La masse de traceur ($m_{traceur}$; (4)) à ajouter dans un échantillon est tirée de l'équation (2) :

$$(^{190}Os/^{188}Os)_{mesuré} = R_{mesuré} = \frac{\frac{m_{traceur}*[Os]_{traceur}*a_{^{190}Os_{traceur}}}{M_{^{190}Os}} + \frac{m_{éch.}*[Os]_{éch.}*a_{^{190}Os_{nat.}}}{M_{^{190}Os}}}{\frac{m_{traceur}*[Os]_{traceur}*a_{^{188}Os_{traceur}}}{M_{^{188}Os}} + \frac{m_{éch.}*[Os]_{éch.}*a_{^{188}Os_{nat.}}}{M_{^{188}Os}}} \quad (2)$$

$$m_{tracceur} = \frac{\frac{m_{éch.}*[Os]_{éch.}*a_{^{190}Os_{nat.}}}{M_{^{190}Os}} - \frac{R_{mesuré}*m_{éch.}*[Os]_{éch.}*a_{^{190}Os_{nat.}}}{M_{^{190}Os}}}{\frac{R_{mesuré}*[Os]_{traceur}*a_{^{188}Os_{traceur}}}{M_{^{188}Os}} + \frac{[Os]_{traceur}*a_{^{190}Os_{traceur}}}{M_{^{190}Os}}} \quad (4)$$

Dans l'équation (3), la concentration en osmium $[Os]_{éch.}$ dans l'échantillon est estimée, le rapport isotopique $R_{mesuré}$ est choisi de façon à correspondre à une exagération d'erreur faible (valeur prise sur le plateau de la courbe) et la masse d'échantillon à analyser $m_{éch.}$ est connue.

La concentration du traceur $[Os]_{traceur}$ est choisi de façon à ce que la masse de traceur à ajouter soit raisonnable. Le laboratoire (CRPG) dispose de plusieurs traceurs calibrés à différentes concentrations (de 0.05 à 5 ppb pour Os et de 3.5 à 100 ppm pour Re). Cependant, un spike peut être fabriqué selon les besoins.

2.1.2 La digestion des échantillons

La digestion (ou minéralisation) est un processus qui consiste à décomposer des molécules (d'origine organique ou minérale) en molécules de plus petites tailles. Dans le cadre de notre étude, les échantillons à minéraliser sont totalement organiques (fluides pétroliers).

Il existe différentes méthodes de minéralisation qui s'adaptent à la composition de l'échantillon traité.

La minéralisation par voie sèche, par exemple, utilise la calcination de l'échantillon dans un four à moufle ou à micro-ondes. Cette méthode peut être utilisée sur des échantillons organiques mais n'est pas très adapté aux fluides pétroliers. De plus, un des inconvénients majeurs de cette méthode est la perte de composés par volatilisation, les températures de calcination étant très élevées (> 450 °C). Or le tétroxyde d'osmium qui est l'état le plus oxydé de l'osmium, possède une température d'ébullition relativement basse (130 °C). Dans le cadre de notre étude cette méthode n'est donc pas très appropriée.

La méthode la plus classique pour traiter des échantillons organiques est la minéralisation par voie humide en utilisant un mélange d'acides et d'oxydants. Ce mélange permet d'une part de digérer l'échantillon (rôle de l'acide) mais également de le mettre en solution par oxydation de ce dernier. Cette méthode est beaucoup plus adaptée aux composés volatiles. La méthode utilisée au CRPG pour l'analyse des isotopes de rhénium et d'osmium est basée sur une digestion à haute pression dans un four HPA-S (High Presure Asher ; Meisel et al. 2001).

La digestion haute pression :

Le principe de la digestion haute pression est de permettre une minéralisation et une oxydation complète de l'échantillon. Ainsi, les formes chimiques des métaux (Re et Os) de l'échantillon et du traceur sont homogénéisées. Toutes les formes de rhénium et d'osmium sont oxydées, respectivement en ReO_4^- et OsO_4. Si les formes chimiques ne sont pas parfaitement homogénéisées, les rapports isotopiques mesurés seront faussés et les teneurs en Re et Os calculées à partir de ces rapports seront également fausses. Il est donc impératif que la minéralisation soit totale. Cette technique est dérivée de la méthode dite "Carius tube" (Carius, 1865) qui permettait la digestion et l'oxydation d'échantillons dans des tubes en verre borosilicaté aux températures d'environ 240 ^oC (Shirey et Walker, 1995). Bien que le principe de base reste inchangé, l'utilisation d'un minéralisateur à haute pression (le four HPA-S d'Anton Paar) représente une avancé parce qu'elle permet la dissolution à plus haute température et sous des conditions plus sûres. Cette technique permet également d'avoir des blancs analytiques très faibles (Meisel et al., 2001; Reisberg et Meisel, 2002).

Les agents de minéralisation :

La minéralisation des échantillons est réalisée à l'aide d'un mélange d'acides forts (HNO_3 et HCl) et d'oxydants (HNO_3 et H_2O_2). L'acide nitrique est l'oxydant de base (oxydant fort) utilisé pour la décomposition des échantillons. Il s'avère, cependant plus efficace lorsqu'une petite quantité de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 ; oxydant fort) est ajouté au mélange. L'acide chlorhydrique permet également de renforcer l'action de l'acide nitrique notamment pour les composés minéraux de l'échantillon (minéralisation d'une roche mère par exemple). Pour nos échantillons, dont la quantité est de quelques milligrammes (< 200 mg), nous avons utilisé 5 mL de HNO_3, 1.5 mL de HCl et 100 µL de H_2O_2.

Le mélange réactionnel (échantillon + spike + agents de minéralisation) est préparé dans des tubes en quartz résistant aux hautes pressions et températures. Une fois scellés (Figure 26), les tubes sont introduits dans le four HPA. La minéralisation est menée à 300°C, 130 bars pendant une durée de 3 heures.

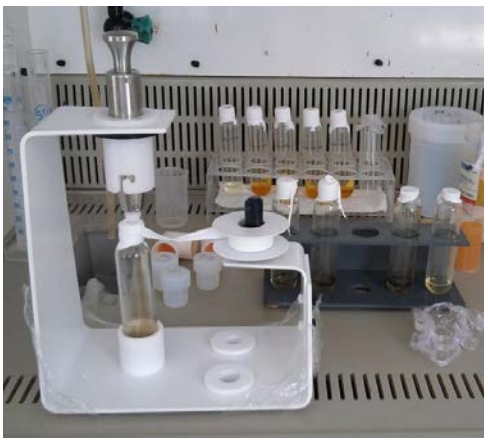


Figure 26. Fermeture des tubes en quartz

2.1.3 La séparation de l'Os : extraction liquide-liquide

La deuxième étape du traitement chimique consiste à isoler le rhénium et l'osmium de la matrice, et à séparer le rhénium et l'osmium. En effet, l'isotope ^{187}Os et ^{187}Re ayant une masse commune, ils peuvent interférer l'un avec l'autre et fausser la mesure de la composition isotopique. Ils doivent donc être analysés séparément.

La séparation et la purification de l'osmium est basée d'une part sur son affinité avec le dibrome (Br_2) et sur la volatilité du tétroxyde d'Os. Cette technique joue donc sur des cycles d'oxydation et de réduction de l'osmium. Ainsi, l'oxydation (sous forme OsO_4) permet

d'avoir un composé relativement volatile qui peut donc être facilement distillé. La réduction de l'osmium (sous la forme de bromure $OsBr_6^{2-}$) permet d'avoir une forme plus stable (non volatile).

Etape 1 : Extraction d'Os à l'aide de dibrome (Birck et al., 1997; Meisel et al., 2001) :

A la sortie du four, l'osmium est sous forme oxydée (OsO_4). Cette forme est très soluble dans le dibrome. Or le dibrome (liquide très dense et volatile) est immiscible avec l'eau. L'échantillon étant dans une phase aqueuse, l'ajout de dibrome permet de transférer l'osmium dans la phase bromique, laissant le rhénium dans le reste de matrice (phase aqueuse).

Etape 2 : Réduction de l'osmium et distillation du brome.

Une seconde étape de traitement consiste à stabiliser et concentrer l'osmium dans un faible volume de solvant. L'utilisation d'acide bromhydrique (HBr) permet une réduction rapide du tétroxyde d'osmium (VIII) en hexabromure d'osmium $OsBr_6^{2-}$ (IV) (Luck, 1982; Cotton et al., 1999). L'osmium est ainsi transféré de la phase bromique vers une solution de HBr. Le brome de par sa volatilité, peut ainsi facilement être éliminé par distillation.

Etape 3 : La purification de l'Os par microdistillation (Roy-Barman, 1993; Birck et al., 1997)

L'osmium nécessite une ultime étape de purification avant son analyse. Cette étape consiste à purifier l'osmium par microdistillation mais permet également de le reconcentrer dans une microgoutte de HBr dans laquelle il est stabilisé sous forme réduite. Le principe de la microdistillation est présenté dans la Figure 27. L'osmium étant sous forme réduite dans l'étape précédente est oxydé grâce à un mélange de Cr^{VI} (CrO_3) et de H_2SO_4 concentré (6 mol/L). L'osmium ainsi formé est volatilisé vers de le haut du bécher où il est piégé sous forme réduite par du HBr.

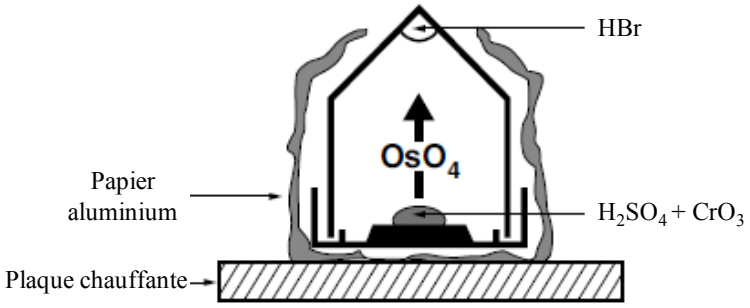


Figure 27. La microdistillation de l'osmium (d'après Birck et al., 1997)

2.1.4 La purification du Re par colonne chromatographique

L'extraction du rhénium est réalisée par chromatographie en phase liquide. Cette technique (et plus précisément la chromatographie ionique) repose sur l'affinité de ReO_4^- pour une résine échangeuse d'ions. Le rhénium étant sous forme anionique (ReO_4^-), la phase stationnaire (résine) possède des sites aptes à échanger des anions. La résine est dite *anionique*. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé une résine Biorad (AG 1 *X8) faite à partir d'un polymère possédant des groupements ammonium (Figure 28). Cette résine est conditionnée pour séparer des anions inorganiques de bas poids moléculaires. Elle est donc bien adaptée pour la séparation du rhénium. Ce dernier est totalement retenu lors du passage d'acides (ex : HNO_3) de faibles concentrations ce qui permet l'élution des impuretés. Enfin, le rhénium est élué lorsque la colonne chromatographique est conditionnée en milieu acide fort. La solution de rhénium récupérée est ensuite évaporée à sec afin de la reprendre dans une concentration d'acide appropriée à l'analyse par spectrométrie de masse (ICP-MS).

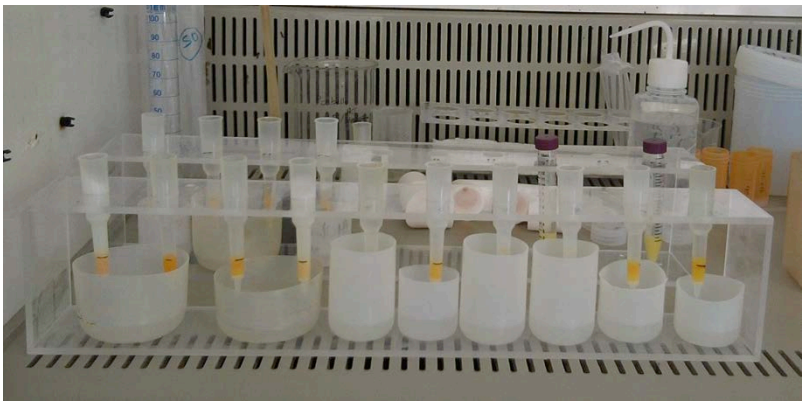


Figure 28. Conditionnement des colonnes chromatographiques avec résines échangeuses d'ions.

2.1.5 Les blancs de procédure et optimisation des méthodes

Chaque série de minéralisation est accompagnée d'un blanc de procédure, appelé blanc total. Ces blancs permettent de contrôler et de quantifier les contaminations en Re et Os pouvant intervenir durant le traitement chimique. La pollution peut provenir des réactifs (HNO_3, HCl, Br_2, HBr, H_2O…) mais également du matériel utilisé (béchers en téflon, quartz…) et notamment des traces laissées sur les béchers par des échantillons particulièrement riches en Re-Os. Les blancs subissent le même traitement chimique que les échantillons (de la minéralisation à l'analyse). Un blanc nécessite environ 30 mg de traceur à 3.5 ng/g de Re et environ 15 mg de traceur à 0.05 ng/g d'Os (il s'agit des traceurs les plus dilués à notre disposition).

La quantification des blancs "totaux" est très importante, car un mauvais blanc, c'est à dire un blanc avec une quantité d'osmium et/ou de rhénium importante, peut contribuer de façon non négligeable à la composition isotopique et à la teneur en Re et Os des échantillons de la même série.

Ainsi, pour minimiser ces blancs, les sources de contamination sont rigoureusement étudiées, telles que les réactifs. Ceux-ci sont purifiés au laboratoire (HNO_3, HCl, Br_2, HBr, H_2O) ou achetés directement avec un degré de pureté suffisamment bas (Cr^{VI})

De la même façon, des procédures de lavage très spécifiques du matériel ont été mises en place.

Les valeurs des blancs obtenus lors des différentes séries d'analyses seront présentées dans les parties I et II du chapitre 3. Nous discuterons également des efforts à quantifier la pollution en Re et Os provenant des expériences elle-mêmes, qu'il faut ajouter aux blancs d'origine purement analytique.

2.2 Analyse par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une méthode de caractérisation qui repose sur la détermination des abondances relatives des espèces de masses atomiques (ou moléculaires) différentes présentes dans l'échantillon à analyser. Cette méthode est devenue indispensable pour l'analyse simultanée d'éléments à l'état de trace ou d'ultra-trace (comme Re et Os) et la détermination de leurs isotopes.

Un spectromètre de masse se compose d'une source d'ionisation, d'un ou plusieurs analyseurs permettant la séparation des espèces ionisées selon leur rapport masse/charge (M/Z), d'un ou plusieurs détecteurs permettant de quantifier l'importance des différentes faisceaux produits, soit en comptant les ions un par un (multiplicateur d'électrons secondaires), soit en mesurant l'intensité du courant d'ions (cage Faraday), et enfin d'un système informatique pour traiter le signal (Figure 29).

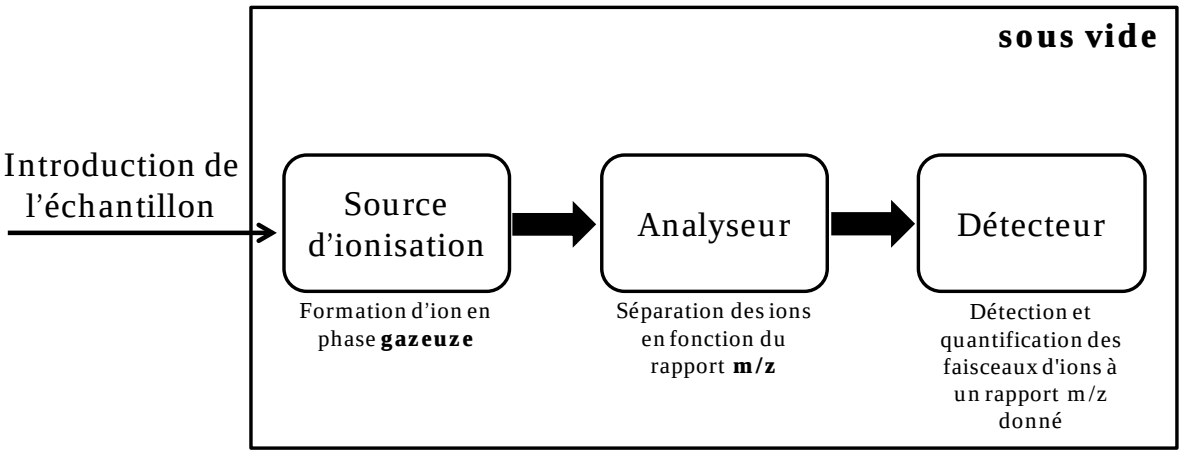


Figure 29. Principe d'un spectromètre de masse

La spectrométrie de masse à thermo-ionisation est une technique de haute précision pour la mesure des rapports isotopiques. Mais depuis peu, le développement des spectromètres de masse à multicollection avec des sources ICP (Inductively Coupled Plasma), a permis de rivaliser avec les précisions des TIMS.

Les premières utilisations de la thermo-ionisation consistaient à ioniser les espèces monoatomiques sous forme de cation. Or, certaines espèces comme le rhénium et l'osmium sont difficilement ionisables sous forme positive. En effet leur énergie de première ionisation est très élevée (7.3 eV pour le rhénium et 8.7 eV pour l'osmium). Par contre certaines espèces oxydées sont facilement ionisables sous forme d'anion. Pour palier à ce problème, une avancée majeure (Creaser et al., 1991; Völkening et al., 1991) a permis de démontrer les possibilités d'analyse des oxydes du rhénium et d'osmium par spectrométrie de masse à thermo-ionisation en mode négatif (NTIMS). Ces études reposent sur les propriétés de certains métaux à former facilement des oxydes chargés négativement. Le rendement d'ionisation de Re et Os par thermionisation est compris entre 10 et 20 % alors qu'il est inférieur à 1 % par ICP.

2.2.1 Analyse de l'osmium par N-TIMS

Les mesures d'osmium ont été réalisées sur un spectromètre de masse à thermoionisation en mode négatif (FINNIGAN MAT 262), sur filaments de platine. Les échantillons étant relativement peu concentrés, l'ensemble des mesures a été réalisé à l'aide d'un multiplicateur d'électrons, et donc en mono-collection.

Le principe de la thermo-ionisation consiste à ioniser l'élément d'intérêt purifié déposé sous forme solide sur un filament métallique par chauffage de ce dernier sous vide (Dickin, 2005).

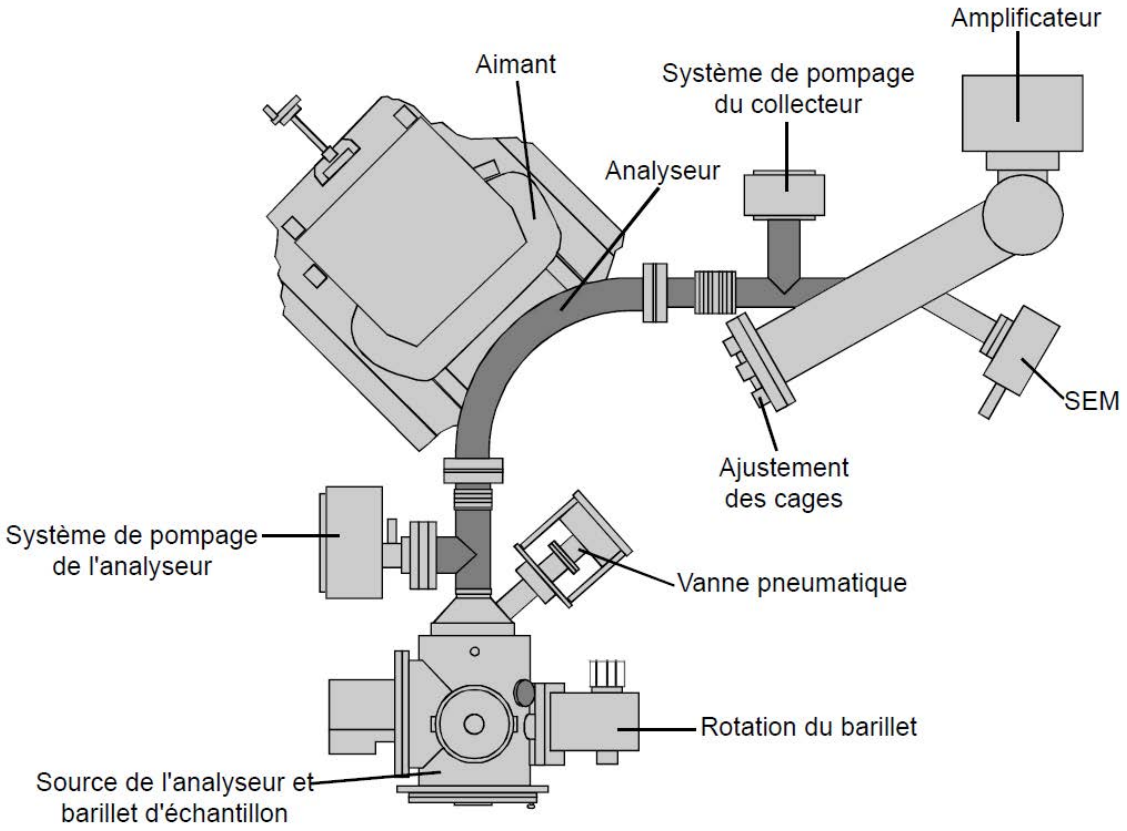


Figure 30. Schéma de principe du TIMS Finnigan MAT262 (Cardon, 2007)

2.2.1.1 Dépôts des échantillons sur filaments de platine

A l'issue de la microdistillation, l'osmium est concentré sous forme de sel dans une microgoutte de HBr. Cette microgoutte est déposée sur un filament de platine ultra pur (H. Cross Co).

Les filaments de platine sont préalablement modelés puis soudés sur des plaques. Ils sont ensuite dégazés à l'air, pendant une dizaine de minutes sur un banc de chauffage pour éliminer les impuretés éventuelles présentes sur le filament (Birck et al., 1997).

La procédure de dépôt consiste à évaporer le sel d'osmium sur le filament par chauffage de ce dernier.

Une fois l'échantillon déposé, un activateur est alors ajouté sur le sel d'osmium. L'activateur est un mélange $Ba(OH)_2$ en suspension dans de la soude qui favorise l'ionisation de l'osmium. Le dépôt d'activateur doit être minime. Une trop grande quantité inhiberait l'ionisation. Enfin, le dépôt est chauffé très brièvement afin de faire fondre l'activateur sur l'échantillon. Ceci permet de minimiser les interférences avec les masses 233-235 durant la mesure (Birck et al., 1997). Une fois les échantillons déposés, ils sont installés sur un barillet allant dans la chambre d'ionisation.

2.2.1.2 L'ionisation

Lorsque le barillet est placé dans la chambre d'ionisation (Figure 30), un vide poussé est réalisé dans l'appareil. Le filament est chauffé lentement par palier jusqu'à des températures comprises entre 800 et 850 °C, ce qui correspond à une intensité appliquée au filament de ~850-1100 mA.

La qualité et l'intensité du signal analysé dépendent fortement de la qualité du dépôt (Dickin, 2005) : finesse du dépôt, quantité d'activateur, forme du filament, niveau de vide, manière de chauffer le filament, température de chauffe… Ces facteurs sont difficilement quantifiables. Ceci rend chaque analyse unique et délicate, l'analyse par thermoionisation étant une technique de mesure destructive.

L'espèce principalement formée lors de l'ionisation/oxydation est OsO_3^-. Cependant, d'autres espèces telles que OsO_4^- peuvent être formées. Cette espèce (OsO_4^-) représente moins de 1 % de l'espèce majoritaire (OsO_3^-) (Birck et al., 1997). L'oxydation de l'osmium utilise l'oxygène résiduel dans le spectromètre. Cependant, l'apport d'un petit débit d'oxygène dans la chambre d'ionisation est nécessaire pour améliorer cette oxydation.

Les espèces de ReO_4^- (masses 249 et 251) sont généralement observées à des intensités non négligeables. Elles proviennent du rhénium naturel présent à l'état de trace dans

le filament de platine, et/ou des parois de l'instrument, qui a été contaminé par l'utilisation pendant des années de filaments de Re pour l'analyse de certains éléments. Par contre, la présence de rhénium résiduel non séparé provenant de l'échantillon lui-même est négligeable, vu que la composition isotopique du ReO_4 est toujours naturelle, sans aucune trace du spike ^{185}Re ajouté. Les masses de ReO_4^- ne constituent pas des interférences. De façon pratique, le ReO_4^- peut être utilisé comme repère pour la focalisation de l'échantillon.

Cependant, le rhénium peut également être observé, à une intensité nettement moindre, sous la forme $^{187}Re^{16}O_3^-$, ce qui constitue une interférence isobarique de l'espèce $^{187}Os^{16}O_3^-$. Cette interférence peut être suivie par la mesure de la masse 233 ($^{185}Re^{16}O_3^-$). Idéalement la contribution de la masse 233 devrait être inférieure à un coup par seconde. Dans le cas contraire cette espèce indique une pollution de l'échantillon. Malheureusement, une correction pour la présence de ReO_3^- ne peut pas être faite de manière fiable parce que le pic de masse 233 n'est pas composé uniquement du $^{185}Re^{16}O_3^-$, mais peut comprendre d'autres espèces moléculaires. Donc dans la pratique, les analyses sont à refaire si le pic de masse 233 dépasse la limite exigée par l'application.

Les espèces majoritairement formées au cours d'une analyse sont listées dans le Tableau 7. Le fractionnement de masse instrumental de l'oxygène n'a pas une très grande influence sur les rapports isotopiques de l'osmium sauf dans le cas d'un échantillon extrêmement radiogénique, très surspiké ou de la nécessité d'une mesure de haute précision.

Les isotopes 192 et 188 de l'osmium sont des isotopes non-radiogéniques, le rapport $^{192}Os/^{188}Os$ (240/236) est donc utilisé comme standard interne pour corriger pour le fracionnement de masse instrumental.

Tableau 7. Principales espèces formés au cours de l'analyse de l'osmium

Masse	Espèce majoritaire	Espèces secondaires significatives
233	$^{185}Re^{16}O_3$ *(Pollution)*	
235	$^{187}Os^{16}O_3^-$	$^{186}Os^{16}O_2{}^{17}O^-$; $^{187}Re^{16}O_3^-$
236	$^{188}Os^{16}O_3^-$	$^{186}Os^{16}O_2{}^{18}O^-$; $^{187}Os^{16}O_2{}^{17}O^-$
237	$^{189}Os^{16}O_3^-$	$^{187}Os^{16}O_2{}^{18}O^-$; $^{188}Os^{16}O_2{}^{17}O^-$
238	$^{190}Os^{16}O_3^-$	$^{188}Os^{16}O_2{}^{18}O^-$; $^{189}Os^{16}O_2{}^{17}O^-$
240	$^{192}Os^{16}O_3^-$	$^{190}Os^{16}O_2{}^{18}O^-$
251	$^{187}Re^{16}O_4^-$	

Entre deux paliers de chauffe, l'échantillon est focalisé par modification des potentiels au niveau des fentes de source, jusqu'à obtention d'un signal suffisamment élevé.

2.2.1.3 L'analyseur

Le TIMS (Figure 30) utilise un analyseur à secteur magnétique (électroaimant). Cet analyseur utilise la propriété des aimants à dévier les trajectoires des ions. A la sortie de la source, les ions accélérés et focalisés par une série de plaques électrostatiques arrivent dans l'analyseur avec une énergie cinétique $E_c=1/2(mv^2)$ (m étant la masse et v la vitesse de la particule). Cette énergie cinétique est égale à l'énergie potentielle de la particule ($½\ mv^2 = zV$; avec z la charge de la particule et V la tension appliquée). Les ions subissent alors une force magnétique s'équilibrant avec la force centrifuge $zvB = mv^2/r$ (avec B le champ magnétique appliqué et r le rayon de courbure. En combinant les deux equations on obtient la formule du rayon de courbure dépendant du rapport masse sur charge de la particule et du champ magnétique appliqué : $r^2=(m/z)*(2V/B^2)$.

2.2.1.4 Les détecteurs

Deux types de détecteurs (Figure 30) sont utilisés en fonction de la concentration de l'échantillon : les cages de Faraday pour les concentrations élevées, et le multiplicateur d'électrons pour les concentrations plus faibles. Dans le cadre de notre étude seul le multiplicateur d'électrons est utilisé.

Une cage de faraday consiste en une boîte cylindrique allongée. Les ions pénètrent à l'intérieur du cylindre par une petite ouverture et viennent heurter le fond lui communiquant leur charge. Ce courant de décharge est ensuite amplifié et mesuré par un électromètre.

Le multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes (ou multiplicateur électrostatique) consiste en la succession de plusieurs électrodes. Le flux ionique se heurte tout d'abord à la surface métallique d'une cathode de conversion. Ceci provoque l'émission d'électrons secondaires. Ces derniers sont alors accélérés et dirigés sur une $2^{ème}$ électrode (dynode). Chaque impact électron-dynode provoque une nouvelle émission de plusieurs électrons. Les électrons issus de cette dynode sont dirigés vers la dynode suivante, et ainsi de suite. Le processus d'amplification continue ainsi jusqu'à la dernière dynode.

La collection des données peut prendre plus d'une heure pour atteindre une grande précision de mesure. Dans le cas de la collection simple (multiplicateur d'électron),

l'analyseur est réglé de façon à analyser en boucle une séquence de pics (peak jumping) déterminés (les masses 233 à 240 listées dans le Tableau 7), en variant le courant de l'électroaimant et donc le champ magnétique. Pour chaque position de pic, les données sont collectées pendant quelques secondes. Lorsque le signal le permet, 11 blocs d'analyse sont enregistrés. Un bloc d'analyse représente dix cycles de balayage (« scan »). L'analyse d'un grand nombre de blocs permet de diminuer l'incertitude de la mesure (Dickin, 2005).

A la fin de l'analyse, les données sont traitées off-line, pour 1) enlever les interférences isobariques d'osmium liées aux isotopes lourdes d'oxygène; 2) calculer la teneur en Os pour les échantillons spikés; 3) corriger pour les effets de fractionnement de masse instrumental pour les échantillons spikés; 4) corriger les rapports isotopiques pour l'effet du spike. Ces corrections sont faites de façon itérative.

2.2.1.5 Standard

Pour s'assurer du bon réglage de l'appareil, chaque jour, avant les analyses d'échantillons, un standard est mesuré. Le dépôt (~10 pg) est réalisé à partir d'une solution de 10 ng/g d'osmium. Le rapport $^{187}Os/^{188}Os$ mesuré pour les standards d'osmium au cours de notre étude est de 0.1739 ± 0.0008 (2σ, n=64). Cette valeur est en accord avec la valeur obtenue au CRPG pour ce standard depuis de nombreuses années.

2.2.2 Analyse du Re par ICP-MS

Bien que l'analyse du Re par N-TIMS soit très efficace, cette technique n'est pas adaptée à notre cas car l'instrument TIMS du CRPG a été pollué par le chauffage de filaments de Re depuis de nombreuses années. L'analyse par ICP-MS a donc été choisie pour l'analyse du Re. Au cours de notre étude deux ICP-MS seront utilisés pour l'analyse du rhénium :

- L'ICP-MS Perkin Elmer Elan 6000 au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du CRPG ;

- Le MC-ICP-MS Thermo Neptune plus.

2.2.2.1 Principe

La spectrométrie de masse ICP, appelée également spectrométrie de masse à source liquide, est basée sur l'ionisation de l'échantillon à l'aide d'un plasma d'argon. Cette technique relativement récente a été développée par Houk et al. (1980). Un ICP-MS se

compose de quatre parties principales : la torche plasma, l'interface, l'analyseur et le détecteur (Figure 31). La fonction de chaque partie est détaillée ci-après.

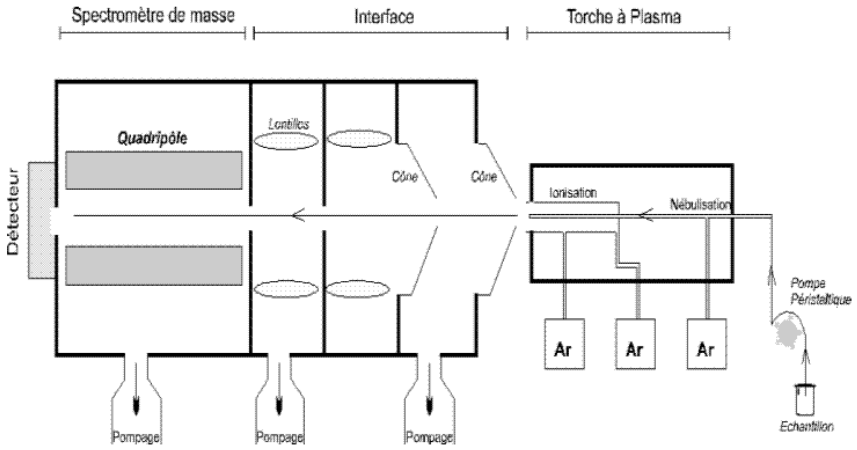


Figure 31. Schéma de principe d'un ICP-MS quadripolaire (ex : ELAN 6000) (http://iramis.cea.fr/sis2m/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=348)

2.2.2.2 Introduction de l'échantillon

L'échantillon préalablement purifié et évaporé à sec est repris dans une solution légèrement acidifiée (HNO3 0.05 mol/L) puis introduit dans le spectromètre. Un système nébuliseur + chambre cyclonique transforme cette solution en un aérosol de fines gouttelettes, avant introduction dans la torche. La fraction transmise à la torche correspond aux gouttelettes dont le diamètre est inférieur à 10 µL et représente 1 à 3 % de l'aérosol total.

2.2.2.3 La torche plasma

Un plasma est un nuage de gaz ionisé formé à partir de collisions en chaine des atomes le constituant, des atomes d'argon. C'est un plasma à couplage inductif, sa température peut atteindre 6000 à 8000°C. Le potentiel d'ionisation de l'argon est l'un des plus élevé (15.76 eV), d'où son utilisation pour la formation du plasma. En effet, les autres éléments ayant un potentiel plus petit, sont ionisés lors de leur passage dans le plasma.

Dans le plasma l'échantillon est d'abord désolvaté. Les molécules sont ensuite dissociées en atomes. Enfin, les atomes sont excités puis ionisés.

2.2.2.4 L'interface

L'interface est située entre le plasma et l'analyseur. Elle permet l'extraction des ions formés dans le plasma mais également de passer d'une pression atmosphérique à un vide poussé.

L'espace mis sous vide est délimité par un jeu de cônes, le "sampler" et le "skimmer". Le sampler est un cône en nickel ou en platine ayant un orifice de 1 mm de diamètre permettant le passage des ions formés dans le plasma. A la sortie de l'interface se trouve un autre orifice appelé « skimmer » qui permet le passage de l'interface à l'analyseur.

2.2.2.5 L'analyseur

A la sortie du « skimmer », un dispositif de lentilles ioniques permet d'accélérer et de transporter les cations vers un filtre de masse.

Dans le cas de l'Elan 6000, le filtre de masse est un quadripôle (Figure 31). Il s'agit du premier analyseur utilisé pour les ICP-MS. Un analyseur quadripolaire est constitué de quatre électrodes (barres) parallèles au parcours du faisceau d'ions. Les électrodes adjacentes sont portées à des potentiels oscillatoires de même valeur, mais opposées de façon à permettre une discrimination masse sur charge.

Dans le cas du Neptune comme pour le TIMS, l'analyseur est un secteur magnétique. L'analyseur est précédé par un secteur électrostatique qui permet de focaliser la variation importante en énergie des ions sortant du plasma.

2.2.2.6 Le système de détection

Dans le cas de l'Elan 6000, la mesure des ions se fait sur cage de Faraday ou par comptage d'ions sur detecteur Daly, en fonction de l'abondance en rhénium des échantillons. Les deux isotopes de rhénium sont analysés par « peak jumping » (monocollection).

Le MC-ICPMS Neptune est un système multicollecteur qui permet donc l'analyse les isotopes en mode statique sur cage de Faraday. Mais dans notre cas, les signaux étant pour la plupart trop faibles, nous utilisons le seul multiplicateur d'électrons à notre disposition, donc l'analyse se fait ici aussi en mode "peak jumping".

2.2.2.7 Corrections

La détermination de la concentration du rhénium par ICP-MS nécessite une mesure juste et précise du rapport isotopique $^{187}Re/^{185}Re$. Cependant, en fonction de la masse de l'analyte, l'efficacité d'extraction, de transmission et de détection ne sera pas la même pour tous les isotopes. Les rapports isotopiques mesurés par ICP-MS peuvent donc enregistrer un biais par rapport aux vraies valeurs des rapports isotopiques d'intérêt. Cette discrimination de masse peut être corrigée par l'utilisation d'un standard externe (solution contenant une concentration et une composition isotopique connue de l'élément d'intérêt). Cette solution est mesurée régulièrement (tous les 5 échantillons) durant la séance d'analyse. Le facteur de correction (F) est ainsi calculé sur la base du biais observé entre la valeur du rapport isotopique mesuré ($R_{mesuré}$) et la valeur du vrai rapport isotopique (R_{vrai}) (Vanhaecke et al., 2009):

$$F = R_{mesuré}/R_{vrai}$$

Les rapports $^{187}Re/^{185}Re$ des standards, pendant la période d'étude variaient généralement entre 1.69 et 1.72 (donc moins de 2% de variation sur 3 années). La variation journalière des rapports $^{187}Re/^{185}Re$ des standard étaient beaucoup plus faible (moins de 1%).

Entre chaque passage d'échantillon, il est nécessaire de nébuliser une solution (eau ultra-pure) légèrement acidifiée (HNO_3), durant quelques minutes selon l'intensité du signal. Ceci permet de limiter les pollutions pouvant s'accumuler dans le système (capillaire de la pompe péristaltique, nébuliseur, entrée de la torche plasma) à chaque passage d'échantillon. Un blanc d'analyse est donc enregistré entre chaque échantillon permettant ainsi une correction des intensités mesurées. Néanmoins, il est recommandé de passer les échantillons dans l'ordre croissant de leur concentration (en commençant par les blancs de chimie).

Les calculs des teneurs en Re à partir des rapports $^{187}Re/^{185}Re$ se font off-line, en tenant compte des corrections pour le fractionnement de masse et le blanc d'analyse. Les incertitudes liées à ces paramètres sont inclues dans les incertitudes totales calculées.

3 Références

Birck, J.L., Barman, M.R., Capmas, F., 1997. Re-Os Isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. Geostand. Newsl. 21, 19–27.

Cardon, O., 2007. Datation Re-Os sur pyrite et traçage des sources des métaux dans des gisements de type porphyre et épithermal neutre: exemple des gisements de Bolcana, Troita et Magura, Monts Apuseni, Roumanie. Université Henri Poincaré, Nancy I, Nancy.

Cassani, F., Eglinton, G., 1991. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils 2. Molecular assessment of biodegradation. Chem. Geol. 91, 315–333.

Cotton, F.A., Wilkinson, S.G., Murillo, C.A., Bochmann, M., 1999. Advanced Inorganic Chemistry, 6th Revised edition. ed. John Wiley & Sons Inc.

Creaser, R.A., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., 1991. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 397–401.

Dickin, A.P., 2005. Radiogenic Isotope Geology. Cambridge University Press.

Levasseur, S., Birck, J.-L., Allegre, C.-J., 1998. Direct Measurement of femtomoles of osmium and the 187Os/186Os ratio in seawater. Science 282, 272–274.

Luck, J.-M., 1982. Géochimie du rhénium-osmium: méthode et applications (doctorat d'état). France.

Mahdaoui, F., Reisberg, L., Michels, R., Hautevelle, Y., Poirier, Y., Girard, J.-P., 2013. Effect of the progressive precipitation of petroleum asphaltenes on the Re–Os radioisotope system. Chem. Geol. 358, 90–100.

Meisel, T., Moser, J., Fellner, N., Wegscheider, W., Schoenberg, R., 2001. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion. Analyst 126, 322–328.

Michel-le pierres, K., Gal, F., Brach, M., Guignat, S., 2010. Radon, helium and CO2 measurements in soils overlying a former exploited oilfield, Pechelbronn district, Bas-Rhin, France. J. Environ. Radioact. 101, 835–846.

Person, M., Garven, G., 1992. Hydrologic constraints on petroleum generation within continental rift basins; theory and application to the Rhine Graben. AAPG Bull. 76, 468–488.

Reisberg, L., Meisel, T., 2002. The Re-Os isotopic system: a review of analytical techniques. Geostand. Geoanalytical Res. 26, 249–267.

Roy-Barman, M., 1993. Mesure du rapport 187Os-186Os dans les basaltes et les péridotites: contribution à la systématique 187Re-187Os dans le manteau (Thèse de doctorat). Université Paris Diderot - Paris 7, Paris.

Shirey, S.B., Walker, R.J., 1995. Carius Tube Digestion for Low-Blank Rhenium-Osmium Analysis. Anal. Chem. 67, 2136–2141.

Summa, L.., Goodman, E.., Richardson, M., Norton, I.., Green, A.., 2003. Hydrocarbon systems of Northeastern Venezuela: plate through molecular scale-analysis of the genesis and evolution of the Eastern Venezuela Basin. Mar. Pet. Geol. 20, 323–349.

Talukdar, S., Gallango, O., Ruggiero, A., 1988. Generation and migration of oil in the Maturin Subbasin, Eastern Venezuelan basin. Org. Geochem. 13, 537–547.

Vanhaecke, F., Balcaen, L., Malinovsky, D., 2009. Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis. J. Anal. At. Spectrom. 24, 863–886.

Völkening, J., Walczyk, T., G. Heumann, K., 1991. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 105, 147–159.

Yensepbayev, T., 2007. Genèse des hydrocarbures des séries infrasalifères de la partie Est du bassin Précaspien (Kazakhstan). Université Henri Poincaré, Nancy I.

Yensepbayev, T., Izart, A., Joltaev, G., Hautevelle, Y., Elie, M., Suarez-Ruiz, I., 2010. Geochemical characterization of source rocks and oils from the eastern part of the Precaspian and Pre-Uralian Basins (Kazakhstan): Palaeoenvironmental and palaeothermal interpretation. Org. Geochem. 41, 242–262.

CHAPITRE III :

ETUDE DU COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LES FLUIDES PETROLIERS

CHAPITRE III

PARTIE I :

EFFET DE LA PRECIPITATION PROGRESSIVE DES ASPHALTENES D'UNE HUILE SUR LE GEOCHRONOMETRE

Partie I : Effet de la précipitation progressive des asphaltènes d'une huile sur le géochronomètre Re-Os

La précipitation progressive des asphaltènes est un processus clé et omniprésent dans l'évolution des liquides pétroliers. Ainsi, l'un des objectives de cette thèse était d'étudier l'effet de ce processus sur le fonctionnement du géochronomètre Re-Os. Ce chapitre commence par une synthèse bibliographique sur la nature des asphaltènes, suivi d'un résumé en français des résultats principaux de cette étude. Les résultats sont présentés plus en détails dans l'article en anglais qui suit, publié au journal Chemical Geology.

1 Les asphaltènes : synthèse bibliographique

Les asphaltènes, qui sont les composés les plus complexes dans un pétrole, ont fait l'objet de nombreuses études. Cependant, les recherches se sont surtout intéressées à leur instabilité dans les pétroles en vue d'améliorer la production. En effet, l'industrie du pétrole souffre de problèmes de dépôts d'asphaltènes à tous niveaux de production (obstruction des puits de pétrole par exemple). Les études en laboratoire cherchent d'une part à comprendre la structure chimique de ces composés (Behar et al., 1984; Boukir et al., 1998; Mullins et al., 2007) et surtout à maitriser les paramètres provocant leur précipitation, notamment en déstabilisant la matrice pétrolière par ajout de composés apolaires (Luo et al., 2010).

1.1 Définition protocolaire

Les asphaltènes sont généralement définis par leur procédure de précipitation et non pas par leur structure chimique. Ainsi, les asphaltènes sont définis comme étant la fraction du pétrole insoluble dans les *n*-alcanes à bas poids moléculaires comme le *n*-pentane ou le *n*-heptane (Speight, 2002). Cette fraction est généralement soluble dans les solvants organiques aromatiques ou polaires comme le benzène, le toluène, le xylène, le chloroforme ou le dichlorométhane.

En laboratoire, comme dans la nature, la quantité d'asphaltènes précipitée dépend de plusieurs facteurs : la composition du pétrole, le type de précipitant mais également des conditions de pression et de température du système. De nombreuses études ont été réalisées

pour contraindre ces paramètres notamment par la mise au point de modèles prédictifs (Buckley et al., 1998; Hu et Guo, 2001; Buenrostro-Gonzalez et al., 2004).

Effet du précipitant :

Plus la masse moléculaire (ou la densité) du *n*-alcane est petite, plus la quantité d'asphaltènes précipitée est grande (Hu et Guo, 2001; Buenrostro-Gonzalez et al., 2004). Cependant, il est possible que la quantité de résines qui co-précipite avec les asphaltènes augmente également avec les faibles masses moléculaires du précipitant (Luo et al., 2010).

Certaines études montrent une corrélation entre l'indice de réfraction (qui quantifie la polarisabilité) du solvant et sa qualité (capacité du solvant à mettre en solution les asphaltènes) pour les asphaltènes. Ainsi, plus l'indice de réfraction d'un solvant sera élevé et meilleur le solvant sera pour mettre en solution les asphaltènes. L'indice de réfraction est positivement corrélé à la densité du solvant.

Ainsi, au sein d'une même famille structurale, comme les *n*-alcanes, qui sont des solvants apolaires, le degré de solvatation pour les asphaltènes varie en fonction de leur polarisabilité (Tableau 8).

Buckley (1996) montre que lorsqu'un mélange huile/précipitant est dilué avec un bon solvant comme le toluène, la fraction volumique entre le précipitant et le reste de la matrice change mais l'indice de réfraction pour lequel la précipitation commence ne change pas. L'indice de réfraction dépend du rapport entre le solvant et le précipitant et donc de la composition chimique du mélange. Ainsi, lorsqu'est ajouté uniquement du précipitant dans une huile, le point de précipitation peut largement varier d'une huile à l'autre. Buckley et al. (1998) supposent que l'agrégation et la précipitation des asphlatènes sont régies par des forces de dispersion de London, ces dernières étant reliées à l'indice de réfraction du milieu.

Tableau 8. Indice de réfraction de différents solvants (Buckley et al., 1998; Buenrostro-Gonzalez et al., 2004)

	CO_2 (liq)	*n*-C_5	*n*-C_7	*n*-C_9	*n*-C_{12}	Toluène	CS_2
RI	**1.195**	**1.357**	**1.388**	**1.405**	**1.422**	**1.4961**	**1.6319**
d (kg/m^3)	**1032**	**626**	**638**	**717**	**748**	**867**	**1263**
M_w (g/mol)	**44**	**72**	**100**	**128**	**170**	**92**	**76**
Pouvoir solvant	←	**Précipitant**	←		→	**Solvant**	→

Certaines études montrent que le rapport volumique entre le précipitant et l'huile a également une influence sur la quantité d'asphaltènes précipitée. Ainsi, le maximum de précipité est obtenu lorsque ce rapport est supérieur à 20-30 % (Speight et al., 1984; Buenrostro-Gonzalez et al., 2004; Luo et al., 2010).

Effet du temps de contact :

Speight et al. (1984) montrent également une dépendance entre le temps de contact entre le précipitant et l'huile et le taux de récupération d'asphaltènes. Ainsi, le taux de récupération des asphaltènes est reproductible et stable, pour des mêmes conditions opératoires, pour des temps de contact supérieurs à 8 heures (et inférieurs à 20 heures).

Effet de la température :

La corrélation entre la température et la précipitation d'asphaltènes est négative. Plus la température est élevée, plus la quantité d'asphaltènes précipitée est faible (Fuhr et al., 1991; Hu et Guo, 2001). Les expériences de Fuhr et al. (1991) ont été réalisées entre 33 et 100 °C. Celles de Hu et Guo (2001) on été réalisées entre 20 et 75 °C.

Effet de la pression :

La quantité d'asphaltènes précipités diminue avec une augmentation de la pression (Nielsen et al., 1994).

1.2 Composition élémentaire

La composition élémentaire d'un asphaltène est celle d'un pétrole avec essentiellement du carbone et de l'hydrogène. L'azote, l'oxygène, le soufre ainsi que divers métaux (tel que le vanadium et le nickel) d'un pétrole sont donc principalement concentrés dans la fraction asphalténique.

Les métaux dans les pétroles et les asphaltènes :

Les teneurs en métaux dans les pétroles (et donc dans les asphaltènes) varient selon l'origine et l'histoire du pétrole. Ces teneurs, notamment pour le vanadium et pour le nickel, peuvent s'étendre de valeurs inférieures à 1 µg/g jusqu'à des valeurs supérieures à 1200 µg/g pour le vanadium et 150 µg/g pour le nickel (Tissot et Welte, 1984). Généralement, la teneur

en soufre dans les pétroles est corrélée positivement avec la teneur en nickel et en vanadium (Ali et al., 1983; López et al., 1995; El-Sabagh, 1998). De plus, dans les pétroles pauvres en soufre, la teneur en nickel est supérieure à la teneur en vanadium (ex : huile Kursai de cette étude) alors que les huiles riches en soufre sont plus riches en vanadium qu'en nickel.

Le vanadium et le nickel étant généralement les métaux les plus abondants dans une huile, ils ont largement été étudiés dans la littérature. Cependant, les pétroles contiennent de nombreux métaux de la classification périodique dont le rhénium et l'osmium dont les teneurs sont parfois de l'ordre de du pg/g (Ali et al., 1983; Selby et Creaser, 2005b; Dreyfus et al., 2005). Depuis 1934 (ex : Treibs, 1934; Vaughan et al., 1970; Van Berkel et al., 1989; Ali and Abbas, 2006), il est connu qu'une partie du vanadium et du nickel d'un pétrole est contenu dans les porphyrines (complexes tétrapyrolles). La structure des complexes non-porphyriniques de vanadium et de nickel et la structure des complexes incorporant les autres métaux du pétrole n'est pas très connue.

1.3 Masse moléculaire

La masse moléculaire des asphaltènes a toujours été sujet à controverse, ces dernières ayant tendance à former des agrégats ou des nano-agrégats même en dilution infini dans un solvant (Carlos da Silva Ramos et al., 2001; Alboudwarej et al., 2002; Goncalves et al., 2004). Ashoori et al. (2012), par exemple, par des mesures au microscope optique déterminent des agrégats allant de 1 à 4 µm. Ces mesures ont été réalisées sur plusieurs mélanges huile/*n*-heptane avec des quantités de *n*-heptane croissantes. Malgré la quantité croissante d'asphaltènes précipitée dans le mélange, la taille des agrégats ne semble dépendre que de a concentration en *n*-heptane. Dans leur introduction, Ashoori et al. (2012) citent quelques auteurs ayant tenté d'estimer la taille des particules d'asphaltènes. Selon la technique de précipitation utilisée (centrifugation, variation de la température, variation de la concentration en précipitant…) ainsi que la technique de mesure, la taille des agrégats asphalténiques est très variable (30-7200Å) (Acevedo et al., 1992; Ashoori et al., 2012 et références à l'intérieur).

Aujourd'hui il est admis que les molécules asphalténiques sont des molécules relativement petites. Des mesures de diffusion moléculaire et de spectrométrie de masse ont estimé la masse moléculaire des asphaltènes dans la gamme (400-1500 Da ; Tableau 9) avec une masse moyenne entre 700 et 800 Da (Mullins et al., 2007).

Tableau 9. Exemples de masses molaires proposées dans la littérature pour les particules d'asphaltènes.

Technique de mesure	M_n (Da)	M_w (Da)	Références
VPO	2100-7500		(Acevedo et al., 1992)
VPO	3100-5700		(Carlos da Silva Ramos et al., 2001)
GPC	1500-1700	3500-5700	(Acevedo et al., 1992)
GPC		1410	(Nalwaya et al., 1999)
Polarisation de fluorescence	500-1000		(Groenzin and Mullins, 2001)
APPI-APCI	500-1000		(Cunico et al., 2004)
Tension de surface/Viscosité	< 1000 Da		(Bouhadda et al., 2000)
Diffraction X	Diamètre du feuillet : 9.5 Å 4-5 feuillets par micelle		(Bouhadda et al., 2000)
Désoption-Ionisation laser	< 1500 Da		(Sabbah et al., 2011)

VPO : Vapor Pessure Osmometry
GPC : Gel Permeation Chromatography
APPI : Atmospheric Pressure Photoionization
APCI : Atomospheric Pressure Chemical Ionization

1.3.1.1 Structure chimique

Les asphaltènes désignent une fraction de composés ayant une même solubilité mais des structures chimiques différentes. La complexité de ce milieu rend quasi-impossible l'identification de leur structure chimique. Cependant, deux principaux modèles architecturaux ont été proposés pour décrire la structure de ces composés.

- Le modèle « archipel » : considère qu'une molécule asphalténique est composée de plusieurs noyaux aromatiques reliés par des ponts aliphatiques (Strausz et al., 1992).

- Le modèle « île » ou modèle de Yen : considère qu'une molécule asphalténique est constituée un seul noyau polycyclique aromatique avec des chaines aliphatiques pendantes de ce noyau (Dickie and Yen, 1967; Andreatta et al., 2005; Mullins et al., 2007; Sabbah et al., 2011). La dépolarisation de fluorescence résolue du temps (TRFD) a permis à (Mullins et al., 2007) de préciser que le noyau polycyclique est constitué de 4 à 10 noyaux aromatiques.

Le modèle de Pfeiffer : modèle pour la solubilité des asphaltènes

Pour expliquer la stabilité des asphaltènes Pfeiffer et Saal (1940) proposent une peptisation des asphaltènes par les résines. De par leur propriété moins polaire que les asphaltènes, les résines formeraient une couche de protection entre les asphaltènes et les

molécules les moins polaires, voire apolaires (Figure 32). Ce modèle a été admis par de nombreux auteurs (McLean and Kilpatrick, 1997).

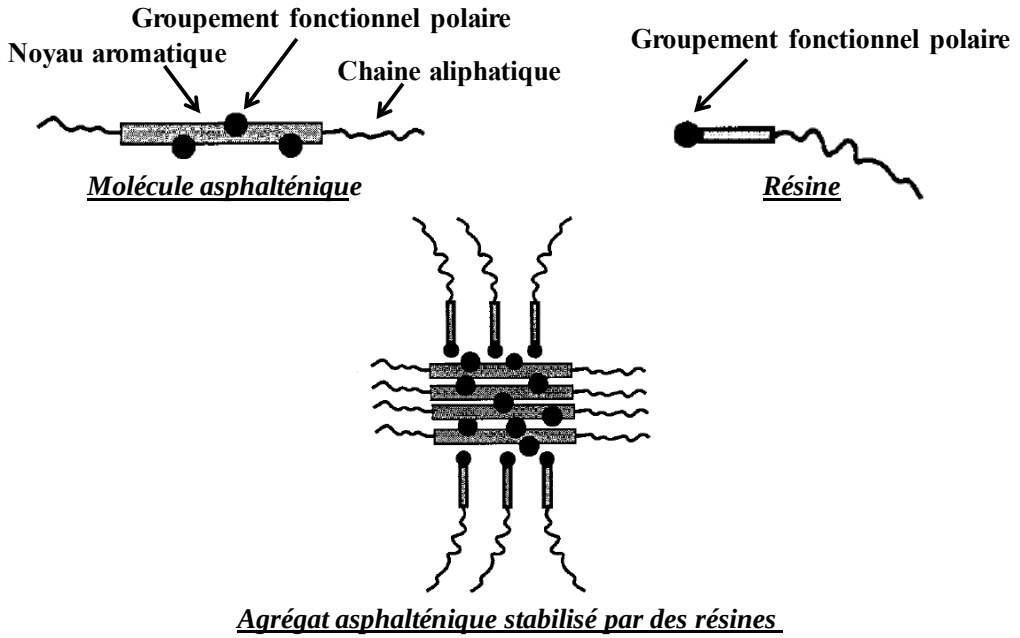


Figure 32. Schéma de l'interaction résines-asphaltènes (proposé par McLean and Kilpatrick, 1997)

Asphaltènes et tension interfaciale :

La tension de surface des asphaltènes dilués dans des solvants aromatiques diminue avec l'augmentation de la concentration en asphaltènes et l'augmentation de la température. Ceci traduit l'activité interfaciale des asphaltènes.

A l'interface eau/huile, les asphaltènes dominent. Cependant, d'autres molécules de type tensioactif (par exemple les acides naphténiques) s'adsorbent également à l'interface eau-huile. De nature amphotère, les asphaltènes sont également sensibles au pH (Alvarez, 2008).

2 Résumé de l'étude en français

Des études récentes (ex : Selby et Creaser, 2005b) ont soulevé l'idée que le système radiochronométrique Re-Os pouvait être utilisé pour dater des événements importants affectant les fluides pétroliers durant leur évolution. Toutefois pour comprendre quels évènements sont spécifiquement datés, l'application de ce géochronomètre aux fluides pétroliers nécessite une meilleure compréhension de la géochimie pétrolière de ces métaux et des événements susceptibles de fractionner les rapports Re/Os de l'huile permettant ainsi de créer une gamme dans le rapport père-fils (Re/Os) nécessaire pour utiliser le géochronomètre. Un processus particulièrement important dans l'évolution du pétrole est la précipitation séquentielle et progressive des asphaltènes lors de la migration de l'huile et de son remplissage dans le réservoir. Le rhénium et l'osmium d'une huile sont principalement localisés dans ses asphaltènes. Lors de sa migration et de la mise en place puis du séjour en réservoir, le pétrole peut subir des variations de température, de pression et de composition qui conduisent à des précipitations fractionnées d'asphaltènes. Ce processus pourrait ainsi conduire au fractionnement des rapports Re/Os, nécessaire pour une utilisation du géochronomètre.

La précipitation séquentielle des asphaltènes a été réalisée en laboratoire afin d'évaluer l'effet de la précipitation progressive sur les teneurs relatives et absolues du rhénium et de l'osmium dans les huiles. Les expériences ont été réalisées sur deux huiles aux propriétés bien distinctes : la première est une huile de densité moyenne, pauvre en soufre et contenant environ 7% d'asphaltènes; la seconde est l'huile lourde riche en soufre et contenant environ 20% d'asphaltènes. La fraction asphalténique « totale » a été extraite à partir de chaque huile et dissoute dans un solvant organique, le dichlorométhane. A partir de ces fractions « totales » a été réalisée une précipitation séquentielle des asphaltènes en plusieurs sous-fractions de polarité décroissante. Cette précipitation séquentielle est provoqué par l'ajout de quantités croissantes d'un précipitant (*n*-heptane ou le *n*-pentane).

Pour les deux huiles, la précipitation progressive des asphaltènes conduit à un appauvrissement progressif en rhénium et en osmium des sous-fractions asphalténiques successives. Toutefois, le rapport Re/Os reste constant jusqu'à un haut degré de précipitation des asphaltènes (~70%). Ces résultats laissent suggérer que les précipitations d'asphaltènes ayant lieu au cours de l'évolution des hydrocarbures dans un système pétrolier a très peu

d'effet sur le rapport Re/Os. Ainsi, au cours de l'évolution des hydrocarbures dans un système pétrolier ou lors de leur récupération, il est peu probable que le geochronomètre Re-Os puisse être perturbé par la précipitation des asphaltènes. De ce fait, la précipitation des asphaltènes n'est également pas le processus responsable du fractionnement Re/Os nécessaire pour développer un isochrone.

La similitude des profils de concentrations obtenus pour Re et Os (pour les deux huiles étudiées) avec la précipitation progressive suggère que ces métaux ont des propriétés de liaison similaires dans les asphaltènes. En revanche, les profils de concentrations obtenus pour V et Ni lors de ces expériences présentent un caractère différent. Contrairement à Re et Os, qui sont localisés dans les asphaltènes les plus polaires, V et Ni sont préférentiellement liés à asphaltènes de polarité intermédiaire. Ceci suggère que Re et Os sont pas portés par les mêmes entités organiques que V et Ni (ex : les structures tétrapyrolles).

3 Introduction

The ^{187}Re (rhenium)-^{187}Os (osmium) radioisotope system is a long-lived geochronometer based on the beta decay of ^{187}Re to ^{187}Os, with a half-life of 41.6 billion years (Smoliar et al., 1996; Shirey and Walker, 1998). Over the past 25 years, analytical and technological advances have led to steadily increasing use of this radioisotope system, despite the fact that Re and Os are present in ultra-trace concentrations in accessible Earth reservoirs. Though our detailed understanding of the geochemical behavior of Re and Os remains limited, it is now well established that both elements are chalcophile, siderophile (e.g., Luck et al., 1980) and organophile (e.g., Selby and Creaser, 2003; Miller, 2004; Selby et al. 2005; Selby and Creaser, 2005b; Rooney et al., 2012). While in early work the organophile character of Re and Os (e.g., Ravizza and Turekian, 1989; Cohen et al. 1999) was inferred from correlations between the Re-Os content of black-shale and Total Organic Carbon content, this was shown directly by Selby and Creaser (2003) who demonstrated that kerogen is enriched in these elements. The affinity for organic matter has also been demonstrated by direct Re-Os analysis of crude oil (e.g., Selby et al., 2005; Selby and Creaser, 2005b).

The strong affinity of Re and Os for organic rich sediments, in which they may be concentrated by a factor of a thousand compared to typical crustal values (Colodner et al., 1993; Ravizza and Esser, 1993; Cohen et al., 1999; Creaser et al., 2002) has allowed the ^{187}Re-^{187}Os geochronometer to be used quite successfully to date black-shales (e.g., Ravizza and Turekian, 1989; Cohen et al., 1999; Kendall et al., 2006; Selby and Creaser, 2005a; Georgiev et al., 2011). Recently, the use of the geochronometer has been extended to permit direct dating of organic material. Selby et al. (2005) dated bitumen from the Polaris Mississippi Valley Type Pb-Zn deposit, formed by the alteration of crude oils, and found an age in agreement with that of the sphalerite mineralization. Selby and Creaser (2005b) were the first to apply the Re-Os technique to the dating of oils. They demonstrated that the ratios ^{187}Re/^{188}Os and ^{187}Os/^{188}Os measured on oil samples from the same source region (southwestern Canada) define a correlation, interpreted as an isochron dating the time of filling of the hydrocarbon reservoirs. Further work by Finlay et al. (2011) and Lillis and Selby (2013) suggested that the Re-Os age measured on petroleum may indicate the timing of bitumen generation or the beginning of oil generation.

As is true of all radioisotope systems, in order to develop a Re-Os isochron three conditions must be fulfilled: 1) at time of the event to be dated, all of the samples must have had the same initial isotopic ratio ($^{187}Os/^{188}Os$) (i.e.); 2) a sufficiently large range in parent-daughter ratio ($^{187}Re/^{188}Os$) must have existed to allow the various samples to develop significantly different $^{187}Os/^{188}Os$ ratios over time; 3) the system must have remained closed since the time of the event of interest. In the case of the giant hydrocarbon deposits of the Western Canada Sedimentary Basin, Selby and Creaser (2005b) suggested that the required homogenization of the Os isotopic ratios may have occurred during oil migration. As they note, homogenization of the Re/Os ratios would be likely to occur at the same time. Thus a second process is needed to fractionate the Re/Os ratios and thus restart the radiogenic clock. To permit a meaningful age to be obtained, this event should be brief and nearly concomitant with the isotopic homogenization.

To correctly interpret the meaning of Re-Os isochrons obtained from hydrocarbons it is therefore essential to understand the processes that can fractionate the Re/Os ratio. With this objective, Rooney et al. (2012) conducted artificial maturation experiments to study the effects of bitumen generation and oil expulsion on the geochronometer. They found that the bitumen produced had much higher Re/Os ratios than that of the source rock, suggesting a possible mechanism for parent/daughter fractionation. However the expelled oils obtained had surprisingly low Re and Os concentrations compared to those of natural petroleum, which the authors attributed to an experimental artifact. Lillis and Selby (2013) reviewed the Re-Os systematics of oils of the Phosphoria petroleum system, which have geochemical characteristics inherited from a wide variety of processes, including expulsion, migration, thermal maturation, biodegradation and thermal sulfate reduction (TSR). Based on the similarity of the dominant age obtained with the earliest ages for oil generation derived from modeling, they concluded that bitumen generation from kerogen may have reset the geochronometer, in accord with the experimental results of Rooney et al. (2012), and that the age measured is that of oil generation. However, bitumen generation would not lead to isotopic homogenization on the scale of a petroleum basin and thus can explain isochrons only in settings where oil generation follows soon after source rock deposition, before large radiogenic variations can develop. Moreover Lillis and Selby (2013) emphasize the complexity of the processes that could affect the Re/Os geochronometer in oils.

These reflections suggest that despite the considerable progress that has been made in understanding the Re-Os systematics of petroleum, the processes responsible for the resetting of the Re/Os geochronometer remain unclear. This is mainly due to significant gaps in our knowledge of the geochemical behavior and the speciation of Re and Os in organic matter, during the various processes affecting oils in petroleum systems. One process that is particularly important in the evolution of petroleum, and that has not yet been addressed in regards to Re-Os systematics, is the precipitation of asphaltenes during oil migration, mixing and reservoir charging and residence. Asphaltenes are the fraction of oil that contains the highest concentrations of metals (Dreyfus et al., 2005), including the great majority of the Re and Os (Selby et al., 2007). They also generally contain more sulfur and nitrogen than the other SARA (Saturated, Aromatics, Resins and Asphaltenes) fractions of crudes (Tissot and Welte, 1984). During petroleum evolution the asphaltene constituents are progressively lost. Therefore, if Re and Os are incorporated into the precipitating asphaltene components at different rates, this process could potentially lead to the Re/Os fractionation required for use of the geochronometer.

Asphaltenes are probably the most poorly known constituents of crude oils, as their chemical structure and physicochemical properties are not well understood. The distribution of their molecular weight is very difficult to estimate because they form aggregates even in dilute solution (nano-aggregates), in a complex manner that depends on their environment (e.g, nature of the solvent, asphaltene concentration, temperature, pressure, oil composition; Tissot and Welte, 1984; Loh et al., 1999; Groenzin and Mullins, 2001; Monte et al., 2004; Ashoori et al., 2012). Despite this difficulty, it has been demonstrated that asphaltenes are molecules of relatively low molecular weight (<1000 g/mol) (Redelius, 2006; Mullins et al., 2007). Asphaltenes have been described by some authors as small aromatic ring systems containing heteroatoms (N, O, S) as well as trace metals such as V [1-1200 ppm] and Ni [1-150 ppm] (Tissot and Welte, 1984; Ali and Abbas, 2006; Amorim et al., 2007; Mullins et al., 2007).

As it is difficult to provide a simple physical definition of asphaltenes, they are often defined in terms of their solubility characteristics. These constituents are soluble in polar or aromatic solvents such as DCM or toluene and insoluble in *n*-alkanes, such as *n*-heptane. Aggregation occurs when the precipitant/solvent ratio exceeds a threshold value (Speight 2004b, Mullins 2007). The exact composition of the fraction identified as asphaltenes will

depend on the specific choice of the solvent. Asphaltenes insoluble in *n*-pentane or *n*-heptane (the precipitants used in our study) have a molecular weight distribution with a mean at ~750 g/mol (range of ~500-1000 g/mol). They are composed of single fused ring systems of 4 to 10 rings per asphaltene molecule if we consider the island architecture (Mullins et al., 2007) or of two fused systems bound by one single bond if we consider the archipelago model (Alvarez-Ramírez and Ruiz-Morales, 2013; Podgorski et al., 2013).

In the literature, only a limited amount of experimental data is available concerning the mechanisms of asphaltene precipitation during oil generation, migration and reservoir filling. Nevertheless, it is known that asphaltenes are very unstable as their solubility within the petroleum matrix depends on a number of factors including pressure (P), temperature (T), crude oil composition or emulsion formation (Gonzalez Rodriguez, 2008; Behbahani et al., 2011). During oil generation, expulsion is responsible for a first stage of asphaltene segregation, as the newly formed oil phase expelled from the source rock is depleted in asphaltenes compared to the bitumen retained (Lewan, 1997; Khavari-Khorasani, 1998; Rooney et al., 2011). Indeed, lower molecular weight species are preferentially expelled compared to high molecular weight species and compositional fractionation effects during expulsion are important (Sajgo et al. 1983; Michels et al., 1995, 1996; Dieckmann et al. 2002). It has been shown that physical interactions between kerogen and the newly generated organic fluid are major mechanisms controlling the fractionation between bitumen and oil (Ertas et al., 2006; Kelemen et al. 2006 a,b). After expulsion, asphaltene precipitation occurs during oil migration, notably because of the PT gradient of the carrier beds (Khavari-Khorasani et al., 1998) while a fraction is adsorbed onto mineral surfaces (Pan, 2002). The mixing of different oils during migration also can promote asphaltene precipitation (Khavari-Khorasani et al., 1998; Gonzalez Rodriguez, 2008). While trapped in reservoirs, additional loss of asphaltenes can occur. For instance, gas charge plays an important role in the loss of asphaltenes, leading to tar mat formation (Papadimitriou et al., 2007; Behbahani et al., 2011; Zuo et al., 2012) and thermochemical sulfate reduction can generate insoluble, sulfur-rich solid bitumen (Kelemen et al. 2010). Finally, asphaltene precipitation also may occur during oil production and transportation, sometimes giving rise to production problems (loss of permeability in the reservoir, tubing and pipeline plugging).

As asphaltene precipitation can occur at many times during the evolution of petroleum, it is particularly important to understand the effect this process could have on the Re-Os

geochronometer. The least soluble asphaltenes are lost before the more soluble asphaltene species, potentially providing a mechanism that could fractionate Re from Os if the two elements are not similarly incorporated in the precipitating material. Such fractionation could strongly influence or even control the behavior of the Re/Os chronometer in hydrocarbons. To evaluate the effect of this process on the Re and Os abundances and Re/Os ratios of oils, we first separated the bulk asphaltene fractions from two compositionally distinct oils. Using these separated fractions, we experimentally investigated the process of precipitation of decreasingly polar asphaltene fractions. The conditions of artificial asphaltene precipitation are more extreme than those likely to occur in nature, so if chemical fractionation of Re and Os does not occur under these conditions, it is unlikely to occur naturally. While our study was particularly aimed at investigating the effects of asphaltene precipitation during oil migration and reservoir storage, as our results provide information on the distribution of Re and Os among the various asphaltene fractions they may also be relevant to asphaltene segregation during oil expulsion and asphaltene adsorption on mineral surfaces.

4 Oil samples

Crude oils have different characteristics depending on the depositional environment of their source-rocks as well as their diagenetic history. Our experiments were performed on two oils with very different properties, one from Kazakhstan (K-oil) and the other from Venezuela (V-oil).

K-oil is a medium density crude oil sampled from the Permian reservoir of the Janajol oil field located in the eastern part of the Precaspian basin of Kazakhstan. Details on the geology, reservoir, oil to source-rock correlation and geochemistry of this oil sample (Kursai 1G) can be found in Yensepbayev et al. (2010).

The V-oil is a sulfur rich heavy biodegraded crude oil from the tar sand deposits of the Orinoco belt (Zuata oil field, Lower Miocene Oficina formation, eastern Venezuela basin). Details on the geology and geochemistry of this type of oil can be found in Takukdar et al. (1987), Cassani and Eglinton, (1991), Summa et al. (2003).

5 Experimental procedure

As the great majority of the Re and Os in oil is located in the asphaltene fraction (Selby et al. 2007), first the total asphaltene content was separated from each oil. This was done using an *n*-alkane precipitant. The bulk asphaltenes recovered were then separated into several fractions according to their polarity using *n*-alkane/DCM (dichloromethane) mixtures of increasing *n*-alkane content. During this procedure, the first fractions will be enriched in the most insoluble asphaltenes, while the later fractions will contain the most soluble. Re and Os concentrations were determined in each fraction. Contents of C,H,O,S as well as Ni and V were also determined. Each of these steps is described in detail below, and the various experiments are summarized in Tableau 10.

Tableau 10. Identification of asphaltene fractions analyzed. 1: series of sequential precipitation for Kazakhstan and Venezuela oils. 2: Type of solvent used (n-C5=n-pentane, n-C7=n-heptane) for the precipitation of the asphaltenes from the initial oil/for the sequential precipitation. 3: number of precipitations steps. 4 : type of analysis performed.

Asphaltenes[1]	Procedure[2]	Number of fractions[3]	Elemental analysis[4]	Metals[4]	Re-Os[4]
Kazakhstan					
Series K1	*n*-C_5/ *n*-C_5	6		V, Ni	Re, Os
Series K2	*n*-C_5/ *n*-C_5	5			Re, Os
Series K3	*n*-C_5/ *n*-C_5	6			Re
Series K4	*n*-C_5/ *n*-C_7	5	C, H, O, S		
Venezuela					
Series V1	*n*-C_5/ *n*-C_5	5			Re
Series V2	*n*-C_5/ *n*-C_7	5	C, H, O, S		
Series V3	*n*-C_7/ *n*-C_7	5			Re, Os

5.1 Bulk asphaltene extraction from oil

Our procedure of bulk asphaltene extraction from the crude oil samples was inspired by several procedures found in the literature (Boukir et al., 1998; Tojima et al., 1998; Nalwaya et al., 1999; Hu et Guo, 2001; Jafari Behbahani et al., 2011). Most involve the addition of a large volume of an organic precipitant, such as *n*-heptane or *n*-pentane to the oil (typically 40 volumes of precipitant per gram of oil; Andersen et Speight, 1999; Buenrostro-Gonzalez et al., 2004; Speight, 2004b). Most constituents of the oil (saturated and aromatic molecules and most resins) are dissolved in the precipitant, while the least soluble components, notably the asphaltenes, precipitate. (We note that *n*-alkanes such as *n*-heptane and *n*-pentane also can be described as solvents, but we use the term "precipitant" to distinguish their role in asphaltene precipitation.)

The choice of the precipitant can considerably influence the asphaltene yield. The technique employed also dictates whether or not the asphaltenes contain co-precipitated resins. Several theoretical and experimental studies show that for a given dilution ratio, the amount of asphaltenes precipitated decreases as the carbon number of the *n*-alkane precipitant increases (Hu et Guo, 2001; Buenrostro-Gonzalez et al., 2004; E et Watkinson, 2004; Zahedi et al., 2009; Luo et al., 2010). Because of this, *n*-pentane, *n*-hexane or *n*-heptane are the most commonly used precipitants (Speight, 2004b). In order to obtain maximum precipitation of asphaltenes from the oils used, our earlier series of bulk precipitations (as well as sequential precipitations, see below) were performed using *n*-pentane. However, *n*-heptane is less volatile than *n*-pentane. This allows easier and safer handling during the experiments. The use of *n*-pentane allows precipitating more materials than with the use of *n*-heptane. This could have a consequence on the fractionation of Re and Os.

For almost all of our series of experiments (except for series V3), both involving the K-oil and the V-oil, we used *n*-pentane as the precipitant to obtain the bulk asphaltene fraction from the crude oil (Tableau 10). However, *n*-heptane was used for the V3-series for the reasons discussed above. In all cases, a sample of crude oil was mixed with 40 times its volume of *n*-alkane (*n*-heptane or *n*-pentane) (Figure 33). The resulting solution was stirred for 15 minutes at 50°C then kept for 24 h at room temperature (Andersen and Speight, 1999) under static conditions (without stirring). Afterwards, the solution was filtered through a 0.45 µm pore size Whatman glass microfiber filter (previously weighed). The precipitate was washed with *n*-alkane until the wash was colorless. The filtrate is defined as the maltene fraction (Figure 33) (saturates + aromatics + resins). The asphaltenes on the filter were dissolved in DCM until the solvent wash was colorless. The resulting solution was dried under a gentle stream of nitrogen.

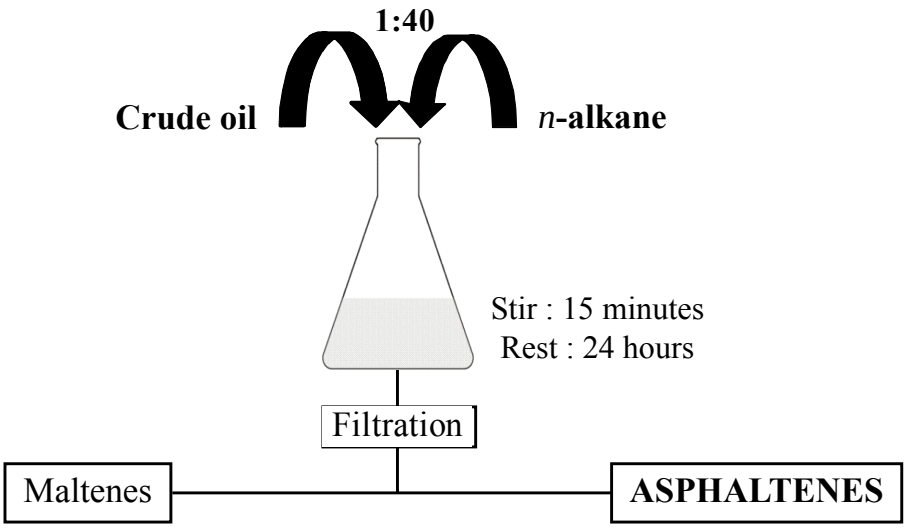


Figure 33. Procedure used to precipitate the bulk asphaltenes fraction from the initial crude oils.

5.2 Sequential precipitation of asphaltenes

The bulk asphaltenes extracted from the oil were then separated into various fractions of differing polarities, in order to approximate the natural precipitation of progressively varying compositions of asphaltenes, during oil migration for instance. The most popular fractionation procedure involves the use of different ratios of two organic liquids, one which serves as a solvent and the other as a precipitant (Tojima et al., 1998; Nalwaya et al., 1999; Kaminski et al. 1999; Wattana et al. 2005; Speicker et al. 2003; Mullins et al., 2007). The asphaltenes are first dissolved in the solvent, and then increasing quantities of precipitant are added, permitting the precipitation of decreasingly polar asphaltenes. While the exact compositions of the different asphaltene fractions are not well-constrained, results from Time-Resolved Fluorescence Depolarization have shown that the least soluble fractions have the largest fused ring systems (Mullins et al., 2007). The least soluble fractions are also the more polar fractions (e.g., Nalwaya et al., 1999; Wattana et al., 2005).

From each bulk fraction of asphaltenes extracted from our oil samples (4 bulk extractions from K-oil and 3 from V-oil), five or six asphaltene fractions were separated on the basis of their solubility. The fractionation procedure, involving varying *n*-alkane/DCM ratios, is shown schematically in Figure 34. The bulk asphaltenes (~1 g, except for series K1 for which only ~0.06 g were used) were first dissolved in DCM (200 mL), a significantly more polar solvent than *n*-pentane and *n*-heptane. Increasing volumes of *n*-alkane were then added to DCM. The polarity of the solvent mixture can thus be adjusted to various values

between that of the less polar solvent (*n*-pentane or *n*-heptane) and DCM. Thus the first asphaltene fractions to precipitate will be the most polar, followed by progressively less polar fractions (Nalwaya et al., 1999; Trejo et al., 2004). After each addition of *n*-alkane, the precipitated material was filtered and dried. For the first sequential precipitation we added ~467 mL of *n*-alkane to obtain a 70/30 *n*-alkane/DCM volume-ratio. The first fraction precipitated was labeled F1. The succeeding asphaltene fractions were obtained by adding n-alkane to obtain *n*-alkane/DCM ratios of 75/25, then 80/20, and then 90/10. These were labeled F2, F3, and F4 respectively. In two cases (series K1 and K3) a fifth precipitation step was performed, using an *n*-alkane/DCM ratio of 95/5, and labeled F5. The soluble portion (i.e., the filtrate) remaining after the last filtration contains the least polar fraction. This was collected and labeled F4' (or F5' for series K1 and K3) (Fig. 1) (Figure 34).

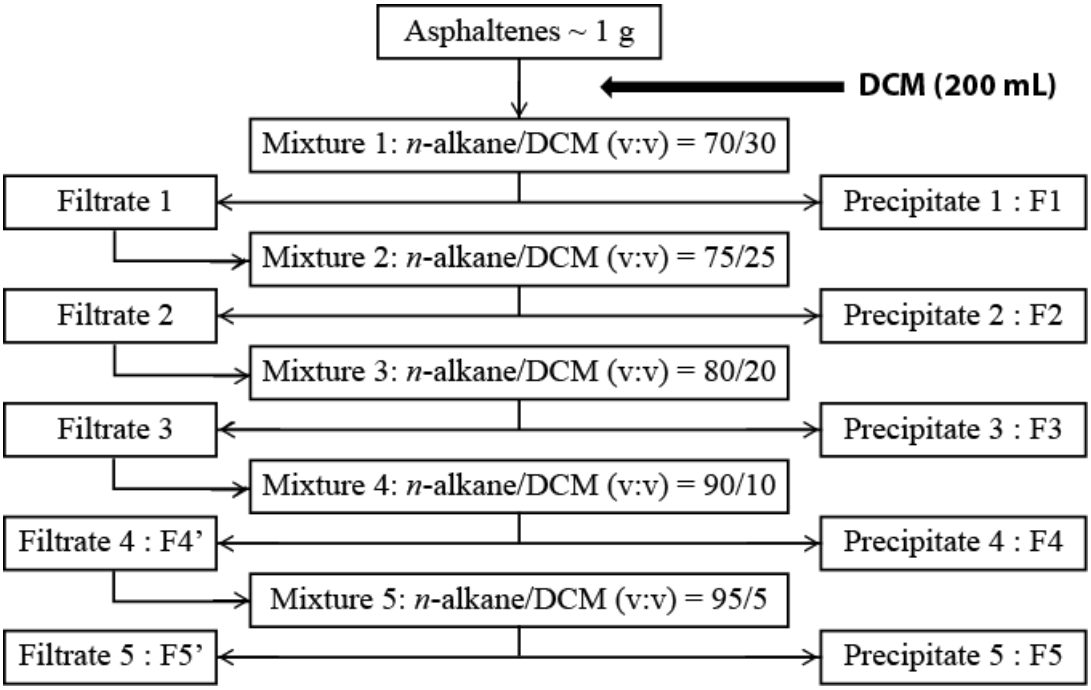


Figure 34. Fractionation scheme used for separation of asphaltene fractions of different polarity (*n*-alkane = either *n*-pentane or *n*-heptane, see Tableau 10) from an initial pool of asphaltenes dissolved in DCM.

6 Analytical procedures

6.1 Re-Os analysis

The Re and Os concentrations of each asphaltene fraction were determined by isotope dilution. Each fraction was weighed and spiked with ^{185}Re and ^{190}Os prior to digestion in a mixture of HNO_3 (5 ml), HCl (1.5 ml) and H_2O_2 (0.1 ml) in a High Pressure Asher (Anton

Paar HPA-S) at 300°C for 3 hours. The use of highly oxidizing reagents assured destruction of the organic matrix and brought all of the Os in our samples to the highest oxidation state, thus guaranteeing spike-sample equilibration. After digestion, Os was extracted with liquid bromine and purified by microdistillation, using techniques based on those described by Birck et al (1997). Re was extracted from the aqueous residue of the bromine extraction using columns of AG1 X-8 anion resin. Os isotopic compositions used for isotope dilution calculations were determined by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry (N-TIMS) (Creaser et al. 1991; Völkening et al. 1991) using a Finnigan MAT262, by peak jumping using an ETP electron multiplier. Mass fractionation was corrected assuming a $^{192}Os/^{188}Os$ ratio of 3.08271. During the periods of analysis the value of our in-house Os standard was 0.1739 ± 0.0008 (2σ, n=64), which agrees well with the average value of this standard obtained in our laboratory over the past 10 years. Re isotopic compositions used for isotope dilution calculations were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), using an ELAN 6000 in the SARM of CRPG. Mass fractionation was corrected by measuring a Re standard solution every 4 samples and assuming a true $^{187}Re/^{185}Re$ ratio of 1.6738. The uncertainty related to the variation of the standard value over the course of each analytical session is included in the total Re uncertainty given in the data tables.

Total analytical blanks obtained for Re during the periods of analysis were 5 ± 4 pg (n=8, series K1 and K2); 5 ± 14 pg (n=6, series K3) and 34 ± 72 pg n=31, series V1 and V3). Total analytical blanks for Os were 0.17 ± 0.14 pg (n=10) for series K1 and K3, and 0.23 ± 0.22 pg (n=5) for series V3; $^{187}Os/^{188}Os$ was 0.45 ± 0.25 (all values 2σ). However, these values include only the blanks related to the Re-Os analytical procedure. To estimate the blanks related to bulk asphaltene extraction and fractional precipitation we analyzed the Re and Os contents of the solvents used in this study (pentane, heptane and DCM). For Re blank determinations, ~20 mL of solvent were dried down together with a small amount of spike and redissolved in 0.05N HNO_3 prior to ICPMS analysis. For Os, after drying the solvent a microdistillation step was performed to assure isotopic equilibration between the spike and the blank. For Re, measured blanks per mL of solvent were 0.64, 0.23 and 0.25 pg, for pentane, heptane and DCM, respectively. For Os, measured blanks per mL of solvent were 0.003, 0.003 and 0.012 pg, respectively. However these values substantially overestimate the solvent contribution, as the total amounts of Re or Os measured were comparable to our total

chemistry blanks, suggesting that much of the blank was derived from the analytical procedure rather than from the solvents themselves.

Fortunately, for Os the effect of the experimental blank contribution can be constrained using the measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratios of the samples, assuming that the true Os isotopic compositions of the asphaltenes were uniform for each oil. This assumption seems justified because prior to precipitation the asphaltene components are dispersed throughout the oil, so isotopic heterogeneities would be difficult to maintain. Furthermore the pyrolysis experiments of Rooney et al. (2012) suggest that isotopic equilibrium is achieved during oil generation. Finally, if oils and their asphaltene components were not isotopically uniform, it is difficult to see how Re-Os isochrons could be generated, as asphaltene precipitation, which is a ubiquitous process, would change the isotopic composition of the oil. Thus we assume that the various asphaltene fractions of each oil should have the same $^{187}Os/^{188}Os$ ratio, and that all deviation from this ratio is due to the experimental blank contribution. This isotopic deviation, after correction for the known analytical blank, was used to estimate the experimental blank and the related uncertainty. The details of how this was done are given in the online appendix. The data tables present Re and Os concentrations corrected only for the analytical blanks, in addition to Os concentrations corrected for the experimental blank on the basis of the measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratios, as well as the related uncertainties. Good agreement is observed between the corrected Os concentration profiles obtained for series K1 and K2 (Figure 37), despite the large blank effect on series K1 due to the very small quantities of asphaltenes precipitated. This agreement provides additional evidence that the measured isotopic variations are of experimental rather than natural origin, and testifies to the reliability of the experimental blank correction technique.

6.2 Additional analyses

Elemental compositions (C, H, O, and S) and metal analyses (V and Ni) of the crude oils and of the asphaltene fractions for series K1, K4, V2 and V3 were performed by the UT2A (Ultra Trace Analyses Aquitaine) laboratory in Pau, France. Concentrations were determined by DRC (Dynamic Reaction Cell) ICP-MS using external calibration and standard addition methods.

7 Results

7.1 C, H, O and S content of oils and precipitated asphaltenes

Results of elemental analyses for the two oils used in this study, as well as the proportions of bulk asphaltenes precipitated, are summarized in Tableau 11. K-oil, the medium density oil, contains about 7 % of asphaltenes, though as noted above the exact asphaltene proportion depends on the extraction procedure. The dense Venezualan oil (V-oil) is rich in sulfur (3.40 ± 0.03 wt %, n=2), and contains about 20 % of asphaltenes. V-oil is more aromatic (H/C ratio=1.652) and more polar ($(O+S)/C_{V\text{-}oil}$ = 0.070) than K-oil (H/C = 1.806, $(O+S)/C_{K\text{-}oil}$ = 0.023).

Tableau 11. Whole oil and asphaltene fraction compositions

			K4-Fractions						V2-Fractions			
	K-oil	K-Bulk	F1	F2	F3	F4	V-oil	V-Bulk	F1	F2	F3	F4
Elemental analysis (wt%)												
C	84.3	84.7	-	-	87.2	86.7	78.6	-	81.3	81.0	81.2	81
H	12.7	9.5	-	-	7.5	7.7	10.8	-	7.8	7.5	7.6	7.7
O	2.4	2.6	-	-	2.3	2.4	5.6	-	-	2.6	2.6	2.7
S	0.3	0.7	-	-	2.4	0.6	3.4	-	4.2	5.3	5.4	5.3
H/C molar ratio	1.806	1.352	-	-	1.031	1.071	1.652	-	1.145	1.114	1.117	1.145
O/C molar ratio	0.0015	0.0030	-	-	0.0102	0.0028	0.0538	-	-	0.0243	0.0241	0.0254
S/C molar ratio	0.0213	0.0229	-	-	0.0200	0.0206	0.0163	-	0.0194	0.0247	0.0250	0.0246
Asphaltenes (wt%)	7.0 ± 0.6 (n=5)						21 ± 2 (n=3)					

The elemental compositions (C, H, O, and S) of each of the separated asphaltene fractions are given in Tableau 11. For K-oil, the H/C molar ratio is higher in the bulk asphaltenes than in the precipitated fractions for which data are available. For V-oil, the bulk asphaltene fraction is unfortunately not available, but both the H/C and the O/C ratios are higher in the oil than in the precipitated fractions. Precipitated asphaltene fractions from V-oil are enriched in sulfur relative to the oil, yet the S/C ratios of successive precipitation steps remain relatively constant. For both V-oil and K-oil, the S contents of the asphaltenes are much lower than those that would be expected (16.2% and 4.3% respectively) if all of the S

were associated with the asphaltenes, indicating that a part of the sulfur is contained in the maltene fraction (Mitra-Kirtley et al. 1999).

7.2 Quantification of asphaltenes obtained by successive precipitation experiments

As discussed above, each bulk asphaltene fraction was separated into five (or six) fractions of decreasing polarity. Figure 35 and Tableau 12 present the quantities of asphaltenes precipitated for each experiment. The cumulative amount of precipitated asphaltenes increases with the proportion of *n*-alkane in the solvent solution. This behavior is consistent with published results (E and Watkinson, 2004). However, scatter is observed in the data when the different series are compared, and this scatter is sometimes significant (e.g., series K2 in Figure 35. This may be related to slight variations in the experimental conditions between the different series. These errors will be cumulative and thus the total uncertainty will increase with the successive experimental steps.

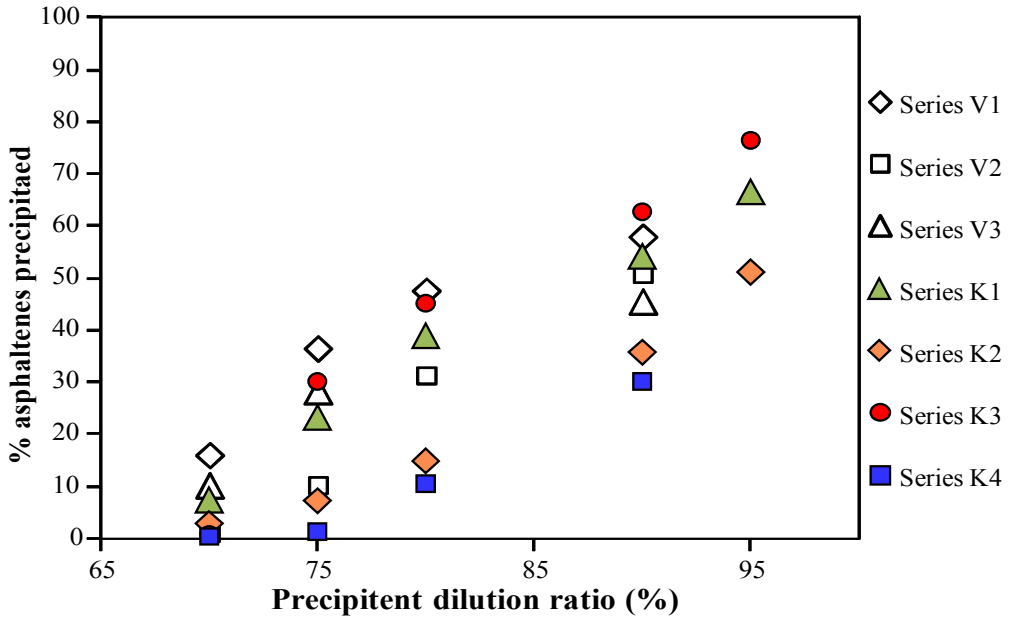


Figure 35. Cumulative quantity of asphaltenes precipitated at each sequential step expressed as percentage of the initial quantity of asphaltenes contained in the mother solution vs n-alkane concentration in binary solvent system of DCM and n-alkane.

Tableau 12. Percentage of asphaltenes precipitated at each sequential step relative to the initial quantity of asphaltenes contained in the mother solution. K1-K4: Kazakhstan asphaltene series; V1-V3: Venezuela asphaltene series. F1-F5': precipitated fractions. The initial dilution is the oil/precipitant ratio for the precipitation of the bulk asphaltenes.

			Fraction (%)						
	Procedure	Initial dilution (mL precipitant/g oil)	F1	F2	F3	F4	F4'	F5	F5'
Series K1	*n*-C_5/ *n*-C_5	12.5	14.8	16.8	14.5	16.1		8.6	29.1
Series K2	*n*-C_5/ *n*-C_5	44	3.1	12.1	29.6	1.2	50.8		
Series K3	*n*-C_5/ *n*-C_5	40	23.7	12.8	17.3	17.8		~20.5[a]	-
Series K4	*n*-C_5/ *n*-C_7	57	0.8	1.0	17.6	21.6	~ 59.1[a]		
Series V1	*n*-C_5/ *n*-C_5	56	31.1	8.6	13.2	5.4		-	-
Series V2	*n*-C_5/ *n*-C_7	37	2.4	15.4	26.3	12.7	~ 42.8[a]		
Series V3	*n*-C_7/ *n*-C_7	50	20.6	15.5	5.1	8.9	32.6		

a)Calculated by substraction of the masses of the other fractions from the initial mass.

7.3 Re and Os abundances in the asphaltene fractions

Re and Os contents in the various asphaltene fractions are listed in Tableau 13 and 14 and plotted in Figure 36 and Figure 37. For the first experiment (series K1) only a small quantity (~0.06 g) of bulk asphaltenes was used, resulting in a very large relative blank correction for some fractions (especially F3). Nevertheless, as noted above, the corrected results are in very good agreement with those of series K2. For series K1 and K2, a single analysis was made of the entire asphaltene content of each fraction. For series K3, V1 and V3, on the other hand, several replicate analyses were performed on most fractions. In some cases, notably fractions F1 and F2 of series V3, the reproducibility in concentration is quite poor, most probably because of errors associated with weighing small sample masses (~0.02 g) in heavy quartz tubes. Both the average values for each fraction and the individual analyses are shown in Figure 36 and Figure 37. While sample weighing errors may strongly influence the absolute Re and Os concentrations determined, they will not affect the Re/Os ratios.

For the series for which data were available for all fractions, we performed mass balance calculations to verify that the sum of the Re and Os in the various asphaltene fractions is indeed equivalent to the Re and Os content in the bulk asphaltenes (Tableau 13 and 14). For series K2, the bulk Os concentration calculated from the results of the various fractions was 0.073 ± 0.002 ng/g, which is similar to the measured bulk asphaltene Os concentration (0.065 ± 0.005 ng/g). For series V3, the agreement between the calculated (0.29 ± 0.06 ng/g) and the measured (0.45 ± 0.02 ng/g) bulk asphaltene Os concentrations was poorer. For series K2 and K3, the reconstituted Re concentrations were 5.93 ± 0.04 and 9.3 ± 0.7 ng/g, respectively.

While a bulk asphaltene Re concentration measurement is not available for the K-oil, assuming an asphaltene fraction of 7% (Tableau 11) and that nearly all of the Re is contained in the asphaltenes (Selby et al., 2007), the bulk asphaltene fraction would have ~9.6 ng/g of Re, quite similar to the value obtained for series K3. For series V1 and V3, the calculated bulk Re concentrations were > 60 ± 8 ng/g (a minimum value because the most soluble asphaltene fraction was lost) and 79 ± 2 ng/g, respectively. These values compare well with the measured Re concentrations of three separately precipitated bulk fractions of V-oil, which range from 69 to 82 ng/g. Perfect mass balance is not expected, because the bulk asphaltene measurement and each of the precipitation experiments were performed on separately precipitated bulk asphaltene fractions, which might have somewhat different Re and Os concentrations, as observed for V-oil. In addition, some loss of material may occur during the fractional precipitation. Given these caveats, the results of the mass balance calculations seem satisfactory.

Re contents in V-fractions are about ten times higher than in K-fractions, reflecting the much higher Re content of the Venezuelan oil. In contrast, the Os contents of the V-fractions are only about three times higher than those of the K-fractions. Despite the marked differences in concentration between the two oils we found similar Re and Os profiles as a function of the extent of asphaltene precipitation for the two oils (Figure 36 and Figure 37). Os and Re contents are roughly constant or even increase slightly during precipitation of the first ~30% of the asphaltenes, but then decrease steadily with increasing precipitation.

Re/Os ratios are high (~200 to 260) in V-fractions and somewhat lower in K-fractions (80 to 120 for precipitation of less than 70 %). In both cases, Re/Os ratios remain essentially constant for less than ~60% asphaltene precipitation. In contrast, at very high degrees of asphaltene fractionation, the normal oil (K-oil) precipitates show a decrease in Re/Os ratio (Fig. 6). We note that $^{187}Re/^{188}Os$ ratios will be directly proportional to Re/Os ratios, because an internally homogeneous Os isotopic composition was assumed for each oil, as explained in section 3.2.1.

Tableau 13. Re, Os abundances and Re/Os ratios of V-oil and V-fractions.

	Mass of fraction (g)	Mass analyzed (g)	Mass fraction (%)	[Os] measured (ng/g)[a]	$^{187}Os/^{188}Os$[b]	[Os] corrected (ng/g)[c]	Total Os Uncertainty (ng/g)	[Re] (ng/g)	Re/Os
V-oil			-	-	-	-	-	12.2 ± 0.2	-
V-bulk asphaltene[e]		0.0323		-	-	-	-	78 ± 3	-
		0.1435		-	-	-	-	69 ± 1	-
		0.0201		0.451 ± 0.017	1.95[g]	-	-	82 ± 4	180 ± 20
Series V1[e]									
F1	0.33951	0.1253	31.1	-	-	-	-	95.2 ± 0.9	
		0.1084						138 ± 2	
		0.1058						133 ± 2	
F2	0.09411	0.0322	8.6	-	-	-	-	111 ± 3	
		0.0334						106 ± 3	
		0.0285						103 ± 3	
F3	0.14468	0.0457	13.2	-	-	-	-	76 ± 2	
		0.0478						76 ± 2	
		0.0512						71 ± 2	
F4	0.05902[h]	0.0332	5.4	-	-	-	-	53 ± 3	
		0.0258						54 ± 3	
Calculated bulk								**>60 ± 8**[i]	

a) Os concentration corrected for analytical blank. Blank correction dominates uncertainty.
b) $^{187}Os/^{188}Os$ corrected for analytical blank. Blank correction dominates uncertainty.
c) Os concentrations after correction based on measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratios. See on-line appendix for details.
d) Calculated mass fraction of asphaltene in V-oil.
e) The analyzed bulk fractions were precipitated separately from the bulk fraction used for Series V1.
f) Re and Os concentrations used for calculation of Re/Os ratio of fraction V2 were taken from different analyses.
g) Isotopic ratio untrustworthy because of very low signal intensity.
h) This values is underestimated, because a part of the F4 asphaltene fraction was lost.
i) Least polar asphaltene fraction (F4') missing.

(Tableau 13 be continued)

	Mass of fraction (g)	Mass analyzed (g)	Mass fraction (%)	[Os] measured (ng/g)[a]	$^{187}Os/^{188}Os$[b]	[Os] corrected (ng/g)[c]	Total Os Uncertainty (ng/g)	[Re] (ng/g)	Re/Os
Series V3[e]									
F1	0.2075	0.0464	20.6	0.572 ± 0.009	1.88 ± 0.01	0.550	+0.020/-0.027	130 ± 3	229± 10
		0.0178		0.488 ± 0.015	1.86 ± 0.04	0.463	+0.027/-0.034	-	-
		0.0323		0.264 ± 0.013	1.83 ± 0.04	0.247	+0.015/-0.019	-	-
						0.420	**± 0.156 (σ)**		
F2	0.15537	0.0110	15.5	0.570 ± 0.021	1.80 ± 0.05	0.522	+0.037/-0.049	-	-
		0.0389		-	-	-	-	129 ± 3	*241 ± 19*[f]
		0.0185		0.390 ± 0.014	1.45 ± 0.03	0.279	+0.022/-0.042	-	-
		0.0232		0.577 ± 0.033	2.17 ± 0.03[g]	-	-	-	-
						0.401	**± 0.172 (σ)**		
F3	0.05108	0.0233	5.1	0.467 ± 0.012	1.70 ± 0.02	0.400	+0.022/-0.036	107 ± 4	259 ± 19
F4	0.08934	0.0342	8.9	0.388 ± 0.010	1.75 ± 0.02	0.344	+0.017/-0.027	80 ± 3	225 ± 14
F4'	0.3281	0.0599	32.6	0.101 ± 0.009	1.80 ± 0.05	0.093	+0.007/-0.009	22 ± 2	232 ± 23
		0.0629		0.098 ± 0.009	1.79 ± 0.05	0.089	+0.007/-0.009	20 ± 2	213 ± 21
		0.0600		0.106 ± 0.009	1.80 ± 0.05	0.097	+0.007/-0.009	20 ± 2	204 ± 20
		0.0585		-	-	-	-	15 ± 2	-
						0.093	**±0.004 (σ)**	**19 ± 3**	
Calculated bulk						**0.29 ± 0.06**		**79 ± 2**	

a) Os concentration corrected for analytical blank. Blank correction dominates uncertainty.
b) $^{187}Os/^{188}Os$ corrected for analytical blank. Blank correction dominates uncertainty.
c) Os concentrations after correction based on measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratios. See on-line appendix for details.
d) Calculated mass fraction of asphaltene in V-oil.
e) The analyzed bulk fractions were precipitated separately from the bulk fraction used for Series V1.
f) Re and Os concentrations used for calculation of Re/Os ratio of fraction V2 were taken from different analyses.
g) Isotopic ratio untrustworthy because of very low signal intensity.
h) This values is underestimated, because a part of the F4 asphaltene fraction was lost.
i) Least polar asphaltene fraction (F4') missing.

Tableau 14. Re, Os abundances and Re/Os ratios of K-oil and K-fractions.

	Mass of fraction (g)	Mass analyzed (g)	Mass fraction (%)	[Os] measured (ng/g)[a]	$^{187}Os/^{188}Os$[b]	[Os] corrected (ng/g)[c]	Total Os Uncertainty (ng/g)	[Re] (ng/g)	Re/Os
K-oil		0.0330-0.0333	-	-	-	-	-	0.67 ± 0.02 (n=2)	-
K-bulk asphaltene[d]		0.1149		0.083 ± 0.004	2.44 ± 0.05	0.065	+0.004/-0.005	-	-
Series K1[d]									
F1	0.0098	0.0089	14.8	-	-	-	-	-	-
F2	0.0111	0.0092	16.8	0.091± 0.015	3.08 ± 0.45[e]	0.091	+0.023/-0.021	10.1 ± 0.5	110 ± 27
F3	0.0096	0.0093	14.5	0.230 ± 0.015	1.19 ± 0.05[e]	0.080	+0.017/-0.028	8.8 ± 0.5	110 ± 12
F4	0.0107	0.0088	16.1	0.061± 0.016	3.31 ± 0.81[e]	0.065	+0.027/-0.021	6.0 ± 0.5	92 ± 37
F5	0.0057	0.0031	8.6	-	-	-		1.5 ± 1.3	-
F5’	0.0193	0.0193	29.1	0.033 ± 0.008	2.34 ± 0.44[e]	0.024	+0.010/-0.010	0.0 ± 0.2	2 ± 9
Series K2[d]									
F1	0.0376	0.0340	3.2	0.108 ± 0.005	3.08 ± 0.10	0.108	+0.007/-0.007	10.1 ± 0.2	93 ± 6
F2	0.1454	0.1328	12.5	0.118 ± 0.002	3.06 ± 0.02	0.118	+0.003/-0.003	10.7 ± 0.1	91 ± 2
F3	0.3561	0.3107	30.5	0.109 ± 0.002	3.05 ± 0.01	0.108	+0.002/-0.002	9.4 ± 0.1	87 ± 2
F4	0.0143	0.0131	1.2	0.080 ± 0.011	2.85 ± 0.33	0.073	+0.015/-0.015	6.4 ± 0.3	87 ± 17
F4’	0.6112	0.2581	52.5	0.044 ± 0.002	2.81 ± 0.03	0.040	+0.001/-0.002	2.5 ± 0.1	64 ± 3
Calculated bulk						**0.073 ± 0.002**		**5.93 ± 0.04**	
Series K3[d]									
F1	0.2185	0.0398	25.8	-	-	-	-	12.6 ± 0.4	-
F2	0.1177	0.0324 0.0265 0.0408	13.9	- - -	- - -	- - -	- - -	15.2 ± 0.9 16.6 ± 0.7 14.4 ± 0.5 **15 ± 1.1**	- - -
F3	0.1590	0.0430	18.7	-	-	-	-	11.3 ± 0.4	-
F4	0.1640	0.0715 0.0497	19.3	- -	- -	- -	- -	10.6 ± 0.3 6.1 ± 0.3 **8.4 ± 3.2**	- -
F5	0.1888	0.0888	22.3	-	-	-	-	1.0 ± 0.2	-
Calculated bulk								**9.3 ± 0.7**	

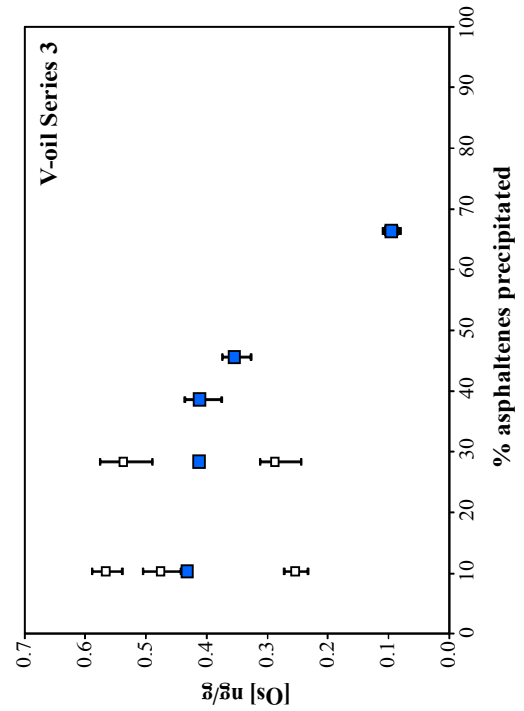
a) Os concentration corrected for analytical blank. In most cases, blank correction dominates uncertainty.

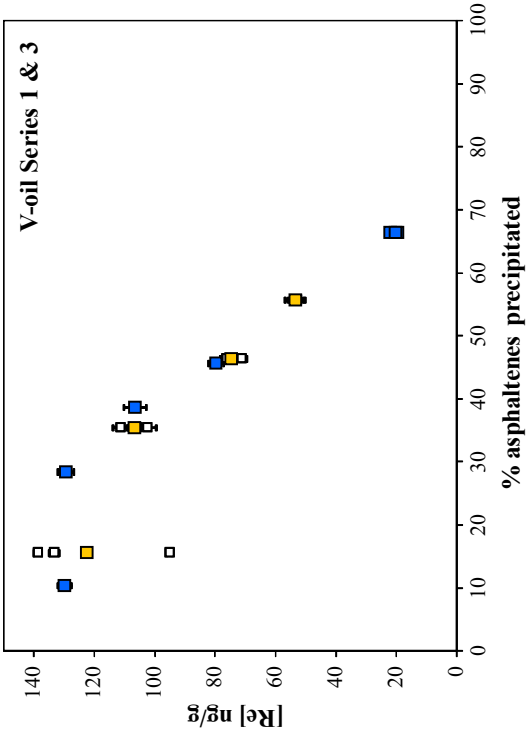
b) $^{187}Os/^{188}Os$ corrected for analytical blank. Blank correction dominates uncertainty.

c) Os concentrations after correction based on measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratios. See on-line appendix for details.

d) The bulk asphaltene fractions used for each series, as well as the bulk fraction shown, were precipitated separately.

e) The highly variable and sometimes aberrant $^{187}Os/^{188}Os$ of the series K1 probably reflects the very small quantity of asphaltenes (~0.06g) used for the sequential precipitation, resulting in a large relative blank contribution





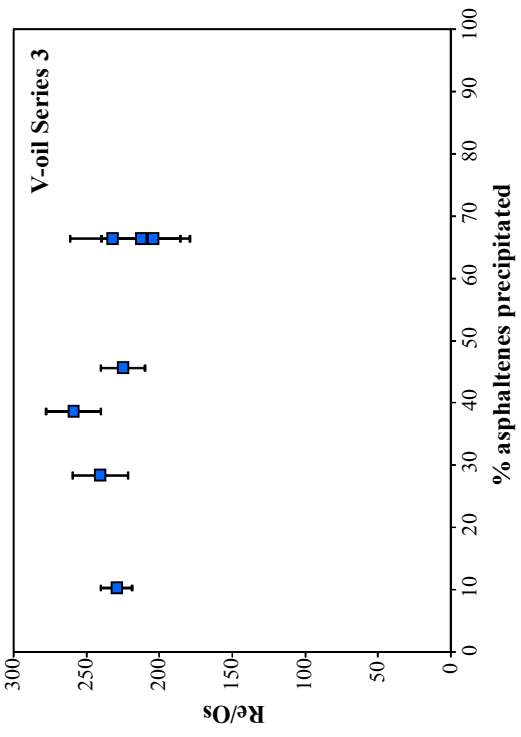


Figure 36. Re and Os abundances and Re/Os ratio of the sequential asphaltenes precipitations series V. The asphaltenes precipitated correspond to the mid-point cumulative mass fractions with the progressive precipitation. Small bullets correspond to the different replicates for each fraction of series (■) and series 3 (■)

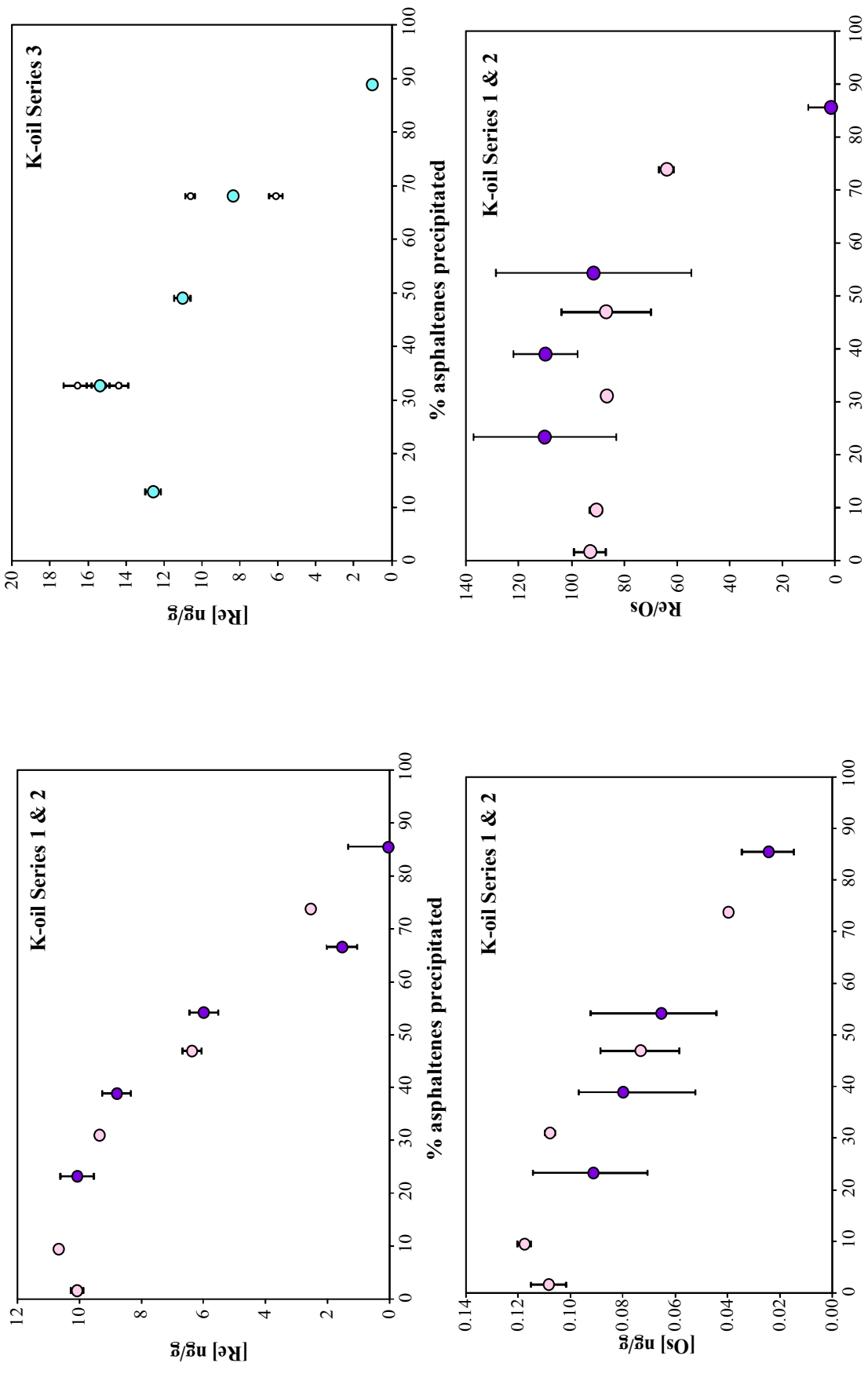


Figure 37. Re and Os abundances and Re/Os ratio of the sequential asphaltenes precipitations series K. The asphaltenes precipitated correspond to the mid-point cumulative mass fractions with the progressive precipitation. Series ● corresponds to the series 1, series ○ corresponds to the series 2 and series ○ corresponds to the series 3. Small bullets corresponds to the different replicates for series 3.

7.4 V, Ni contents

Elemental compositions (C, H, O, and S) and metal analyses (V and Ni) of the crude oils and of the asphaltene fractions for series K1, K4, V2 and V3 were performed by the UT2A (Ultra Trace Analyses Aquitaine) laboratory in Pau, France. Concentrations were determined by DRC (Dynamic Reaction Cell) ICP-MS using external calibration and standard addition methods.

Vanadium and nickel contents of the various asphaltene fractions of K-oil are listed in Tableau 15 and plotted as a function of percentage of asphaltenes precipitated in Figure 38. These abundances were 155 ± 5 µg/g and 490 ± 10 µg/g, respectively in the bulk asphaltenes precipitated with *n*-pentane from this oil. Unlike Re and Os, which are most strongly concentrated in the most insoluble fractions that precipitate first, V and Ni are concentrated in the asphaltene fractions separated during the middle of the precipitation sequence (between 40 and 60 %). The V/Ni mass ratio remains fairly constant throughout most of the sequence but increases markedly between fractions F4 and F5.

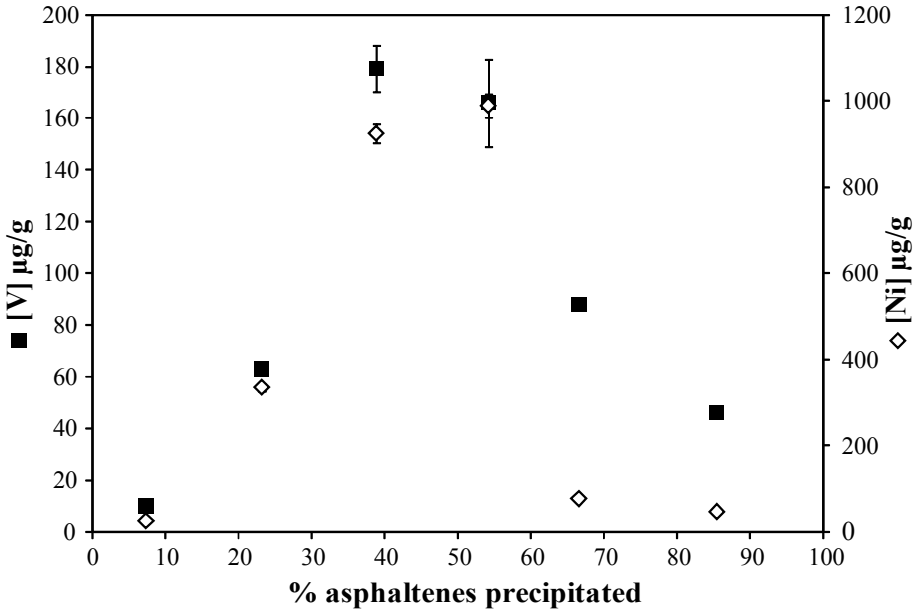


Figure 38. V and Ni abundances of the sequential asphaltenes precipitations series K1-. The asphaltenes precipitated correspond to the mid-point cumulative mass fractions with the progressive precipitation.

Tableau 15. V and Ni abundances of K1 sequential precipitation fractions (F1 to F5') and of bulk asphaltenes precipitated in heptane (n-C7).

	n-C7-Asphaltene bulk	K1-Fractions					
		F1	F2	F3	F4	F5	F5'
Metals (µg/g)							
V	155 ± 5	10 ± 1	63 ± 1	179 ± 9	170 ± 20	88 ± 2	46 ± 1
Ni	490 ± 10	26 ± 1	336 ± 8	930 ± 30	990 ± 30	77 ± 3	47 ± 2
V/Ni (*wt .ratio*)	0.317	0.385	0.188	0.194	0.168	1.143	0.979

8 Discussion

8.1 Re and Os behavior during asphaltene precipitation

Re and Os are present in oils at ultra-trace levels (2-50 ng/g and 0.025-0.3 ng/g, respectively) (Selby and Creaser, 2005b; Rooney et al., 2012) compared to other metals, notably V and Ni (0.1-1200 µg/g and trace-150 µg/g respectively), which are the most abundant metals in petroleum (Ali et al., 1993; López et al., 1995; Márquez et al., 1999; Ali and Abbas, 2006). Like nearly all other metals present in oil, Re and Os are strongly enriched in the asphaltene fraction (Selby et al., 2007). Our results are consistent with this finding.

As shown in Figure 36 and Figure 37, Re and Os concentrations in the precipitated fractions remain stable or even increase slightly for the first 20 or 30% of asphaltene precipitation, then decrease steadily. In other words, regardless of whether the oil is light (K-oil) or heavy (and sulfur-rich; V-oil), Re and Os are concentrated in the most insoluble asphaltene fractions, which are also the most polar (Tojima et al., 1998; Nalwaya et al., 1999) and the most aromatic (Mullins et al., 2007).

Furthermore, Re/Os ratios remain constant until at least 60 to 70 % asphaltene precipitation. In contrast, V and Ni (Figure 38) are precipitated in the intermediate fractions. This suggests that Re and Os are not hosted by the same organic entities that carry V and Ni, e.g., porphyrins (Treibs, 1934; Ali et al., 1993; Pena et al., 1996; El-Sabagh, 1998), which are known to contain a large part of V and Ni in oils (Vaughan et al., 1970; Van Berkel et al., 1989; Márquez et al., 1999; Ali and Abbas 2006; Vale et al., 2008). Instead Re and Os are hosted by more polar compounds. In addition, despite the use of different sequential asphaltene precipitation procedures (use of *n*-pentane or *n*-heptane), the profiles of Re and Os concentrations remain remarkably regular. This may suggest that the chemical entities bearing

Re and Os are not very sensitive to variations in the precipitation processes. Re and Os also are known to be chalcophile. This might explain why the V-oil containing 3.4 weight% sulfur is richer in Re and Os than the K-oil with 0.3 weight% sulfur. Yet, when both oils are compared, both Re and Os concentration profiles (Figure 36 and Figure 37) are very similar in shape. The similarity in profiles for the sulfur-rich and sulfur-poor oils suggests that the amount of sulfur does not play a critical role in Re and Os behavior during asphaltene precipitation. Since Re and Os present similar concentration profiles for a given oil (Figure 36 and Figure 37, respectively), it may also be suggested that they have similar binding properties to the asphaltene units.

8.2 Consequences for Re-Os radiometric dating

As noted above, in order to exploit the Re-Os geochronometer for the dating of oils, it is important to understand the nature of the processes that can potentially fractionate their Re/Os ratios. Our data show that in both normal and heavy oils, the Re/Os ratios of the precipitating asphaltenes do not change before at least ~70% asphaltene precipitation, or possibly in the case of the V-oil, do not evolve at all. The laboratory conditions of asphaltene preciptiation are more extreme than those of nature, so natural fractionation of Re/Os ratios is even less likely. Furthermore, the limit of 70 % does not take into account the loss of asphlatenes before production. This means that the real percentage of precipitation prior to Re/Os fractionation may be much higher than ~70 %.

These considerations imply that it is unlikely that asphaltene precipitation will cause significant fractionation of Re and Os during the evolution of hydrocarbons in a petroleum system, unless exceptionally high degrees of precipitation are attained. Thus natural asphaltene precipitation probably does not create the wide range of parent-daughter ratios needed for the development of an isochron. On the other hand, assuming that another mechanism for Re/Os fractionation can be found, asphaltene precipitation occurring both during natural processes and during oil recovery probably will not greatly modify the Re/Os ratios. Therefore, asphaltene precipitation should have little or no effect on the use of this isotopic tool.

9 Summary and conclusions

During migration, trapping and residence time in the reservoir, oils may undergo variations in temperature, pressure, and composition that lead to sequential precipitation of asphaltenes. Asphaltene precipitation was simulated in the laboratory using different conditions of light solvent addition in order to assess its effects on Re and Os contents, and more importantly for the use of the geochronometer, on Re/Os ratios.

The study was performed on asphaltenes isolated from two crude oils with distinct characteristics. For both asphaltene samples, Re and Os were most concentrated in the first fractions precipitated (which contain the most polar asphaltenes) and their concentration decreased gradually with continuing precipitation. Nevertheless, the Re/Os ratio did not change until more than ~70% precipitation occurred. The constancy of the Re/Os ratio, and the similarity of the precipitation profiles, suggest that Re and Os may be incorporated into asphaltenes in a similar manner, both elements being preferentially associated with asphaltene units of high polarity. This contrasts with the observed behavior of Ni and V, which are incorporated into less polar asphaltene fractions in the precipitation sequence. The similarity of the observed behavior in asphaltenes from two different oils, each precipitated under varying conditions, suggests that Re and Os incorporation in asphaltenes is insensitive to the exact composition of the oil or the details of the precipitation process. Though it remains to be demonstrated, we suspect that these observations also apply to natural asphaltene precipitation.

This study concludes that the loss of asphaltenes by phase separation during the various processes that can affect oil does not significantly modify the Re/Os ratio, unless exceptionally high degrees of precipitation are attained. Asphaltene precipitation during secondary migration and reservoir charging is therefore probably not responsible for the observed $^{187}Re/^{188}Os$ fractionation required for use of the geochronometer. Conversely, assuming another mechanism for Re/Os fractionation can be found, the insensitivity of the Re/Os ratio to asphaltene precipitation suggests that the Re-Os geochronometer may be applied to a wide variety of oil samples, including production oils for which loss of asphaltenes during recovery is a well-known problem.

Acknowledgements

The authors would like to thank Total for sponsoring this research and providing the Venezuela oil; M. Pugol and H. Zhou for stimulating discussions; C. Zimmerman (CRPG) and C. Parmentier (CRPG) for technical assistance; T. Yensepbayev (Kazakhstan National Technical University, Almaty) for providing the Kursai oil sample. C. C. Walters as well as an anonymous reviewer are thanked for their constructive comments which substantially improved the paper. This is CRPG contribution number 2257.

10 References

Acevedo, S., Escobar, G., Gutiérrez, L., Rivas, H., 1992. Isolation and characterization of natural surfactants from extra heavy crude oils, asphaltenes and maltenes. Interpretation of their interfacial tension-pH behaviour in terms of ion pair formation. Fuel 71, 619–623.

Alboudwarej, H., Beck, J., Svrcek, W.Y., Yarranton, H.W., Akbarzadeh, K., 2002. Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques. Energy & Fuels 16, 462–469.

Ali, M.F., Abbas, S., 2006. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. Fuel Processing Technology 87, 573–584.

Ali, M.F., Bukhari, A., Alhajj, A.A., Perzanowski, H., 1993. Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi-Arabian crude oils. Energy & Fuels 7, 179–184.

Ali, M.F., Bukhari, A., Saleem, M., 1983. Trace metals in crude oils from Saudi Arabia. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 22, 691–694.

Alvarez, G., 2008. Propriétés interfaciales des composés amphiphiles d'un brut lourd. Influence sur le comportement des émulsions.

Andersen, S.I., Jensen, J.O., Speight, J.G., 2005. X-ray Diffraction of Subfractions of Petroleum Asphaltenes. Energy & Fuels 19, 2371–2377.

Andersen, S.I., Speight, J.G., 1999. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. Journal of Petroleum Science and Engineering 22, 53–66.

Andreatta, G., Bostrom, N., Mullins, O.C., 2005. High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants. Langmuir 21, 2728–2736.

Ashoori, S., Jamialahmadi, M., Müller, S.H., Fathi, M., Neshaghi, K.Q., Abedini, A., Malakkolahi, H., 2012. Determining the Particle Size of Asphaltenes. Petroleum Science and Technology 30, 1639–1646.

Behar, F., Pelet, R., Roucache, J., 1984. Geochemistry of asphaltenes. Organic Geochemistry 6, 587–595.

Van Berkel, G.J., Quirke, J.M.E., Filby, R.H., 1989. The Henryville Bed of the New Albany shale—I. Preliminary characterization of the nickel and vanadyl porphyrins in the bitumen. Organic Geochemistry 14, 119–128.

Bouhadda, Y., Bendedouch, D., Sheu, E., Krallafa, A., 2000. Some Preliminary Results on a Physico-Chemical Characterization of a Hassi Messaoud Petroleum Asphaltene. Energy & Fuels 14, 845–853.

Boukir, A., Guiliano, M., Doumenq, P., El Hallaoui, A., Mille, G., 1998. Caractérisation structurale d'asphaltènes pétroliers par spectroscopie infrarouge (IRTF). Application à la photo-oxydation. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series II c - Chemistry 1, 597–602.

Buckley, J.S., 1996. Microscopic Investigation of the Onset of Asphaltene Precipitation. Fuel Science and Technology International 14, 55–74.

Buckley, J.S., Hirasaki, G.J., Liu, Y., Von Drasek, S., Wang, J.-X., Gill, B.S., 1998. Asphaltene Precipitation and Solvent Properties of Crude Oils. Petroleum Science and Technology 16, 251–285.

Buenrostro-Gonzalez, E., Lira-Galeana, C., Gil-Villegas, A., Wu, J., 2004. Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments. American Institute of Chemical Engineers 50, 2552–2570.

Carlos da Silva Ramos, A., Haraguchi, L., Notrispe, F.R., Loh, W., Mohamed, R.S., 2001. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. Journal of Petroleum Science and Engineering 32, 201–216.

Cunico, R.L., Sheu, E.Y., Mullins, O.C., 2004. Molecular Weight Measurement of UG8 Asphaltene Using APCI Mass Spectroscopy. Petroleum Science and Technology 22, 787–798.

Dickie, J.P., Yen, T.F., 1967. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. Analytical Chemistry 39, 1847–1852.

Dreyfus, S., Pécheyran, C., Magnier, C., Prinzhofer, A., Lienemann, C.P., Donard, O.F.X., 2005. Direct trace and ultra-trace metals determination in crude oil and fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of ASTM International 2, 12969.

E, H., Watkinson, P., 2004. A study of asphaltene solubility and precipitation. Fuel 83, 1881–1887.

El-Sabagh, S.., 1998. Occurrence and distribution of vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils. Fuel Processing Technology 57, 65–78.

Finlay, A.J., Selby, D., Osborne, M.J., 2011. Re-Os geochronology and fingerprinting of United Kingdom Atlantic margin oil: Temporal implications for regional petroleum systems. Geology 39, 475–478.

Fuhr, B.J., Cathrea, C., Coates, L., Kalra, H., Majeed, A.I., 1991. Properties of asphaltenes from a waxy crude. Fuel 70, 1293–1297.

Goncalves, S., Castillo, J., Fernández, A., Hung, J., 2004. Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene–toluene solutions. Fuel 83, 1823–1828.

Groenzin, H., Mullins, O.C., 2001. Molecular Size and Structure of Asphaltenes. Petroleum Science and Technology 19, 219–230.

Hu, Y.F., Guo, T.M., 2001. Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation. Fluid phase equilibria 192, 13–25.

Jafari Behbahani, T., Ghotbi, C., Taghikhani, V., Shahrabadi, A., 2011. Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation. Scientia Iranica 18, 1384–1390.

Kaminski, T.J., Fogler, H.S., Wolf, N., Wattana, P., Mairal, A., 2000. Classification of Asphaltenes via Fractionation and the Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics. Energy & Fuels 14, 25–30.

Lillis, P.G., Selby, D., 2013. Evaluation of the rhenium–osmium geochronometer in the Phosphoria petroleum system, Bighorn Basin of Wyoming and Montana, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta.

López, L., Lo Mónaco, S., Galarraga, F., Lira, A., Cruz, C., 1995. VNi ratio in maltene and asphaltene fractions of crude oils from the west Venezuelan basin: correlation studies. Chemical Geology 119, 255–262.

Luo, P., Wang, X., Gu, Y., 2010. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. Fluid Phase Equilibria 291, 103–110.

Márquez, N., Ysambertt, F., De La Cruz, C., 1999. Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil. Analytica Chimica Acta 395, 343–349.

McLean, J.D., Kilpatrick, P.K., 1997. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. Journal of Colloid and Interface Science 189, 242–253.

Mitra-Kirtley, S., Mullins, O.C., Y. Ralston, C., Pareis, C., 1999. Sulfur characterization in asphaltene, resin, and oil fractions of two crude oils. American Chemical Society National Conference.

Muller, J.F., Magar, J.M., Cagniant, D., Grimblot, J., Bonnelle, J.P., 1980. Etude de substances modeles susceptibles de complexer les metaux de transition dans les fractions lourdes du petrole: I. Caracterisation par ESCA et LAMMA de complexes au nickel, cobalt et rhodium avec des ligandes sulfures. J. Organomet. Chem. 186, 389–400.

Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G., 2007. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Springer.

Nalwaya, V., Tantayakom, V., Piumsomboon, P., Fogler, S., 1999. Studies on asphaltenes through analysis of polar fractions. Industrial & Engineering Chemistry Research 38, 964–972.

Nielsen, B.B., Svrcek, W.Y., Mehrotra, A.K., 1994. Effects of Temperature and Pressure on Asphaltene Particle Size Distributions in Crude Oils Diluted with n-Pentane. Industrial & Engineering Chemistry Research 33, 1324–1330.

Pena, M.E., Manjarréz, A., Campero, A., 1996. Distribution of vanadyl porphyrins in a Mexican offshore heavy crude oil. Fuel Processing Technology 46, 171–182.

Pfeiffer, J.P., Saal, R.N.J., 1940. Asphaltic Bitumen as Colloid System.

Rooney, A.D., Selby, D., Lewan, M.D., Lillis, P.G., Houzay, J.-P., 2012. Evaluating Re–Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments. Geochimica et Cosmochimica Acta 77, 275–291.

Sabbah, H., Morrow, A.L., Pomerantz, A.E., Zare, R.N., 2011. Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes. Energy & Fuels 25, 1597–1604.

Selby, D., Creaser, R.A., 2005b. Direct Radiometric Dating of Hydrocarbon Deposits Using Rhenium-Osmium Isotopes. Science 308, 1293–1295.

Selby, D., Creaser, R.A., Dewing, K., Fowler, M., 2005. Evaluation of bitumen as a 187Re–187Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada. Earth and Planetary Science Letters 235, 1–15.

Selby, D., Creaser, R.A., Fowler, M.G., 2007. Re–Os elemental and isotopic systematics in crude oils. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 378–386.

Speight, J.G., 2002. Handbook of petroleum product analysis. Wiley-Interscience.

Speight, J.G., 2004. Les asphaltènes, composés pétroliers - Partie 2: L'effet des asphaltènes et des résines sur les procédés de récupération et de raffinage Petroleum Asphaltenes - Part 2: the Effect of Asphaltene and Resin Constituents on Recovery and Refining Processes. Oil & Gas Science and Technology 59, 10.

Speight, J.G., Long, R.B., Trowbridge, T.D., 1984. Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks. Fuel 63, 616–620.

Spiecker, P.M., Gawrys, K.L., Kilpatrick, P.K., 2003. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. Journal of Colloid and Interface Science 267, 178–193.

Strausz, O.P., Mojelsky, T.W., Lown, E.M., 1992. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. Fuel 71, 1355–1363.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2ème édition. ed. Springer-Verlag, Berlin.

Tojima, M., Suhara, S., Imamura, M., Furuta, A., 1998. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil. Catalysis today 43, 347–351.

Treibs, A., 1934. Chlorophyll- und Häminderivated in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphlaten. Annals of Chemistry 42–62.

Trejo, F., Centeno, G., Ancheyta, J., 2004. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. Fuel 83, 2169–2175.

Vale, M.G.R., Silva, M.M., Damin, I.C.F., Sanches Filho, P.J., Welz, B., 2008. Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. Talanta 74, 1385–1391.

Vaughan, G.B., Tynan, E.C., Yen, T.F., 1970. Vanadium complexes and porphyrins in asphaltene, 2. The nature of highly aromatic substituted porphins and their vanadyl chelates. Chemical Geology 6, 203–219.

Wattana, P., Fogler, H.S., Yen, A., Carmen Garcìa, M.D., Carbognani, L., 2005. Characterization of Polarity-Based Asphaltene Subfractions. Energy & Fuels 19, 101–110.

Zahedi, G., Fazlali, A.R., Hosseini, S.M., Pazuki, G.R., Sheikhattar, L., 2009. Prediction of asphaltene precipitation in crude oil. Journal of Petroleum Science and Engineering 68, 218–222.

11 Appendix: use of the measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratios to correct for the experimental blank

The total Re and Os blanks include a component linked to the Re and Os analytical procedure and another component linked to the asphaltene separation and fractionation procedure. While the analytical blank is fairly well controlled, the blank linked to asphaltene precipitation is much less well characterized. This experimental blank could potentially be quite important, both because it was not possible to perform the precipitations under clean lab conditions and because of the large quantities of organic liquids required (exceeding 2000 ml for the final precipitation fractions). As explained in the main text, an attempt was made to directly measure the Re and Os contents of the solvents, by drying down and spiking 20 ml of each. However, the resulting blanks (For Re, 0.64, 0.23 and 0.25 pg per ml of solvent, for pentane, heptane and DCM, respectively; for Os, 0.003, 0.003 and 0.012 pg per ml of solvent, respectively) are almost certainly overestimated since some part of the measured blank results from the analytical procedure. In theory, the solvent blank could be better characterized by using the method of additions (i.e., performing a series of measurements with different amounts of solvents). However, this time-consuming approach seemed unwarranted, as different bottles of solvents were used for different precipitations, and there is no assurance that the blank is the same in each bottle.

To get around this problem, we assume that all of the asphaltenes precipitated from a given oil should have the same Os isotopic composition. Then, by mass balance we can write:

$$[Os]_m(mass) = [Os]_t(mass) + Os_{bl}$$

and

$$\left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os}\right)_m [Os]_m(mass) = \left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os}\right)_t [Os]_t(mass) + \left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os}\right)_{bl} Os_{bl}$$

Combining these equations and rearranging terms we find:

$$[Os]_t = \frac{[Os]_m \left[\left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os} \right)_m - \left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os} \right)_{bl} \right]}{\left[\left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os} \right)_t - \left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os} \right)_{bl} \right]}$$

where "mass" refers to the mass of the precipitated fraction and the subscripts m, t, and bl refer to measured, true and blank, respectively.

For the true $^{187}Os/^{188}Os$ ratio, we assumed values of 3.08 ± 0.03 and 1.90 ± 0.05 for K-oil and V-oil, respectively. (In theory, it should have been possible to obtain the nearly true isotopic compositions from the analyses of the bulk asphaltenes, but unfortunately the analyzed bulk asphaltene fraction of K-oil seems to have been itself substantially contaminated, and the bulk asphaltene analysis of V-oil was of very poor quality.) For the blank $^{187}Os/^{188}Os$ ratio we assumed a value of 0.18 +0.32/-0.06, estimated based on our solvent analyses. The assymetry of the uncertainty around the blank $^{187}Os/^{188}Os$ ratio explains the assymetry of the error bars on the Os concentrations. Using the first equation, it can be shown that the Os blanks associated with the asphaltene precipitation were typically <1 pg for series K1 and K2 and 1-3 pg for series V3.

As this approach cannot be applied to Re, we cannot accurately estimate the Re blank associated with asphaltene precipitation. Therefore the listed Re concentrations should be considered as maximum values. However, given the good reproducibility of the Re results and the high Re concentrations it seems likely that the precipitation related Re blank is of little importance.

CHAPITRE III

PARTIE II :

ETUDE DU COMPORTEMENT DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM LORS DU CONTACT ENTRE UNE HUILE ET UNE PHASE AQUEUSE

Partie II : Etude du comportement du rhénium et de l'osmium lors du contact entre une huile et une phase aqueuse

Dans la partie précédent nous avons vu que la précipitation des asphaltènes a un effet marqué sur les teneurs absolues en Re et en Os des huiles. Cependant, ce processus ne provoque pas de fractionnement significatif entre ces éléments et n'aura ainsi qu'un effet très limité sur le géochronomètre. Nous cherchons donc un autre mécanisme qui pourra conduire au fractionnement entre Re et Os nécessaire pour l'initialisation du géochronomètre. Dans cette partie nous examinons la possibilité que ce mécanisme puisse être l'intéraction entre les liquides pétroliers et les eaux de formation. Cette partie débute par un rappel de la littérature concernant le comportement de Re et Os dans les eaux, les sédiments et la matière organique. Nous poursuivons par un bref résumé en français des expériences et de leurs résultats. Ceci est suivi par un article en anglais sur ce sujet qui sera soumis pour publication dans un avenir proche.

1 Préambule

1.1 Chimie et géochimie de Re et Os dans les océans et les sédiments.

Pour comprendre le comportement du rhénium et de l'osmium dans les huiles, leur spéciation doit être connue. Cependant, il existe très peu d'études sur la spéciation de Re et Os dans la matière organique. Cette lacune s'explique par la complexité chimique de la matière organique fossile ainsi que par la difficulté d'isoler et d'analyser des entités organo-métalliques présentes en très faibles concentrations. La chimie et la géochimie de Re et Os dans les eaux et sédiments qui constituent des points importants dans notre réflexion sont également peu abordées dans la littérature.

1.1.1 Le rhénium

Le rhénium est un métal de transition qui a été découvert en 1925. Appartenant au groupe 7 de la classification périodique, il est un analogue du technétium et du manganèse. Cependant, leur chimie peut beaucoup différer. Le degré d'oxydation du rhénium peut être compris entre -1 et +7 (Cotton et al., 1999).

Cet élément est l'un des plus rares de la croûte terrestre avec une concentration de l'ordre de 1 ng/g (Tableau 4). Dans la nature il est fortement associé à la molybdénite (MoS_2) mais se trouve aussi dans d'autres sulfures répandues comme la pyrite et certains minerais de cuivre (Cotton et al., 1999). On le retrouve également sous forme de sulfure de rhénium (ReS_2) dans les zones volcaniques (Tessalina et al., 2008; Yudovskaya et al., 2008) et de *tarkianite* $(Cu,Fe)(Re,Mo)_4S_8$ (Kojonen et al., 2004). Cependant, ces dernières formes sont rares.

Le rhénium dans les eaux :

La chimie aqueuse du rhénium est principalement dominée par la forme ionique ReO_4^- (Brookins, 1986; Colodner et al., 1993; Cotton et al., 1999; Koide et al., 1986). Le Re s'y trouve dans son état le plus oxydé (VII) et en coordinence tétraédrique. Cependant, la mobilité du rhénium dans la nature semble être régie par la nature oxique ou anoxique du milieu.

En milieu oxique, la forme ReO^-_4 serait stable sur toute la gamme de pH (Figure 39 ; Giraudeau et al., 1973; Brookins, 1986). Selon certaines modélisations à basse température (100°C) sur la spéciation du rhénium, il apparaît que la forme prédominante du Re en milieu anoxique est l'espèce $Re(OH)_4$. Cette forme serait en équilibre avec l'espèce ReS_2 (s) (Xiong, 2003). Ces résulats appuient les observations expérimentales de Xiong et Wood (2001) suggérant également une prédominence de l'espèce neutre $Re(OH)_4$ pour des températures comprises entre 100 et 200°C et pour les gammes de pH ~2.2-4.0 et 6.8-8.8.

Xiong et Wood (1999) ont étudié la solubilité de $Re^{(IV)}O_2$ (solide) dans des eaux hydrothermales (500°C ; 550-800 bars) chlorées (KCl). Les auteurs observent, dans leurs conditions d'expérience, que l'état d'oxydation prédominant est +IV avec un petit pourcentage d'espèces aux états d'oxydation +V et supérieurs. Ces derniers observent également une augmentation de la solubilité de ReO_2 avec l'augmentation de la concentration en KCl. Les auteurs suggèrent alors la formation d'espèces chlorées du Re. Ces observations ne sont valables qu'à la température de 500°C. En effet l'espèce $Re^{(IV)}O_2$ contrairement à ReO_4NH_4 n'est pas soluble dans l'eau dans des conditions ambiantes. Cependant, ces résulats suggèrent une mobilisation du Re par des solutions hydothermales salines et pauvres en soufre et peuvent aider à interpréter les données isotopiques Re-Os dans le cas des roches affectées par des fluides hydrothermaux.

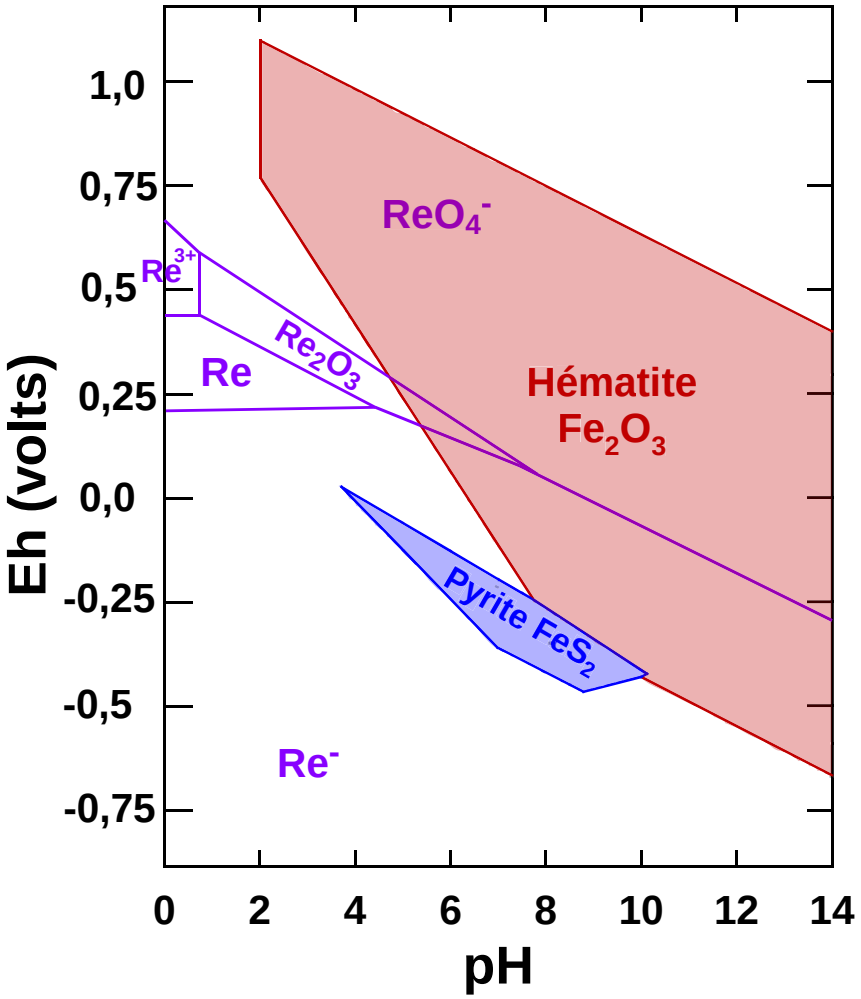


Figure 39. Diagramme potentiel-pH pour le système Re-H_2O à 25 °C. Diagramme établi pour une concentration en espèces dissoutes de 10^{-6} ion g/l. (d'après Giraudeau et al., 1973), avec une superposition des domaines de stabilité de la pyrite et de l'hématite (modifié d'après Garrels et Christ, 1965)

En 2002, Xiong et Wood ont étudié la solubilité de ReS_2 associé à ReO_2 également dans des conditions hydrothermales. Les auteurs observent qu'à 400°C l'espèce prédominante est $ReCl_4°$ (en milieu chloré et acide mais proche de la neutralité). A 500°C c'est l'espèce $ReCl_3^+$ qui prédominerait dans les mêmes conditions. Les auteurs observent également que le sulfure de rhénium (+IV) est beaucoup moins soluble que l'oxide de rhénium (+IV). Les auteurs déduident de ces constatations qu'un milieu réducteur et soufré est défavorable à une mobilisation du rhénium et que le rhénium serait stabilisé sous forme de sulfure. Les auteurs suggèrent également que les échantillons altérés par des fluides oxydants sont suspectible d'observer une mobilisation du rhénium.

Les teneurs en rhénium dans les eaux de surface dépendent souvent des lithologies drainées par ces eaux. Des mesures réalisées dans plusieurs rivières (Amazon, Orinoco, Ganges-Brahmaputra) ont donné des teneurs en rhénium allant jusqu'à 400 pmol/kg (soit 0.07

ng/g ; Tableau 4), les teneurs les plus élevées ayant été relevées dans des eaux drainant des black shales (Colodner et al., 1993). La concentration en Re dans l'eau de mer a été estimée à 7.20-8.6 pg/g (Anbar et al., 1992; Colodner et al., 1993; Miller et al., 2011). Certains auteurs (Colodner et al., 1993; Hodge et al., 1996) ont relevé des teneurs en rhénium dans les eaux souterraines allant de 5 à 190 pmol/kg (soit 0.935-35.53 pg/g). Les teneurs les plus élévées ont été mesurées pour des eaux souterraines salines (Hodge et al., 1996). Les eaux issues d'aquifères carbonatés ont des concentrations en rhénium proches des concentrations relevés dans l'eau de mer (~7 pg/g ; Hodge et al., 1996) alors que les eaux issues d'aquifères volcaniques felsiques montrent des teneurs beaucoup plus faibles (18 ± 3.5 pmol/kg, soit ~3.336 pg/g ; Hodge et al., 1996).

Selon Colodner et al. (1993) qui ont tenté de reconstituer le cycle géochimique du rhénium, ce dernier serait mobilisé dans les rivières et les océans par l'érosion des roches. Le rhénium dans les océans proviendrait en premier lieu des rivières qui s'y déversent. Il a également été montré que le Re (perrhénate) avait un comportement conservatif (Hodge et al., 1996). Le temps de résidence de Re dans les océans est estimé à 750 000 ans. Le cycle du rhénium est principalement perturbé par son piégeage dans les sédiments (Colodner et al., 1993; Crusius et al., 1996; Morford and Emerson, 1999). Le rhénium contrairement à l'osmium ne s'adsorbe pas sur les surfaces minérales comme les oxydes de ferromanganèse (Yamashita et al., 2007) et ne semble pas avoir d'intérêt pour les organismes biologiques (ex : les algues brunes ; Helz et Dolor, 2012) mais peut être piégé par la pyrite lors de sa précipitation (Cardon et al., 2008).

La géochimie marine du rhénium est similaire à celle du molybdène (MoO_4^{2-}) ou de l'uranium ($UO_2(CO_3)_3^{4-}$). Ces derniers sont également mobilisés dans les sédiments, en milieu réducteur (Colodner et al., 1995, 1993). Cependant, contrairement au Re, le Mo et l'U peuvent être piégés par les oxyhydroxydes de manganèse (Colodner et al., 1993; Crusius et al., 1996).

Le rhénium dans les sédiments :

Le rhénium contenu dans les roches sédimentaires riches en matière organique provient de l'eau de mer et est ainsi acquis durant l'enfouissement des sédiments. Le Re étant principalement présent sous forme anionique dans l'eau de mer, des questions se posent quant

à leur introduction dans un milieu réduit (les sédiments). Certaines études ont ainsi tenté de comprendre le mécanisme d'incorporation de Re dans les sédiments.

Certains auteurs (Colodner et al., 1995, 1993; Crusius et al., 1996) suggèrent que le rhénium est mobilisé par diffusion dans les pores des sédiments, en milieu anoxique ou suboxique (absence d'oxygène et de soufre), biotique ou abiotique (Helz et Dolor, 2012). Il serait ensuite adsorbé ou précipité sur les sédiments, en profondeur (milieu de plus en plus réduit). La forme perrhénate (VII) serait alors réduite en Re(V), en oxyde de rhénium ou en sulfure de rhénium (Helz et Dolor, 2012). Cette réduction se ferait par l'intermédiaire $Re(OH)_4^0$:

$$ReO_4^- \text{ (aq., anoxique)} \rightarrow Re(OH)_4^0 \rightarrow ReS_2 \text{ (s)}$$

Cependant, cette hypothèse est en contradiction avec les travaux de Xiong (2006) qui suppose que le rhénium est réduit en ReO_2 (s). Helz et Dolor (2012) rejettent également l'hypothèse de la réduction de rhénium en ReO_2 (s) et explorent l'hypothèse de la réduction de ReO_4^- en $Re^{(IV)}S_2$ (s) par une thiolation intermédiaire de ReO_4^- avant la réduction de ce dernier. Cependant, au terme de cette étude (Helz et Dolor, 2012) il apparaît que ce mécanisme n'est pas celui permettant d'incoporer le rhénium dans les sédiments. De plus, la forme réduite Re(IV) n'a été identifiée que dans les dépôts formés à haute température (Kojonen et al., 2004).

Une étude sur la spéciation de Re et Os dans les sédiments a été réalisée sur des sédiments de la baie de Tokyo artificiellement enrichis en Re et Os (Yamashita et al., 2007). Cette étude soutient la thèse de la réduction de Re en milieu extrêmement réducteur avec une cinétique très lente. Leurs expériences ont été réalisées en milieu réduit sur une durée de 2 semaines. L'analyse par absorption X (XAFS) de Re dans les sédiments après incubation a montré un décalage (baisse de l'énergie) du spectre XANES de Re au seuil L_{III}. Les auteurs déduisent de ces analyses que 25% de ReO_4^- se seraient réduit en ReO_2 (s) avec une cinétique très lente. La baisse d'énergie observée par les auteurs pourrait également s'expliquer, non pas par une réduction mais par la formation d'un thioperrhénate (ReO_nS_{4-n}), l'oxygène étant plus électronégatif que le soufre.

Le rhénium et la matière organique :

Les sédiments riches en matière organique sont la source la plus importante pour le Re dissous dans les océans (Jaffe et al., 2002). En effet, les black shales sont largement enrichis en Re par rapport à la teneur moyenne dans la croûte terrestre (Tableau 4). Lors de l'érosion des roches sédimentaires, du carbone organique mais également du rhénium sont libérés (Jaffe et al., 2002) et remis dans les bilans des eaux de rivières ou des eaux souterraines.

Le caractère organophile du rhénium a été établi dans une façon directe par des mesures récentes, réalisées dans les pétroles (Barre et al., 1995; Selby and Creaser, 2005b; Selby et al., 2007). Comme pour la plupart des métaux dans les huiles, il a également été démontré une corrélation entre les teneurs en Re (et en Os) et le taux d'asphaltènes . Les asphaltènes concentrent ainsi plus de 83 % du Re (et Os) d'une huile (Selby et al., 2007). Cependant, la spéciation de Re (et Os) comme pour la plupart des métaux dans les huiles reste une énigme.

Selby et Creaser (2003) ont montré que l'utilisation de différentes méthodes de lessivage pour extraire la matière organique à partir de roches sédimentaires riches en matière organique, pouvait affecter les quantités de rhénium extrait, suggérant ainsi l'existence de plusieurs formes de complexes organométalliques pour le rhénium dans les huiles. Cet effet étant beaucoup moins prononcé pour l'osmium qui de plus est extrait en très faible proportions, il a également été suggéré que le rhénium et l'osmium ne sont pas portés par les mêmes complexes.

Une des hypothèses serait que le rhénium et l'osmium soient présents dans l'huile sous forme de métalloporphyrines comme c'est le cas pour une partie du nickel et du vanadium. Dans ses travaux de thèse, Miller (2004) établit une corrélation entre le Re et certains métaux comme le vanadium et le nickel connus pour être liés aux porphyrines par l'analyse de l'extrait de roches sédimentaires riches en matière organique (extraction par Soxlet). Cette corrélation n'a pas pu être établie pour l'osmium. Miller (2004) suppose alors que le rhénium pourrait être incorporé dans la matière organique sédimentaire sous forme de porphyrines alors que l'osmium ne le serait pas. La présence de larges proportions de rhénium extractible et de faibles proportions d'osmium extractible impliquerait donc que ces deux éléments soient liés à différentes fonctions organiques.

Cependant, Miller (2004) affirme également que la présence de porphyrines n'est pas nécessaire à l'accumulation des métaux dans les sédiments riches en matière organique, même

pour le vanadium et le nickel. De plus, le rhénium et l'osmium semblent spécifiques aux asphaltènes alors que les formes tétrapyrolles (porphyrines) ne le sont pas (Selby et al., 2007). Nos études présentées dans la partie I (Mahdaoui et al., 2013) montrent que le Re et l'Os ne sont pas contenus dans la même fraction asphalténique que le V et le Ni. Selby et Creaser (2007) supposent que les organo-complexes intégrant Re (et Os) peuvent se présenter sous différentes formes. Cependant, les complexes non porphyriniques sont très mal connus. Etant donnée la concentration en azote, soufre, oxygène et des métaux dans les asphaltènes il est possible que le rhénium et l'osmium soient liés à des hétéroatomes.

1.1.2 L'osmium

Découvert en 1803 par Smithson Tennant (en même temps que l'Iridium), l'osmium est un métal de transition et un platinoïde (appartient au groupe de platine). Dans le groupe du platine, on retrouve les 6 éléments les plus lourds des groupes 8 à 10 : Le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium, le palladium et le platine. Il s'agit d'éléments très rares.

Dans la nature on trouve l'osmium principalement comme élément trace dans des sulfures des métaux de base, ou incorporé dans des phases ultratraces comme l'osmiridium (alliage avec l'iridium), l'aurosmiridium (alliage avec de l'iridium et de l'or), le laurite (sulfure de Ru) et l'erlichmanite (sulfure d'Os), ainsi que dans des tellurides et des arsenides.

Le degré d'oxydation de l'osmium peut être compris entre 0 et +8. Dans la nature, les formes majoritaires sont Os(0), Os(III) et Os(IV) et Os(VIII) (Paul, 2008). Le tétroxyde d'osmium (OsO_4) qui constitue la forme la plus oxydée de l'osmium (VIII) est une espèce volatile (T_{eb}= 130°C) extrêmement toxique et dont l'odeur est très particulière. L'osmium tire d'ailleurs son nom de cette *odeur* (« osme » en grec). OsO_4 peut être préparé à partir de l'oxydation de n'importe quelle source d'osmium par des agents oxydant (McFadzean, 2008).

L'osmium dans les eaux :

La composition isotopique des eaux profondes indiquent que ~80 % de l'osmium est issu des continents. Le reste serait issu de sources extraterrestres et hydrothermales (Sharma et al., 1997).

L'analyse de l'osmium dans des rivières d'Amérique du Nord (ex : Mississippi) et une rivière d'Europe Centrale (Vistula) a montré des concentrations comprises entre 14 et 45 fmol/kg (2.66-8.55 fg/g ; Sharma et Wasserburg, 1997). Les concentrations mesurées par Levasseur et al. (1999) dans 17 grandes rivières à travers le monde sont plus élevées avec une gamme comprise entre 4.6 et 52.1 fg/g (Levasseur et al., 1999). Les concentrations mesurées dans l'eau de mer sont du même ordre de grandeur. Sharma et al. (1997) ont ainsi mesuré des concentrations comprises entre 16 et 19 fmol/kg (2.9-3.6 fg/g). Cependant, les mesures réalisées par d'autres auteurs (Levasseur et al., 1998; Woodhouse et al., 1999) donnent des valeurs plus élevées (6.6-10.9 fg/g), sans doute à cause d'une différence méthodologique entre les études.

La spéciation de l'osmium dans l'eau de mer est très mal connue. En se basant sur le diagramme Eh-pH du système Os-S-O-H (Figure 40), Koide et al. (1991) supposent que l'espèce prédominante dans les eaux superficielles est l'espèce $H_2Os^{(VIII)}O_5$. Les auteurs suggèrent également que les chlorures présents dans l'eau peuvent favoriser la formation de l'état d'oxydation (IV) ($OsCl_6^{2-}$; Cotton et al., 1999). Sur la base de ces études expérimentales, Yamashita et al. (2007) déduisent que l'osmium, dans un environnement marin naturel peut exister sous différents états d'oxydation ; Os(IV) et Os(III) étant les états prédominants. Cependant, Levasseur et al. (1998) affirment le contraire. En effet selon eux, les faibles concentrations mesurées par Sharma et al. (1997) dans l'eau de mer seraient dues à une homogénéisation incomplète entre les formes de l'osmium dans l'échantillon et la forme de l'osmium dans le traceur ($OsCl_6^{2-}$). Ceci indiquerait par conséquent que $OsCl_6^{2-}$ n'est pas l'espèce majoritaire dans l'eau de mer (Levasseur et al., 1998). Woodhouse et al. (1999) supposent qu'en condition oxique, l'osmium existerait dans l'eau de mer principalement sous une forme non-réactive, probablement au plus haut degré d'oxydation (ex : $H_3Os^{(VIII)}O_6^-$). Cette forme deviendrait réactive dans des conditions suboxiques et pourrait être réduite. Comme Levasseur et al. (1998), ces auteurs suggèrent également l'existence de complexe organo-métallique d'osmium dans l'eau de mer.

La chimie aqueuse de l'osmium est moins connue que celle du rhénium et paraît plus complexe. Le diagramme Eh-pH de l'osmium (Figure 40) montre également cette complexité. En effet, dans la zone de stabilité thermodynamique de l'eau dans les digrammes (Figure 39 et Figure 40) montrent plus d'espèces prédominantes pour l'osmium que pour le rhénium.

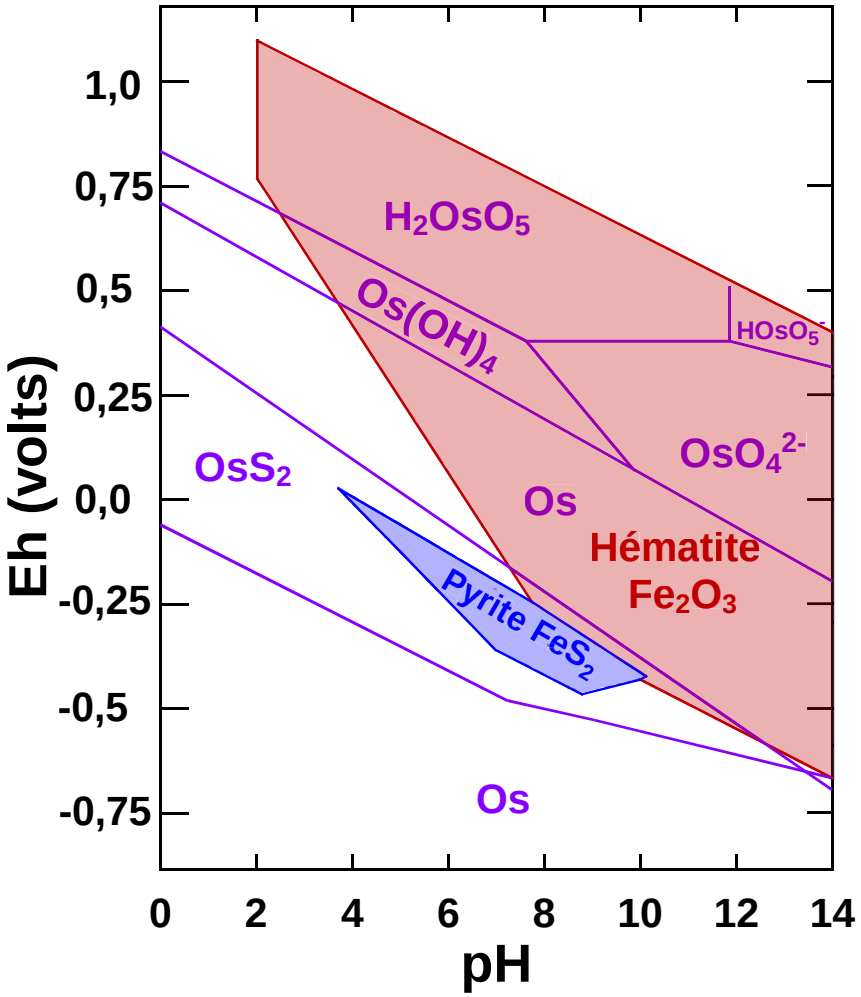


Figure 40. Diagramme Eh-pH pour le système Os-S-O-H à 25 °C, 1 bar (d'après Brookins, 1987) avec une superposition des domaines de stabilité de la pyrite et de l'hématite (modifié d'après Garrels et Christ, 1965).

Une étude (Paul et al., 2009) décrivant une méthode de détermination de l'osmium dans les eaux souterraines montre que l'oxydation des espèces d'osmium (en OsO_4) contenus dans les échantillons est dépendante de la température. En effet, à 100°C seul une partie de l'osmium est facilement oxydée, le reste nécessitant une temperature plus élevée. Ces résultats suggèrent la présence de différentes espèces d'osmium dans les eaux souterraines (Paul et al., 2009). Dans cette étude d'optimisation la concentration en osmium des eaux souterraines (Bengale, Inde) est d'environ 96 fg/g. Utilisant la méthode déterminée dans l'étude de Paul et al. (2009), Paul et al. (2010) ont mesurés les concentrations en osmium dans 40 échantillonages d'eau souterraines du Bengale (Inde). Ces concentrations sont comprises entre 16.9 et 191.5 fg/g. Ces concentrations sont largement supérieures à celles meurées dans les rivières et eaux de mer (cf. plus haut dans le texte).

L'osmium dans les sédiments :

L'osmium présent dans l'eau de mer serait retiré de celle-ci durant la formation d'oxydes de ferromanganèse à travers un processus d'oxydation. Dans les sédiments formés en conditions réductrices, sont mesurées de fortes teneurs en osmium. Par contre dans les dépôts sédimentaires formés en conditions hydrothermales, les teneurs en osmium sont faibles (Koide et al., 1991). Yamashita et al. (2007) observent que dans les sédiments, l'osmium est partagé principalement entre trois fractions : l'eau de mer, les oxydes de ferromanganèse et la matière organique. Comme pour le rhénium, les auteurs suggèrent que l'incorporation de l'osmium dans les sédiments (oxique) se fait tout d'abord sous des formes hydrolysées d'osmium (IV). Cette forme serait alors réduite en Os(III) dans les sédiments avec le développement d'un milieu de plus en plus réducteur. Ces études démontrent un comportement variable de l'osmium vis-à-vis de son environnement local.

1.1.3 Comportement de Re et Os lors du lessivage et de l'érosion des black shales

Durant l'érosion des roches (et notamment des black shales), une grande partie du rhénium et de l'osmium de ses roches est dissoute dans l'eau (Jaffe et al., 2002; Peucker-Ehrenbrink et Hannigan, 2000). Dans le cas de la rivière Gange, il a été montré que ~20% de l'osmium et 60% du rhénium sont transportés sous forme dissoute (Pierson-Wickmann et al., 2000). Ce résultat souligne l'importance des processus d'altération chimique dans le cas des black shales. Ces derniers contribuent en grande partie au bilan de Re et Os dans les eaux souterraines, des rivières et des océans. Et étant donnée la grande mobilité de Re par rapport à Os, les rapports Re/Os des eaux sont beaucoup plus élevés que les rapports dans la croûte continentale.

La perte de Re et Os de la roche est attribuée à la perte de matière organique lors de l'altération, ces métaux étant principalement liés à la phase organique. Le taux de perte des deux métaux devrait donc être le même. Cependant, il a été observé que Re est beaucoup plus mobile qu'Os. Par exemple, dans le cas de black shales de l'Himalaya (Pierson-Wickmann et al., 2002) près de 100 % de Re est entrainé dans les fluides alors que ce taux est inférieur à 30 % pour Os. Cette différence est due à une précipitation de l'osmium par les oxydes ferromagnétiques. Ces précipitations peuvent avoir lieu *in situ* ou durant le transport (Pierson-Wickmann et al., 2002).

1.2 Interaction entre eaux de formation et fluides pétroliers.

Durant son évolution dans un système pétrolier, les huiles peuvent rencontrer différentes lithologies mais également d'autres fluides et notamment de l'eau. Depuis sa génération jusqu'à son séjour en réservoir, l'huile est ainsi en permanence en contact avec de l'eau. Durant la migration primaire les hydrocarbures sont expulsés vers un drain saturé en eau. L'huile continue ensuite sa migration (secondaire) à travers ce drain dans lequel l'eau est préférentiellement adsorbée sur les minéraux par rapport à l'huile (Figure 5). Dans le piège pétrolier, l'huile n'est plus en mouvement et est en contact avec un aquifère par l'intermédiaire de la zone de contact eau-huile (« oil-water contact » des anglosaxons).

Le pH des eaux souterraines varie entre 5.6 et 8 et est plus influencé par la présence de CO_2 que par d'autres composés tels H_2S ou HCl. Plus la teneur en CO_2 est élevée, plus le milieu est acide. La tension interfaciale entre l'eau et l'huile est plus faible lorsque les eaux sont basiques (Chilingarian et al., 2005; Kharaka and Hanor, 2003).

En général, le pétrole forme une phase indépendante des eaux de formation (Tissot et welte, 1984). Cependant, la solubilité des constituants du pétrole peut changer avec la pression et la température. Ainsi, à 150°C (20 MPa) la tension interfaciale entre une eau et une huile est plus faible qu'à 20°C (0.1 MPa). L'huile est un mélange complexe de milliers de molécules différentes. Chaque molécule possède ses propres caractéristiques physico-chimiques et donc sa propre solubilité vis-à-vis de l'eau. Les hydrocarbures légers sont ainsi plus solubles dans l'eau que les hydrocarbures lourds. Les molécules aromatiques sont également plus solubles que les autres familles de molécules. Pour des températures supérieures à 80°C, il peut se former une émulsion à l'interface entre l'eau et l'huile (Chilingarian et al., 2005).

1.3 Chimie des eaux de bassin

Une étude sur les eaux de formation de la Mer du Nord montre des variations significatives dans la salinité et la composition chimique et en isotopes stables des eaux. Ces variations sont observées à toutes les échelles (Warren et Smalley, 1994, 1993). En effet, la concentration en solutés dans les eaux de bassin est fonction non seulement de l'origine de ces eaux, mais également des processus chimiques, physiques et biologiques qui peuvent modifier leurs compositions. Ainsi, des réactions entre les eaux, les minéraux, les espèces dissoutes, les

autres fluides (le pétrole notamment) avec lesquels l'eau est en contact peuvent modifier la composition isotopique (ex : D, O, B, Li, S, Cl, Br, Sr) de l'eau. La concentration en cations est principalement contrôlée par les réactions eaux-roches. Na^+ (cation majoritaire) peut par exemple se sorber sur des argiles libérant par la même occasion du calcium (second cation majoritaire) et du magnésium (Kharaka ay Hanor, 2003). Ce phénomène modifie généralement la composition de la plupart des eaux salines (Cartwright et al., 2012). La composition anionique des eaux de formation est très variable, cependant l'ion chlorure est l'anion dominant.

Les espèces organiques solubles dans l'eau (acides mono et dicarboxyliques, acides aminés, acétate…) sont en partie générées lors de l'altération thermique du kérogène (Barth et al., 1988 ; Barth et Bjorlykke, 1993 ; Lewan et Fisher , 1994). Ces espèces sont réactives et agissent comme des donneurs de protons dans des réactions dépendantes du pH et comme agent tampon (pH-Eh). Ces espèces forment également des complexes avec les métaux présents dans l'eau comme par exemple Fe, Al, Pb ou Zn (Kharaka et Hanor, 2003).

Ainsi, les eaux de formation sont soumises à des influences opposées. Leur mélange et leur mobilité dans un aquifère dynamique auraient tendence à les homogéniser tandis que la chimie locale de chaque milieu traversé aura tendence à introduire des hétérogénéités.

2 Résumé en français

Les cas d'applications de la méthode Re-Os sur des huiles et bitumes naturels montrent que les données s'alignent sur des droites interprétées comme étant des droites isochrones. Cependant, les mécanismes permettant la réinitialisation du géochronomètre ne sont pas clairement établis. Les événements réellement datés par cette méthode restent alors ambigus. Certains âges sont attribués à la génération ou la migration de l'huile mais d'autres à des évènements plus récents. Ainsi, l'utilisation du système Re-Os nécessite une meilleure compréhension des événements permettant une homogénéisation isotopique des huiles à l'échelle d'un bassin pétrolier et du fractionnement de l'élément père (Re) par rapport à l'élément fils (Os). L'interaction entre les eaux de formation et l'huile et un phénomène omniprésent lors de la migration et du séjour en réservoir de l'huile. Ainsi, un processus important qui pourrait potentiellement affecté le système Re-Os des huiles est l'échange de rhénium et d'osmium entre l'huile et les eaux de formations durant sa migration et son séjour en réservoir. L'effet de ce processus sur le géochronomètre a été étudié par la mise en place d'expériences de contact entre des solutions aqueuses de rhénium et d'osmium.

Les résultats de cette étude montrent que le rhénium (ReO_4^-) et l'osmium ($OsCl_6^{2-}$) sont transferés de façon très efficace d'une phase aqueuse vers le pétrole. Ce transfert a été constaté sur une large gamme de concentration (1-100µg/g) et de températures (25-150°C), sur des temps de 1 à 15 jours et pour des huiles aux caractériques différentes (lourdes, légère, soufrée, non soufrée). Les fortes teneurs mesurées dans les huiles après les expériences par rapports aux teneurs observées dans la nature dénotent une capacité exceptionnelle des huiles à capturer le Re et Os. Ces résultats suggèrent alors que le rhénium et l'osmium des huiles peuvent être hérités de l'histoire des intérations eau-huile et non seulement du mécanisme de génération-expulsion de l'huile comme l'ont suggéré certains auteurs. Sur la base de ces constations, cette étude permet de proposer un mécanisme de réinitialisation du géochronomètre Re-Os dans les huiles. Ainsi, l'homogénéisation isotopique de l'osmium dans pétroles pourrait être réalisée par le transfert du rhénium et de l'osmium des eaux de formations vers les huiles des pièges pétroliers en contact avec ces eaux. Tous les pièges baignés par un même aquifère auraient des rapports isotopiques d'osmium identiques. La composition chimique hétérogène des eaux pourrait controler la variation des rapports Re/Os dans les aquifers et par conséquent la variation dans les pétroles. Ainsi, une fermeture

hydrodynamique du piège marquerait la fermeture isotopique du système permettant, dans un scénario simple la datation de la dernière fermeture hydrodynamique du piège.

3 Introduction

The understanding of petroleum occurrences in sedimentary basins depends strongly on our grasp of the factors controlling oil generation, migration and emplacement in traps. One particularly critical parameter in the construction of models of petroleum systems is the timing of events that affect oils (e.g. formation, trapping, dysmigration, alteration…). Most time constraints are currently obtained through numerical modeling (Al-Hajeri et al., 2009), with the results depending on the choice of the parameters and the assumptions of the model. Further advances require development of an absolute temporal framework, based on direct radiometric dating of the petroleum fluids.

Recent work by Selby and Creaser (2005) suggests that the rhenium-osmium (Re-Os) radioisotope system may provide the much needed tool for the direct dating of oils. In this system, ^{187}Re decays to form ^{187}Os with a decay constant of about 1.666×10^{-11} yr^{-1} (Smoliar et al., 1996), equivalent to a half-life of about 43 billion years. The particular advantage of the Re-Os system is that, unlike the parent and daughter elements of most other radioisotope systems, Re and Os are organophile elements (Miller et al., 2004; Selby et al., 2005; Selby and Creaser, 2005a, b). This characteristic has allowed the Re-Os system to be used quite successfully for the dating of organic-rich rocks such as black shales, which are highly enriched in Re and Os relative to most other crustal rocks (Ravizza and Turekian, 1989; Cohen et al., 1999; Selby and Creaser, 2003, Xu et al., 2009). Moreover, studies have shown that the process of petroleum generation does not disturb the Re-Os systematics of black shales (Creaser et al., 2002; Selby and Creaser, 2003).

The Re-Os ages obtained for black shales indicate the time of sedimentary deposition (Ravizza and Turekian, 1989; Cohen et al., 1999; Creaser et al., 2002). In contrast, dating of petroleum poses specific challenges. Throughout its history (generation, expulsion, migration, and trapping) oil undergoes continuous evolution, which could modify its metal content. Even if Re-Os data produce an apparent age, its interpretation may not be obvious. Indeed, as is true for all radiometric isotope couples, use of the Re-Os system for dating requires isotopic resetting and equilibration of Os isotopes at the time of the event of interest. Therefore, the use of the Re-Os system to date hydrocarbon evolution requires a better understanding of events which could lead to the isotopic homogenization of oils at the scale of oil fields and the

subsequent or concomitant fractionation of the parent-daughter ratio (i.e. Re/Os) (Selby and Creaser, 2005). This in turn requires over all a better understanding of the geochemical behavior of Re and Os, particularly with regards to their affinity for organic matter. In particular, it is important to understand how, and at what point, Re and Os are incorporated into oil.

Natural oils are known to contain significant concentrations of Re and Os (Barre et al., 1995; Tanner and Holland, 2001; Selby and Creaser, 2005a,b; Selby et al., 2005). Since the kerogen of potential source rocks is highly enriched in these elements, it seems reasonable to think that Re and Os in oil are derived from this kerogen during oil generation (Selby and Creaser, 2005; Selby et al., 2005, 2007). To verify this assumption, Rooney et al. (2012) and later Cumming (2012) conducted hydrous pyrolysis experiments to determine how Re and Os are partitioned between generated oil and its source rock. These authors found that after heating, the generated bitumen and the remaining kerogen have very similar $^{187}Os/^{188}Os$ ratios, but different Re/Os ratios. Thus bitumen generation is capable of both homogenizing the Os isotopes and fractionating the parent/daughter ratios, two conditions essential for the development of an isochron. However, surprisingly, the oils generated during these experiments contained very low concentrations of Re and Os, suggesting very little transfer of these elements from kerogen to oil. Rooney et al. (2012) suspect that the absence of transfer of Re-Os to the generated oil may imply that hydrous pyrolysis experiments do not completely mimic natural hydrocarbon generation.

Taking the experimental results of Rooney et al. (2012) into account, Lillis and Selby (2013) suggested that the Re-Os isochron they obtained from natural oils of the Phosphoria petroleum system represented the time of bitumen generation and concomitant oil expulsion. These authors therefore consider that bitumen generation is the key process responsible for resetting the geochronometer in oils. Re-Os isochrons measured on petroleum samples would thus reflect the age of generation from the source-rock. Nevertheless, in a subset of their samples, these authors found an isochron with a much younger age, which they relate to alteration by thermochemical sulfate reduction. Interaction with hydrothermal fluids could therefore provide another means of resetting the Re-Os isotopic system.

To understand the behavior of Re and Os in oil it is helpful to consider that of other metals. The most commonly investigated elements are vanadium and nickel, which have been

shown to bind at least partially to porphyrins, structures of biotic origin (Treibs, 1934; Parnell, 1988) known to be inherited from the source kerogen. Thus Ni/V ratios can be used for petroleum source-rock correlations (Ali et al., 1983; López et al., 1995). However, other metals may be incorporated into oils after generation (Parnell, 1988). This is for instance the case for uranium. Interaction with uranium bearing aqueous fluids can produce uranium concentrations in bitumen of up to several percent (Landais, 1993 and references therein) Recent LA-ICPMS analyses show that hydrocarbon inclusions in quartz and fluorite associated with ore deposits from throughout the world are strongly enriched in metals such as Fe, Zn, Cu and Pb compared to crude oil samples from various petroleum fields (Demange et al., 2011). Other authors (eg. Saxby, 1976; Parnell, 1988; Giordano, 1994) suggested that the organic matter may play a role in the metal complexation (for temperatures less than 200 °C) and contribute to the metal transport in interstitial waters by formation of metal-humate, metal-fulvate or metal-amino acid complexes. Giordano (1994) also suggested that organosulfur ligands could contribute to both metal and sulfur transport in moderate temperature. These lines of evidence suggest that certain metals can be transferred from aqueous fluids to petroleum. Throughout its evolution, petroleum is in contact with formation waters. Given these observations, one mechanism that could explain the high contents of Re and Os found in oils would be the transfer of metals from formation waters to petroleum during expulsion, secondary migration or trapping.

In order to investigate this potential process and its effects on the geochronometer, we present results from contact experiments between oil and aqueous solutions enriched in Re and Os at temperatures similar to those expected in petroleum reservoirs. Our goal is to determine whether under these conditions Re and Os are efficiently transferred from the aqueous phase into the oil.

4 Choice of reactants

4.1 Oil samples

Experiments were performed on two compositionally distinct oils. The P-oil sample (Tableau 16) was collected in 2011 from an oil seep in the Pechelbronn oil field (Upper Rhine Graben, France). Petroleum was sourced from the marine Liassic source-rock and trapped in

Tertiary sandstones (Person and Garven, 1992; Michel-le Pierres et al., 2010). P-oil, of medium density, contains about 5 % of asphaltenes.

The V-oil sample (Tableau 16) is a biodegraded sulfur rich heavy oil from the tar sand deposits of the Zuata oil field located in the eastern basin of Venezuela. Several authors, including Talukdar et al. (1987), Cassani and Eglinton, (1991), Summa et al. (2003), provide details on the geology and geochemistry of this type of oil. This heavy oil is diluted with *n*-alkanes to yield a blend with a higher API gravity. Values given for the elemental analysis of V-oil in Tableau 16 are those measured in the diluted oil. V-oil contains about 20 % of asphaltenes.

These two oil samples were chosen because of their very different compositions in terms of asphaltene and sulfur contents. As shown by Selby et al. (2007), Re and Os are hosted almost entirely in the asphaltene fractions of oils. The chemistry and abundance of asphaltenes could thus potentially influence the transfer of Re and Os between an aqueous phase and petroleum. Re and Os are also known to be chalcophile elements. The V-oil (3.40 ±0.03 wt % S, n=2) was therefore chosen to test the role of sulfur. V-oil is also more aromatic (H/C ratio=1.652) and more polar ($(O+S)/C_{v\text{-}oil}$ = 0.070) than P-oil (H/C = 1.815, $(O+S)/C_{P\text{-}oil}$ = 0.005). Re concentrations in P-oil and V-oil are about 1 and 12 ng/g, respectively. Os concentration in P-oil is about 0.015 ng/g, while Os concentration in V-oil is about 0.11 ng/g.

Tableau 16. Elemental analysis, Saturates, Aromatics, Resins Asphaltenes composition and Re-Os content of P-oil and V-oil used for the water-oil contact experiments.

		V-oil	P-oil
Elemental analysis (wt%)	C	78.60	85.70
	H	10.82	12.96
	O	5.64	0.32
	S	3.42	0.45
Molar ratio	H/C	1.652	1.815
	O/C	0.0538	0.0028
	S/C	0.0163	0.0020
SARA (wt%)	Saturated	-	70
	Aromatics	-	16
	Resins	-	9
	Asphaltenes	21	5
Re-Os analysis (ng/g)	Re	11.979 ± 0.002 (n=2)	1 ± 0.3 (n=3)
	Os	0.11*	0.015 ± 0.002 (n=2)

* Calculated from the Os concentration in asphaltene (Mahdaoui et al., 2013) and the asphaltene proportion, assuming asphaltene contains all of the Os (Selby et al., 2007).

4.2 Aqueous solutions

Aqueous solutions of Re and Os were prepared using MilliQ water, ammonium perrhenate (ReO_4NH_4) from Sigma-Aldrich and ammonium hexachloroosmiate ($(NH_4)_2OsCl_6$) from Alpha-Aeser. In solution, these compounds liberate the ions ReO_4^- and $OsCl_6^{2-}$, respectively. Concentrations given in this study refer to the weight of the metallic element (Re or Os) relative to the weight of the liquid (water or oil).

Rhenium in solution can have several oxidation states from -I to +VII (Cotton et al., 1999). Xiong and Wood (1999) suggested that the dominant oxidation state of Re in high-temperature, chloride bearing hydrothermal solutions is +IV with a small percentage of species with an oxidation state of +V or higher. $Re^{(IV)}O_2$, unlike $Re^{(VII)}O_4NH_4$, is not soluble in water at ambient conditions. Xiong (2003) also suggested that in anoxic environments, the neutral rhenium species $Re^{(IV)}(OH)_4$ is the dominant species. These species could exist in equilibrium with $Re^{(IV)}S_2$. Though the speciation of Re in formation waters is not known, for our experiments, we use the $Re^{(VII)}O_4^-$ species, given that it is the major form of rhenium found in nature (Cotton et al., 1999), particularly in seawater (Colodner et al., 1993; Yamashita et al., 2007). Moreover, the Eh-pH diagram for the Re-H_2O system shows that $Re^{(VII)}O_4^-$ is the dominant species over the full range of pH conditions (Giraudeau et al., 1973). In addition, this species is stable under the Eh conditions of hematite, a common phase in petroleum basins (Figure 39).

The chemical state and the speciation of Os in natural waters, particularly in groundwaters, is also unknown (Paul et al., 2009). Using the Eh-pH diagram for the system Os-S-O-H (Brookins, 1978), Koide et al. (1991) assume that at the sea surface $H_2{}^{(VIII)}OsO_5$ is the stable species. They also suggest that chloride complexation might favor oxidation state IV ($OsCl_6^{2-}$) (Cotton et al., 1999). Levasseur et al. (1998) argue that neither of these forms of Os is the dominant species in seawater and instead suggest the existence of an organocomplex. On the basis of experimental studies, Yamashita et al. (2007) deduced that osmium can exist in various oxidation states in the marine environment with Os(IV) and Os(III) being dominant. Thus, we conclude that in seawater, groundwater or basin water, Os exists in various species, and that the ionic compound $Os^{(IV)}Cl_6^{2-}$ used in our experiments is quite plausibly one of them. This suggestion is supported by the fact that Os exists in the oxidation state IV in the stability of field of hematite (Figure 40).

5 Methods

5.1 Contact experiments

Experimental procedure:

To simulate the interactions between oils and formation waters in the reservoir, contact experiments between oil samples and aqueous solutions of Re and/or Os were performed in the GeoRessources laboratory (Nancy, France). Nine grams of aqueous solution were loaded with 1 gram of oil in 18 cm^3 gold plated stainless steel reactors (autoclaves). The reactors were closed under argon atmosphere at 1 bar with a gold lined stainless steel cap (Figure 41). For some experiments, Teflon lined reactors of identical geometry were used (Tableau 17). For these experiments performed at low temperatures, the quantity of water used was 30 g for 3 g of oil. For heating, the reactors were placed in a muffle furnace.

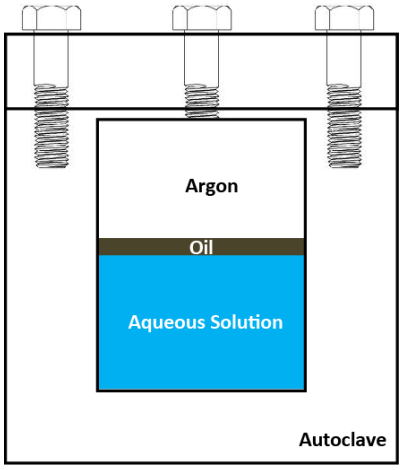


Figure 41. Schematic drawing of a contact experiment in gold lined reactors

Experiments were conducted at 25°C to 150°C for durations of 6 hours to 5 months (see Tableau 17 for details of experimental conditions). Calculation of water and oil phase equilibria using the Peng-Robinson cubic equation of state (Flöter et al., 1998) at 150°C for this reactor geometry showed that 0.14 wt% of the reactants were in the gas phase and 99.86 wt%. in the liquid phase (calculation courtesy of Yevgeniy Dobrynin). At this temperature, total pressure in the reactor was 4.7 bars. Thus, reactant vaporization can be neglected and the oil/water interface geometry should be similar in all the experimental conditions used.

At the end of the contact experiment, the autoclaves were removed from the furnace and quenched in cold water.

Tableau 17. Operating conditions for the water-oil contact experiments.

	Contact time (hours)	Water Initial [Re] (µg/g)	Water Initial[Os] (µg/g)	Temperature (°C)	Oil sample	Reactor lining
Temporal variation	6 24 48 120 216 288 360	10	0; 0.001 or 0.01	150	P-oil	gold
Initial [Re] in aqueous phase	48	0.001 1 5 10 50 100	0	150	P-oil	gold
Temperature variation	120	10	0.001	45 80 150	P-oil	gold
Comparison with a dense, sulfur-rich oil	120	10	0	150	V-oil P-oil	gold
Comparison with a dense, sulfur-rich oil	15 days - 5 months	50	0	45°C; 25°C with stirring	V-oil P-oil	teflon

Organic and aqueous phase separation: liquid-liquid extraction:

After opening the autoclave, reacted oil and water phases were separated using between 100 and 200 mL of dichloromethane (DCM) to facilitate the separation and minimize the loss of material. The inertness of dichloromethane towards rhenium and osmium was checked and will be detailed below. Oil samples were recovered after evaporation of the DCM under a stream of nitrogen.

Water and oil were then treated separately to determine Re and Os contents.

*Experimental operating conditions (*Tableau 17*):*

The first series of experiments consisted of temporal variation (6 to 360 hours) at 150°C using the P-oil and aqueous solutions containing 10 µg/g of Re and 0, 0.001 or 0.01 µg/g of Os. These experiments were aimed at investigating how the concentrations of Re and Os in the water and oil varied with contact time.

The second series of experiments were conducted at 150°C for 48h using P-oil and aqueous solutions containing 0.001 µg/g to 100 µg/g of Re in order to test the effects of solute concentration.

The third series of experiments were carried out at temperatures of 45°C, 80°C and 150°C during 120 h using P-oil and an aqueous solution containing 10 µg/g of Re as well as 0 or 0.001 µg/g of Os.

In order to evaluate the effects of oil composition, three types of experiments were carried out both on P-oil and on the sulfur-rich, dense V-oil at: 1) 150°C using an aqueous solution containing 10 µg/g of Re; 2) 45°C with an aqueous solution containing 50 µg/g of Re and stirred for 15 days to 5 months; 3) 25°C in contact with an aqueous solution containing 50 µg/g of Re and stirred for 15 days to 5 months. The stirring was performed using a shaking platform (100 rpm).

5.2 Re and Os analysis

Chemical separation of Re and Os from the experimental products and their analysis by mass spectrometry were carried out in the CRPG laboratory (Nancy, France). Samples were digested in a high pressure asher HPA-S (Anton Paar-Perkin Elmer), then submitted to a chemical treatment to extract and purify Re and Os. Re and Os concentrations were determined by isotope dilution (Meisel et al., 2001) based on mass spectrometric measurements.

Reagents used throughout this study ($HNO3 \geq 68\%$; HCl 36.5-38 %; HBr 48%; Br_2, H_2O_2 30%) were commercially available. HBr, HCl, HNO_3 and Br_2 were purified by sub-boiling distillation.

Sample digestion:

For Re-Os analyses, between 50 and 100 mg of oil were used. For the aqueous phase, masses of less than 1 g were taken. Samples were loaded into the quartz digestion tubes and a known amount of a tracer solution of ^{185}Re and ^{190}Os was added to each sample. Samples were digested for 3 hours at 300°C and 100 bar of pressure (N_2), using a mixture of concentrated nitric acid, hydrochloric acid and hydrogen peroxide solution (Meisel et al., 2001). The digestion of samples in the HPA-S oven served both to ensure complete sample digestion and to homogenize the isotopic composition of the spike-sample mixture by transforming all of the Os and Re from both the sample and the spike to their most oxidized forms, OsO_4 and ReO_4^- respectively.

Os separation:

After digestion, Os is chemically separated from Re and the dissolved matrix using techniques based on those described by Birck et al. (1997). In brief, OsO_4 is first trapped in Br_2, an immiscible liquid in aqueous phases for which OsO_4 has a strong affinity. After addition of HBr to reduce $Os^{(VIII)}O_4$ to $Os^{(IV)}Br_6^{2-}$, the Br_2 is removed by evaporation in a closed system and the remaining HBr containing the Os is dried. The separated Os is further purified by micro-distillation.

Re separation:

After extraction of Os, Re remains in the residue of the digested matrix. Re is extracted and purified by anion-exchange column chromatography, using AG1 X-8 resin. The Re fraction recovered was dried and taken up in 0.05 mol/L HNO_3 for analysis by ICP-MS.

Mass spectrometry:

Re isotopic compositions used for isotope dilution calculations were determined by ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) using a Perkin Elmer Elan 6000 in the SARM of CRPG (Nancy, France) and a MC-ICP-MS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Neptune Plus).

Os isotopic compositions used for isotope dilution calculations were determined by N-TIMS (Negative Thermo-Ionization Mass Spectrometry; Creaser et al., 1991; Volkening et al., 1991) using a FINNIGAN MAT 262 mass spectrometer by peak-jumping on an ETP electron multiplier. Samples were loaded on ultrapure platinum filaments from H. Cross Company. A solution of $Ba(OH)_2$ in dilute NaOH was used to promote emission of OsO_3^- ions. During the period of analysis, the $^{187}Os/^{188}Os$ value of our in-house Os standard was 0.1736 ± 0.0004 (2σ) which agrees well with the average value of this standard obtained in our laboratory over the past 10 years. Mass fractionation was corrected assuming a $^{192}Os/^{188}Os$ ratio of 3.08271.

Blanks and uncertainties:

The uncertainties reported for Re and Os in tables are determined by error propagation of uncertainties in chemical treatment, weighing, blank abundances and mass spectrometric

measurements. Considering only the mass spectrometric component, Re content uncertainties range from 0.3 to 5.1%. For Os, uncertainties were less than 1.4 %.

Total analytical blanks obtained over the period of interest ranged from 3 to 413 pg (mean 61 ± 75 pg) for Re. For Os blanks ranged from 0.05 to 23 pg (mean 5.5 ± 7.5 pg). The rather high and variable levels of these blanks are most probably due to cross-contamination caused by the use of very large quantities of Re and Os in our experiments. Nevertheless, given the large amounts of Re and Os employed (always ≥ 9 ng for both elements, and usually ≥ 90000 ng for Re) these blank levels are insignificant. In addition to determining the analytical blanks, the pollution in Re and Os potentially added during the experimental procedure must be considered. In the following discussion, we characterize the potential blanks derived from the gold linings of the reactors and the reagent DCM used in the experiments, and conclude that the pollution derived from these sources is also negligible relative to the amounts of Re and Os used in the experiments.

5 Results

5.1 Validation of the contact experiment and the separation procedure

Rhenium adsorption on gold crucibles:

Gold is often used as a reactor lining since it is considered to be unreactive under most experimental conditions, including those of oil generation (Landais and Monthioux, 1988), hydrocarbon cracking (Burkle-Vitzthum, 2001; Kressmann, 1991) or interaction with aqueous fluids (Ferrage et al., 2011). However, as rhenium is known to have a geochemical affinity for gold the possibility of Re adsorption at the surface of the crucibles had to be investigated (Tableau 18).

Tableau 18. Results of test experiments on the capacity of gold lined reactors to adsorb or liberate rhenium in the presence of aqueous solutions.

	Analyzed mass (g)	Re (ng/g)	Re total (ng)
Gold before experiments	0.1353 ± 0.0003	< 0.36 ± 0.03	< 10 ng (for 28 ng of gold)
Gold after heating of Re solution at 150°C for 288 hours	0.1623 ± 0.0003	22 ± 2	< 600 (for 28 g of gold)
Water in contact with contaminated crucibles (water 9 mL)	1.00 ± 0.03	0.11 ± 0.06	1.0 ± 0.5
	0.9866 ± 0.0003	0.20 ± 0.06	1.8 ± 0.5
	1.0030 ± 0.0003	0.20 ± 0.06	1.8 ± 0.5
	1.0048 ± 0.0003	0.69 ± 0.07	6.2 ± 0.6

The Re content of the gold reactor lining prior to the experiments was first determined (Tableau 18; "Gold before experiments"). An aliquot of 0.1353 g of gold was spiked, digested and treated using the protocol described above for oils and waters. This aliquot contained ~0.05 ng of Re (0.36 ng/g), a value lower than the analytical blank value associated with this measurement (0.07 ng). Therefore we consider that the total amount of Re contained in the gold of the reactor (~28 g) is much less than 10 ng. Moreover, only a small fraction of the total Re contained in the gold linings, that located at or near the inner surface, is available for contamination. So Re pollution linked to impurities in the gold seems highly unlikely. While similar experiments were not performed for Os, contamination from the gold also seems improbable in this case, as Os has a lesser affinity for gold than Re (Okamoto et Massalski, 1984).

The aim of the second test experiment (Tableau 18) was to evaluate the amount of Re adsorbed by the gold during heating. An aqueous solution containing 90 000 ng of Re (9 mL of solution at a concentration of 10 µg/g of Re) was heated in a gold reactor at 150°C for 228h. The concentration of Re measured was 22 ng/g of gold, representing 600 ng of Re if we consider the total mass of the reactor. Thus, less than 1% of the total Re added to the reactor was adsorbed by the gold in this rather long experiment.

The crucibles were used to run several experiments, and were cleaned before each new experiment. To investigate possible memory effects, we conducted tests aimed at determining the amount of Re released during heating of previously contaminated but cleaned gold reactors. Nine mL of milliQ water were loaded into four different gold crucibles that had each been previously exposed to 9 mL of water containing 90000 ng of Re. These were heated at 150°C for 72 hours. The resulting water samples contain between 1.0 ± 0.5 et 1.8 ± 0.5 ng for three crucibles (Tableau 18). The water from the 4th experiment yielded a higher value (6.2 ± 0.6 ng).

The results show that the contribution of Re initially present within the gold of the reactors is not likely to be a source of contamination. Re adsorbed onto the reactor surface (contaminated by exposure to 90000 ng of Re) represents 0.07% of the Re contained in an aqueous solution at 1000 ng/g. Since all but one of our experimental series used Re concentrations of this value or greater (Tableau 17) the effect of this contamination is insignificant in nearly all cases. However, for two experiments using aqueous solutions of 1

ng/g, used to check the effects of Re concentration variation, contamination may reach up to 70%. This may explain why one of these two experiments showed a final total Re content substantially exceeding the amount of Re added before heating (Tableau 18).

Rhenium and osmium extraction by dichloromethane:

Dichloromethane was used to recover the oil samples after contact with aqueous phases. Thus we first verified that DCM does not contain substantial quantities of Re or Os. For Re, 20 mL of dichloromethane were evaporated together with a small amount of spike. The residue was then dissolved in 0.05 mol/L HNO_3 prior to ICP-MS analysis. For Os, after evaporation of the solvent a microdistillation step was performed to assure isotopic equilibration between the spike and the blank. Calculated blanks per mL of DCM were 0.32-4.8 pg for Re and 0.012-0.032 pg for Os (Tableau 19). However these values substantially overestimate the solvent contribution, as the total amounts of Re or Os measured were comparable to our total analytical blanks. This suggests that the true Re-Os content of the solvent is well below the measured concentrations. Taking the measured Re and Os blanks at face value, Tableau 19 lists the amounts that would be found in 200 ml of DCM, a high estimate of the quantity of this solvent used for the oil-water separations. Even if these very generous upper limits for the DCM blank contribution are accepted, it is clear that this contribution is insignificant compared to the very large amounts of Re and Os used in nearly all of the experiments.

In addition to evaluating the Re and Os blanks of DCM, it was necessary to test the possibility that Re and Os may be specifically extracted by this organic solvent during the liquid-liquid extraction procedure used to separate oils from the aqueous solutions. This is of particular concern because both Re and Os are known to have affinities for certain organic liquids (Birck et al., 1997; Cohen et al., 1996). Therefore, 10 mL of an aqueous solution containing 10 µg/g of Re and 10 ng/g of osmium were subjected to liquid-liquid extraction using 100 mL of dichloromethane. The recovered organic solvent was evaporated and the residue spiked, treated and analyzed. Results show that less than 0.2 % of the initial Re and 1 % of the initial Os present in the aqueous solution would be recovered by 200 ml of DCM (Tableau 19).

Tableau 19. Results of test experiments on the capacity of DCM used for sample recovery and treatment to influence Re and Os concentration measurements (values are maximums because they are not corrected for the analytical blank)

	Analyzed volume (mL)	Re (ng/mL)	Re total (ng) in 200 mL	Os (ng/mL)	Os (ng) in 200 mL
DCM blanks	20 mL	0.00032 ± 0.00002 0.00051 ± 0.00006 0.0015 ± 0.0001 0.0048 ± 0.0005	< 0.06 < 0.10 < 0.31 < 0.96	0.0000117 ± 0.0000002 0.0000315 ± 0.0000009	< 0.006 < 0.002
DCM after contact with water with 100 000 ng Re and 100 ng Os	100 mL	0.884 ± 0.007	<177	0.000470 ± 0.000005	< 0.941

To confirm this result, we also analyzed the oil and the aqueous phases after a contact experiment (150°C, 15h, Re and Os aqueous solution of 10 µg/g and 7.4 ng/g, respectively) without the use of DCM, by collecting the samples using Pasteur pipettes (Tableau 20). The proportion of Re and Os transferred from the water to the oil is quite large, and comparable to the proportions of these elements transferred during similar time periods when DCM is used (Tableau 21 and Tableau 22)

Tableau 20. Re and Os measurements from water-oil contact experiments for which DCM was not used in the samples recovery procedure.

	Amount used for the test (g)	Analyzed mass (g)	Re (ng/g)	Re total (ng) in the bulk	Os (ng/g)	Os (ng) the bulk
Water before contact	9	-	10250 ± 40	92000 ± 300	~7.4	~66.9
Aqueous phase after contact	9	0.1	6400 ± 400	57000 ± 4000	3.0	28.4
Oil before contact	~1	-	10 ± 2 (n=3)	~10	0.015 ± 0.002 (n=2)	~0.015
Oil after contact	0.9866	0.12634	15200 ± 200	15000 ± 200	30.2	27.3

All the tests show that the use of dichloromethane to separate oils from the aqueous solutions has little or no significant influence on the apparent proportions of Re and Os transferred from water to oil during the experiments. Therefore, the liquid-liquid extraction procedure using DCM was applied, its main advantages compared to pipetting or centrifuging being: 1) full recovery of the oil sample after experimentation (no oil loss by retention in the reactor or pipette); 2) clean separation of water from oil as water is not soluble in DCM under the extraction conditions used; and 3) assurance that water-oil emulsions, if formed, would not influence the results (emulsions were visually searched for, but not observed).

5.2 Oil and water masses before and after experiments

Masses of oils and waters recovered are summarized in appendix. Contact experiments used about 1 g of oil and 9 mL of aqueous phase. In most cases, more than 80% of the initial masses of oils and waters were recovered after the experiments. However for some experiments (e.g. 6h-series 1 and 2, 24h-series 1 and 2) losses were greater. These losses may have several explanations: 1) They may occur during the liquid extraction phase, if water droplets are adsorbed onto the glassware; 2) Some of the lighter oil components may have been lost during evaporation of the DCM under nitrogen flow. 3) To remove traces of DCM in water, vials containing the aqueous phase were kept at ambient conditions during several hours, covered with a piece of aluminum, and some water may have also evaporated during this procedure. For a few experiments (e.g. 48h-series 4 and 288h-series 2), the mass of oil recovered is higher than the initial mass. The reason for this is not clear, but might reflect weighing uncertainties.

The manner in which the mass losses (or occasional gains) are interpreted will influence the calculation of Re and Os contents. We assume that most mass losses are caused by partial oil or water evaporation, as discussed above, which will increase the Re and Os concentrations. To circumvent this problem, the measured concentrations are multiplied by the mass of oil or water at the end of the experiment, yielding the total Re or Os content. These values are presented in the data tables. If, however, oil and/or water masses are low because some of the oil or water is not recovered, this approach will yield Re and Os contents that are too low. Undoubtedly, both evaporation and true oil and water loss can occur. Thus the fact that oil and water recovery was not exactly 100% will inevitably introduce some scatter in the calculated Re and Os contents.

5.3 Contact experiments – evolution of Re and Os concentrations with time

To see how the transfer of Re and Os from water to oil evolves over time, contact experiments between aqueous solution and oils were conducted for time periods varying from 6 to 360 hours, all at a temperature of 150 ^{o}C. The absolute content in Re of the initial aqueous solution was about 90000 ng (in 9 mL of water). For Os, the absolute content in the initial solution was either 9 or 90 ng (in 9 mL of water). The results for Re in water and oil samples after contact experiments are given in Tableau 21 and presented in Figure 42. Those for Os are given in Tableau 22 and Tableau 23 and presented in Figure 43 and Figure 44.

For Re, two to four replicate experiments were performed per contact time. Each series listed in Tableau 21 refers to independent experiments started at the same time. However, there is no particular relationship between experiments from a given series. For several experiments, replicate Re concentration analyses were performed on different aliquots of the same experimental product. For waters, the results of these replicate analyses were quite reproducible. For oils, the reproducibility between aliquots of the same run was less good, perhaps because of differential loss of lighter oil components after transfer to the digestion vessels, which would modify the sample weights and thus the concentrations.

A substantial enrichment in the Re abundances of oils after the contact experiments is observed in all cases, despite some scatter in the data (Figure 42), especially for longer contact times. The absolute contents of Re in oil after contact range between 8 and 100 % of the initial Re content in the aqueous solutions (Tableau 21). Conversely a significant depletion of Re is observed in all water samples after the contact experiments. Considering the uncertainties, Re contents in the final aqueous solutions range from 0.2 to 80 % of the Re contents in the initial solutions. After six hours of contact, the aqueous phase lost more than 50 % of its initial pool of Re (Figure 42; Tableau 21) while more than 90% was lost after 48h. For most experiments, the sum of the Re in the oil and in the water at the end of the run was ~100% of the Re initially present in the water (Tableau 21).

To see whether the transfer of Re from water to oil depended on oil composition, an experiment was conducted with V-oil oil for 120 hours, under conditions identical to those used for P-oil (150 ^{o}C, with an initial Re content of 90000 ng in 9 ml of water). This experiment yielded similar results to those obtained for P-oil over the same contact time, ie, more than 80% of the Re was transferred from the aqueous to the organic phase (Tableau 21).

Tableau 21. Re contents of oil and water samples after contact experiments. The initial content in the aqueous phase was 89000 ± 2000 ng (n=6) of Re. [a]Some series analyzed in replicates [b]Percentage: relative to the initial Re load in the aqueous phase [c]Total(%): Total Re recovery (oil+water) relative to the initial load of the aqueous solution.

		Oils		Waters		
Contact time	Series[a]	Total Re (ng)	percentage[b]	Total Re (ng)	percentage[b]	Total (%)[c]
6 h	**1**	**16900 ± 200**	**19 ± 2**	**52400 ± 700**	**59 ± 5**	**79 ± 7**
	2	**6730 ± 50**	**7.6 ± 0.6**	**66100 ± 900**	**75 ± 6**	**83 ± 7**
	3	**69600 ± 400**	**78 ± 2**	**26600 ± 300**	**29.7 ± 0.8**	**108 ± 3**
24 h	**1**	**46900 ± 800**	**51 ± 4**	**12200 ± 200**	**13 ± 2**	**65 ± 6**
	2	**70000 ± 2000**	**76 ± 6**	**15900 ± 300**	**17 ± 2**	**94 ± 8**
	3			*10200 ± 100*	*11.4 ± 0.4*	*96 ± 3*
	3			*10100 ± 30*	*11.4 ± 0.2*	*95 ± 3*
	3			*10190 ± 40*	*11.4 ± 0.3*	*96 ± 3*
	Mean (3)	**75300 ± 800**	**84 ± 3**	**10160 ± 50**	**11.4 ± 0.3**	**96 ± 3**
	4	**61000 ± 2000**	**69 ± 3**	**34000 ± 200**	**38 ± 1**	**107 ± 4**
48 h	**1**	**52100 ± 700**	**59 ± 5**	**28200 ± 400**	**32 ± 3**	**92 ± 7**
	2	*62000 ± 800*	*71 ± 6*			*118 ± 9*
	2	*49000 ± 500*	*56 ± 4*			*103 ± 7*
	Mean (2)	**56000 ± 7000**	**60 ± 20**	**40900 ± 500**	**47 ± 4**	**110 ± 20**
	3	*43600 ± 500*	*49 ± 2*			*101 ± 3*
	3	*45500 ± 200*	*51 ± 2*			*103 ± 3*
	Mean (3)	**45000 ± 1000**	**50 ± 2**	**46600 ± 500**	**52 ± 2**	**102 ± 4**
	4	**82000 ± 2000**	**91 ± 4**	**23800 ± 200**	**26.6 ± 0.7**	**118 ± 5**
120 h	***1***	*91000 ± 2000*	*102 ± 8*			*104 ± 8*
	1	*88000 ± 2000*	*98 ± 8*			*100 ± 9*
	Mean (1)	**89000 ± 2000**	**100 ± 9**	**2410 ± 60**	**2.7 ± 0.3**	**102 ± 9**
	2	**92000 ± 2000**	**102 ± 3**	**260 ± 60**	**0.29 ± 0.08**	**103 ± 9**
	3			*23900 ± 200*	*26.8 ± 0.7*	*103 ± 3*
	3			*23010 ± 90*	*25.7 ± 0.6*	*102 ± 3*
	Mean (3)	**68200 ± 700**	**76 ± 3**	**23500 ± 500**	**26 ± 1**	**103 ± 4**
	4	**81000 ± 2000**	**90 ± 4**	**14290 ± 70**	**16.0 ± 0.4**	**106 ± 5**
	Zuata	**75000 ± 2000**	**84 ± 4**	**10540 ± 60**	**11.8 ± 0.3**	**95 ± 5**
216 h	***1***	*141000 ± 3000*	*158 ± 6*			*187 ± 7*
	1	*114000 ± 2000*	*127 ± 4*			*156 ± 5*
	Mean (1)	**130000 ± 20000**	**140 ± 20**	**26000 ± 400**	**29 ± 1**	**170 ± 20**
	2	**33600 ± 400**	**38 ± 2**	**30500 ± 500**	**34 ± 2**	**72 ± 3**
	3			*3390 ± 20*	*3.8 ± 0.1*	*97 ± 3*
	3			*3340 ± 20*	*3.74 ± 0.09*	*97 ± 3*
	Mean (3)	**83100 ± 500**	**93 ± 3**	**3370 ± 20**	**3.8 ± 0.1**	**97 ± 3**
	4	**62000 ± 2000**	**69 ± 3**	**17250 ± 80**	**19.3 ± 0.5**	**88 ± 4**
288 h	***1***	*87000 ± 2000*	*97 ± 4*			*101 ± 4*
	1	*84000 ± 2000*	*94 ± 4*			*98 ± 4*
	Mean (1)	**85000 ± 2000**	**95 ± 4**	**3400 ± 200**	**3.8 ± 0.3**	**99 ± 4**
	2	26400 ± 300	29.5 ± 0.8			*106 ± 4*
	2	32700 ± 500	37 ± 2			*113 ± 4*
	Mean (2)	**30000 ± 4000**	**33 ± 5**	**69000 ± 2000**	**77 ± 3**	**110 ± 7**
360 h	***1***	*79800 ± 800*	*89 ± 3*			*102 ± 4*
	1	*120000 ± 3000*	*133 ± 5*			*146 ± 6*
	Mean (1)	**100000 ± 30000**	**110 ± 30**	**11000 ± 200**	**12.3 ± 0.5**	**120 ± 30**
	2	*132000 ± 2000*	*147 ± 5*			*151 ± 5*
	2	*85000 ± 2000*	*95 ± 4*			*99 ± 4*
	Mean (2)	**110000 ± 30000**	**120 ± 30**	**3600 ± 60**	**4.0 ± 0.2**	**120 ± 30**
	3	**40000 ± 1000**	**45 ± 2**	**45000 ± 2000**	**50 ± 3**	**95 ± 5**
	4	-	-	**19600 ± 100**	**21.9 ± 0.5**	-

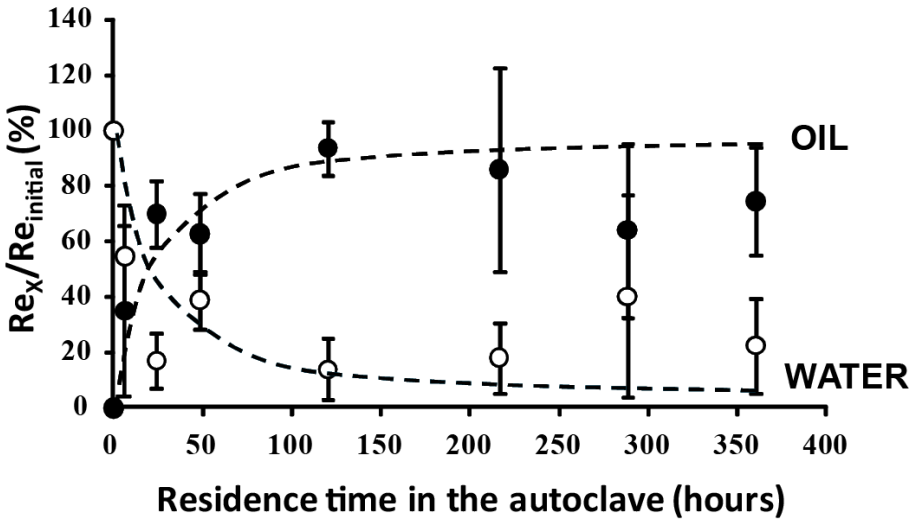


Figure 42. Effect of contact time on the distribution of Re during oil-water contact experiments. Percentage of Re transferred into oil (Black; $Re_X = Re_{oil}$) and Re remaining in water (White; $Re_X = Re_{water}$) relative to the initial Re concentration in solution before contact.

The aqueous solution used for series 4 contained 10 ng/g of Os as well as 10 µg/g of Re. Results presented in Figure 43 show the transfer of Os to oil with increasing contact time. Up to 24 hours of contact led to a transfer of about 50% of the Os initially present in the aqueous phase. For contact times higher than 48 h, transfer exceeded 85% (Tableau 22). For the experiment performed for 24 h, the sum of the Os in the oil and the water at the end of the experiment was only 55% of the initial Os content in the water, suggesting an unexplained Os loss. For the experiments at longer time periods, the calculated final Os total content was 100% or slightly greater relative to the initial Os content.

Tableau 22. Series 4. Absolute Os contents in oil and water samples after contact experiments. The initial Os content in water was 10 ng/g which represents an absolute content of 90 ng.[a] percentage relative to the initial Os load of the aqueous phase.

Initial Os :			**90 ng**				
	Oils			**Waters**			
Contact time	Total Os (ng)	Percentage[a]	$^{187}Os/^{188}Os$ (spike corrected)	Total Os (ng)	Percentage[a]	$^{187}Os/^{188}Os$ (spike corrected)	Total (%)[a]
6 h	42.3 ± 0.2	46	0.116377	-	-	-	-
24 h	44.5 ± 0.3	49	0.117551	5.52 ± 0.02	6	0.116913	55
48 h	77.0 ± 0.4	86	0.116522	33.99 ± 0.07	38	0.116806	123
120 h	87.9 ± 0.3	98	0.116282	2.64 ± 0.02	3	0.120070	101
216 h	104 ± 4	116	0.112860	2.8 ± 0.3	3	0.123103	119
360 h	100 ± 3	111	0.117513	1.73 ± 0.01	2	0.125088	113

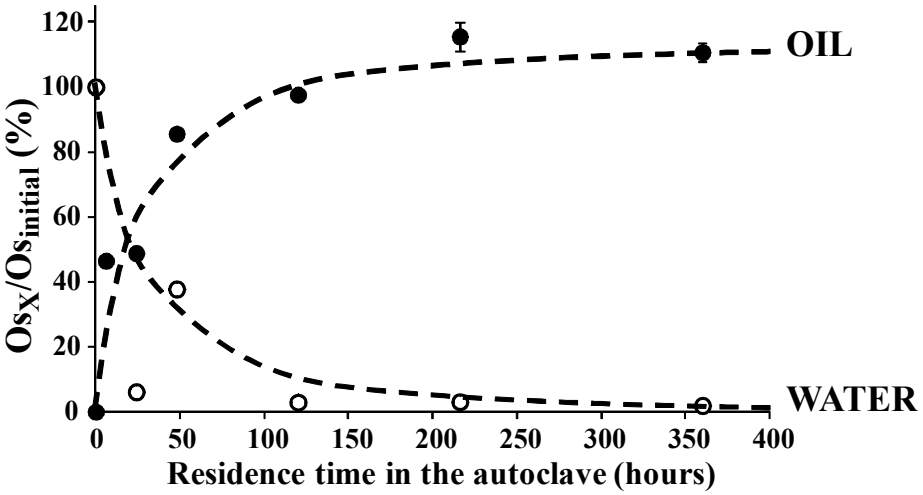


Figure 43. Series 4. Effect of contact time on the uptake of Os by oil. Percentage of Os transferred into oil (Black; $Os_X = Os_{oil}$) and Os remaining in water (White; $Os_X = Os_{water}$) during contact between oil and aqueous phases (relative to the initial Os concentration in solution before contact). The initial Os content in water was 10 ng/g or an absolute content of 90 ng.

An additional experimental series starting with an initial aqueous solution containing 9 ng of Os (9 mL at 1 ng/g) was also performed. Results show a near immediate, large transfer of Os from water to oil, with no systematic evolution over time. The percentage of Os transferred to the oil ranged between 42 and 56% with one value at 77% (360 h, Tableau 23, Figure 44), while the Os remaining in the water represented 2 to 18% of the initial Os content. The sum of the Os in the oil and the water at the end of the experiment varied from 47 to 87% of the Os initially present, indicating significant loss of Os in most cases. Despite this unexplained loss, the results of the experiments at low Os concentration also indicate rapid transfer of Os from water to oil. In both the 10 ng/g and the 1 ng/g Os experiments, some limited deviations from the $^{187}Os/^{188}Os$ ratio (0.117) of the initial Os solution were observed. Unsurprisingly, this deviation was more evident in the 1 ng/g experiments and in the aqueous phases, as these contained smaller quantities of Os and were thus more sensitive to minor contamination.

As summary, despite some scatter in the results, all of the experiments clearly show large and rapid transfer of Re and Os from the aqueous to the organic phase.

Tableau 23. Series 3. Absolute Os contents in oil and water samples after contact experiments. The initial Os content in water was 1 ng/g or an absolute content of 9 ng.

Initial Os :			**9 ng**				
	Oils			**Waters**			
Contact time	Total Os (ng)	Percentage	$^{187}Os/^{188}Os$[a]	Total Os (ng)	$^{187}Os/^{188}Os$[a]	Percentage	Total (%)
6 h	*4.00 ± 0.05*	*44*	*0.119895*				
6 h	*4.66 ± 0.05*	*52*	*0.150511*				
Mean (6 h)	**4.3 ± 0.4**	**48 ± 4**		**0.1297 ± 0.0005**	**0.137731**	**1**	**50**
24 h				*0.211 ± 0.002*	*0.128828*	*2*	
24 h				*0.214 ± 0.001*	*0.140412*	*2*	
Mean (24 h)	**5.04 ± 0.04**	**56**	**0.120116**	**0.212 ± 0.002**		**2.36 ± 0.02**	**58**
48 h	**4.41 ± 0.03**	**49**	**0.118450**	**0.440 ± 0.005**	**0.126381**	**5**	**54**
120 h				*1.85 ± 0.08*	*0.115999*	*21*	
120 h				*1.186 ± 0.004*	*0.116527*	*13*	
120 h				*1.81 ± 0.03*	*0.120297*	*20*	
Mean (120 h)	**4.80 ± 0.06**	**53**	**0.117128**	**1.6 ± 0.4**		**18 ± 4**	**71**
216 h	**3.79 ± 0.06**	**42**	**0.120591**	**0.397 ± 0.003**	**0.123324**	**9**	**47**
360 h				*0.746 ± 0.005*	0.138275	*8*	
360 h				*0.952 ± 0.002*	0.122729	*11*	
Mean (360 h)	**6.95 ± 0.04**	**77**	**0.117435**	**0.8 ± 0.2**		**9 ± 2**	**87**

a)Spike corrected.

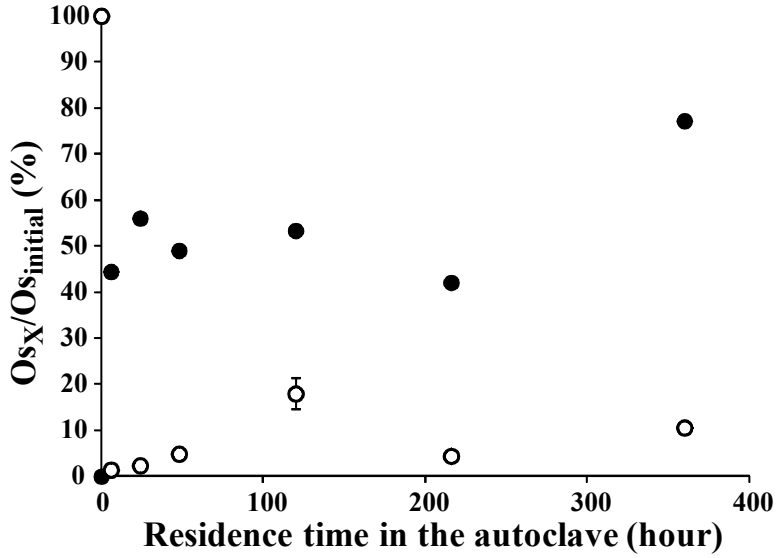


Figure 44. Series 3. Effect of contact time on the uptake of Os by oil. Percentage of Os transferred into oil (Black; $Os_X = Os_{oil}$) and Os remaining in water (White; $Os_X = Os_{water}$) during contact between oil and aqueous phase (relative to the initial Os concentration in solution before contact). The initial Os content in water was 1 ng/g or an absolute content of 9 ng.

5.4 Effect of temperature on the transfert of Re between aqueous solution and oil.

The effect of temperature was tested by performing experiments at 45°C and 80°C in addition to those conducted at 150°C. All experiments used an aqueous solution containing 10 µg/g of Re and 1 ng/g of Os and a contact time of 120 h. Temperature appears to have no influence on the transfer of Re into the organic phase (Figure 45 and Tableau 24). While transfer of Re to the organic phase remains very important even at 45°C, Os seems to be more sensitive to temperature. For Os, the transfer is very low, only about 20% at 45°C and 1% at 80°C. For the experiment conducted at 150°C, transfer of Os is slightly more important (53%) but remains lower compared to Re. However, the experiences performed with an initial concentration of Os in water of 1 ng/g are not trusted given the losses of osmium during the experiments.

Tableau 24. Re and Os in aqueous and oil phases, after contact experiments (120h), for different temperatures. The initial concentration of Re in water was 10 µg/g. The initial concentration of Os in water was 1 µg/g.

		Re		Os			
		Oils	Waters	Oils		Waters	
Temperature (°C)	Series	Total Re (ng)	Total Re (ng)	Total Os (ng)	$^{187}Os/^{188}Os$[a]	Total Os (ng)	$^{187}Os/^{188}Os$[a]
45			*39600 ± 300*			*1.276 ± 0.003*	*0.117232*
			12900 ± 200			*2.73 ± 0.02*	*0.119225*
	Mean	**75600 ± 900**	**26300 ± 20000**	**1.083 ± 0.02**	**0.118807**	**2 ± 1**	
80			*35800 ± 200*				
			25500 ± 300				
	Mean	**72000 ± 900**	**30700 ± 8000**	**0.0813 ± 0.0005**	**0.129043**	**1.094 ± 0.002**	**0.119096**
150	***1***	*91000 ± 2000*					
	1	*88000 ± 2000*					
	Mean						
	(1)	**89000 ± 2000**	**2410 ± 60**				
	2	**92000 ± 2000**	**260 ± 60**				
	3		*23900 ± 200*			*1.85 ± 0.08*	*0.115999*
	3		*23010 ± 90*			*1.186 ± 0.004*	*0.116527*
	3					*1.81 ± 0.03*	*0.120297*
	Mean						
	(3)	**68200 ± 700**	**23500 ± 500**	**4.80 ± 0.06**	**0.117128**	**1.6 ± 0.4**	
	4	**81000 ± 2000**	**14290 ± 70**				

a)Spike corrected

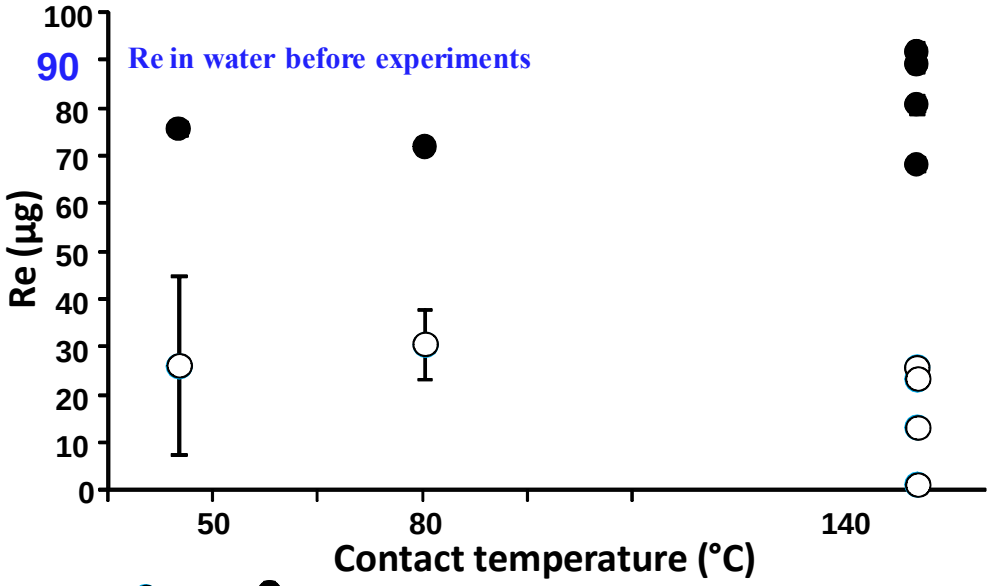


Figure 45. Re in aqueous (○) and oil (●) phases, after contact experiments (120h), for different temperatures. The initial concentration of Re in water was 10 µg/g.

5.5 Effect of concentration on the transfer of Re between water and oil.

The objective of these experiments was to determine the maximum amount of Re that could be transferred to our oil sample. 1 g of P-oil was loaded with 9 mL of aqueous solutions containing initial concentrations of Re in water ranging from 1 ng/g to 100 µg/g. Tableau 25 summarizes the Re contents in oils and water after 48 hours of contact at 150 °C. These values are plotted in Figure 46.

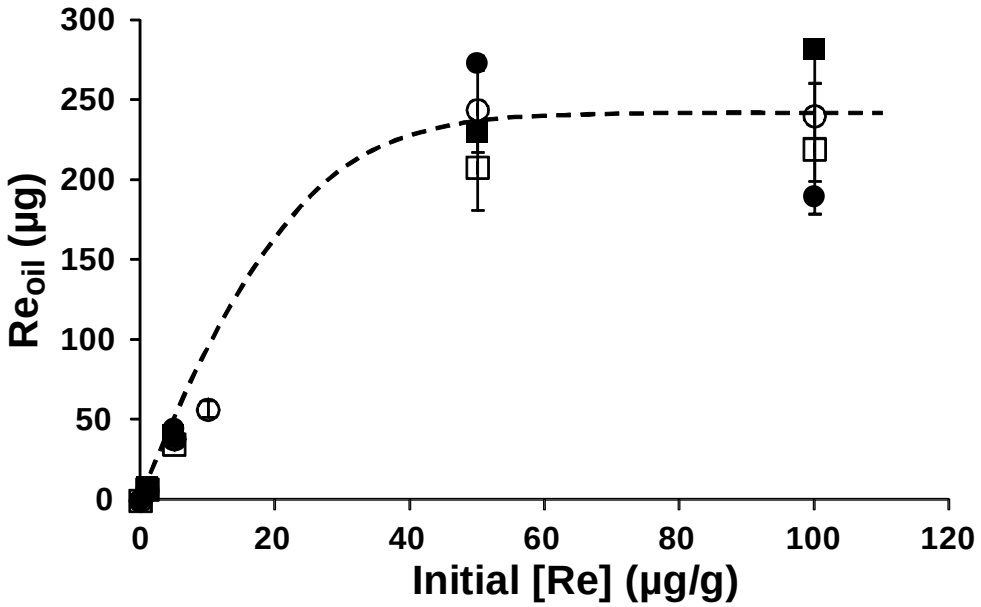


Figure 46. Re transferred into oil (series 1, ● and series 2, ■) during contact with aqueous phases and Re missing in the water (series 1, ○ and series 2, □) after contact.

Tableau 25. Re mass balance between oil and water during contact experiments with increasing initial concentrations. *Percentage relative to initial Re load of the water phase.

		Oils		Waters			
Initial [Re] (ng/g)	Series	Total Re (ng)	**Percentage***	Re missing (ng)[a]	percentage[a]	Re missing (ng)[b]	**Percentage[b]**
1	1	4.3 ± 0.2	**48 ± 5**	4.3 ± 0.7	50 ± 20	3.2 ± 0.8 4.3 ±	**40 ± 20**
	2	20.8 ± 0.6	**230 ± 30**	5.0 ± 0.7	60 ± 20	0.8	**50 ± 20**
1000	1	7800 ± 200	**87 ± 6**	6700 ± 500	70 ±10	6200 ± 600 7000 ±	**70 ± 10**
	2	7500 ± 200	**83 ± 6**	7600 ± 500	80 ± 10	600	**80 ± 10**
5000	1	44700 ± 700	**99 ± 7**	40000 ± 3000	90 ± 10	38000 ± 3000 35000	**86 ± 10**
	2	40200 ± 600	**83 ± 6**	37000 ± 3000	83 ± 9	± 3000	**78 ± 9**
10000	1			62000 ± 5000	69 ± 9	57000 ± 5000	**63 ± 9**
50000	1	273000 ± 5000	**61 ± 4**	300000 ± 30000	67 ± 9	240000 ± 30000 210000 ±	**54 ± 9**
	2	230000 ± 4000	**51 ± 4**	270000 ± 30000	60 ± 9	30000	**46 ± 9**
100000	1	190000 ± 3000	**21.1 ± 0.9**	540000 ± 30000	60 ± 5	240000 ± 40000 220000 ±	**27 ± 6**
	2	282000 ± 5000	**31 ± 2**	380000 ± 30000	42 ± 5	40000	**24 ± 6**

The Re contents missing in the aqueous phase were calculated from the amount of water recovered (a, Tableau 25) and from the amount of initial water (b, Tableau 25)

For contact experiments with initial concentrations of Re in water up to 5 µg/g (a total Re content of 45 µg), Re is largely transferred to the oil (48 to 99% of the initial Re load in water; Tableau 25). For experiments with an initial concentration of Re (in water) below 10 µg/g, transfer might be expected to be total because oil saturation is not yet reached. However this does not seem to be true. In particular, when an aqueous solution with an initial concentration of 1 ng/g was used the apparent transfer to oil was only about 50%, though we cannot completely rule out an analytical artifact in this case. The maximum uptake by oil is obtained for contact experiments with initial Re concentrations in water of 50 and 100 µg/g and corresponds to 240 ± 40 µg of Re per gram of oil (Figure 46), which may represent the threshold of saturation of Re in this oil. Measured Re contents in oil are consistent with those calculated based on the amount of the initial Re missing in the water samples after contact.

In order to examine how the threshold of saturation varies with oil composition, experiments were conducted at low temperature with high initial concentration of Re in water (50 µg/g), on both the P-oil and the V-oil (Tableau 26). It appears that the dense, sulfur-rich V-oil is able to capture more Re (about 466 µg/g) than the conventional P-oil (about 292 µg/g). These experiments conducted at low temperatures are consistent with the results obtained at 150°C (Tableau 25). They confirm that temperature is not a key factor in the transfer of rhenium to oil.

Tableau 26. Re analyses in water phases after contact experiments using V-oil and P-oil.

Experiments	Oil[a]	Water Initial [Re] (µg/g)	T (°C)	Water Final [Re] (µg/g)	Water Final Re (µg)	Calculated Re transferred into oil (µg)	Calculated [Re] transferred into oil (µg/g)	Percentage [b]
1	P	50	Stir	20.9 ± 0.5	630 ± 20	870 ± 30	296 ± 8	59
2	P	50	Stir	18.78 ± 0.06	563 ± 4	940 ± 10	312 ± 4	62
3	P	50	45	22.8 ± 0.3	680 ± 10	820 ± 20	272 ± 6	54
1’	V	50	Stir	3.556 ± 0.004	106.7 ± 0.6	1393 ± 7	464 ± 3	93
2’	V	50	Stir	3.65 ± 0.07	110 ± 3	1390 ± 9	463 ± 3	93
3’	V	50	45	3.03 ± 0.06	91 ± 2	1409 ± 8	470 ± 3	94

a) P: Pechelbronn oil; V: Venezuelan oil
b) Percentage of Re transferred into oil compared to the initial aqueous solution of Re.
* Experiments performed at 25°C were stirred using a shaking platform.

6 Discussion

6.1 The transfer of Re and Os from aqueous solutions to oils.

Our experiments clearly demonstrate that Re and Os present in aqueous solutions are transferred rapidly and massively to oils (Figures 2, 3, 4, 5, 6). Up to 97% of Re and Os initially present in the aqueous solutions is captured by the oil within a few days. The uptake capacity of the oils is also very high. The studied conventional and sulfur-rich oils can incorporate up to about 250 µg/g and 466 µg/g of Re, respectively, many orders of magnitude greater than the concentrations of Re actually observed in these and other oils. Given the very low concentrations of Re and Os present at the surface of the Earth, saturation imposes no practical limits on the amount of Re and Os that can be captured by oil under natural conditions. Finally, our experiments show that Re and Os are efficiently transferred to oils at temperatures between 45°C and 150°C. Thus extensive transfer of Re and Os at oil-water

interfaces is a geologically instantaneous process that can operate at temperatures typical of petroleum systems.

6.2 Uptake of Re and Os by oils in petroleum systems

Our data suggest that transfer of Re and Os from basinal waters to oils in petroleum systems is very likely. This mechanism would be effective as soon as petroleum is expelled into water saturated permeable rocks (i.e. carrier beds). During secondary migration, oil will migrate by displacing the water in the rock porosity, thus allowing additional transfer. Also, once oil is captured in traps, transfer of Re and Os will proceed at the aquifer-petroleum interface.

Therefore we suggest that in some cases Re and Os in oil are not derived solely from the petroleum source-rock, but instead may be inherited from the surrounding basinal waters. This suggestion provides an alternative interpretation of an intriguing observation by Rooney et al (2012). These authors noticed that expelled oils obtained from hydrous pyrolysis experiments have extremely low concentrations of Re and Os, that contrast with the much higher concentrations of these elements found in petroleum reservoirs. They attributed this discrepancy to an experimental artifact. However, if one admits the possibility of transfer of Re and Os from water to petroleum, there is no reason to consider their experimental results as an artifact. It is therefore possible that oils have very low Re and Os concentrations when they leave their source rocks. This would also be consistent with the fact that thermal maturation does not affect the Re-Os geochronometer applied to the dating of black shale (Creaser et al., 2002; Selby and Creaser, 2003), since these elements would remain almost entirely in the source-rock during oil expulsion.

Re and Os in basin waters:

Transfer of Re and Os from water to petroleum can have a significant effect on the abundances of these elements in oils only if they are present in sufficiently high concentrations in formation waters. Information about Re and Os concentrations in basin waters is quite limited. Re concentrations measured in groundwaters from the southern Great Basin (USA) range from 0.9 to 35 pg/g (Hodge et al., 1996). Colodner et al. (1993) found Re concentrations of about 4 pg/g in groundwaters of the Ganga basin, towards the lower end of this range. For Os, hydrothermal fluids around mid-ocean ridges have concentrations ranging from 1.2 to 39 fg/g (Sharma et al., 2007), though the applicability of these values to petroleum

basins is not evident. Paul et al. (2010) found Os concentrations ranging from 17 to 192 fg/g, with an average of 70 fg/g, in groundwaters from the Bengal Basin. Assuming that the values from the Ganga-Bengal Basin region are typical (ie, 4 pg/g for Re and 70 fg/g for Os), simple mass balance calculations indicate that the Re content (~ 1 ng) found in one gram of our conventional oil sample (P-oil) is equivalent to that found in ~250 grams of groundwater. Similarly, the Os content of one gram of this oil (15 pg) is equivalent to that found in ~214 grams of groundwater. Given the very large uncertainties, these values are indistinguishable. They are also geologically reasonable, that is, it is not implausible to think that Re and Os could be extracted from such volumes of water on a geologically rapid timescale.

The source of the Re and Os in groundwaters also merits some consideration. It has been suggested (e.g. Pegram et al., 1991; Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2000) that the increase of the $^{187}Os/^{188}Os$ of seawater in the latter part of the Cenozoic Era is due to the weathering of sediments rich in organic matter which are characterized by high Re and Os contents and high $^{187}Re/^{188}Os$ ratios. Several studies have suggested that during the percolation of hydrothermal fluids through organic rich sediments (Kendall et al., 2009; Rooney et al., 2011) or during metamorphic events (Pierson-Wickmann et al., 2002), a fraction of the Re and Os present is solubilized and transported in dissolved form. Basin waters would therefore derive their Re and Os from water-rock interactions in aquifers, especially those involving lithologies enriched in these elements, i.e. organic rich source-rocks. These interactions would imprint the $^{187}Os/^{188}Os$ composition of the source rocks on the formation waters, and would also largely determine their Re/Os ratios. However, as water flows in the acquifer its Re/Os ratio could be modified, for example by the preferential adsorption of Os onto Fe-oxyhydroxides (Jaffe et al., 2002; Pierson-Wickmann et al., 2002) or by the crystallization of pyrite, which preferentially incorporates Re.

Possible mechanism of transfer of Re and Os from basinal waters to petroleum:

Our results show that both Re and Os are very effectively transfered from water to oil. However, the chemical mechanism by which this occurs is not yet clear. Re and Os, like many other metals (Ali et al., 1983, 1993; Caumette et al., 2009), are principally located in the heavy fraction of oil (asphaltenes; Selby et al., 2007). Moreover, within the asphaltene fraction, Re and Os are both concentrated in the most polar constituents, suggesting a similar mode of incorporation (Mahdaoui et al., 2013). Our results are consistent with this preference

of Re and Os for the heavy fraction. Indeed V-oil, which contains more asphaltenes than P-oil, incorporated more Re. This may suggest that asphaltene constituents play a crucial role in the incorporation of metals in oils. Some studies show that trace metals are incorporated into crude oils partly as organometallic compounds like porphyrins (eg. V, Ni, Vaughan et al., 1970; Ali et al., 1983, 1993) or non-porphyrins structure (this is probably the case of Re and Os; Mahdaoui et al., 2013). The current study also confirms this organophile behavior for Re and Os. However the chemical form of of the Re and Os bearing compounds in oil is not yet known, though they are likely to be organic complexes.

As the ionic species ReO_4^- or $OsCl_6^{2-}$ are highly soluble in aqueous solutions, it is likely that chemical reactions occur between oil and Re or Os to trap these metals. This mechanism is not yet known. Early studies of Re geochemistry suggested that enrichment of Re in organic-rich shales occurs through Re reduction and consequent removal from pore water (Ravizza and Turekian, 1989; Ravizza et al., 1991; Colodner et al., 1993; Ravizza and Esser, 1993; Cohen et al., 1999). Yamashita et al. (2007) also suggested that Re may be reduced, in sediments under a slow kinetic reaction. Indeed, in their study of the chemical processes of the removal of Re and Os from artificial seawater to sediments, they demonstrated that the majority of Re remains as ReO_4^- in the artificial seawater (even under highly reducing conditions, 2 weeks of contact). However, in the reducing sediments some Re may exist at a lower oxidation state. For osmium they observed that it is removed from the artificial seawater into sediments under various redox conditions and are incorporated as trivalent (reducing sediments) or tetravalent species (oxic sediments). They also demonstrated that the main carriers of Os in sediments are organic matter and ferromanganese oxides. Transfer of Re and Os could result from similar processes. Convection and diffusion are likely to bring Re and Os to the water/oil interface, where a yet unknown mechanism allows incorporation into petroleum. As proposed by Saxby (1976), dissolved metals can interact with organic matter in various ways. For examples, metals can be chemisorbed or adsorbed into/onto organic matter (eg. Yang et al., 2013). Reaction with organic matter could lead to formation of organometallic compounds. Finally, organic matter could change the oxidation state of metals by reduction. Many metals like uranium, molybdenum, vanadium, as well as rhenium and osmium occur in nature in several oxidation states. These may be involved in redox reactions. The redox state of the solutions in sedimentary rocks is controlled by the major species, including sulfide, disulfide, sulfate, polysulfide, and organic matter (Spirakis, 1996).

In our case, the oxidizing agents are Re and Os species and the reducing agents are organic carbon (Parnell, 1988). The case of uranium shows that its reduction by the organic matter is a slow process. However a rapid adsorption of uranium onto organic matter preceded the process of reduction (Spirakis, 1996).

6.3 Implications for the Re-Os geochronometer

A major problem in the application of the Re-Os geochronometer to the dating of petroleum is the absence of explanation on how the isotopic system is reset. As explained in the introduction, in order to obtain an isochron, at the time of the event of interest the osmium isotope ratio must be homogeneous among all of the samples, while the Re/Os ratios must be distinct. If the mechanism of isotopic homogenization is known, the alignment of data points in the $^{187}Os/^{188}Os$ *vs* Re/Os diagram can be interpreted as an isochron (and not a mixing line for instance). For black shales, isotopic homogenization is the due to transfer of Os from sea water to the sediment (all samples inherit the same $^{187}Os/^{188}Os$) while the Re/Os ratios vary in relationship to local chemical heterogeneities of the sediment. Knowing this, the event dated can be identified as the age of deposition. For petroleum however, uncertainties remain concerning the specific nature of the event that is actually dated (generation, expulsion, migration, trapping). This has been pointed out in several publications (Selby et al., 2005; Selby et al., 2005a,b; Finlay et al. 2011; Lillis et Selby, 2013). Thus the apparent ages obtained from Re-Os data are interpreted by considering the geological history of the petroleum system. This has been the objective of several papers in which the interpretation of the Re-Os isochron has been complemented by geological data, petroleum geochemistry as well as mineral geochemistry (Finlay et al., 2011; Lillis et Selby, 2013).

Until now, the only potential mechanism for resetting the Re-Os geochronometer that has been examined closely is the generation of bitumen during source rock thermal maturation (Selby et al., 2007; Finlay et al., 2011; Lillis et Selby, 2013). If this mechanism is assumed, the age obtained is interpreted as being that of petroleum formation. This interpretation is based in part on the experimental work of Rooney et al. (2012) who showed that during thermal maturation, the generated bitumen and residual kerogen develop homogeneous Os isotopic compositions but different Re/Os ratios. Thus on the scale of a hand specimen or possibly an outcrop, this mechanism can indeed provide a means of fulfilling the conditions necessary for the development of an isochron. However, it is difficult to understand how

bitumen generation could homogenize Os isotopic compositions on the scale of a petroleum basin. Thus this process can only produce isochrons in regions where oil generation occurs relatively soon after sediment deposition, to prevent large isotopic heterogeneities from developing between different source rocks. This could, for example, be the case in the Phosphoria petroleum system discussed by Lillis and Selby (2013), where the proposed age of oil generation (~211 Ma) is only about 50 or 60 Ma younger than the likely source rocks. Furthermore, as these authors stress, bitumen generation is not the only way of producing an isochron in oils. Among a subset of their samples, they found a much younger age (~9 Ma) which they tentatively attribute to the end of thermochemcial sulfate reduction after uplift and cooling of the reservoir.

In addition to the difficulty of basin scale isotopic homogenization, another potential problem with attributing isotopic resetting to bitumen generation is that expelled oils produced experimentally have extremely low Re and Os concentrations (Rooney et al., 2012; Cumming, 2012). If this is not an experimental artifact, a mechanism must be proposed to add Re and Os to oils after expulsion, and our results suggest that this mechanism could be contact with basinal waters. Water flowing through an aquifer is likely to have a roughly homogeneous Os isotopic composition representing the average of those of the source rocks. However, Re and Os abundances and Re/Os ratios may vary. The chemical compositions of formation waters are determined by the origin of the water but also by the chemical, physical and biological processes that occur during flow (Hackley et al., 2010). Thereby, formation waters are characterized by heterogeneous chemical compositions (Birkle et al., 2002; Cartwright et al., 2012; Warren et Smalley, 1993). As suggested above, several well known phenomena, such as the adsorption of Os onto Fe-oxyhydroxides or the removal of Re by the formation of authigenic pyrite, could alter the Re/Os ratios of basin waters without affecting their Os isotopic ratios. In other words, formation waters may have homogeneous Os isotopic compositions, but heterogeneous Re/Os ratios, that could be transferred to the oils with which they come into contact.

The mechanism proposed here could explain how oils in independent traps from a given petroleum field can acquire the same initial $^{188}Os/^{187}Os$ ratio, but different Re/Os ratios. These are exactly the initial conditions needed to obtain an isochron. However, a last important condition is also necessary: the closure of the isotopic system. This may be achieved by the final hydrodynamic closure of the petroleum traps. Indeed, once petroleum

traps are filled and oil generation has ceased, changes in the aquifer will occur. Changes in the thermal regime can lead to the end of the hydrodynamic conditions permitting the filling of the traps. Mineral diagenesis in the reservoir rock may lead to reduction or plugging of porosity (Ong, 2013). In any case, fluid circulation must be reduced to permit preservation of the petroleum in the trap until the present day.

Taking into account these considerations and assuming that the resetting of the geochronometer is controlled by transfer of Re and Os from basinal waters to petroleum, we propose that the event dated may be, at least in simple cases, the latest hydrodynamic closure of the traps. When trapping occurs during or shortly after oil expulsion, the age measured will be difficult to distinguish from the age of petroleum generation. Any event leading to a hydrodynamic re-opening of the traps would induce resetting of the geochronometer. This would be consistent with the published data of Lillis and Selby (2013) in which, for the same basin and source-rock, a population of unaltered oils yields an age compatible with petroleum generation while oils altered by (TSR) yield a much younger age, related to an uplift event. By giving these examples we do not claim to be able to explain any detailed characteristics of the dataset published by Lillis and Selby (2013), their interpretation being very tightly linked to the complex geological history of the study case. However certain aspects of the interpretations may be eased if one considers transfer of Re and Os from basinal waters to petroleum as a possibility for resetting the geochronometer. Finlay et al. (2010), in their study, observed that some United Kingdom North Sea oils contained unradiogenic $^{187}Os/^{188}Os$ values. To explain these values, the authors suggested a contamination of oils by waters (mantellic fluids). As for the case of Lillis and Selby (2013), the unradiogenic $^{188}Os/^{187}Os$ ratios of the North Sea oils do not correspond to the $^{188}Os/^{187}Os$ ratio of the source rock at the time of the oil generation.

7 Conclusion

Interaction of formation waters with oil is a ubiquitous process during oil migration and residence in reservoirs. Our experimental study shows that when oils are placed in contact with water artificially enriched in Re and Os, rapid and extensive transfer of the metals to the organic phase occurs. This strongly suggests that in natural settings oil could be enriched in Re and Os by contact with basin waters. These waters may have roughly homogeneous Os isotopic compositions, at least when averaged over time, but variable Re/Os ratios. If these

characteristics are transferred to the oils into which they come in contact, this mechanism could provide a means of resetting the isotopic geochronometer. We do not claim that this is the only mechanism capable of creating Re-Os isochrons in oils. Nevertheless, we think that transfer of Re and Os from waters to oil is an important phenomenon that should not be overlooked.

8 References

Al-Hajeri, M.M., Al Saeed, M., Derks, J., Fuchs, T., Hantschel, T., kauerauf, A., Neumaier, M., Schenk, O., Swientek, O., Tessen, N., Welte, D., Wygrala, B., Kornpihl, D., Peters, K., 2009. Basin and Petroleum System Modeling. Oilfield Rev. 21.

Ali, M.F., Bukhari, A., Saleem, M., 1983. Trace metals in crude oils from Saudi Arabia. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, 691–694.

Ali, M.F., Bukhari, A., Alhajj, A.A., Perzanowski, H., 1993. Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi-Arabian crude oils. Energy Fuels 7, 179–184.

Anbar, A.., Creaser, R.., Papanastassiou, D.., Wasserburg, G.., 1992. Rhenium in seawater: Confirmation of generally conservative behavior. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 4099–4103.

Barre, A.B., Prinzhover, A., Allegre, C.-J., 1995. Osmium isotops in the organic matter of crude oil and asphaltenes. Terra Abstr. 199.

Barth T., Borgund A. E., Hopland A. L. and Graue A., 1988. Volatile organic acids produced during kerogen maturation-Amounts, composition and role in migration of oil. Org. Geochem., 13, 461-465.

Barth T., Bjørlykke K., 1993. Organic acids from source rock maturation: generation potentials, transport mechanisms and relevance for mineral diagenesis. Appl. Geochem., 8, 325-337.

Birck, J.L., Barman, M.R., Capmas, F., 1997. Re-Os Isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. Geostand. Newsl. 21, 19–27.

Birkle, P., Aragón, J.J.R., Portugal, E., Aguilar, J.L.F., 2002. Evolution and Origin of Deep Reservoir Water at the Activo Luna Oil Field, Gulf of Mexico, Mexico. AAPG Bull. 86, 457–484.

Brookins, D.G., 1978. Eh-pH diagrams for elements from Z = 40 to Z = 52: Application to the Oklo natural reactor, Gabon. Chem. Geol. 23, 325–342.

Brookins, D.G., 1986. Rhenium as analog for fissiogenic technetium: Eh-pH diagram (25°C, 1 bar) constraints. Appl. Geochem. 1, 513–517.

Brookins, D.G., 1987. Platinoid element Eh-pH diagrams (25 °C, 1 bar) in the systems M-O-H-S with geochemical applications. Chem. Geol. 64, 17–24.

Burkle-Vitzthum, V., 2001. Etude expérimentale et modélisation cinétique de la pyrolyse d'hydrocarbures présents dans les pétroles. Extrapolation aux conditions géologiques. Institut National Polytechnique de Lorraine.

Cardon, O., Reisberg, L., André-Mayer, A.-S., Leroy, J., Milu, V., Zimmermann, C., 2008. Re-Os systématics of pyrite from the Bolcana porphyry copper deposit, Apuseni mountains, Romania. Econ. Geol. 103, 1695–1702.

Cartwright, I., Weaver, T.R., Cendón, D.I., Fifield, L.K., Tweed, S.O., Petrides, B., Swane, I., 2012. Constraining groundwater flow, residence times, inter-aquifer mixing, and aquifer properties using environmental isotopes in the southeast Murray Basin, Australia. Appl. Geochem. 27, 1698–1709.

Cassani, F., Eglinton, G., 1991. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils 2. Molecular assessment of biodegradation. Chem. Geol. 91, 315–333.

Caumette, G., Lienemann, C.-P., Merdrignac, I., Bouyssiere, B., Lobinski, R., 2009. Element speciation analysis of petroleum and related materials. J. Anal. At. Spectrom. 24, 263–276.

Chilingarian, G.V., Buryakovsky, L., Eremenko, N.A., Gorfunkel, M.V., 2005. Geology and Geochemistry of Oil and Gas. Elsevier.

Cohen, A.S., Waters, F.G., 1996. Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionisation mass spectrometry. Anal. Chim. Acta 332, 269–275.

Cohen, A.S., Coe, A.L., Bartlett, J.M., Hawkesworth, C.J., 1999. Precise Re–Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater. Earth Planet. Sci. Lett. 167, 159–173.

Colodner, D., Edmond, J., Boyle, E., 1995. Rhenium in the Black Sea: comparison with molybdenum and uranium. Earth Planet. Sci. Lett. 131, 1–15.

Colodner, D., Sachs, J., Ravizza, G., Turekian, K., Edmond, J., Boyle, E., 1993. The geochemical cycle of rhenium: a reconnaissance. Earth Planet. Sci. Lett. 117, 205–221.

Cotton, F.A., Wilkinson, S.G., Murillo, C.A., Bochmann, M., 1999. Advanced Inorganic Chemistry, 6th Revised edition. ed. John Wiley & Sons Inc.

Creaser, R.A., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., 1991. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 397–401.

Creaser, R.A., Sannigrahi, P., Chacko, T., Selby, D., 2002. Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: a test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 3441–3452.

Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. Earth Planet. Sci. Lett. 145, 65–78.

Creaser, R.A., Sannigrahi, P., Chacko, T., Selby, D., 2002. Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: a test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 3441–3452.

Cumming, V.M., 2012. Rhenium-osmium geochronology and geochemistry of ancient lacustrine sedimentary and petroleum systems (Thesis). université de Durham, Durham.

Curiale, J.A., 2002. A review of the occurrences and causes of migration-contamination in crude oil. Org. Geochem. 33, 1389–1400.

Demange, C., Banks, D., Boiron, M.-C., Michels, R., 2011. LA-ICP-MS analysis of trace metals in hydrocarbon fluid inclusions associated with ore deposits. Eur. Curr. Res. Fluid Inclusions 60.

Ferrage, E., Vidal, O., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Cuadros, J., 2011. A reinvestigation of smectite illitization in experimental hydrothermal conditions: Results from X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Am. Miner. 96, 207–223.

Finlay, A.J., Selby, D., Osborne, M.J., Finucane, D., 2010. Fault-charged mantle-fluid contamination of United Kingdom North Sea oils: Insights from Re-Os isotopes. Geology 38, 979 –982.

Finlay, A.J., Selby, D., Osborne, M.J., 2011. Re-Os geochronology and fingerprinting of United Kingdom Atlantic margin oil: Temporal implications for regional petroleum systems. Geology 39, 475–478.

Flöter, E., de Loos, T.W., de Swaan Arons, J., 1998. Improved Modeling of the Phase Behavior of Asymmetric Hydrocarbon Mixtures with the Peng−Robinson Equation of State Using a Different Temperature Dependency of the Parameter a. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1651–1662.

Garrels, R.M., Christ, C.L., 1965. Solutions, minerals, and equilibria. Harper & Row.

Giordano, T.H., 1994. Metal Transport in Ore Fluids by Organic Ligand Complexation, in: Pittman, D.E.D., Lewan, D.M.D. (Eds.), Organic Acids in Geological Processes. Springer Berlin Heidelberg, pp. 319–354.

Giraudeau, A., Lemoine, P., Gross, M., 1973. Electrochemical oxidation of rhenium. Corros. Sci. 13, 421–432.

Hackley, K.C., Panno, S.V., Anderson, T.F., 2010. Chemical and isotopic indicators of groundwater evolution in the basal sands of a buried bedrock valley in the midwestern United States: Implications for recharge, rock-water interactions, and mixing. Geol. Soc. Am. Bull. 122, 1047–1066.

Helz, G.R., Dolor, M.K., 2012. What regulates rhenium deposition in euxinic basins? Chem. Geol. 304–305, 131–141.

Hodge, V.F., Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., 1996. Rhenium, molybdenum, and uranium in groundwater from the southern Great Basin, USA: Evidence for conservative behavior. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 3197–3214.

Jaffe, L.A., Peucker-Ehrenbrink, B., Petsch, S.T., 2002. Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering. Earth Planet. Sci. Lett. 198, 339–353.

Kendall, B., Creaser, R.A., Calver, C.R., Raub, T.D., Evans, D.A.D., 2009. Correlation of Sturtian diamictite successions in southern Australia and northwestern Tasmania by Re–Os black shale geochronology and the ambiguity of "Sturtian"-type diamictite–cap carbonate pairs as chronostratigraphic marker horizons. Precambrian Res. 172, 301–310.

Kharaka, Y.K., Hanor, J.S., 2003. Deep Fluids in the Continents: I. Sedimentary Basins, in: Treatise on Geochemistry. Elsevier, pp. 1–48.

Koide, M., Hodge, V.F., Yang, J.S., Stallard, M., Goldberg, E.G., Calhoun, J., Bertine, K.K., 1986. Some comparative marine chemistries of rhenium, gold, silver and molybdenum. Appl. Geochem. 1, 705–714.

Koide, M., Goldberg, E.D., Niemeyer, S., Gerlach, D., Hodge, V., Bertine, K.K., Padova, A., 1991. Osmium in marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 1641–1648.

Kressmann, S., 1991. Craquage thermique de melanges d'hydrocarbures a haute pression: etude cinetique experimentale et modelisation numerique, implications pour la geochimie petroliere. Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.

Kojonen, K.K., Roberts, A.C., Isomäki, O.-P., Knauf, V.V., Johanson, B., Pakkanen, L., 2004. Tarkianite, (Cu, Fe)(Re, Mo)4S8, a new mineral species from the hotura mine, Nivala, Finland. Can. Miner. 42, 539–544.

Landais, P., Monthioux, M., 1988. Closed system pyrolysis: an efficient technique for simulating natural coal maturation. Fuel Process. Technol. 20, 123–132.

Landais P., 1993. Bitumens in ore deposits. In "Bitumens in ore deposits", Parnell J, Kucha H., Landais P. Ed. Special Publication n°9 of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits. 213-239.

Levasseur, S., Birck, J.-L., Allegre, C.-J., 1998. Direct Measurement of femtomoles of osmium and the 187Os/186Os ratio in seawater. Science 282, 272–274.

Levasseur, S., Birck, J.-L., Allegre, C.-J., 1999. The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. Earth Planet. Sci. Lett. 174, 7–23.

Lewan, M.D. and Fisher, J.B., 1994. Organic acids from petroleum source rocks. In: Pittman, E.D. and Lewan, M.D., Editors, 1994. Organic Acids in Geological Processes, Springer-Verlag, New York, pp. 70–114.

Lewan, M.D., 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 3691–3723.

Lewan, M.D., Ruble, T.E., 2002. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. Org. Geochem. 33, 1457–1475.

Lillis, P.G., Selby, D., 2013. Evaluation of the rhenium–osmium geochronometer in the Phosphoria petroleum system, Bighorn Basin of Wyoming and Montana, USA. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 312–330.

López, L., Lo Mónaco, S., Galarraga, F., Lira, A., Cruz, C., 1995. V/Ni ratio in maltene and asphaltene fractions of crude oils from the west Venezuelan basin: correlation studies. Chem. Geol. 119, 255–262.

Mahdaoui, F., Reisberg, L., Michels, R., Hautevelle, Y., Poirier, Y., Girard, J.-P., 2013. Effect of the progressive precipitation of petroleum asphaltenes on the Re-Os radioisotope system. Chem. Geol.

Manning, L.K., Frost, C.D., Branthaver, J.F., 1991. A neodymium isotopic study of crude oils and source rocks: potential applications for petroleum exploration. Chem. Geol. 91, 125–138.

Martin, C.E., Peucker-Ehrenbrink, B., Brunskill, G., Szymczak, R., 2001. Osmium isotope geochemistry of a tropical estuary. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 3193–3200.

McFadzean, B.J., 2008. The kinetics and associated equilibria of high oxidation state osmium complexes (Thesis).

Meisel, T., Moser, J., Fellner, N., Wegscheider, W., Schoenberg, R., 2001. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion. Analyst 126, 322–328.

Michel-le pierres, K., Gal, F., Brach, M., Guignat, S., 2010. Radon, helium and CO2 measurements in soils overlying a former exploited oilfield, Pechelbronn district, Bas-Rhin, France. J. Environ. Radioact. 101, 835–846.

Miller, C.A., 2004. Re-Os dating of algal laminites: reduction-enrichment of metals in the sedimentary environment and evidence for new geoporphyrins. University of Saskatchewan, Saskatoon.

Miller, C.A., Peucker-Ehrenbrink, B., Walker, B.D., Marcantonio, F., 2011. Re-assessing the surface cycling of molybdenum and rhenium. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 7146–7179.

Morford, J.L., Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 1735–1750.

Okamoto, H., Massalski, T.B., 1984. The Au-Os (Gold-Osmium) System. Bull. Alloy Phase Diagrams 5, 382–382.

Ong, A., 2013. Réservoirs silicoclastiques très enfouis: Caractérisation diagénétique et modélisation appliquées aux champs pétroliers du Viking Graben (Mer du Nord). Université de Lorraine, Nancy.

Parnell, J., 1988. Metal enrichments in solid bitumens: A review. Miner. Deposita 23, 191–199.

Paul, M., 2008. Étude des isotopes de l'osmium dans les eaux souterraines du Bangladesh et les sédiments himalayens: implications et rôle de l'érosion himalayenne sur le budget océanique de l'osmium (Thèse de doctorat). Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

Paul, M., Reisberg, L., Vigier, N., 2009. A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water samples. Chem. Geol. 258, 136–144.

Paul, M., Reisberg, L., Vigier, N., Zheng, Y., Ahmed, K.M., Charlet, L., Huq, M.R., 2010. Dissolved osmium in Bengal plain groundwater: Implications for the marine Os budget. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 3432–3448.

Pegram, W.J., Esser, B.K., Krishnaswami, S., Turekian, K.K., 1994. The isotopic composition of leachable osmium from river sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 128, 591–599.

Person, M., Garven, G., 1992. Hydrologic constraints on petroleum generation within continental rift basins; theory and application to the Rhine Graben. AAPG Bull. 76, 468–488.

Peucker-Ehrenbrink, B., Hannigan, R.E., 2000. Effects of black shale weathering on the mobility of rhenium and platinum group elements. Geology 28, 475–478.

Peucker-Ehrenbrink, B., Ravizza, G., 2000. The marine osmium isotope record. Terra Nova 12, 205–219.

Pierson-Wickmann, A.-C., Reisberg, L., France-Lanord, C., 2000. The Os isotopic composition of Himalayan river bedloads and bedrocks: importance of black shales. Earth Planet. Sci. Lett. 176, 203–218.

Pierson-Wickmann, A.-C., Reisberg, L., France-Lanord, C., 2002. Behavior of Re and Os during low-temperature alteration: Results from Himalayan soils and altered black shales. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 1539–1548.

Ravizza, G., Esser, B.K., 1993. A possible link between the seawater osmium isotope record and weathering of ancient sedimentary organic matter. Chem. Geol. 107, 255–258.

Ravizza, G., Turekian, K.., Hay, B.., 1991. The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 3741–3752.

Ravizza, G., Turekian, K.K., 1989. Application of the 187Re-187Os system to black shale geochronometry. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 3257–3262.

Reisberg, L., Raymond Michels, Yann Hautevelle, 2008. Re/Os fractionation during generation and evolution of hydrocarbons. Geochim. Cosmochim. Acta A786.

Rooney, A.D., Chew, D.M., Selby, D., 2011. Re–Os geochronology of the Neoproterozoic–Cambrian Dalradian Supergroup of Scotland and Ireland: Implications for Neoproterozoic stratigraphy, glaciations and Re–Os systematics. Precambrian Res. 185, 202–214.

Rooney, A.D., Selby, D., Lewan, M.D., Lillis, P.G., Houzay, J.-P., 2012. Evaluating Re–Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments. Geochim. Cosmochim. Acta 77, 275–291.

Roy-Barman, M., Allègre, C.J., 1995. 187Os/186Os in oceanic island basalts: tracing oceanic crust recycling in the mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 129, 145–161.

Selby, D., Creaser, R.A., 2003. Re–Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods. Chem. Geol. 200, 225–240.

Selby, D., Creaser, R.A., 2005a. Direct radiometric dating of the Devonian-Mississippian time-scale boundary using the Re-Os black shale geochronometer. Geology 33, 545 – 548.

Selby, D., Creaser, R.A., 2005b. Direct Radiometric Dating of Hydrocarbon Deposits Using Rhenium-Osmium Isotopes. Science 308, 1293–1295.

Selby, D., Creaser, R.A., Dewing, K., Fowler, M., 2005. Evaluation of bitumen as a 187Re–187Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada. Earth Planet. Sci. Lett. 235, 1–15.

Selby, D., Creaser, R.A., Fowler, M.G., 2007. Re–Os elemental and isotopic systematics in crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 378–386.

Sharma, M., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., 1997. The concentration and isotopic composition of osmium in the oceans. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 3287–3299.

Sharma, M., Wasserburg, G.J., 1997. Osmium in the rivers. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 5411–5416.

Sharma, M., Rosenberg, E.J., Butterfield, D.A., 2007. Search for the proverbial mantle osmium sources to the oceans: Hydrothermal alteration of mid-ocean ridge basalt. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 4655–4667.

Smoliar, M., Walker, R.J., Morgan, J., 1996. Re-Os Ages of Group IIA, IIIA, IVA, and IVB Iron Meteorites. Science 271, 1099–1102.

Spirakis, C.S., 1996. The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks. Ore Geol. Rev. 11, 53–69.

Summa, L.., Goodman, E.., Richardson, M., Norton, I.., Green, A.., 2003. Hydrocarbon systems of Northeastern Venezuela: plate through molecular scale-analysis of the genesis and evolution of the Eastern Venezuela Basin. Mar. Pet. Geol. 20, 323–349.

Talukdar, S., Gallango, O., Ruggiero, A., 1988. Generation and migration of oil in the Maturin Subbasin, Eastern Venezuelan basin. Org. Geochem. 13, 537–547.

Tanner, S.D., Holland, J.G., 2001. Plasma Source Mass Spectrometry: The New Millennium. Royal Society of Chemistry.

Tessalina, S.G., Yudovskaya, M.A., Chaplygin, I.V., Birck, J.-L., Capmas, F., 2008. Sources of unique rhenium enrichment in fumaroles and sulphides at Kudryavy volcano. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 889–909.

Treibs, A., 1934. Chlorophyll- und Häminderivated in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphlaten. Ann. Chem. 42–62.

Vaughan, G.B., Tynan, E.C., Yen, T.F., 1970. Vanadium complexes and porphyrins in asphaltene, 2. The nature of highly aromatic substituted porphins and their vanadyl chelates. Chem. Geol. 6, 203–219.

Völkening, J., Walczyk, T., G. Heumann, K., 1991. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 105, 147–159.

Warren, E.A., Smalley, P.C., 1993. The chemical composition of North Sea formation waters: a review of their heterogeneity and potential applications. Geol. Soc. Lond. Pet. Geol. Conf. Ser. 4, 1347–1352.

Warren, E.A., Smalley, P.C., 1994. North Sea Formation Waters Atlas. Geological Society.

Woodhouse, O.., Ravizza, G., Kenison Falkner, K., Statham, P.., Peucker-Ehrenbrink, B., 1999. Osmium in seawater: vertical profiles of concentration and isotopic composition in the eastern Pacific Ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 173, 223–233.

Xiong, Y., Wood, S.A., 1999. Experimental determination of the solubility of ReO2 and the dominant oxidation state of rhenium in hydrothermal solutions. Chem. Geol. 158, 245–256.

Xiong, Y., Wood, S.A., 2001. Hydrothermal Transport and Deposition of Rhenium under Subcritical Conditions (up to 200°C) in Light of Experimental Studies. Econ. Geol. 96, 1429–1444.

Xiong, Y., Wood, S.A., 2002. Experimental determination of the hydrothermal solubility of ReS2 and the Re-ReO2 buffer assemblage and transport of rhenium under supercritical conditions. Geochem. Trans. 3, 1.

Xiong, Y., 2003. Solubility and speciation of rhenium in anoxic environments at ambient temperature and applications to the Black Sea. Deep-Sea Res. Part -Ocean. Res. Pap. 50, 681–690.

Xiong, Y., Wood, S., Kruszewski, J., 2006. Hydrothermal Transport and Deposition of Rhenium Under Subcritical Conditions Revisited. Econ. Geol. 101, 471–478.

Xu, G., Hannah, J.L., Stein, H.J., Bingen, B., Yang, G., Zimmerman, A., Weitschat, W., Mørk, A., Weiss, H.M., 2009. Re–Os geochronology of Arctic black shales to evaluate the Anisian–Ladinian boundary and global faunal correlations. Earth Planet. Sci. Lett. 288, 581–587.

Yamashita, Y., Takahashi, Y., Haba, H., Enomoto, S., Shimizu, H., 2007. Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater–sediment systems. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 3458–3475.

Yang, Y., Saiers, J.E., and Barnett, M.O., 2013. Impact of Interactions between Natural Organic Matter and Metal Oxides on the Desorption Kinetics of Uranium from Heterogeneous Colloidal Suspensions. Env.l Sci. and Techn., 47, 2661–2669.

Yudovskaya, M.A., Tessalina, S., Distler, V.V., Chaplygin, I.V., Chugaev, A.V., Dikov, Y.P., 2008. Behavior of highly-siderophile elements during magma degassing: A case study at the Kudryavy volcano. Chem. Geol. 248, 318–341.

9 Appendix

- Temporal evolution

		Oils			Waters		
Contact time	series	$m_{Oil}^{t=0}$ (±0.0003 g)	m_{Oil}^{tf} (±0.0003 g)	Percentage	$V_{H20}^{t=0}$ (±0.2 mL)	V_{H20}^{tf} (±0.0003 g)	Percentage
6 h	1	0.9902	0.5260	53	9.0	5.6764	63
	2	0.9914	0.5477	55	9.0	6.4090	71
	3	1.0364	0.9775	94	9.0	8.5403	95
	4	1.0380	0.9884	95	9.0	8.7264	97
24 h	1	0.9636	0.5643	59	9.0	2.8115	31
	2	1.0291	0.8270	80	9.0	4.8304	54
	3	1.0081	0.9544	95	9.0	8.7339	97
	4	~1	0.9864	99	9.0	8.7399	97
48 h	1	1.0107	0.4219	42	9.0	7.6667	85
	2	0.9991	0.9550	96	9.0	8.1429	90
	3	1.0861	0.9986	92	9.0	8.4964	94
	4	1.0314	*1.1969*	*116*	9.0	8.0722	90
120 h	1	0.9922	0.9270	93	9.0	8.4230	94
	2	1.0417	0.9956	96	9.0	8.2660	92
	3	1.0143	0.9479	93	9.0	8.5138	95
	4	1.0100	0.9502	94	9.0	8.1434	90
	Zuata	1.0009	0.8819	88	9.0	8.4602	94
	45°C	1.0016	0.9500	95	9.0	8.7807	98
	80°C	1.0228	0.9623	94	9.0	8.7559	97
216 h	1	1.0751	1.0016	93	9.0	7.5595	84
	2	0.9923	0.9344	94	9.0	7.2657	81
	3	1.0125	0.8817	87	9.0	8.5372	95
	4	1.0770	0.9389	87	9.0	8.6152	96
288 h	1	1.0017	0.5308	53	9.0	7.9319	88
	2	1.0069	*1.2313*	*122*	9.0	7.5673	84
360 h	1	1.0020	0.9621	96	9.0	7.5262	88
	2	0.9957	0.9675	97	9.0	7.6247	84
	3	1.0056	0.8885	88	9.0	8.0080	89
	4	1.0050	0.8714	88	9.0	8.6382	96

Italics: samples with apparent mass recovery greater than 100%. See text for discussion of mass change during experiments.

- Variation of Re concentration

		Oils			Waters		
[Re] ng/g[a]	series	$m_{Oil}^{t=0}$ (±0.0003 g)	m_{Oil}^{tf} (±0.0003 g)	Percentage	$V_{H20}^{t=0}$ (±0.2 mL)	V_{H20}^{tf} (±0.0003 g)	Percentage
1	1	0.9799	0.9343	95	9.0	7.33305	82
	2	1.0382	0.9512	92	9.0	7.65801	85
1000	1	1.0171	0.9420	93	9.0	7.40537	82
	2	1.0385	0.9907	95	9.0	6.43719	72
5000	1	1.0006	*1.1243*	*112*	9.0	6.82605	76
	2	0.9937	*1.0320*	*104*	9.0	7.13844	79
10000	1	1.0166	0.9439	93	9.0	7.66665	85
50000	1	1.0073	0.8964	89	9.0	6.44899	72
	2	1.0075	0.8840	88	9.0	6.62497	73
100000	1	0.9985	0.9266	93	9.0	4.94811	55
	2	0.9979	*1.0085*	*101*	9.0	6.86595	76

a) Initial Re concentration in the aqueous phases.

Italics: samples with apparent mass recovery greater than 100%. See text for discussion of mass change during experiments.

CHAPITRE III

PARTIE III :

SPECIATION DU RHENIUM ET DE L'OSMIUM DANS LES HUILES

Partie III : Spéciation du rhénium et de l'osmium dans les huiles

Afin de pouvoir valider l'utilisation du système Re-Os comme géochronomètre, il apparaît nécessaire de mettre en évidence les mécanismes d'incorporation de ces éléments dans les solvants organiques, et plus particulièrement dans les pétroles. Des travaux précédents ont suggéré la forte affinité de ces éléments pour les phases organiques naturelles (Miller, 2004; Selby et al., 2005; Selby et Creaser, 2005a,b). Cependant, beaucoup d'aspects du comportement chimique de ces deux éléments connus comme étant chalcophiles et sidérophiles restent incompris.

En général, la teneur en métaux traces dans le pétrole peut varier de quelques µg/g à plus de 1000 µg/g (ex : V, Ni, Mo). Une partie de ces métaux (ex : V et Ni) est connue pour être intégrée en partie dans des structures porphyriniques (Treibs, 1934 ; Manning et al., 1991). Le reste des métaux se présenterait sous des formes non-porphyriniques (Muller et al., 1980). Cependant, ces dernières formes sont très peu connues. Le rhénium et l'osmium sont présents dans les huiles à des teneurs beaucoup plus faibles que le vanadium et le nickel (généralement de l'ordre du ng/g ou du pg/g). Il a été observé dans les milieux géologiques (pétrole, kérogène) que le rhénium et l'osmium avaient une affinité apparente pour la matière organique (Miller, 2004; Selby and Creaser, 2005a, 2005b; Selby et al., 2005). Il a également été montré que le rhénium et l'osmium comme la plupart des métaux d'une huile (>90 % pour le rhénium et 83 % pour l'osmium) étaient principalement localisés dans la fraction asphalténique (Selby et al., 2007). Cependant, pour ce qui relève de la nature des liaisons reliant le rhénium et l'osmium à la matière organique, très peu d'études (Miller, 2004) ont été réalisées et aucune n'aborde de façon directe la spéciation du rhénium et de l'osmium dans les pétroles. Hormis le vanadium, le nickel et le mercure (Tao et al., 1998 ; Wilhelm et al., 2006), la plupart des métaux de l'huile souffrent également de ce manque d'informations quant à leur spéciation.

Selby et Creaser (2003) ont montré que l'utilisation de différentes méthodes de lessivage pour extraire la matière organique à partir de roches sédimentaires pouvait affecter les quantités de rhénium extrait, suggérant ainsi l'existence de plusieurs formes de complexes organométalliques pour le rhénium dans les huiles. Cet effet est beaucoup moins prononcé pour l'osmium, qui de plus est nettement moins abondant. Il a également été suggéré que le

rhénium et l'osmium ne sont pas portés par les mêmes complexes. Dans ses travaux de thèse, Miller (2004) réalise également des extractions (par Soxhlet) de la matière organique à partir de roche sédimentaire riche en matière organique. L'analyse des métaux dans l'extrait organique montre que le rhénium, par cette méthode, était extractible au même titre que le vanadium et le nickel alors que l'osmium ne l'était pas. Par cette constatation, Miller (2004) suggère alors que le rhénium, comme le vanadium et le nickel, est porté par des porphyrines et que l'osmium ne l'est pas. Cependant, l'hypothèse qui consiste à penser que le rhénium et l'osmium sont localisés dans les porphyrines est en contradiction avec le fait que plus de 83% du rhénium et de l'osmium sont localisés dans les asphaltènes (Selby et Creaser, 2005b). En effet, dans l'huile, les structures porphyriniques ne sont pas spécifiques à la fraction asphaltènes.

Nous avons montré précédemment que deux principaux phénomènes sont susceptibles de modifier les teneurs en Re et Os dans les fluides pétroliers : la perte de Re-Os par précipitation des asphaltènes et le gain de Re-Os par contact avec les eaux de bassins. La perte de Re-Os par précipitation d'asphaltènes n'entrainant pas de modification dans les rapports Re/Os ; il a été suggéré que ces éléments soient liés (type de liaison inconnue) aux mêmes types d'entités organiques ou aux mêmes types de fonctions chimiques. Ces expériences (chapitre III partie 1) ont également démontrés une différence de comportement entre Re-Os et V-Ni suggérant que ces derniers ne sont pas portés par les mêmes fonctions (conclusion contraire à celle de Miller (2004)). Par ailleurs, les résultats des expériences de contact entre des solutions aqueuses de Re et d'Os et des huiles naturelles confirment la forte affinité de ces métaux pour la matière organique. En effet, ces expériences ont montré un enrichissement en Re et Os dans les huiles supérieur à 200 µg/g. Ainsi, l'intérêt des études de spéciation est de mettre en évidence la forme chimique sous laquelle ces deux éléments sont incorporés dans la phase organique. La capacité de l'huile à absorber (et eventuellement stabiliser) ces éléments dépend de la forme chimique de ces derniers. Ainsi, une meilleure compréhension des processus impliqués dans leur transfert vers la matière organique permettrait de définir les facteurs contrôlant leur fractionnement dans les systèmes pétroliers. Ces connaissances permettraient ainsi de contraindre les circonstances pour lesquels le système radiochronométrique peut être utilisé pour dater l'évolution des pétroles. Or, la compréhension du comportement géochimique de Re et Os dans les pétroles passe par la détermination de leurs états chimiques, qui restent inconnus à ce jour.

Une difficulté majeure pour l'étude de la spéciation de Re et Os dans les huiles naturelles est leur très faible concentration. Aucune technique analytique ne permet d'étudier ces espèces chimiques de façon directe sur ce type d'échantillons. Cependant, l'incorporation de Re et Os grâce aux expériences de contact nous a permis d'enrichir les huiles jusqu'à l'obtention de concentration compatibles avec des techniques d'analyses directes telle que la spectroscopie d'absorption des rayons X utilisant le rayonnement synchrotron.

1 Analyse de Re et Os par spectroscopie d'absorption des rayons X (rayonnement synchrotron)

La spectroscopie d'absorption des rayons X ou XAS (X-ray Absoption Spectroscopy) permet d'accéder à des informations directes sur l'état chimique des métaux dans une matrice donnée. L'objectif de cette étude est ainsi de déterminer la structure locale de Re et Os dans les pétroles, ce qui permettrait de comprendre leur affinité pour la matière organique et leur mécanisme d'incorporation lors des expériences de contact avec les phases aqueuses.

Ainsi, pour évaluer l'état d'oxydation et la structure chimique locale de Re et Os, les deux régions spectrales des spectres XAS (EXAFS + XANES) ont été utilisées (Figure 47). EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure; XANES: X-ray absorption near edge spectroscopy. Les principes de la production des rayons X par synchrotron et de la spectroscopie d'absorption X sont résumés dans l'annexe à la fin du manuscript.

La région XANES du spectre est particulièrement sensible à l'état d'oxydation, mais aussi à la symétrie et à la nature des premiers atomes voisins. La position du seuil d'absorption dépend à la fois de l'état d'oxydation et de la symétrie de coordination. Contrairement à la région EXAFS, les phénomènes de rétrodiffusion multiple prédominent dans la région du seuil, se traduisant par des structures dans les 50 eV suivant le saut d'absorption.

Les oscillations (région EXAFS), dues aux phénomènes de rétrodiffusion (majoritairement de rétrodiffusion simple dans ce domaine en énergie) par les atomes voisins fournissent des informations sur les distances entre l'atome absorbeur et les atomes voisins, leur nombre ainsi que leur nature (Koningsberger et Prins, 1988; Teo, 1986).

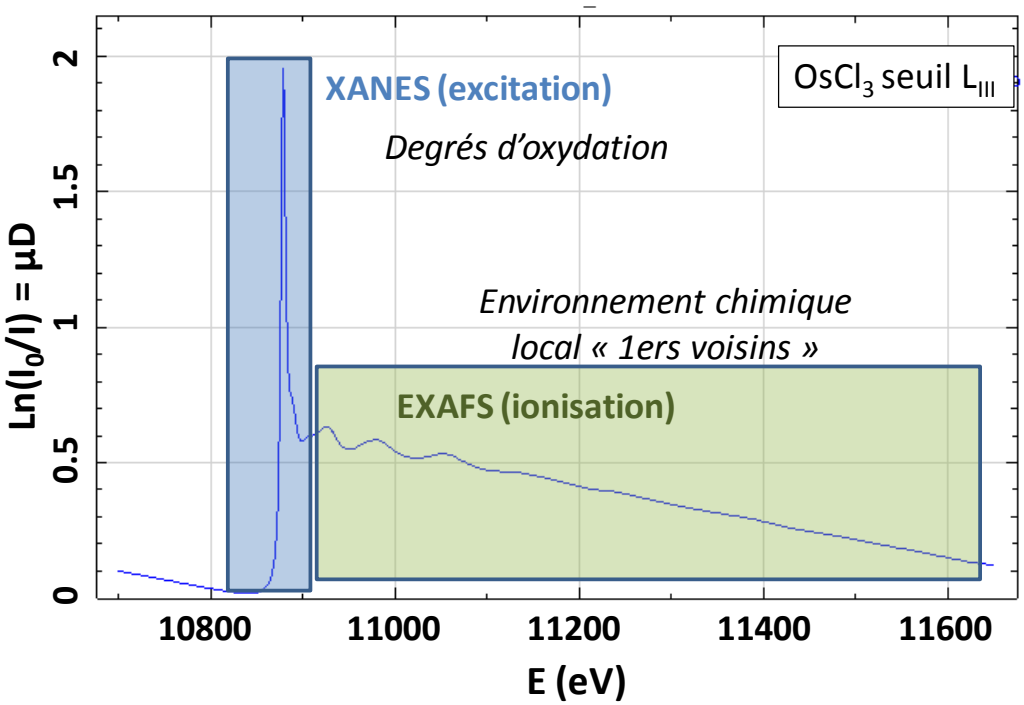


Figure 47. Exemple d'un spectre d'absorption X (spectre XAS = XANES + EXAFS)

Les analyses de Re et Os par spectroscopie d'absorption X ont été réalisées sur la ligne de lumière BM30B (Beamline 30B), également appelée ligne FAME (French Absorption spectroscopy beamline in Material Environnement). FAME est une des 40 lignes de lumières autour de l'anneau de stockage de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), à Grenoble (France). Elle est notamment dédiée à la recherche structurale dans les systèmes environnementaux et biologiques dilués.

La caractéristique d'une expérience de spectroscopie d'absorption X est d'obtenir un faisceau monochromatique, dont la forme, la taille et l'intensité ne varient pas avec l'énergie (domaines de 1000 eV). La ligne FAME utilise un monochromateur à cristaux qui permet de sélectionner les gammes d'énergie de l'élément et du seuil d'intérêt. Pour les expériences aux seuils L_{III} et L_I de Re et Os, des cristaux Si (220) ont été utilisés, car ils fournissent une résolution de 0.558 eV pour le seuil L_{III} de l'Os et 0.54 eV pour le seuil L_{III} du Re. Le faisceau monochromatique est focalisé à l'aide de miroirs sur une surface de 200*300 µm. Des spectres ont été acquis aux seuils L_{III} et L_I du Re et de l'Os, pour des huiles artificiellement enrichies en Re ou Os. Des composés de références ont également été analysés. Les échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un détecteur de fluorescence Canberra 36 éléments, alors que les composés de références ont été enregistrés en transmission. Toutes les mesures ont été effectuées à la température de l'hélium liquide, c'est à dire 4 K.

2 Echantillons et composés de référence

2.1 Les échantillons

La sensibilité du détecteur de fluorescence (quelques dizaines de µg/g pour les éléments ciblés) a nécessité de travailler sur des échantillons artificiellement enrichis en Re et Os. Les expériences de contact prévues pour cette étude ont été réalisées dans des flacons en téflon avec une plus grande capacité (60 cm^3) que les creusets en or (18 cm^3) utilisés dans la partie II de ce chapitre. Leur protocole de préparation est expliqué dans la partie II et rappelé sur la Figure 48. Cette préparation a consisté à mettre en contact des solutions aqueuses de ReO_4NH_4 et $OsCl_6(NH_4)_2$ avec des huiles naturelles (Zuata et Pechelbronn) à basse température (25 et 45°C ; Figure 48). Pour éviter les interférences entre Re et Os (énergies proches) pendant les mesures XAS, chaque élément a été étudié séparément. Les huiles ont donc été préparées uniquement avec Re ou uniquement avec Os. Certaines huiles artificiellement enrichies ont été fractionnées en maltènes et en asphaltènes. Le protocole de fractionnement utilisé est décrit dans la première partie de ce chapitre (3.1 Bulk asphaltene extraction from oil). Ainsi, les analyses XAS ont été réalisées sur des huiles totales, des fractions d'asphaltènes et des fractions de maltènes (Figure 48).

L'ensemble des échantillons préparés et analysés par XAS est présenté dans le Tableau 27. Les eaux issues de ces expériences de contact ont été analysées par spectrométrie de masse et les résultats présentés dans la partie II de ce chapitre (Figure 48).

Choix des huiles :

Les expériences de contact réalisées expressément pour les analyses d'absorption X ont été mises en œuvre de façon à vérifier l'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la spéciation de Re et Os au sein de la matière organique. Ainsi, les huiles Zuata et Pechelbronn ont été choisies pour leurs compositions et caractéristiques différentes (Tableau 16 ; Partie II). Zuata étant une huile plus soufrée et contenant plus d'asphaltènes que Pechelbronn, cette étude permettra de vérifier la corrélation souvent mise en évidence dans la littérature entre les métaux, le soufre et les asphaltènes. De plus, Re et Os ont pour caractéristique d'être chalcophiles.

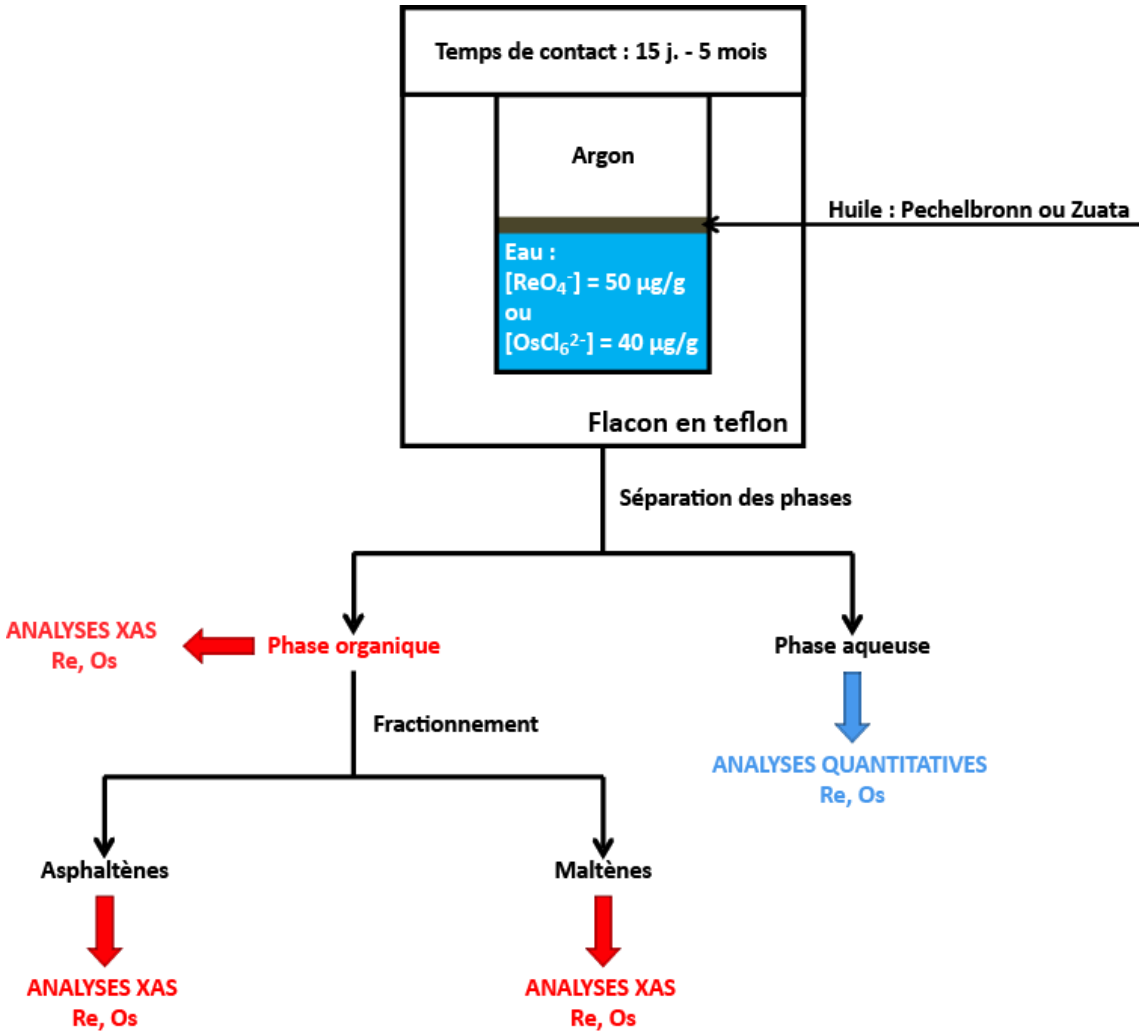


Figure 48. Protocole expérimental des analyses XAS. Les concentrations indiquées sont relatives aux éléments Re et Os et non pas à leur complexe respectif (ReO_4^- et $OsCl_6^{2-}$)

Choix de la température des expériences de contact :

Pour saturer les huiles en Os et Re les concentrations métalliques des phases aqueuses étaient respectivement de 40 et 50 µg/g. Etant donné ces fortes concentrations et pour éviter tout risque de formation de tetroxyde d'osmium (OsO_4 ; forme toxique de l'osmium), les expériences n'ont été réalisées qu'à basse température. Ainsi, certaines expériences de contact ont été réalisées à température ambiante (25°C ; et atmosphère neutre comme décrit dans la partie II) mais avec une agitation des flacons (à l'aide d'une table agitation mécanique). D'autres ont été placées dans une étuve à 45°C. Cependant, pour tester l'effet de la température certaines expériences avec Re ont été réalisées à 150°C.

Choix du temps de contact :

Afin de contraindre l'effet de la cinétique sur l'incorporation des métaux dans la matière organique, les expériences de contact ont été réalisées sur des temps allant de 15 jours à 5 mois.

Tableau 27. Expériences préparées pour les expériences XAS. L'ensemble des expériences a été réalisé selon le protocole décrit dans la partie II (chapitre III). [a]Huile de départ (avant contact avec la phase aqueuse) ; [b]Concentration en Re et Os dans les phases aqueuses initiales, [c,d]Température et temps de contact durant les expériences. [e]Phases organiques analysées par XAS.

Expérience	huile[a]	$[Os]_{aq}$[b]	$[Re]_{aq}$[b]	T (°C)[c]	$T_{contact}$ (jours)[d]	Forme[e,*]
#1	Pechelbronn	40 ppm	0	agitation	98	huile
#2	Pechelbronn	40 ppm	0	agitation	15	Asphaltènes
#3	Pechelbronn	0	50 ppm	agitation	98	huile
#4 #4'	Pechelbronn	0	50 ppm	agitation	15	Asphaltènes Maltènes
#5	Zuata	40 ppm	0	agitation	130	huile
#6	Zuata	0	50 ppm	agitation	15	huile
#7 #7'	Zuata	0	50 ppm	agitation	15	Asphaltènes Maltènes
#8	Pechelbronn	40 ppm	0	45°C	30	huile
#9	Pechelbronn	0	50 ppm	45°C	150	huile
#10	Zuata	40 ppm	0	45°C	180	huile
#11	Zuata	0	50 ppm	45°C	30	huile
#12	Pechelbronn	0	50 ppm	150°C	48	huile
#13	Pechelbronn	0	50 ppm	150°C	48	Asphaltènes
#14	Pechelbronn	0	50 ppm	150°C	48	Asphaltènes

*Pour le rhénium, les eaux issues de ces expériences ont été analysés par ICP-MS (cf. Partie II ; Chapitre II)

2.2 Les composés de référence

L'acquisition de signaux sur des échantillons de référence ou échantillons standards permet d'effectuer une analyse qualitative des spectres expérimentaux. Les spectres de références ont été obtenus à partir de composés purs choisis en fonction du degré d'oxydation de Re ou Os et/ou de la nature de leurs premiers voisins. Ces composés de référence ont été obtenus commercialement (cf. 10 Annexe : les composés de référence). Pour le rhénium nous avons utilisé plusieurs composés pour lesquels ce dernier a des états d'oxydation différents $Re^{(VII)}O_4NH_4$ (s et aq.), $Re^{(VI)}O_3$ (s), $Re^{(IV)}S_2$ (s), et $Re^{(I)}Cl(CO)_5$ (s). Pour l'osmium nous

avons utilisé $Os^{(IV)}Cl_6(NH_4)_2$ (aq.), $Os^{(IV)}{}_3(CO)_{12}$ (s), $Os^{(IV)}O_2$ (s), $Os^{(III)}Cl_3$ (s) et $Os^{(II)}C_{10}(CH_3)_{10}$ (s). Des précisions sur la structure de ces composés sont données en annexe (10 Annexe : les composés de référénce). Pour les analyses, les composés de référence solides ont été dilués dans de la poudre de cellulose ou de nitrure de bore (BN) puis pressés sous forme de pastille (cf. 10 Annexe : les composés de référence).

3 Traitement des données expérimentales

Le traitement des données expérimentales a été réalisé grâce aux logiciels ATHENA et ARTEMIS (Ravel et Newville, 2005). Le logiciel ATHENA permet d'une part de normaliser les spectres et d'extraire les oscillations EXAFS. La normalisation consiste à déterminer l'énergie de seuil E_0, d'évaluer l'absorption atomique μ_0 (absorption qu'aurait l'atome d'intérêt en l'absence de voisins), d'éliminer le fond continu ou le coefficient d'absorption avant seuil dû aux atomes voisins (μ_c) ; absorption due aux éléments autres que l'atome d'intérêt.

Du spectre normalisé est ainsi extrait le signal EXAFS donnée par la fonction d'interférence $\chi(E)$ (Équation 1):

$$X(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E) - \mu_c(E)}$$

Équation 1. Formule de la fonction d'interference EXAFS, avec μ le coefficient d'absorption et μ0 le coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur.

Le signal EXAFS est ensuite tracé comme une fonction $\chi(k)$ (Équation 2) du vecteur d'onde du photoélectron (k (A^{-1}) ; Équation 3).

Facteur d'amplitude — Facteur de phase

$$\chi(k) = \sum_j \frac{A_j(k) N_j}{kR^2_j} \exp(-2k^2\sigma_j^2) \exp\left(\frac{-R_j}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR_j + \phi_j(k))$$

Facteur de Debye-Waller : Désordre thermique + désordre cristallographique

Équation 2. Formalisme mathématique des oscillations EXAFS χ(k) (Teo, 1986). Dans cette formule, $A_j(k)$ représente l'amplitude de rétrodiffusion, Φ(k), la fonction de déphasage, λ(k), le libre parcours moyen du photo éléctron, N_j, le nombre de voisins et R_j la distance interatomique.

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2}(E - E_0)}$$

Équation 3. Vecteur d'onde associé à l'onde électronique.
k (A^{-1}) est fonction de l'énergie cinétique E_c=E-E_0 ; h est la constante de Planck ; m_e, la masse de l'électron ; E, l'énergie incidente des photons et E0, l'énergie de seuil.

La suite du traitement consiste à filtrer le signal EXAFS par transformée de Fourier (passage de l'espace k ($Å^{-1}$) vers l'espace R (Å)). En effet, le signal EXAFS est une somme de sinusoïdes que l'on peut séparer sur la base de leur argument. Par transformée de Fourier on obtient donc une pseudo-fonction de distribution radiale présentant plusieurs pics dont la position en R est directement liée à la distance interatomique (diminuée du facteur de déphasage) et dont l'amplitude est proportionnelle au nombre de voisins N_j. Si la Fourier inverse est appliquée à un des pics, on obtient l'oscillation filtrée correspondante à une couche d'atomes donnée. Le passage par la transformée de Fourier est donc très utile pour l'interprétation du signal EXAFS.

L'extraction des informations structurelles est ensuite réalisée par ajustement du signal EXAFS expérimental sur une fonction EXAFS théorique grâce au logiciel ARTEMIS (Ravel and Newville, 2005).

4 Résultats

Comme rappelé dans l'introduction et dans la Figure 47, les spectres XAS présentent deux régions (XANES et EXAFS). C'est la partie XANES qui sera tout d'abord commentée. Dans cette partie du spectre, la caractéristique principale est la position du seuil d'absorption qui permet de déterminer l'état d'oxydation des atomes de rhénium et d'osmium dans les échantillons d'huiles.

4.1 Les seuils L_{III} et L_I de l'osmium/spéciation de l'osmium dans les huiles

4.1.1 Les spectres XANES, au seuil L_{III} de l'osmium

Des travaux précédents (Sakakibara et al. 2005, Yamashita et al 2007) montrent des spectres de référence (ex : Figure 49) sur des produits similaires à ceux utilisés dans cette étude. Bien que ces spectres aient été obtenus avec une résolution spectrale légèrement inférieure à celle fournie par les cristaux Si(220), ils permettent de souligner deux points majeurs :

- le seuil L_{III} de l'Osmium est très peu structuré et la nature des premiers voisins influence peu la forme du signal.

- la position du seuil d'absorption est sensible à l'état d'oxydation et se décale vers les plus hautes énergies quand on passe de 0 (Os metal) à +VIII (OsO_4). Cependant, le décalage entre $Os^{(III)}Cl_3$ et $Os^{(IV)}O_2$ est faible et ne représente que quelques eV d'une espèce à l'autre.

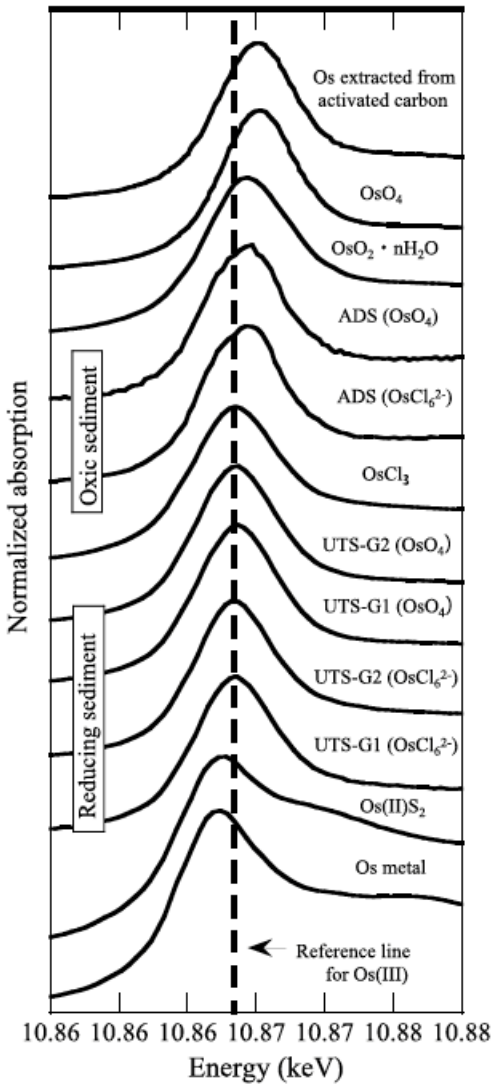


Figure 49. Spectres XANES au seuil L_{III} de l'osmium pour des composés de référence (OsO_4, $OsCl_3$, $OsO_2.nH_2O$, OsS_2, Os metal) et des sédiments enrichis en $OsCl_6(NH_4)_2$ et OsO_4. (Yamashita et al., 2007)

Les spectres XANES au seuil L_{III} de l'Os pour les composés de référence suivants ($Os_3(CO)_{12}$ (s), $Os_3C_{10}(CH_3)_{10}$ (s), $OsCl_3$ (s), OsO_2 (s), $OsCl_6(NH_4)_2$ (aq.)) et pour les échantillons organiques (huiles et asphaltènes) enrichis en osmium sont présentés sur la Figure 50.

Les échantillons d'huiles présentent une forme globale de spectres assez proche du spectre de l'espèce d'osmium utilisé dans les solutions aqueuses ($OsCl_6(NH_4)_2$ en solution ; Figure 50). En effet, le seuil est positionné à la même énergie que pour $OsCl_6(NH_4)_2$ (aq.), c'est à dire à 10875 eV, et une première oscillation apparaît à 10 925 eV (Figure 51), ce qui suggère que l'osmium se présente dans les huiles (et plus particulièrement dans les asphaltènes) sous la forme de $OsCl_6(NH_4)_2$ (aq.). Cette observation doit cependant être vérifiée par le traitement de la partie EXAFS, étant donné la relativement faible sensibilité des spectres XANES au seuil L_{III} de l'osmium. La comparaison des spectres de références obtenus pour $(Os_3(CO)_{12}$ et $Os_3C_{10}(CH_3)_{10}$ montrent pour le premier des oscillations à 10896 et 10937 eV, et pour le second une oscillation à 10920 eV. Ces structures après seuil sont décalées par rapport à celle observée pour les autres références et pour les huiles, plutôt centrée à 10925 eV. Ce décalage s'explique par des distances entre l'atome absorbeur et les premiers voisins plus faibles, et/ou une structure moléculaire différente autour de l'atome absorbeur.

La comparaison des spectres des huiles entre eux montre quelques légères différences entre les huiles Zuata et Pechelbronn. Ainsi, les échantillons #1 et #2 de Pechelbronn présentent le même épaulement juste après seuil qu'$OsCl_6(NH_4)_2$, malgré le fait que #1 est un échantillon d'huile tandis que #2 est un échantillon d'asphaltène. Cependant, cet épaulement est absent pour les échantillons #5 et #10 de Zuata (Figure 51). Cette légère différence entre les spectres XANES de l'huile Pechelbronn et de l'huile Zuata est certainement due à une modification de l'environnement local autour de l'osmium, une réorganisation des atomes de Cl de la première sphère de coordination par exemple. Cette hypothèse sera vérifiée par le traitement de la région EXAFS, au paragraphe suivant.

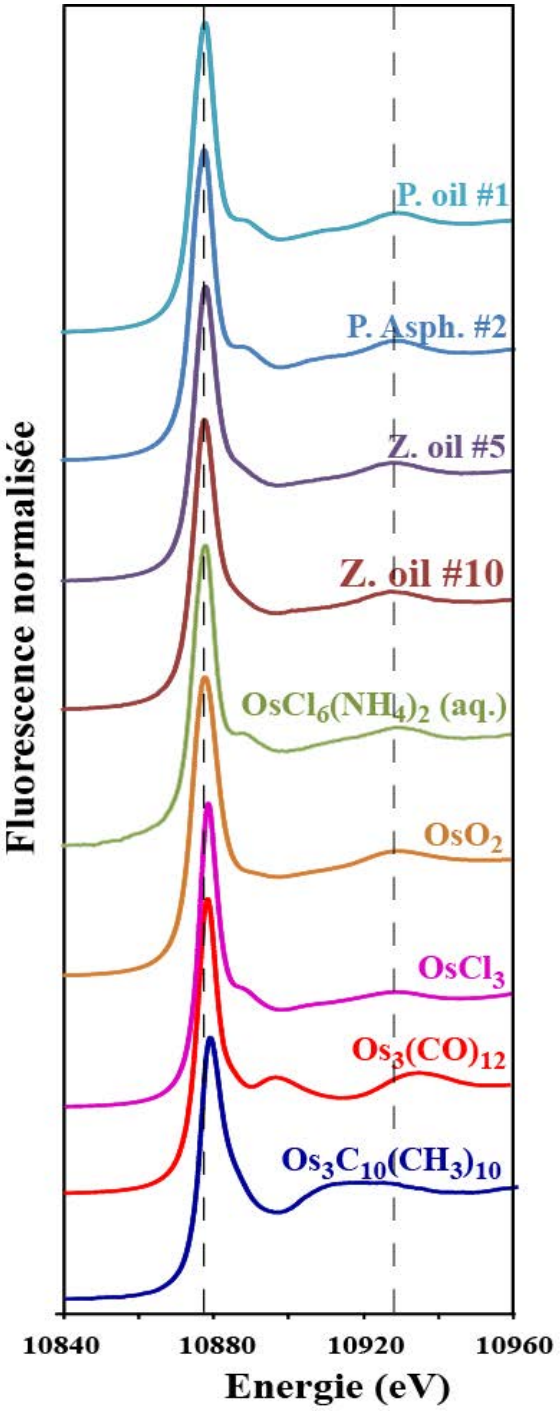


Figure 50. Spectres XANES au seuil L_{III} de Os pour des composés de référence ($Os_3(CO)_{12}$, $Os_3C_{10}(CH_3)_{10}$, $OsCl_3$, OsO_2, $OsCl_6(NH_4)_2$) et des échantillons d'huile et d'asphaltènes (cf. Tableau 29).

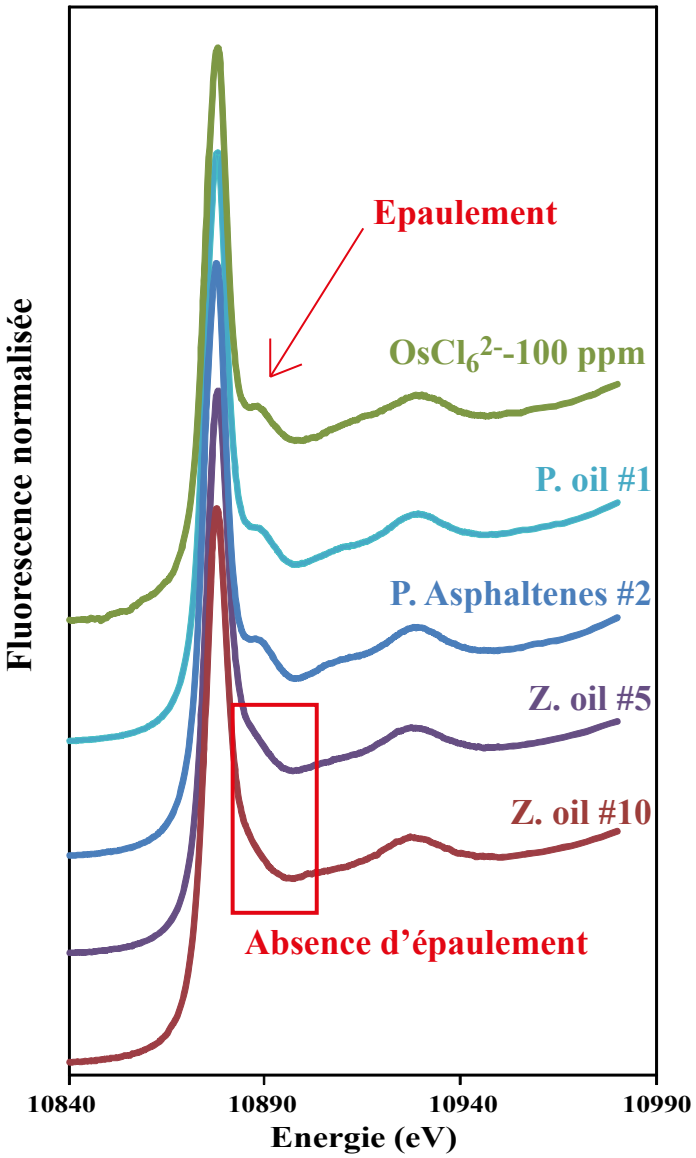


Figure 51. Spectres XANES au seuil L_{III} de Os des échantillons d'huiles enrichies en Os (cf. Tableau 29). La différence (épaulement) entre Pechelbronn, $OsCl_6^{2-}$ et les huiles Zuata dénote peut-être une modification dans la première sphère de coordination d'Os dans les huiles Zuata.

4.1.2 Les spectres XANES, au seuil L_I de l'osmium

Les spectres XANES au seuil L_I de l'Os pour les composés de référence suivants ($Os_3(CO)_{12}$, $Os_3C_{10}(CH_3)_{10}$, $OsCl_3$, OsO_2) ainsi que pour les échantillons (huiles et asphaltènes) enrichis en osmium sont présentés sur la Figure 52. La référence $OsCl_6(NH_4)_2$ n'ayant pas été analysée au seuil L_I, le spectre est manquant sur la Figure 52.

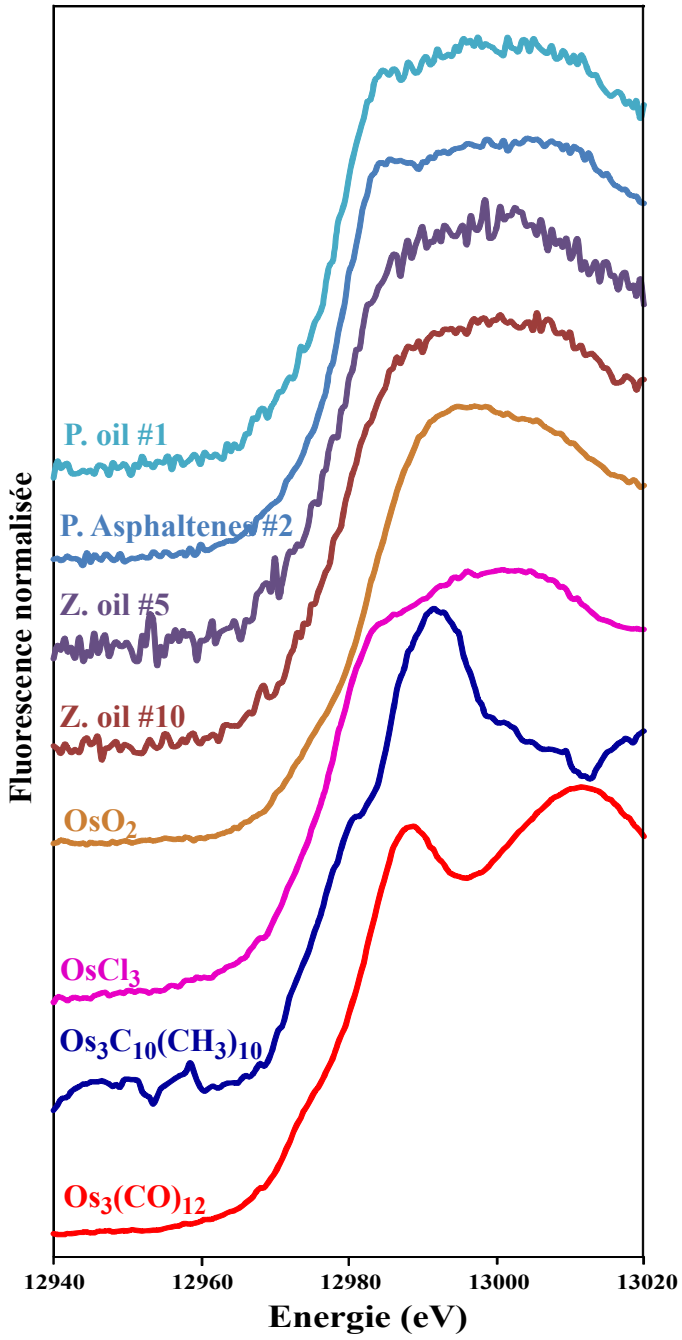


Figure 52. Spectres XANES au seuil L_I de l'Os pour les composés de référence ($Os_3(CO)_{12}$, $Os_3C_{10}(CH_3)_{10}$, $OsCl_3$ et OsO_2) et des échantillons d'huiles enrichies en Os (cf. Tableau 29). L'allure des spectres de référence diffère de celui des spectres des échantillons (huiles et asphaltènes). Une différence subtile est contastée entre Zuata et Pechelbronn. La référence $OsCl_6(NH_4)_2$ n'a pas été analysée au seuil L_I.

Les spectres au seuil L_I de l'osmium permettent de confirmer la coordination octaédrique, pour tous les échnatillons analysés. En effet, la différence entre les spectres de référence et les échantillons (huiles et asphaltènes de Zuata et Pechelbronn) est également visible au seuil L_I. De plus la différence subtile entre les spectres de Pechelbronn et ceux de Zuata est également constatée dans la Figure 52. Ainsi, le seuil d'absorption est beaucoup plus applati pour les spectres de Pechelbronn que pour les spectres de Zuata.

4.2 Les spectres EXAFS

Les oscillations EXAFS obtenues au seuil L_{III} de l'osmium pour les composés de référence $OsCl_3$, OsO_2 et $OsCl_6(NH_4)_2$ et les huiles (et asphaltènes) Zuata et Pechelbronn enrichies en Os sont présentées sur la Figure 53. Les oscillations EXAFS des échantillons P. Asph #2 et Z. Asph #10 ne sont exploitables que jusqu'à 8 $Å^{-1}$ (11000 eV) à cause d'une interférence avec le signal de fluorescence du germanium provenant des éléments semi-conducteurs du détecteur Canberra. Les échantillons P. oil #1 et Z. oil #5 ont pu être analysés sur une gamme plus large à l'aide d'un détecteur silicium. Les références ayant été analysées en transmission, leurs spectres n'ont pas eu ce problème d'interférence et sont exploitables jusqu'à 14 $Å^{-1}$ environ, en fonction du rapport signal/bruit.

Le formalisme mathématique des ondes de rétrodiffusion montre que la fréquence des oscillations est dépendante de la distance entre l'atome absorbeur ou central (Os) et l'atome voisin (2kRj, Équation 2). Plus la distance entre l'atome absorbeur et l'atome voisin est grande, plus la fréquence est grande, la distance étant elle-même fonction de la symétrie de coordination et de la répartition des charges ainsi que de la nature du voisin (hybridation des orbitales atomiques). La fréquence des oscillations pour le chloroosmate $OsCl_6(NH_4)_2$ est équivalente à celle des oscillations du chlorure d'osmium $OsCl_3$, la première sphère de coordination étant constituée pour ces deux composés de 6 atomes de chlore à une distance moyenne Os-Cl de 2,32 ± 0,01 Å (McCullough, 1936).

Pour le composé OsO_2, la première sphère de coordination est constituée de 2 sous-couches de 2 et 4 atomes d'oxygène à 1.96 Å et 2.00 Å respectivement (Baur et Khan, 1971). Par conséquent, les oscillations EXAFS de ce composé, prédominées par le signal de rétrodiffusion des premiers voisins, présentent des oscillations de plus faible fréquence.

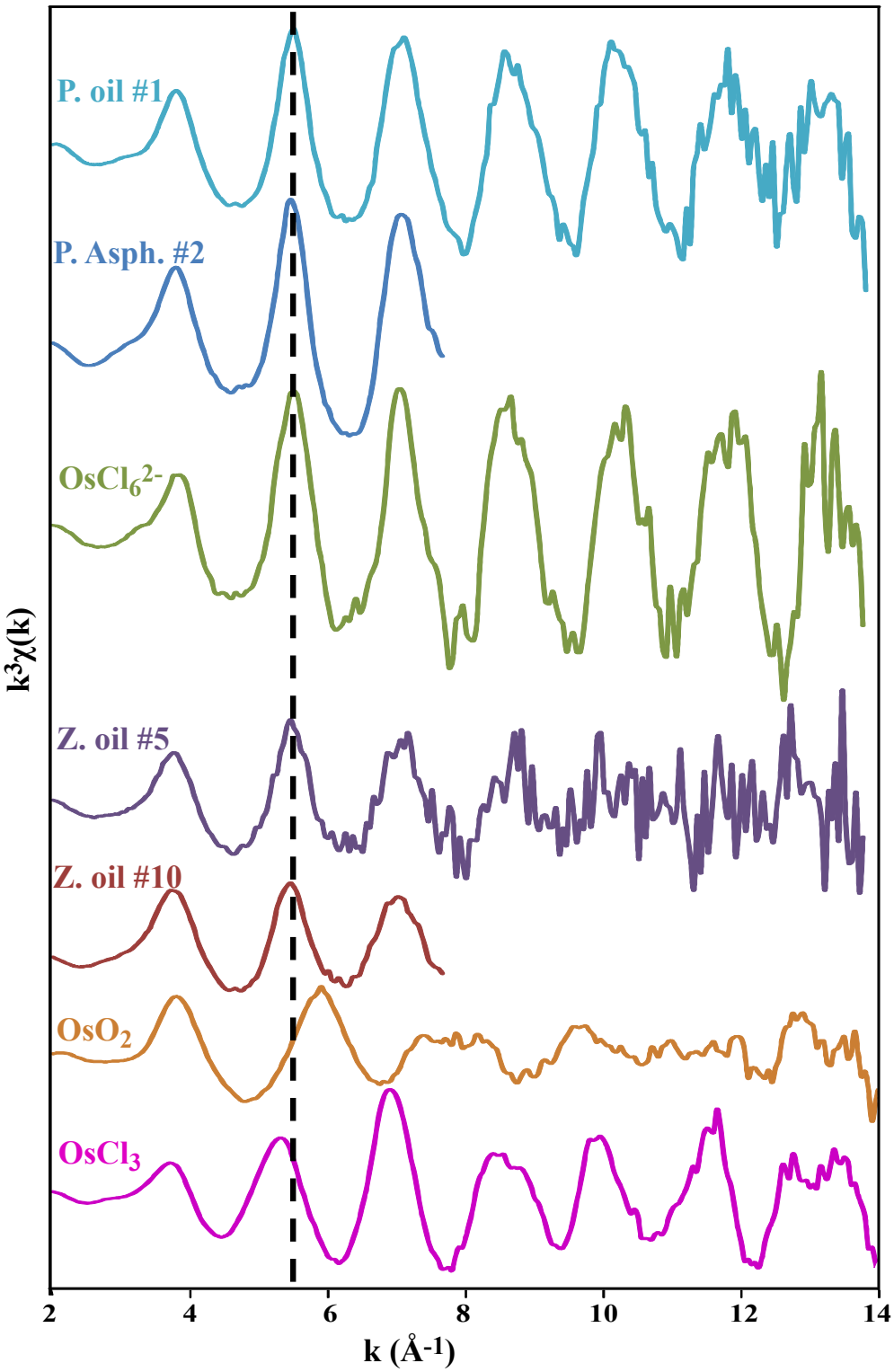


Figure 53. Oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ obtenues au seuil L_{III} de l'Os pour des composés de référence ($OsCl_3$, OsO_2, $OsCl_6(NH_4)_2$) et des huiles enrichies en osmium (cf. Tableau 29). Les spectres de fluorescence des échantillons P. Asph#2 et Z. oil#10 étant détériorés par la fluorescence du germanium (voir paragraphe sur la méthode), seule la partie en deça de 11000 eV a pu être exploitée pour l'EXAFS, ce qui explique l'arrêt du signal à 8 Å^{-1} environ. Pour les autres échantillons d'huiles, les signaux ont été obtenus à l'aide d'un autre détecteur, et pour les références, les spectres ont été acquis en mode transmission.

Dans le cas des huiles enrichies en osmium via une solution de chloroosmate, la fréquence des oscillations est proche de celles obtenues pour la solution d'$OsCl_6(NH_4)_2$, suggérant fortement une conservation de l'environnement local de l'osmium. Ceci confirme les observations sur les spectres XANES, et suggère la prédominance d'ions Cl dans la première sphère de coordination. Pour Pechelbronn (P. oil#1 et P. Asph#2), les oscillations EXAFS sont similaires à celles obtenues pour $OsCl_6(NH_4)_2$. Pour Zuata (Z. oil#5 et Z. Asph#10), on n'observe pas de déphasage par rapport aux oscillations obtenues pour $OsCl_6(NH_4)_2$ mais le signal est très bruité en fin de spectre à cause de la plus faible concentration en Os pour ces échantillons (Figure 53).

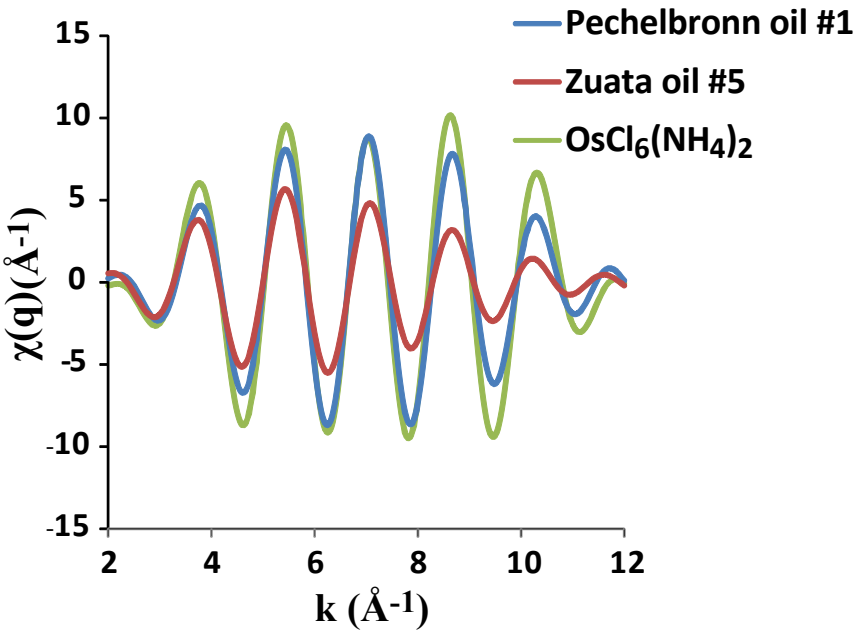


Figure 54. Oscillations filtrées par Filtre Fourier pour le chloroosmate en solution aqueuse, et le chloroosmate dans les huiles #1 (Pechelbronn) et #5 (Zuata). La diminution de l'amplitude des oscillations à hauts k dans les huiles par rapport au standard indique une modification dans l'organisation ou la nature des atomes proches voisins dans la complexation de l'Os. Intervalle k pour la transformée de Fourier (TF): [2-10 Å^{-1}], fenêtre de Hanning (τ=1), intervalle R pour la TF inverse: [1.2-2.25 Å] (pic principal).

La Figure 54 présente le signal EXAFS après filtration par transformée de Fourier (k=[2-10 Å^{-1}], R=[1.2-2.25 Å]). Cette figure confirme que la première sphère de coordination pour les trois échantillons présentés, référence incluse, sont assez semblables en termes de distance et de nature de voisin. La différence d'évolution de l'amplitude des oscillations avec k (enveloppe des oscillations) peut s'expliquer par plusieurs facteurs : (1) le nombre de premiers voisins Cl est diminué ; (2) l'organisation des premiers voisins est perturbée et se traduit par une distribution des distances plus large. Le formalisme mathématique de la rétrodiffusion fait intervenir le facteur de Debye Waller (Équation 2). Ce facteur est fonction de l'agitation thermique ainsi que du désordre structural, plus le désordre est grand plus le

terme exponentiel est petit et plus les oscillations sont faibles. Etant donné que les expériences ont été menées à 4K (He liquide), l'augmentation du terme σ_j serait plutôt attribuée à une modification de la distribution des chlores dans la première sphère de coordination (Équation 2).

4.3 Simulation des spectres EXAFS

Afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications de la forme chimique de l'osmium intégré dans les huiles, les courbes EXAFS expérimentales ont été reproduites ou fittées par des courbes théoriques. Celles-ci sont calculées à l'aide du module FEFF6 intégré dans le programme ARTEMIS, sur la base de données cristallographiques (coordonnées atomiques réduites, paramètres de maille et groupe d'espace). Les données cristallographiques utilisées pour l'osmium sont celles de l'OsO_2 (McCullough, 1936) et du sel K_2OsCl_6 (Baur et Khan, 1971). Ces données sont téléchargeables à partir du site http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php.

La Figure 55 montre les résultats obtenus pour la solution de chloroosmate $OsCl_6(NH_4)_2$, l'huile de Pechelbronn et l'huile de Zuata. Les simulations sont satisfaisantes pour la première sphère de coordination et un peu moins pour les voisins à plus grande distance.

Le Tableau 28 résume les paramètres de simulation et montre principalement la prédominance des voisins Cl dans la première sphère de coordination avec des distances Os-Cl semblables pour les trois composés ou échantillons.

Des essais de simulation incorporant des voisins O, Os ont été effectués, afin de démontrer l'absence de tels atomes dans l'environnement local de l'Os. Pour les chemins de rétrodiffusion plus grands qu'Os-Cl, il a été délibérément décidé de négliger la rétrodiffusion par NH_4, le contre-ion. Ce dernier est inséré dans le modèle cristallographique à la place des ions K, mais le calcul théorique suggérait des amplitudes de rétrodiffusion très faibles. En revanche, le même modèle met en évidence des chemins de diffusion de grande amplitude (25% par rapport à l'amplitude d'Os-Cl), impliquant deux ou trois atomes de Chlore (Os-Cl-Cl-Os, ou Os-Cl-Cl-Cl-Os). Un ou deux de ces chemins sont donc introduits dans la simulation. Les valeurs de nombre de voisins sont relatives et en aucun cas à prendre comme valeur absolue.

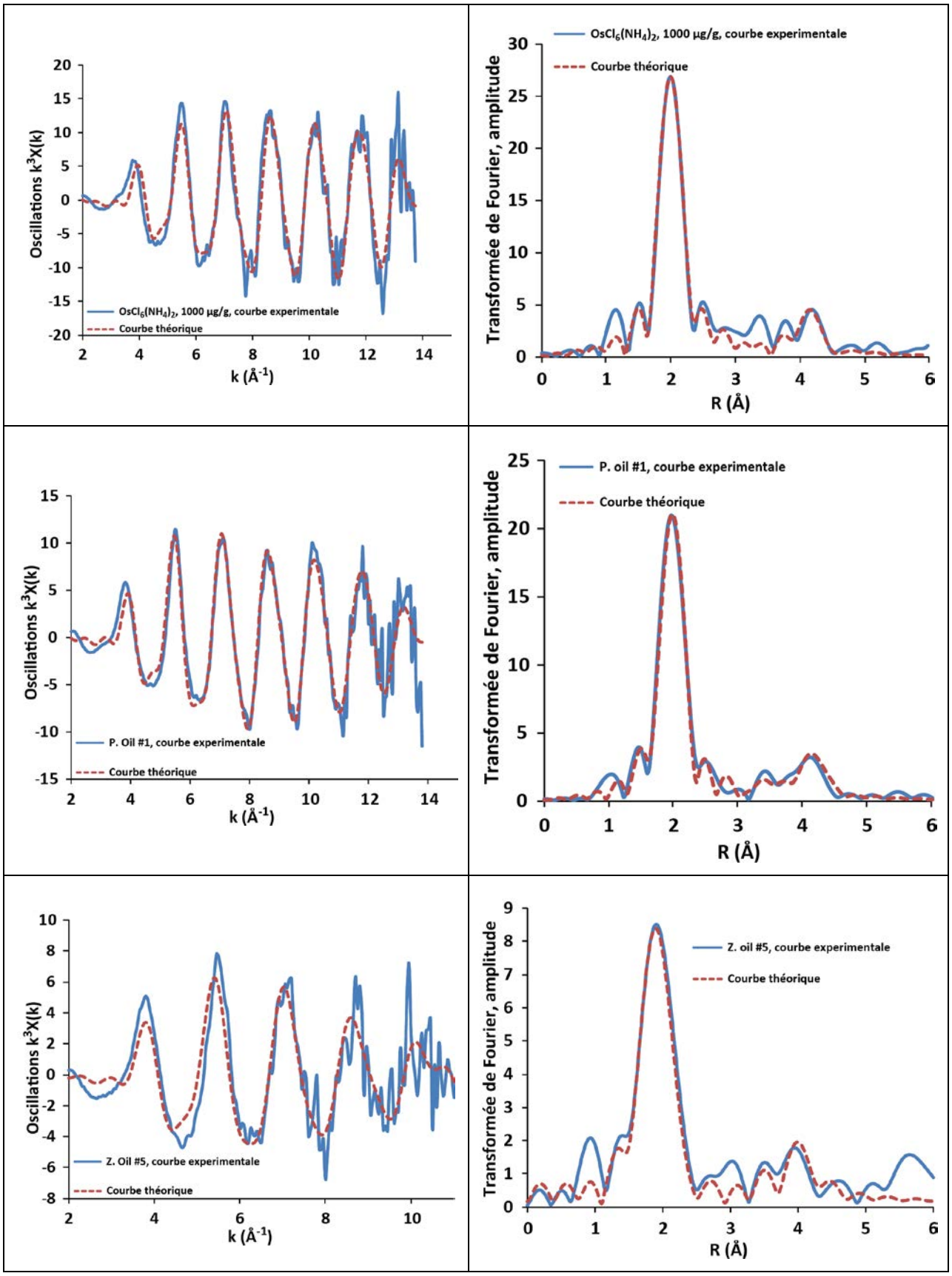


Figure 55. Simulation des oscillations EXAFS au seuil L_{III} de l'osmium pour la solution d'$OsCl_6(NH_4)_2$-1000 µg/g, l'huile de Pechelbronn P. oil #1 et l'huile de Zuata Z. oil #5. Comparaison des oscillations $k^3*\chi(k)$ et de la transformée de Fourier.

Tableau 28. Paramètres utilisés pour la simulation des spectres EXAFS de $OsCl_6(NH_4)_2$, P. oil #1 et Z. oil #5.

	atomes rétrodiffuseurs	N	R (Å)	σ^2 ($Å^{-2}$)	ΔE	R_f
$OsCl_6(NH_4)_2$ 1000 ppm	Cl	6	2.34	0.001	11.3	0.02
	Cl-Cl (3 pas)	-	-	-		
	Cl-Cl-Cl (4 pas)	6	4.67	0.002		
P. oil#1	Cl	6	2.34	0.0025	10.41	0.01
	Cl-Cl (3 pas)	20	4.03	0.003		
	Cl-Cl-Cl (4 pas)	6	4.68	0.005		
Z. oil#5	Cl	6	2.33	0.009	7	0.03
	Cl-Cl (3 pas)	-	-	-		
	Cl-Cl-Cl (4 pas)	2	4.67	0.014		

Si le nombre de pas est supérieur à deux, c'est de la diffusion multiple
N : Nombre de voisins
R : distance absorbeur-diffuseur
σ^2 : facteur de Debye Waller
ΔE = décalage en énergie
R_f : facteur de qualité du fit.

En conclusion intermédiaire sur la spéciation de l'Os dans les huiles, il apparaît que le chloroosmate est conservé. Les huiles de Zuata suggèrent une déformation de la première sphère de coordination avec un terme de distribution des distances plus élevé (σ = 0.009 $Å^{-2}$). Cette difference peut également être un effet indirect du plus faible rapport signal/bruit.

4.4 Les seuils L_{III} et L_I du rhénium/spéciation du rhénium dans les huiles

4.4.1 Les spectres XANES, au seuil L_{III} du rhénium

Les spectres XANES au seuil L_{III} de Re pour les composés de référence (ReS_2, $ReCl(CO)_5$, ReO_3 et ReO_4^-) et pour les huiles enrichies en Re (#3, #4, #6 et #7) sont présentés sur la Figure 56.

La comparaison des spectres permet clairement de différencier les quatre composés de référence. Le spectre de ReO_4NH_4 (aq.) présente un petit épaulement après le seuil, vers 10555 eV. Le spectre de ReO_3 présente des différences significatives dans le signal après le seuil (plusieurs oscillations). Les spectres obtenus pour les deux références ReS_2 et $ReCl(CO)_5$ sont décalés vers les plus basses énergies, le degré d'oxydation du rhénium étant respectivement +IV et +II pour ces références alors que le degré d'oxydation du rhénium dans l'espèce ReO_4^- est de +VII. Les spectres obtenus pour les huiles et les asphaltènes de Zuata et Pechelbronn) sont globalement semblables à celui obtenu pour le perrhénate ReO_4NH_4. En

effet, les seuils obtenus pour les huiles (pour Pechelbronn et Zuata) sont à la même énergie que le seuil de ReO_4^- (environ 10540 eV). De plus, les spectres des huiles (Zuata et Pechelbronn) présentent également le même épaulement mais beaucoup moins marqué que le spectre de référence ReO_4NH_4.

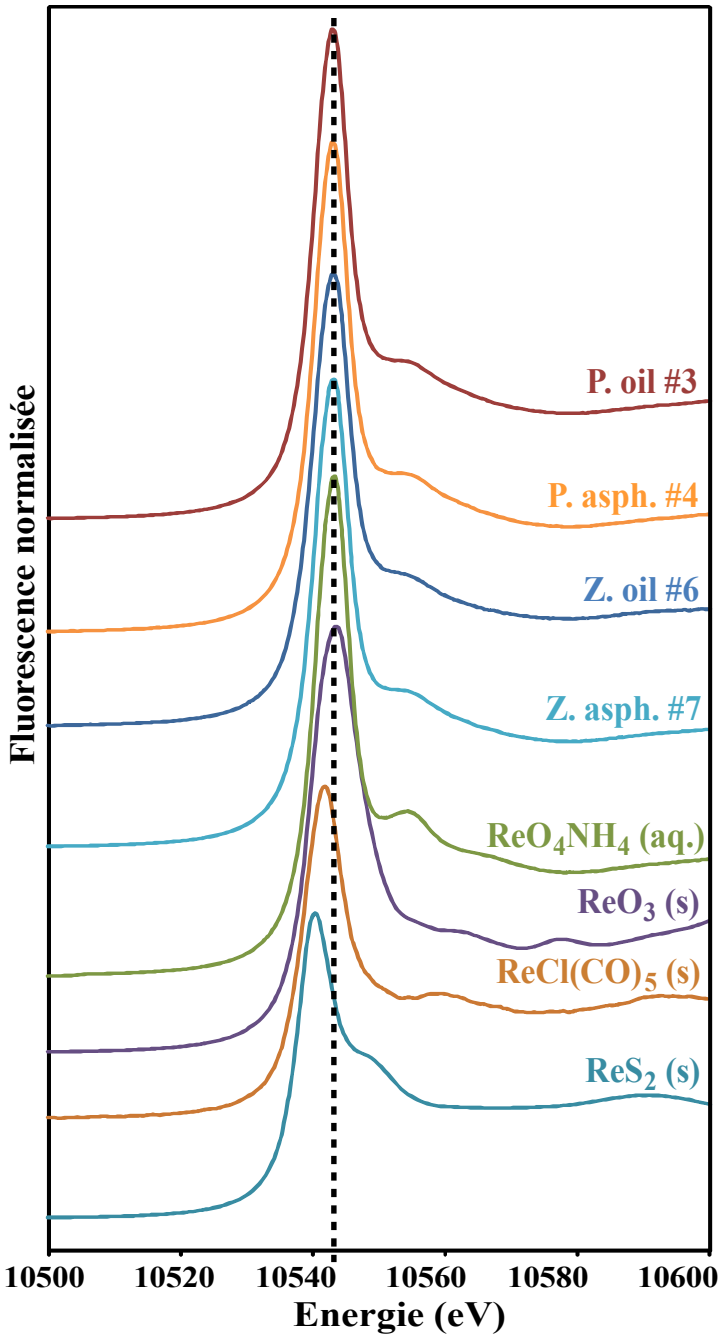


Figure 56. Spectres XANES au seuil L_{III} de Re pour les composés de référence (ReS_2, $ReCl(CO)_5$, ReO_3 et ReO_4NH_4) et des échantillons (cf. Tableau 29). L'épaulement vers 10555 eV est commun à ReO_4NH_4 et aux échantillons (huiles et asphaltènes de Zuata et Pechelbronn).

La Figure 57 compare les spectres XANES au seuil L_{III} du rhénium pour l'ensemble des échantillons (huiles totales, asphaltènes et maltènes de Zuata et Pechelbronn) et il n'apparaît aucune différence notable entre les échantillons. Seul l'échantillon #13 semble montrer un applatissement du spectre à l'endroit où ces derniers présentent un épaulement, mais tous les échantillons s'alignent sur le même seuil indiquant le même état d'oxydation.

L'état d'oxydation des différents échantillons (huiles, aphaltènes, maltènes) semble stable et proche de celui de l'ion perrhénate. L'analyse des spectres au seuil L_I permettra de confirmer si l'état d'oxydation du complexe de Re dans les huiles est bien tétraédrique comme le perrhénate.

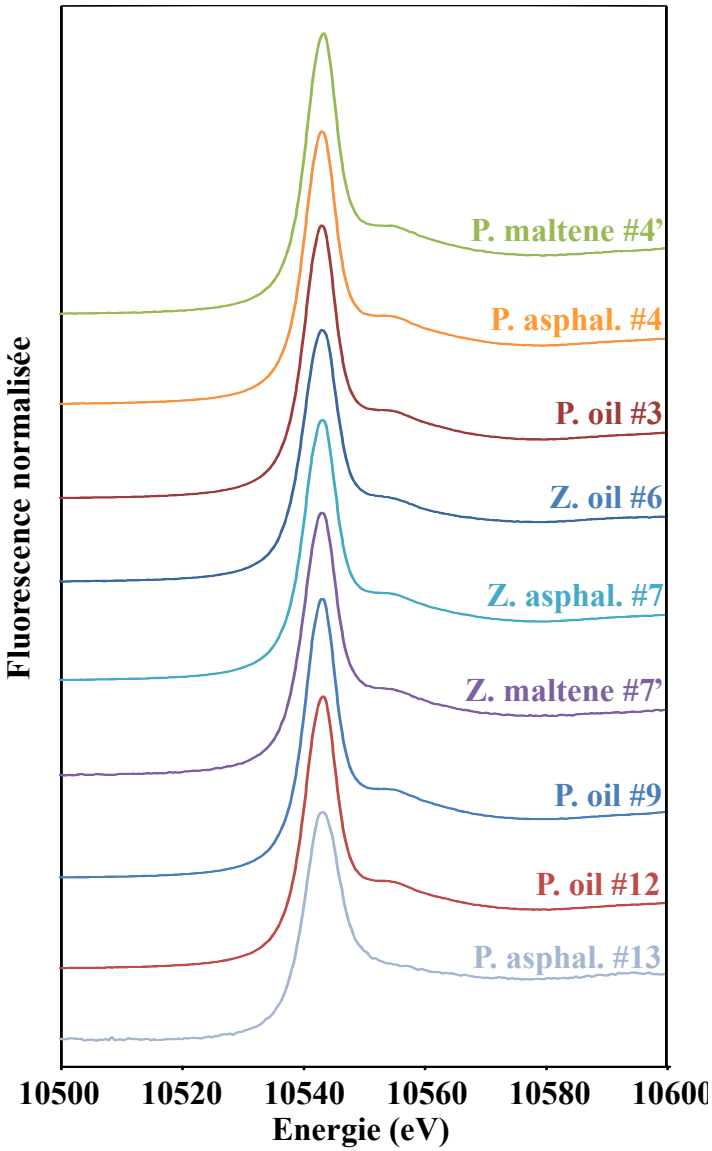


Figure 57. Spectres XANES au seuil L_{III} de Re pour les huiles et asphaltènes enrichis en rhénium (cf. Tableau 29). Le seuil d'absorption est positionné à la même énergie que pour l'échantillon de référence de perrhénate d'ammonium, suggérant un état d'oxydation égal à +VII

4.4.2 Les spectres XANES, au seuil L_I du rhénium

Les spectres au seuil L_I du rhénium des échantillons et des composés de référence sont présentés dans la Figure 58. La comparaison des spectres montre d'une part que les références présentent des structures complétement différentes les unes des autres tandis que les échantillons (huiles, asphaltènes, maltènes) présentent le même profil que le spectre de ReO_4NH_4 (solide ou en solution). De plus, les spectres de l'ensemble des échantillons d'huiles, d'asphaltènes, de maltènes pour Zuata et pechelbron (et de ReO_4NH_4) présentent un pré-pic avant le seuil qui fournit une information sur la coordination du rhénium. En effet, ce pré-pic est caractéristique d'une coordination tétraédrique du rhénium (Tougerti et al., 2012).

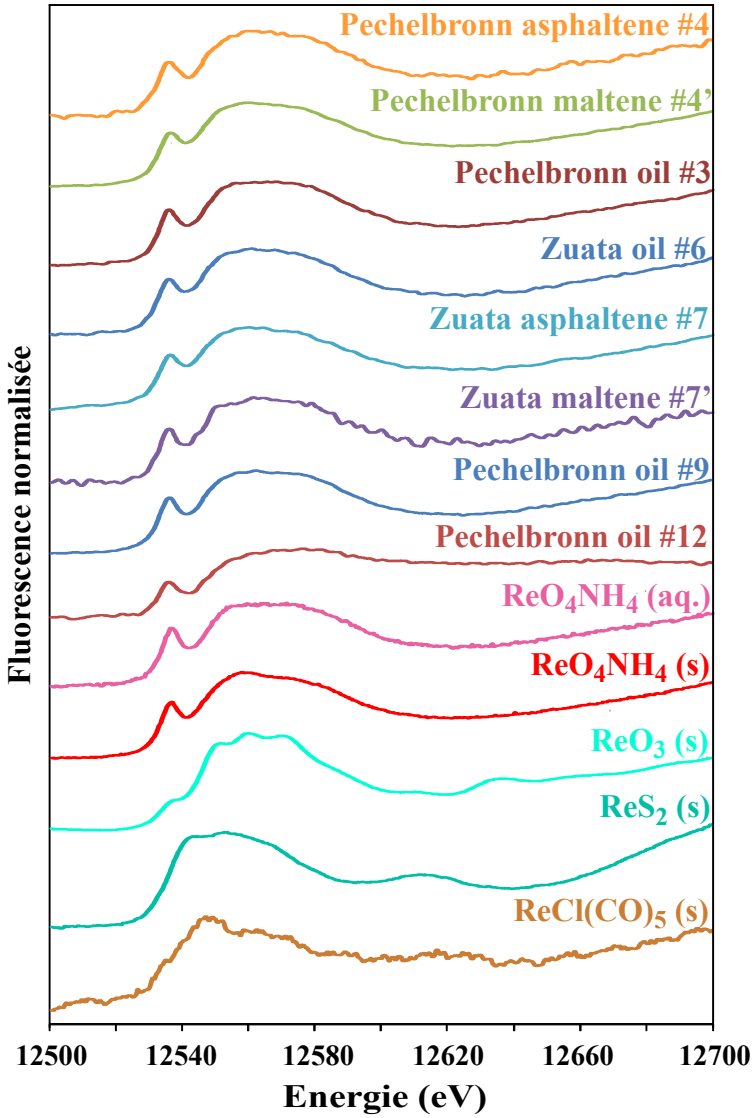


Figure 58. Seuil L_I du rhenium - Spectres XANES des composés de référence (ReS_2, $ReCl(CO)_5$, ReO_3 and ReO_4^-) et des échantillons d'huiles, d'asphaltènes et de maltènes de Zuata et Pechelbronn (cf. Tableau 29). Noter la similitude entre les spectres du ReO_4NH_4 et les échantillons d'huiles, d'asphaltènes et de maltènes. Le pré-pic au seuil 12535 eV est caractéristique d'une coordination tétraédrique de Re (Tougerti et al., 2012).

4.5 Les spectres EXAFS

La Figure 59 présente les oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} du rhénium pour les composés de référence ainsi que ceux des huiles, asphaltènes et maltènes de Zuata et pechelbronn. Les profils des composés de référence sont clairement différents les uns par rapport aux autres. Par contre, les oscillations EXAFS de l'ensemble des échantillons sont très proches malgré quelques spectres légèrement bruités après 10 $Å^{-1}$ (ex : l'huile pechelbronn #3 et les maltènes #7' de l'huile Zuata). Ces oscillations sont en phase avec ceux du composé de référence ReO_4NH_4. On peut donc supposer que la structure locale du rhénium dans les huiles se rapproche de celle du perrhénate.

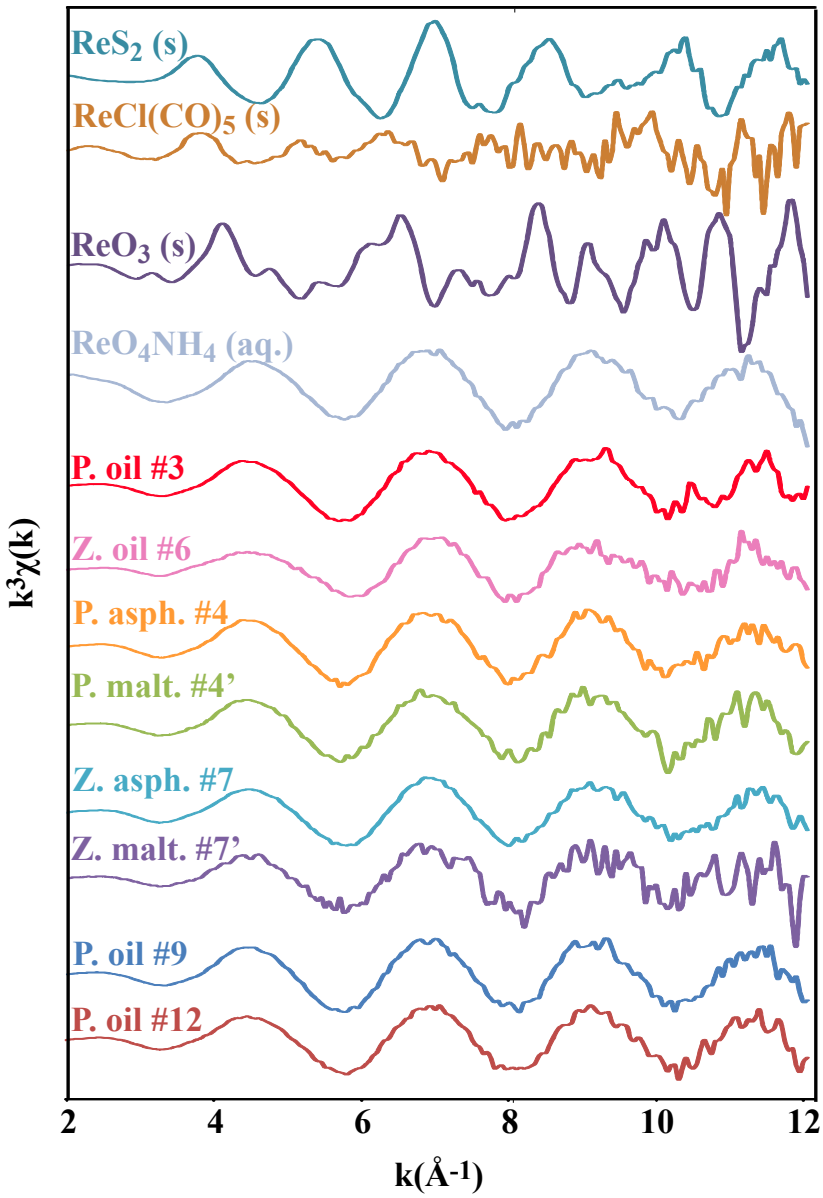


Figure 59. Seuil L_{III} du Re, oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ de Re au seuil L_{III} des composés de référence (ReS_2, $ReCl(CO)_5$, ReO_3 et ReO_4^-) et des échantillons (cf. Tableau 29)

La comparaison des signaux filtrés (pour k=[2-11] $Å^{-1}$, R=[0.7-2] Å ; Figure 60 et Figure 61) de ReO_4NH_4 (aq.) et des huiles Pechelbronn #3 et Zuata #6 suggèrent que le rhénium se présente sous la forme de perrénate dans les huiles (ReO_4^-) Zuata et Pechelbronn. En effet, ces trois échantillons sont semblables sont semblables en termes et en termes de voisins. L'amplitude des oscillations pour les trois échantillons évolue également de la même manière avec k.

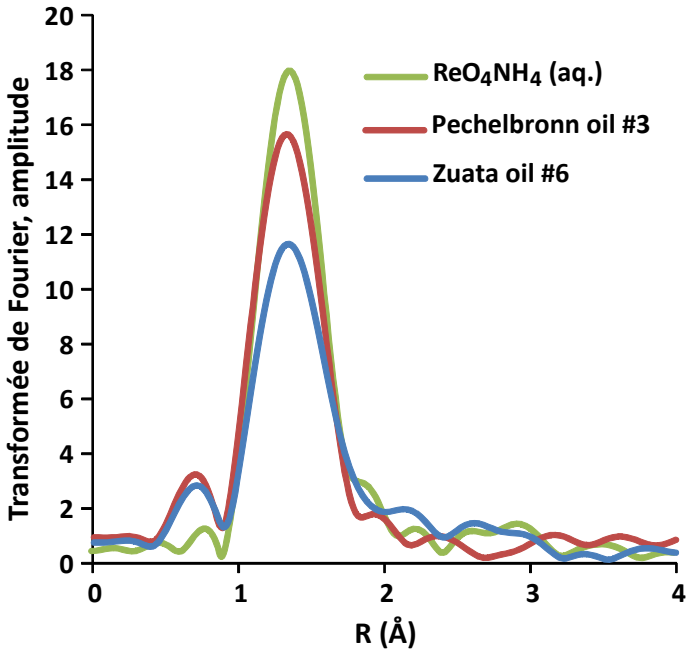


Figure 60. Transformée de Fourier pour les huiles Pechelbronn #3, Zuata #6 et la référence ReO_4NH_4 (aq.) sur l'intervalle k=[2-11 $Å^{-1}$], Hanning (τ=1).

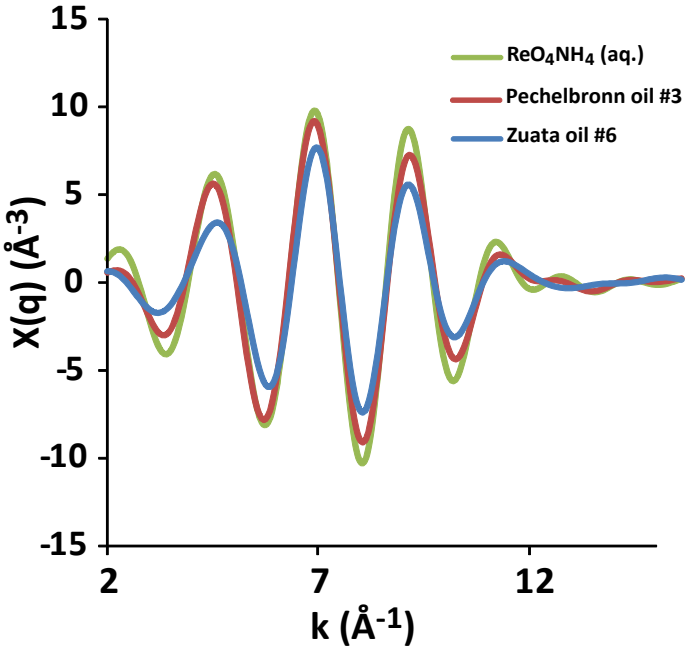


Figure 61. Ocillations filtrées par transformée de Fourier (cf. Figure 60) pour le perrhénate en solution aqueuse, et le perrhénate dans les huiles #3 (Pechelbronn) et #6 (Zuata) pour l'intervalle R=[0.7-2] Å.

5 Analyse de Re par Q-TOF-MS

Le rhénium possède deux isotopes séparés de deux unités de masse (^{185}Re et ^{187}Re). Ces deux isotopes se trouvent dans la nature dans des proportions connues : 37.4% pour l'isotope 185 et 62.6% pour l'isotope 187. Cette caractéristique donne au spectre de masse un profil particulier. Ainsi, sur un spectre de masse, si deux pics M et M+2 sont séparés de deux unités de masse et si le rapport M+2/M est environ égal à 1.674 alors ces pics sont caractéristiques d'un composé de rhénium (Figure 62).

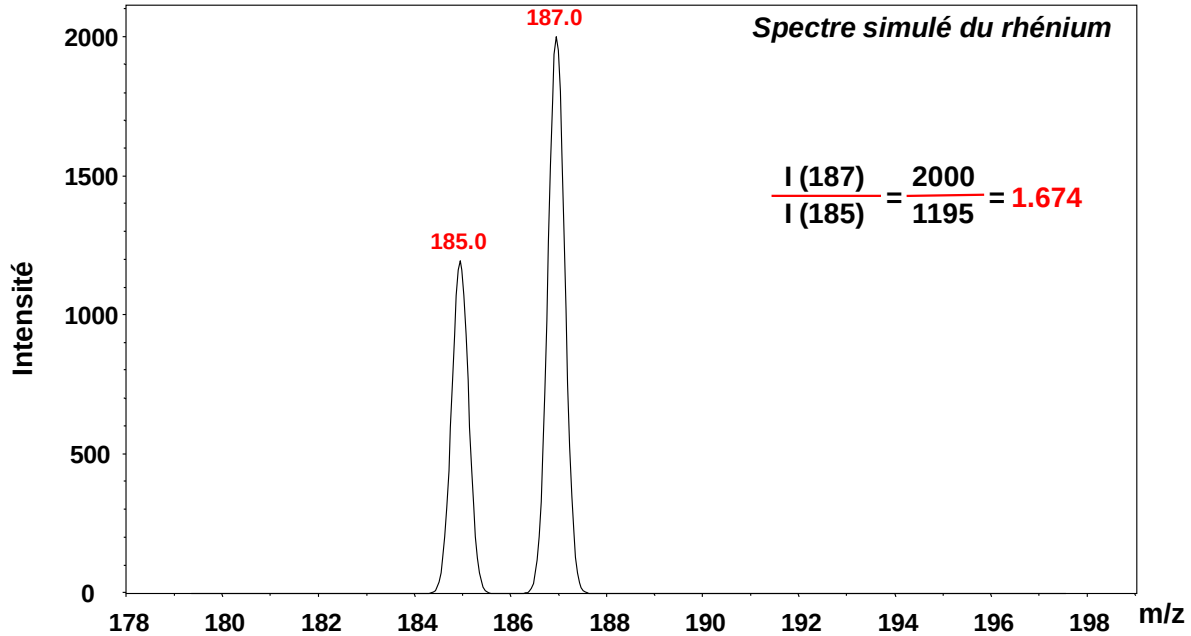


Figure 62. Spectre de masse simulé du rhénium. Le rhénium présente un profil particulier avec deux pics séparés de deux unités de masse, le premier étant moins intense que le deuxième pic.

Une huile enrichie en rhénium a été analysée en mode négatif par spectrométrie de masse hydride quadripôle-temps de vol (Q-TOF-MS). Cet appareil consitué d'un double quadripôle (analyseur permettant de séparer les ions + une cellule de collision permettant de les fragmenter) et d'un second analyseur à temps de vol. Le spectre obtenu pour l'huile enrichie est présenté sur la Figure 63. Un zoom est réalisé dur la zone 248-253 (Figure 64). Ce spectre (Figure 64) permet clairement d'identifié la forme tétroxide du rhénium dans la phase organique. En effet, le spectre de l'huile présente le même profil que le spectre simulé de ReO_4^- (Figure 65). Comme pour le rhénium seul, le profil de ReO_4^- est également caractérisé par deux pics séparé de 2 unités de masse et dont le rapport est d'environ 1.682. Ce rapport théorique est légèrement supérieur au rapport élémentaire ^{187}Re/^{185}Re à cause de la présence

d'une petite proportion d'oxydes lourds de ^{185}Re (ie, $^{185}Re^{16}O_3{}^{18}O$), isobarique avec la molécule principal de ^{187}Re ($^{187}Re^{16}O_4$).

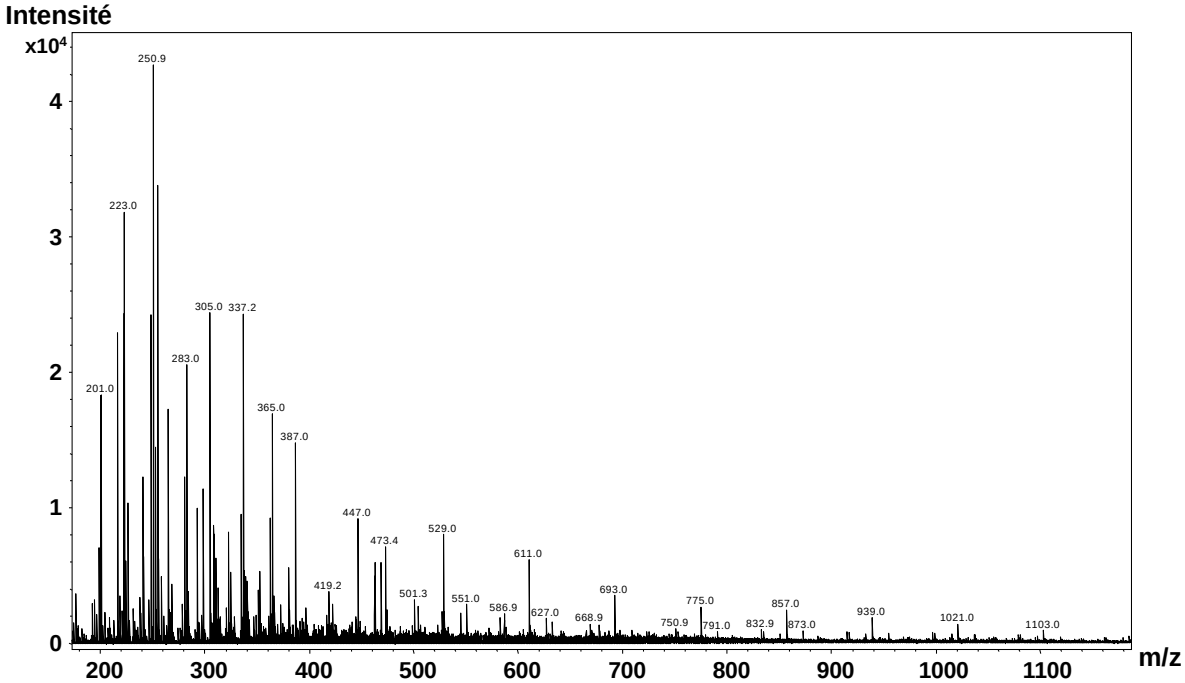


Figure 63. Spectre de masse en mode négatif de l'huile Pechelbronn après 5 jours de contact avec une solution aqueuse de rhénium à 10 ng/g. Le pic le plus intense (250.9) correspond au signal du rhénium (cf. Figure 64).

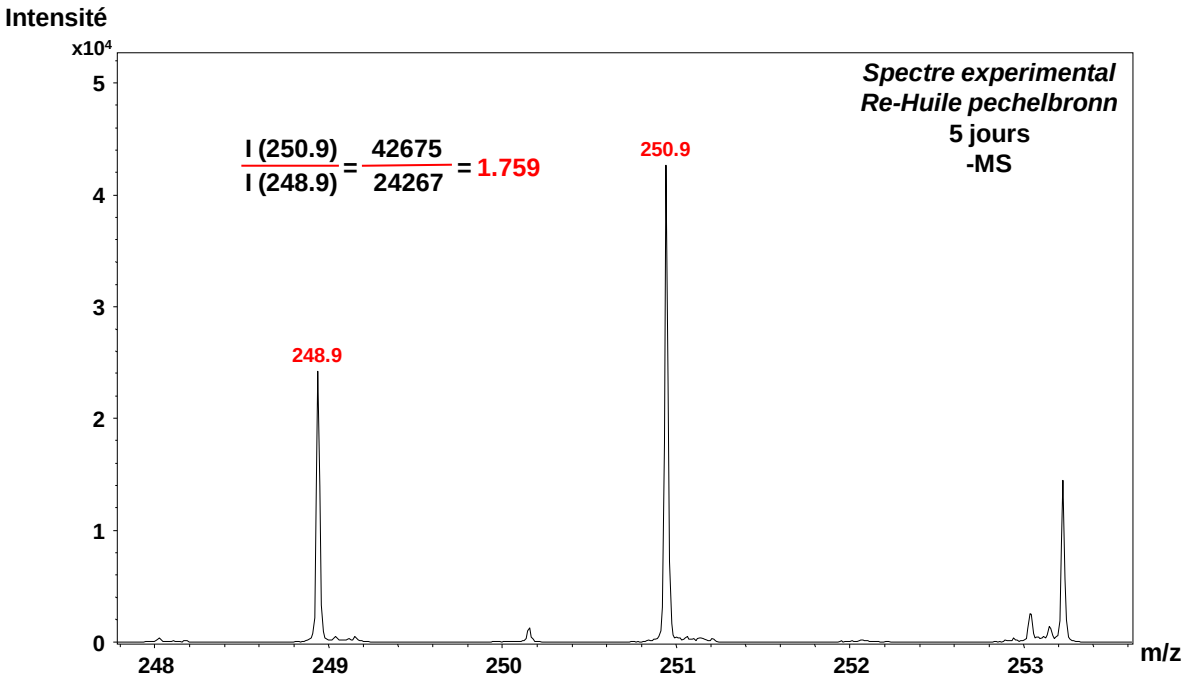


Figure 64. Spectre de masse en mode négatif de l'huile Pechelbronn après 5 jours de contact avec une solution aqueuse de rhenium à 10 ng/g (zone 248-253). Détail du spectre indiquant des rapports d'abondances de masses typiques des isotopes de Re.

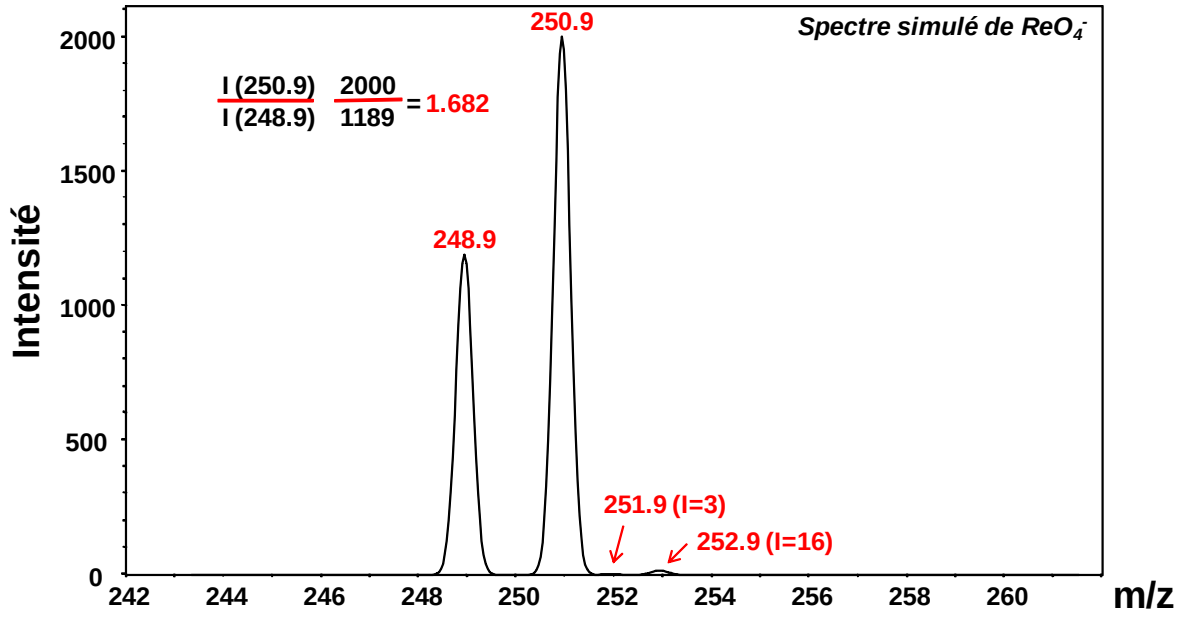


Figure 65. Spectre de masse simulé de ReO_4^-.

Cependant, les spectres expérimentaux n'ont pas toujours un rapport égal à 1.68. En effet, une expérience a été réalisée en mélangeant directement du perrhenate d'ammonium en sel dans de l'huile (Figure 66). Le spectre obtenu en mode négatif présente le profil de ReO_4^- avec un rapport entre les deux isotopes de 1.474. Dans le cas de l'expérience de contact avec l'huile Pechelbronn ce rapport est plus élevé (Figure 64).

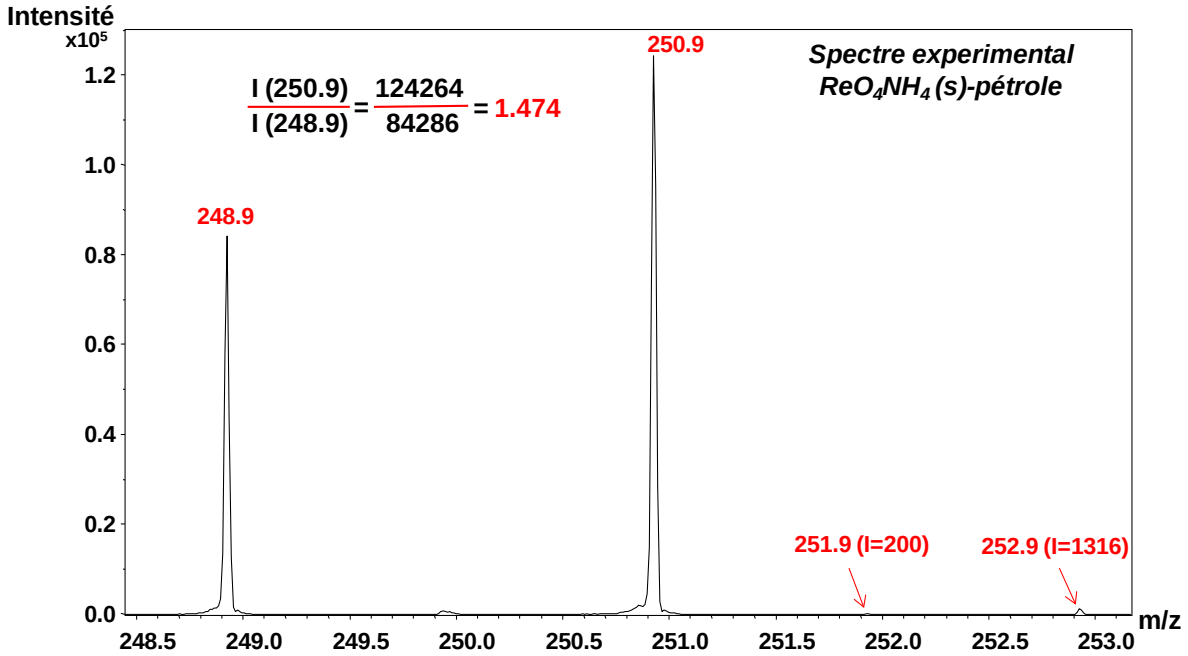


Figure 66. Spectre de masse en mode negatif d'une huile dans laquelle a été introduit du perrhénate de rhénium sous forme solide.

Même si les analyses de masse Q-TOF indiquent la présence de la forme perrhénate dans l'huile, elles ne nous permettent pas d'en déduire s'il s'agit de l'unique espèce de rhénium présente. Cette dernière hypothèse est peu probable. En effet, 1) les huiles brutes contiennent naturellement du rhénium. En théorie la sensibilité du spectromètre est capable de détecter la présence des complexes de Re en concentration naturelle (1 ng/g pour Pechelbronn). Cependant, le signal de ces complexes est très faible par rapport à celui des hydrocarbures (avec en plus le risque des isobares) et leurs ions inconnus. Il serait nécessaire d'établir une stratégie expérimentale et analytique (base de donnée de standards, d'huiles dopées, HPLC, MS-MS, …) pour espérer identifier les caractéristiques spectromètriques de ces complexes naturels. 2) Les fortes intensités (~10^5) détectées pour le rhénium dans les huiles enrichies peuvent s'expliquer par la présence de l'oxyde de rhénium dans l'huile sous forme ionique. Cependant, il également possible que les liaisons formés par l'huile directement avec le rhénium ou avec les oxygènes du rhénium soient plus faibles que la liaison Re=O (dans ReO_4^-). Lors de l'ionisation, ces liaisons faibles seraient alors détruites libérant la forme perrhénate. Ainsi, la détection de la forme ReO_4^- n'exclue pas la présence d'autres formes du rhénium comme par exemple des complexes organométalliques.

6 Discussion

Les résultats obtenus par l'enregistrement des spectres de Re et Os aux seuils L_I et L_{III} dans des échantillons enrichis en ces métaux ont conduits à plusieurs conclusions quant à la spéciation de ces métaux dans la matière organique. La forme chimique de Re dans les échantillons artificiellement enrichis ne semble dépendre ni des caractéristiques de l'huile (viscosité, teneur en soufre…), ni de la température, ni du temps du protocole d'enrichissement. Ainsi, les espèces chimiques de Re retrouvées dans les phases organiques semblent être les mêmes que celles présentes dans les phases aqueuses ReO_4^-. Ces résultats sont confortés par la détection de la forme ReO_4^- par spectroscopie de masse Q-TOF dans une huile artificiellement enrichies en rhénium. Cependant, l'analyse de l'osmium a montré quelques différences entre les spectres de Pechelbronn et les spectres de Zuata. Les espèces chimiques d'osmium retrouvées dans les phases organiques semblent se rapprocher de celles présentes dans les phases aqueuses $OsCl_6(NH_4)_2$. Pour les deux huiles, les spectres EXAFS montrent sans aucun doute que les premiers voisins de l'osmium sont des atomes de chlore. Cependant, il apparaît que dans l'huile Zuata, l'agencement des molécules $OsCl_6(NH_4)_2$

diffère légèrement de celui observé dans l'huile Pechelbronnn, probablement en liaison avec un encombrement stérique différent.

Au regard de ces résultats, nous pouvons suggérer que dans le milieu géologique, l'incorporation des complexes Re et Os des eaux de formation vers les huiles se fait en deux étapes : 1) un transfert direct sans réaction chimique 2) une réaction hypothétique à cinétique très lente, modifiant le complexe intial de Re et Os et conduisant à terme à la une forme organo-métallique. Cependant, aucun indice n'existe aujourd'hui prouvant l'existence de tels complexes.

Comment expliquer le transfert de ReO_4NH_4 et $OsCl_6(NH_4)_2$ d'une phase aqueuse vers les huiles ?

6.1 Transfert par échange de solvant

Le transfert de la phase aqueuse vers les huiles de ReO_4^- et $OsCl_6^-$ sans changement de structure notable des complexes a été démontré expérimentalement. Cependant, cela pose des problèmes quant aux mécanismes impliqués. Dans la littérature, l'incorporation de métaux d'une phase aqueuse vers la matière organique (naturelle) est souvent accompagnée de l'hypothèse d'un rôle réducteur de cette dernière, et donc d'un échange de ligands. Ainsi, l'uranium, par exemple, est transporté en phase aqueuse sous forme U^{VI}. Sa précipitation nécessite une réaction de réduction, conduisant au degré d'oxydation U^{IV}. Dans les gisements, lorsque la phase porteuse de l'uranium est la matière organique, les auteurs considèrent que la matière organique a joué un rôle réducteur dans le mécanisme de piégeage du métal. Dans le cas de Re et Os, l'hypothèse d'une réaction de réduction pour la formation de composés organo-métalliques dans les huiles était envisageable. Or, ceci n'est pas le cas. La présence des ions ReO_4^- et $OsCl_6^-$ suggère un transfert régi par des mécanismes n'impliquant pas d'échange de ligands ou de réaction d'oxydo-réduction. Le transfert d'anions d'une phase polaire vers une phase apolaire s'apparenterait alors à un échange de solvant, mais il faudrait étudier plus profondément les propriétés de solvatation de ces anions chloroosmate et perrhénate. Comment expliquer alors que des anions en équilibre électrostatique avec une solution aqueuse aient une affinité accrue pour un solvant apolaire, c'est-à-dire l'huile ? La question étant, sont-ils transférés sous forme d'anions ? sous forme de paire-d'ions ?

6.2 Accomodation des charges négatives dans une huile

Comme expliqué dans le chapitre I, la compositon des pétroles peut se décrire au travers de la composition moléculaire des fractions aliphatiques, aromatiques, résines et asphaltènes. La fraction aliphatique constituée d'hydrocarbures saturés est apolaire (les pétroles ne contiennent pas d'aliphatiques aux liaisons doubles ou triples). La fraction aromatique est constituée de molécules contenant au moins un noyau benzénique. Les substituants étant des structures aliphatiques, seuls les noyaux aromatiques sont susceptibles de jouer un rôle dans les équilibres de charge (électrons délocalisés). Cependant, il s'agit de charges négatives, donc peu enclines à priori à créer des liaisons de solvatation avec des anions métalliques. Restent alors les fractions dites polaires : résines et asphaltènes. Les travaux de Selby et al. (2007) ont démontré que la majorité de Re et Os des huiles est contenu dans les asphaltènes. Ces dernières sont constituées de structures de relatif bas poids moléculaire (<1000 uma ; Mullins et al., 2007). Ces structures sont constituées d'entités hydrocarbonées (aliphatiques, aromatiques) et hétéroatomiques (Tissot et Welte, 1984). Cependant, les asphaltènes sont les constituants du pétrole qui ont le comportement le plus polaire en chromatographie liquide (forte affinité pour la phase stationnaire). Il a été démontré que les entités structurales élémentaires des asphaltènes avaient un comportement supra-moléculaire (cf. synthèse bibliographique de la partie I, Chapitre III). En effet, selon les conditions physico-chimiques, ces entités forment des assemblages de poids moléculaire apparent variable (cf. synthèse bibliographique de la partie I, Chapitre III), ce qui modifie les propriétés physiques des asphaltènes (notamment leur capacité d'aggrégation). Au vu des constituants des pétroles, il apparaît que seules les asphaltènes auraient les capacités d'accomoder les charges négatives des anions ReO_4^- et $OsCl_6^-$ permettant leur incorporation, si ces derniers sont incorporés sous forme d'anions et non pas sous forme de paire-d'ions.

6.3 Tension interfaciale entre eau et huile

Les anions doivent passer la barrière de tension interfaciale entre les deux fluides. Lorsque l'eau et l'huile sont en contact, les composés les plus aromatiques et les plus polaire se placent à l'interface entre les deux phases (ex : les composés asphalténiques) réduisant ainsi la tension interfaciale. Selon Ashrafizadeh et al. (2012), le même effet est observé lors de la dissolution de Na_2CO_3 (sel) dans l'eau. Dans notre situation, les sels de ReO_4NH_4 et de $OsCl_6(NH_4)_2$ pourraient avoir le même effet. Tout d'abord les ions NH_4^+ se positionneraient

à l'interface. Ces derniers seraient suivis par leur contre-ions ReO_4^- et $OsCl_6^{2-}$. Enfin, le rhénium et l'osmium seraient solvatés par les asphaltènes.

6.4 Neutralité électrique de la phase aqueuse

Nos expériences montrent aussi que la majorité de ReO_4^- et $OsCl_6^-$ sont transférés de la phase aqueuse vers l'huile. Ceci n'est pas sans poser le problème des équilibres de charges dans la phase aqueuse. En effet, le déficit en anions doit être compensé afin d'assurer la neutralité électrique de la solution. Deux aspects peuvent être envisagés :

- L'autoprotolyse de l'eau conduit à ajuster les charges en conduisant à une augmentation de la concentration en ion OH^-.

- Il a été démontré que la pyrolyse de pétrole en présence d'eau conduisait à la formation d'acides organiques par oxydation des hydrocarbures (Lewan et Fisher, 1994). Si l'on envisage cette voie réactionnelle dans nos expériences, la perte des charges négatives due au transfert des anions pourrait être compensée par la formation d'ions carboxylates. En présence de NH_4^+, il se formerait du formate d'ammonium.

7 Conclusion

Les espèces de rhénium et d'osmium originalement présentes dans les huiles ne sont pas détectables par spectroscopie d'absoption X (synchrotron) étant donné leurs faibles concentrations. Le rhénium et l'osmium détectés dans les huiles sont ceux introduits artificiellement. Les analyses XAS (et Q-TOF-MS) ont conduits à plusieurs conclusions quant à la spéciation de ces métaux dans la matière organique. La forme chimique de Re dans les échantillons artificiellement enrichis ne semble dépendre ni des caractéristiques de l'huile (viscosité, teneur en soufre), ni de la température, ni du temps du protocole d'enrichissement. Ainsi, les espèces chimiques de Re et Os retrouvées dans les phases organiques semblent être les mêmes que celles présentes dans les phases aqueuses ReO_4^- et $OsCl_6^{2-}$. Cependant, l'analyse de l'osmium a montré quelques différences entre les spectres de Pechelbronn et les spectres de Zuata. Pour les deux huiles, les spectres EXAFS montrent sans aucun doute que les premiers voisins de l'osmium sont des atomes de chlore. Cependant, il apparaît que dans l'huile Zuata, l'agencement des molécules $OsCl_6^{2-}$ diffère légèrement de celle observée dans

l'huile Pechelbronnn, probablement en liaison avec un encombrement stérique différent. Ces résultats laissent suggérer que dans le milieu géologique, l'incorporation des complexes Re et Os des eaux de formation vers les huiles se fait en deux étapes : 1) un transfert direct sans réaction chimique 2) une réaction hypothétique à cinétique très lente, modifiant le complexe initial de Re et Os et conduisant à terme à la formation d'une forme organo-métallique. Cependant, aucun indice n'existe aujourd'hui prouvant l'existence de tels complexes.

Remerciements

J'adresse mes remerciements à l'ensemble de l'équipe FAME et notemment Isabelle Kieffer pour leur assistance durant les analyses sur la ligne FAME ainsi qu'à Emmanuelle Montarges-Pelletier pour son aide et son accompagnement dans la demande du temps de faisceau, l'acquisition et l'interprétation des spectres.

8 Références

Ashrafizadeh, S.N., Motaee, E., Hoshyargar, V., 2012. Emulsification of heavy crude oil in water by natural surfactants. J. Pet. Sci. Eng. 86–87, 137–143.

Baur, W.H., Khan, A.A., 1971. Rutile-type compounds. VI. SiO2, GeO2 and a comparison with other rutile-type structures. Acta Crystallographica B27, 2133-2139

Cumming, V.M., 2013. Rhenium-osmium geochronology and geochemistry of ancient lacustrine sedimentary and petroleum systems (Thesis, NonPeerReviewed). université de Durham, Durham.

Hou, D., Ma, Y., Du, J., Yan, J., Ji, C., Zhu, H., 2010. High pressure X-ray diffraction study of ReS2. J. Phys. Chem. Solids 71, 1571–1575.

Hunt, J.M., 1996. Petroleum Geochemistry and Geology. W H Freeman Limited.

Koningsberger, D.C., Prins, R., 1988. X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES. Wiley, New York.

Lewan, M.D., Fisher, J.B., 1994. Organic Acids from Petroleum Source Rocks, in: Pittman, D.E.D., Lewan, D.M.D. (Eds.), Organic Acids in Geological Processes. Springer Berlin Heidelberg, pp. 70–114.

McCullough, J., 1936. The crystal structure of potassium chlorosmate, K2OsCl6, and of potassium bromosmate, K2OsBr6. Zeitschrift fur Kristallographie 94, 143-149.

Mahdaoui, F., Reisberg, L., Michels, R., Hautevelle, Y., Poirier, Y., Girard, J.-P., 2013. Effect of the progressive precipitation of petroleum asphaltenes on the Re-Os radioisotope system. Chem. Geol.

Manning, L.K., Frost, C.D., Branthaver, J.F., 1991. A neodymium isotopic study of crude oils and source rocks: potential applications for petroleum exploration. Chem. Geol. 91, 125–138.

Miller, C.A., 2004. Re-Os dating of algal laminites: reduction-enrichment of metals in the sedimentary environment and evidence for new geoporphyrins. University of Saskatchewan, Saskatoon.

Muller, J.F., Magar, J.M., Cagniant, D., Grimblot, J., Bonnelle, J.P., 1980. Etude de substances modeles susceptibles de complexer les metaux de transition dans les fractions lourdes du petrole: I. Caracterisation par ESCA et LAMMA de complexes au nickel, cobalt et rhodium avec des ligandes sulfures. J. Organomet. Chem. 186, 389–400.

Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G., 2007. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Springer.

Murray, H.H., Kelty, S.P., Chianelli, R.R., Day, C.S., 1994. Structure of Rhenium Disulfide. Inorg. Chem. 33, 4418–4420.

Ravel, B., Newville, M., 2005. *ATHENA* , *ARTEMIS* , *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. J. Synchrotron Radiat. 12, 537–541.

Rooney, A.D., Selby, D., Lewan, M.D., Lillis, P.G., Houzay, J.-P., 2012. Evaluating Re–Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments. Geochim. Cosmochim. Acta 77, 275–291.

Selby, D., Creaser, R.A., Dewing, K., Fowler, M., 2005. Evaluation of bitumen as a 187Re–187Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada. Earth Planet. Sci. Lett. 235, 1–15.

Selby, D., Creaser, R.A., 2003. Re–Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods. Chem. Geol. 200, 225–240.

Selby, D., Creaser, R.A., 2005a. Direct radiometric dating of the Devonian-Mississippian time-scale boundary using the Re-Os black shale geochronometer. Geology 33, 545 – 548.

Selby, D., Creaser, R.A., 2005b. Direct Radiometric Dating of Hydrocarbon Deposits Using Rhenium-Osmium Isotopes. Science 308, 1293–1295.

Selby, D., Creaser, R.A., Fowler, M.G., 2007. Re–Os elemental and isotopic systematics in crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 378–386.

Tao, H., Murakami, T., Tominaga, M., Miyazaki, A., 1998. Mercury speciation in natural gas condensate by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. 13, 1085–1093.

Teo, B.K., 1986. Exafs: Basic Principles and Data Analysis. Springer-Verlag.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2ème édition. ed. Springer-Verlag, Berlin.

Tougerti, A., Cristol, S., Berrier, E., Briois, V., La Fontaine, C., Villain, F., Joly, Y., 2012. XANES study of rhenium oxide compounds at the L_{1} and L_{3} absorption edges. Phys. Rev. B 85, 125136.

Treibs, A., 1934. Chlorophyll- und Häminderivated in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphlaten. Ann. Chem. 42–62.

Wilhelm, S.M., Liang, L., Kirchgessner, D., 2006. Identification and Properties of Mercury Species in Crude Oil. Energy Fuels 20, 180–186.

9 Annexe : les composés de référence

Composés	Pureté (%)	Oxydation	Système cristallin	Goupe d'espace	Paramètres de maille	Référence	Fournisseur
ReO_4NH_4 (aq. ; s)	1000 µg/mL 99.999	+ VII	Tétragonal	I 41/a	a=b=5.995 Å, c=12.440 Å, α=β=γ=90°	(Kruger, 1977; Tougerti et al., 2012)	Alfa Aeser Sigma Aldrich
ReO_3 (s)	-	+ VI	Cubique	I m -3	a=b=c=7.46 Å, α=β=γ=90°	(Tougerti et al., 2012)	Sigma Aldrich
ReS_2 (s)	99	+ IV	Triclinique	P $\bar{1}$	a=6.417 Å, b=6.510 Å, c=6.461 Å, α=121.10°, β=88.38°, γ=106.47	(Hou et al., 2010; Murray et al., 1994)	Alfa Aeser
$ReCl(CO)_5$ (s)	98	+ I					Sigma Aldrich
$OsCl_6(NH_4)_2$ (aq.)	1000 µg/mL	+IV					Fluka
$Os_3(CO)_{12}$ (s)	98	+IV					Sigma Aldrich
OsO_2 (s)	>83	+ IV		P 42/m n m	a=b=4.510 Å, c=3.19 Å, α=β=γ=90°	ATOMS program*	Alfa Aeser
$OsCl_3$ (s)	99.9	+ III					Sigma Aldrich
$OsC_{10}(CH_3)_{10}$ (s)	-	+ II					Sigma Aldrich
Cellulose, microcristalline	-						Sigma Aldrich
BN, poudre 1µm	98						Sigma Aldrich

Hou, D., Ma, Y., Du, J., Yan, J., Ji, C., Zhu, H., 2010. High pressure X-ray diffraction study of ReS2. J. Phys. Chem. Solids 71, 1571–1575.

Kruger, G.J., 1977. Ammonium Perrhenate at 295 and 135 K. Acta Crystallogr. B34, 254–261.

Murray, H.H., Kelty, S.P., Chianelli, R.R., Day, C.S., 1994. Structure of Rhenium Disulfide. Inorg. Chem. 33, 4418–4420.

Tougerti, A., Cristol, S., Berrier, E., Briois, V., La Fontaine, C., Villain, F., Joly, Y., 2012. XANES study of rhenium oxide compounds at the L_{1} and L_{3} absorption edges. Phys. Rev. B 85, 125136.

* ATOMS : programme sur internet (http://millenia.cars.aps.anl.gov/cgi-bin/atoms/atoms.cgi) générant des listes de coordonnées atomiques à partir de données cristallographiques.

CHAPITRE IV :

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Chapitre IV : Conclusion générale et perspectives

Le géochronomètre Re-Os a fait ses preuves dans son application aux roches sédimentaires riches en matière organique mais également aux huiles et bitumes pétroliers, grâce notamment aux travaux novateurs de David Selby et ses collaborateurs (Finlay et al., 2011, 2010; Lillis and Selby, 2013; Rooney et al., 2012; Selby and Creaser, 2005b; Selby et al., 2007, 2005). Cependant, l'application de ce géochronomètre aux fluides pétroliers souffre d'un manque de compréhension de la géochimie organique du rhénium et de l'osmium, des mécanismes de remise à zéro du géochronomètre et par conséquent, des évènements réellement datés. Les études réalisées jusqu'à présents s'appuient sur les données géochimiques des huiles, les données de modélisation cinétique de genèse du pétrole, des données d'isotopiques (ex : Ar-Ar) pour démontrer que l'âge mesuré a une signification géologique.

Toutefois, le mécanisme exact de la réinitialisation du géochronomètre reste ambigu. Les travaux de Selby et Creaser (2005b) ont tout d'abord prôné une réinitialisation du géochronomètre durant la migration. Le mécanisme d'homogénéisation proposé est un mélange physique des huiles durant migration. Ceci parait difficile étant donné l'immensité du bassin étudié (Western Canada Sedimentary Basin) qui est la seconde plus grande réserve mondiale de sable bitumineux ($258.9*10^9$ m^3). Si cette hypothèse s'avère néanmoins juste, un second processus, encore inconnu, est par conséquent nécessaire pour fractionner le rhénium par rapport à l'osmium. D'autres études, comme celle de Lillis et Selby (2013) sur le Bighorn Basin, suggèrent que le système Re-Os permet la datation de la genèse de l'huile. S'appuyant sur les travaux expérimentaux de Rooney et al. (2012), qui montrent un transfert du rapport $^{187}Os/^{188}Os$ de la roche-mère vers le bitume lors de la maturation thermique, Lillis et Selby (2013) proposent alors une réinitialisation du géochronomètre lors de la formation du bitume à partir du kérogène. Cependant, la roche-mère aura des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ nécessairement variables dans l'espace car hérités de la décroissance de ^{187}Re pendant son vieillissement depuis son dépôt jusqu'au moment de la genèse (cf. chapitre I). En conséquence, même si la composition isotopique de chaque bitume réflète bien celle du kérogène directement associé, la population de bitume aura une distribution des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ qui ne correspond pas à une homogénisation isotopique à l'échelle d'un bassin. L'hypothèse de Lillis et Selby (2013) ne pourrait donc expliquer que les situations pour lesquelles l'huile a été générée peu de

temps après le dépôt de la roche-mère (avant que ne puisse se développer une trop grande variation dans les rapports isotopiques). Cette hypothèse implique également que le système n'est pas perturbé par la suite, ni durant la migration, ni durant le séjour en réservoir, ni durant la production. Ce qui pourrait expliquer les corrélations entre les rapports isotopiques d'osmium de certaines huiles et ceux de leur roche-mère.

L'étude de l'effet de la maturité thermique sur le système Re-Os par pyrolyse hydrous réalisé par Rooney et al. (2012) montre que l'huile expulsée est quasiment dépourvue de ces métaux. Ce résultat, contraire aux teneurs observées dans les huiles naturelles, a été interprété comme un artefact expérimental par les auteurs, mais pourrait aussi suggérer que ces métaux sont incorporés dans l'huile après son expulsion. S'il n'est pas un artefact, ce résultat pourrait également expliquer pourquoi la maturation ne perturbe pas le géochronomètre de la roche-mère. Dans cet optique, les systématiques Re-Os des huiles ne réflètent pas uniquement les processus de génération et expulsion, mais plutôt des événements postérieurs. Les travaux de Finlay et al. (2010) décrivent ainsi deux populations d'huiles de Mer du Nord, l'une ayant des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ compatibles avec la roche-mère au moment de la genèse, l'autre (huiles proches de la failles principales du bassin) étant très appauvrie en Os radiogénique. Cette anomalie serait due à une contamination des huiles par des fluides mantelliques qui se seraient propagés le long de la faille profonde. En effet les rapports isotopiques du manteau sont moins radiogéniques ($^{187}Os/^{188}Os$= 0.12-0.13 ; Meisel et al., 2001) que ceux de la croûte ($^{187}Os/^{188}Os$ ~ 1-2). La contamination par ces fluides hydrothermaux aurait eu lieu soit durant la migration, soit durant le séjour en réservoir. Dans ce cas, le rapport isotopique d'osmium des huiles n'est pas hérité de la roche-mère, mais a été acquis postérieurement à l'expulsion, par interaction avec les fluides hydrothermaux.

Dans le cas du Bighorn Basin, Lillis et Selby (2013) ont montré qu'une isochrone pouvait également être tracée à partir d'huiles altérées par des fluides impliqués dans le processus de TSR (Thermochemical Sulfate Reduction). Cette droite isochrone donnant un âge précis (9.25 ± 0.39 Ma) mais beaucoup plus jeune que l'âge estimé pour la genèse des huiles dans le même bassin est la preuve qu'une réinitialisation du géochronomètre peut avoir lieu en dehors de la roche-mère. Les auteurs attribuent cet âge à la fin de l'altération des huiles par les fluides TSR. L'une des huiles provenant du même champ (Torchlight) n'est pas affectée par la TSR. Lillis et Selby (2013) supposent alors que cette huile est localisée dans un réservoir plus vieux (Ordovicien et Mississipien) que ceux contenant les huiles en contact

avec les fluides TSR. Ces deux ensembles d'huiles du champ Torchlight ne sont donc pas en contact avec les mêmes eaux. Cette huile non affectée par la TSR s'aligne alors avec le reste des huiles du Bighorn basin analysées par Lillis et Selby (2013) et ayant donné un âge beaucoup plus vieux que celui calculé pour les huiles du champ Torchlight. Ainsi, malgré les incompréhensions subsistantes quant au mécanisme de réinitialisation du géochronomètre dans le cas des fluides TSR (rôle du soufre ? de la température ? de l'acidité des fluides ?), il s'agit bien là d'un cas de réinitialisation du géochronomètre par des eaux de formation. Les rapports isotopiques des huiles n'ont donc aucun lien avec leur roche-mère et ne permettent donc pas de la tracer.

Les objectifs de cette thèse ont été de mettre au point des protocoles permettant de mesurer et d'interpréter le comportement géochimique du rhénium et de l'osmium dans les pétroles afin d'évaluer leur utilisation en tant que géochronomètre et traceurs géochimiques. Ciblant les principaux évènements susceptibles d'affecter le géochronomètre, cette étude a permis d'apporter des éléments de réponse quant à une perturbation du système Re-Os post-génération de l'huile et ainsi de proposer un mécanisme de réinitialisation du géochronomètre.

1 Effet de la précipitation séquentielle des asphaltènes

Le rhénium et l'osmium sont majoritairement localisés dans les asphaltènes. L'objectif de cette étude a été de tester si la perte d'asphaltènes au cours de l'évolution de l'huile peut affecter le géochronomètre Re-Os. Il est ainsi possible que ces pertes séquentielles soient à l'origine du fractionnement entre le rhénium et l'osmium nécessaire à la construction d'une droite isochrone. Les résultats de cette étude démontrent tout d'abord que le rhénium et l'osmium sont enrichis dans la fraction la plus polaire (celle qui est perdue en premier). Ainsi, durant la migration et le séjour en réservoir, lorsqu'une huile perd des asphaltènes, elle perd également de plus en plus de rhénium et d'osmium. Cette étude a également permit de démontrer que les rapports Re/Os de l'huile ne sont pas modifiés de façon significative, même à un grand degré de précipitation (>60-70%), et ce pour différents types d'huile. Etant donné les conditions drastiques utilisées en laboratoire pour la précipitation des asphaltènes, il est fort probable que cette absence de fractionnement soit également valable en contexte géologique. Ainsi, la précipitation des asphaltènes durant la migration ou le séjour en réservoir n'est pas responsable du fractionnement Re/Os nécessaire pour l'utilisation du

géochronomètre. Ce résultat implique également que le géochronomètre n'est pas perturbé lors des processus de pertes d'asphaltènes.

2 Transfert des métaux d'une phase aqueuse vers l'huile

Des expériences de contact entre solutions aqueuses de rhénium et d'osmium ont été mis en place afin d'étudier le transfert des métaux entre ces deux phases à des températures comprises entre 25 et 150°C sur des durées de 6 à 360 heures (15 jours). Nous avons également testé une large gamme de concentrations (1-100 ng/g).

Les résultats montrent que Re et Os (initialement présents dans la phase aqueuse sous forme ReO_4^- et $OsCl_6^{2-}$) sont détectés dans les huiles avec un taux de transfert très fort quelles que soient les conditions opératoires ou le type d'huile utilisé (lourde ou légère, soufrée ou non). Les teneurs maximales mesurées dans les huiles après les expériences par rapport aux teneurs observées dans la nature dénotent une capacité exceptionnelle des huiles à capturer le rhénium et l'osmium. Cette propriété est démontrée pour la première fois. Ainsi, le rhénium et l'osmium observés dans les huiles naturelles pourraient être hérités de l'histoire des interactions eau-huile et non pas du mécanisme de genèse-expulsion.

En parallèle des campagnes expérimentales, des simulations numériques des échanges entre phase aqueuse et huile en conditions géologiques ont été réalisées afin de démontrer que les résultats expérimentaux acquis en laboratoire sur des réacteurs de 18 cm^3 sont transposables à l'échelle d'un réservoir pétrolier. Considérant les teneurs en Re et Os des eaux souterraines, les volumes d'eau nécessaire pour atteindre les concentrations naturelles en Re et Os dans les huiles naturelles sont géologiquement raisonnables (environ 250 fois le volume de pétrole). Les résultats de la modélisation montrent que les temps d'échange dans un milieu poreux avec une géométrie simple d'interface eau-huile correspondants à ces volumes sont rapides (10 000 à 100 000 ans). Ces modélisations ont été réalisées par des stagiaires de l'Ecole Nationale de Supérieure de Géologie de Nancy (ENSG) sous la direction d'Irina Panfilova (CNRS, LEMTA) (Yevgeniy and Ponfilova, 2012 ; Jumeaucourt et al., 2013).

3 Spéciation du rhénium et de l'osmium dans la matière organique

La compréhension du comportement géochimique du rhénium et de l'osmium dans la matière organique et plus particulièrement dans les pétroles passe par la connaissance de leur

spéciation dans ces matrices. Les deux études cités précédemment ont permis d'une part de mieux comprendre le comportement du rhénium et de l'osmium vis-à-vis de la matière organique au cours de son évolution mais également d'apporter ou de confirmer des éléments de réponses quant à leur localisation ou leur type de liaison dans le pétrole.

Le rhénium et l'osmium comme la plupart des métaux d'une huile, sont principalement localisés dans la fraction asphalténique (Selby et al., 2007). L'étude de la précipitation séquentielle des asphaltènes permet d'ajouter que le rhénium et l'osmium sont enrichis dans la fraction la plus polaire des asphaltènes. De plus cette étude met en évidence un comportement similaire entre le rhénium et l'osmium suggérant que ces métaux sont complexés avec le même type de fonctions ou sont incorporés de la même manière dans les asphaltènes. Ce comportement est différent de celui du vanadium et du nickel qui sont associés à des fractions moins polaires. Cette différence de comportement suggère alors que le rhénium et l'osmium ne sont pas portés par les mêmes fonctions que le vanadium et le nickel. Une partie des espèces de vanadium et nickel contenues dans l'huile est des Ni-V porphyrines ; molécules formées lors des processus de diagénèse accompagnant la formation du kérogène et impliquant une structure héritée du vivant (le noyau hème de la chlorophylle). Ces porphyrines résitent à la catagènèse, ce qui permet leur transfert vers le pétrole (et leur utilisation pour les corrélations huiles roches-mères). Suggérer que le rhénium et l'osmium soient sous forme de porphyrines signifierait que ces derniers soient hérités des roches-mères, au même titre que Ni et V. Or les expériences de pyrolyse hydrous (Cumming, 2013; Rooney et al., 2012) montrent très peu de transfert de ces métaux de la roche-mère vers l'huile. Ainsi, la différence de comportement entre Re-Os et V-Ni conforte l'idée d'une intégration des métaux dans l'huile post-génération.

La facilité d'incorporation du rhénium de l'osmium dans l'huile par des expériences de contact avec des phases aqueuses pose la question du mécanisme ou du type de réaction mis en jeu lors du transfert de ces métaux dans l'huile.

Afin de déterminer la spéciation du rhénium et de l'osmium dans les huiles ainsi que leur mécanisme d'incorporation, des analyses par spectroscopie d'absorption X utilisant le rayonnement synchrotron ont été réalisées sur des huiles artificiellement enrichies en rhénium et en osmium. La faible sensibilité des analyses par synchrotron ne permettent pas de détecter les teneurs naturelles de Re et Os des pétroles. Ainsi, les espèces de Re et Os détectées dans

les échantillons analysés correspondent aux métaux artificiellement introduits dans les huiles. Les résultats synchrotrons ne montrent aucun changement de coordination des espèces de rhénium et d'osmium dans l'huiles par rapport à celles présentent dans les phases aqueuses ($ReO_4^-NH_4$ et $OsCl_6^{2-}(NH_4)_2$). Cependant, les spectres de l'osmium ont montré quelques différences entre l'huile lourde Zuata et l'huile légère Pechelbronn suggérant un agencement différent des molécules $OsCl_6^{2-}$.

Même si les résultats acquis au cours ce cette étude n'ont pas permis de déterminer la spéciation finale du rhénium et de l'osmium dans les huiles naturelles, ils suggèrent que ces éléments sont incorporés dans l'état dans lequel ils se trouvent dans la phase aqueuse. Ces constations en complément de l'ensemble des résultats acquis au cours de cette thèse convergent vers l'idée que les asphaltènes sont la clé de l'incorporation, du piégeage ainsi que de la stabilité du rhénium et de l'osmium dans les huiles.

Le phénomène de transfert observé s'apparente alors à un transfert de solvant impliquant le transport des ions métalliques à travers l'interface eau/huile, un processus complexe et encore mal compris. Certaines modélisations (Baaden, 2000; Schurhammer, 2001) ont étudié des cas de transfert de cations métalliques d'une phase aqueuse vers une phase organique mais aucun cas de transfert d'anion métallique n'est cité dans ces études. Nos travaux suggèrent alors qu'il est fort probable que les asphaltènes aient des capacités d'accomoder la présence de charges négatives, notamment des complexes métalliques ReO_4^- et $OsCl_6^{2-}$ et soient ainsi responsables de la solvatation. Ce type de comportement n'a jamais été décrit jusqu'à présent pour les huiles pétrolières et ouvre des perpsectives quant au comportement des complexes métalliques dans les systèmes eau-roche-pétrole.

L'incorporation des anions métallique est très rapide, observable à l'échelle de quelques jours. Il n'est cependant pas exclu que dans un second temps, les complexes minéraux soient déstabilisés au sein du solvant organique qu'est le pétrole pour conduire à la formation de composés organo-métalliques selon une cinétique lente.

4 Interprétation des valeurs Re/Os dans les pétroles

La littérature offre quelques exemples de l'utilisation du géochronomètre Re-Os sur des huiles ou bitumes. Il a ainsi été contasté que dans beaucoup de cas, il était possible de construire une droite isochrone à partir de fluides pétroliers provenant de la même roche-

mère. Il a également été constaté que les rapports isotopiques d'osmium initiaux de ces isochrones pouvaient être corrélées avec les rapports isotopiques d'osmium des roches-mères au moment de la génération de l'huile. Ainsi, si le rapport isotopique initial d'osmium d'une huile est réellement et directement hérité de la roche-mère, cette méthode constitue alors un excellent outil pour tracer les roches sources des huiles pétrolières.

Cependant, pour que cet outil soit fiable, il ne faut pas que le géochronomètre soit perturbé après la génération de l'huile. Dans les études qui ont été réalisées jusqu'à présent, la plupart des huiles ont subit des altérations. Or dans les cas de biodégradation et de lessivage (water washing) (Selby and Creaser, 2005b; Selby et al., 2005; Finlay et al., 2011; Lillis and Selby, 2013), le géochronomètre n'est pas perturbé, d'une part parce qu'il est possible de tracer une isochrone et d'autre part parce que ces isochrones donnent des âges cohérents avec la génération de l'huile déterminée par d'autres méthodes. La biodégradation affecte en premier lieu les hydrocarbures saturés, or Re et Os sont contenus dans les fractions les plus polaires de l'huile (les asphaltènes). De façon similaire, le water washing qui a un effet sur les hydrocarbures aromatiques, affecte très peu les molécules asphalténiques (contenant Re et Os), ces derniers étant bien moins solubles dans l'eau. Et comme il a été démontré dans la première partie du chapitre III, la perte d'asphaltène affecte très peu les rapports Re/Os des huiles.

Dans la plupart des cas, les eaux à l'origine des processus de biodégradation et de water washing sont des eaux météoriques (percolation d'eaux de surface) (cf. Chapitre I). Si l'hypothèse de la réinitialisation du géochronomètre par les eaux de formation s'avère vrai, il est possible que les eaux météoriques soient dépourvues en rhénium et osmium. Ceci expliquerait pourquoi dans les cas de biodégradation et de water washing, le géochronomètre Re-Os n'est pas affecté.

Comme discuté ci-dessus, dans certains cas, il a été constaté une incohérence entre l'âge Re-Os calculé pour certaines huiles et l'âge estimé pour leur expulsion (Lillis et Selby, 2013) ou une incohérence entre le rapport isotopique initial d'osmium des huiles et ceux de la roche-mère supposée (Finlay et al., 2010). Pour ces deux cas nous suggérons une contamination post-génération de l'huile par des fluides environnants. En effet, ces cas montrent bien qu'une réinitialisation du géochronomètre est possible (Lillis et Selby, 2013) par intéraction avec des eaux de bassin.

Les résultats acquis tout au cours de cette thèse, ainsi que l'avancée des réflexions sur la signification des rapports Re/Os dans les pétroles permettent de proposer un nouveau mécanisme de réinitialisation du géochronomètre Re-Os dans les huiles d'un gisement.

Ainsi, la première condition nécessaire au développement d'une droite isochrone est l'homogénéisation isotopique. A l'échelle d'un gisement pétrolier celle-ci est réalisée par le transfert de Re et Os des eaux de formations vers les fluides pétroliers. A cause des processus de mélange dans un aquifère dynamique, les rapports isotopiques au sein d'un même aquifère seront sans doute limités à une gamme de valeurs très restreinte. Les pièges en contact avec un même aquifère auront donc des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ identiques ou très similaires (Figure 67).

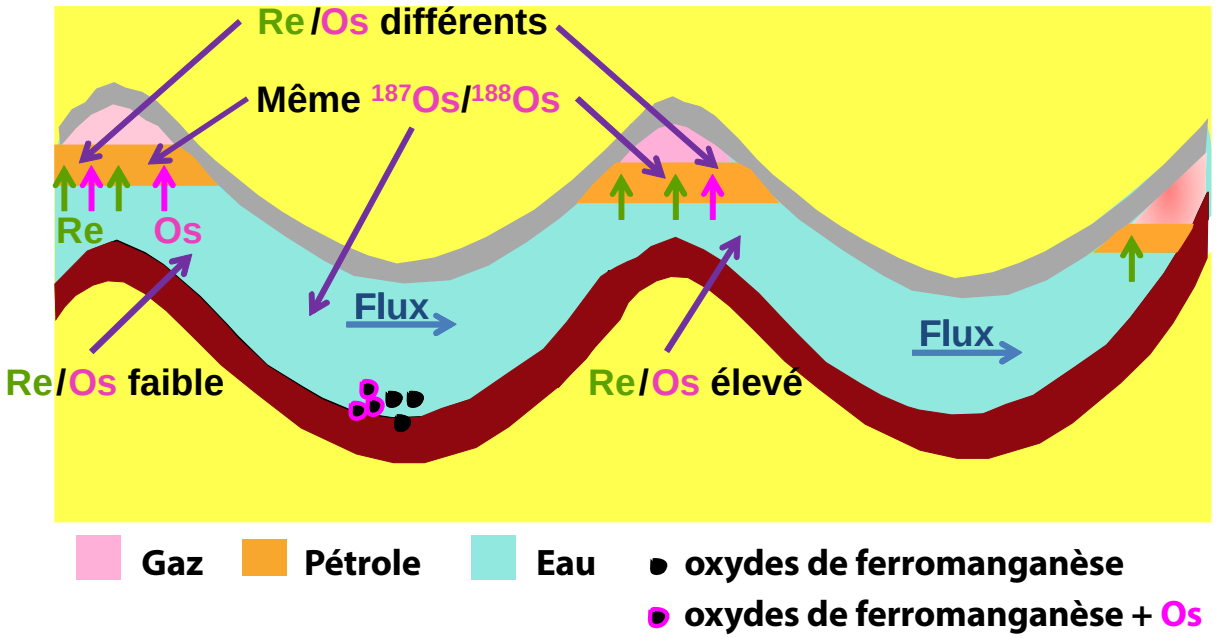


Figure 67. Réinitialisation isotopique – Les rapports isotopiques d'Os sont identiques, tandis que les rapports Re/Os sont différents selon la localité de l'aquifère (exemple de l'influence des oxydes de Fe-Mn). Les différents pièges pétroliers auront ainsi des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ identiques mais des rapports Re/Os différents.

Par contre, les rapports élémentaires au sein d'un même aquifère seront variables étant donné l'hétérogénéité chimique des eaux de bassins. Les rapports Re/Os dans les aquifères sont donc dépendant de la chimie locale du milieu, et plusieurs phases minéralogiques pourraient les faire varier. Par exemple, l'Os est fortement adsorbé par les oxydes de Fe et de Mn, tandis que le Re est incorporé dans la pyrite. Ceci pourrait alors expliquer les variations des rapports Re/Os dans les huiles. De ce fait, il est possible que l'homogénisation isotopique et le fractionnement père/fils nécessaire pour la réinitialisation du géochronomètre soient le

résultat d'un seul et même processus - l'intéraction des eaux de formation avec les fluides pétroliers (Figure 67).

Enfin la fermeture du système pourrait être régie par la fermeture hydrodynamique des pièges pétroliers. L'âge mesuré par le géochronomètre Re-Os serait alors celui de la dernière fermeture hydrodynamique du piège. Cependant, étant donné la complexité des systèmes pétroliers, l'histoire géologique de chaque gisement doit être prise en compte lors de l'interprétation des données isotopiques fournies par le système Re-Os.

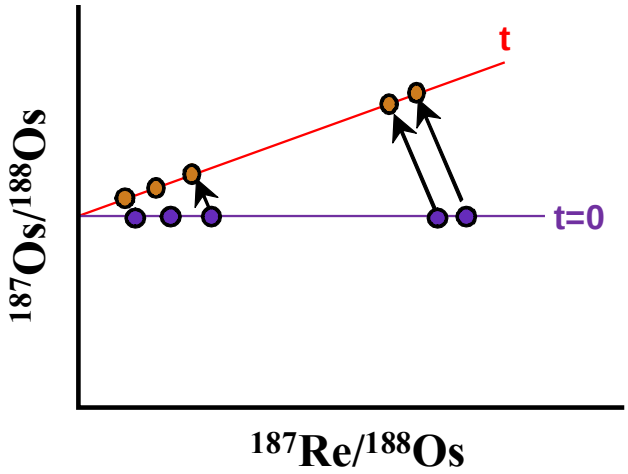


Figure 68. Isochrone (t) développée dans les huiles suite à la fermeture hydrodynamique du piège pétrolier.

5 Perspectives

Les travaux de cette thèse ont permis de documenter des voies nouvelles de réflexion sur la nature du comportement de Re et Os dans les fluides pétroliers, aqueux et organiques. Ceci amène à envisager des perspectives de travaux. Certains points sont détaillés dans les paragraphes suivants :

Effet de la précipitation séquentielle des asphaltènes :

L'étude de l'effet de la précipitation séquentielle des asphaltènes sur le système Re-Os a montré des résultats très concluants quant au comportement du rhénium et de l'osmium dans les asphaltènes mais également quant à leur évolution dans le système pétrolier. Cette étude pourrait être appliquée à d'autres métaux dans l'huile. Ainsi, la comparaison des comportements de différents métaux pourrait être une avancée dans la détermination de leur spéciation dans la matière organique.

Transfert des métaux d'une phase aqueuse vers l'huile :

L'étude du transfert de Re et Os d'une phase aqueuse vers l'huile a démontré l'existence d'un mécanisme nouveau, suggérant que les métaux présents dans les pétroles ne sont pas systématiquement hérités de la roche-mère.

Concernant le comportement de Re et Os, des expériences et mesures complémentaires seront nécessaires pour mieux cerner les mécanismes de transfert entre eau et huile.

Ainsi, par crainte de former le tétroxide d'osmium (mortel en faibles concentrations) lors des expériences, les concentrations utilisées pour l'osmium sont extrêmement faibles par rapport à celles utilisées pour le rhénium. De plus, le jeu de données acquis pour l'osmium au cours de cette thèse n'est pas aussi conséquent que celui acquis pour le rhénium. Ainsi, une étude plus approfondie pourrait être consacrée au transfert de l'osmium d'une phase aqueuse vers l'huile.

L'hypothèse que le contre-ion (NH_4^+) pourrait aider au transfert des métaux dans l'huile et peut-être même être transféré avec les espèces de Re et Os a été envisagée. Cette hypothèse doit être vérifiée par dosage de NH_4^+ dans les phases aqueuses et organiques après expérience. Cependant, si les ions ammonium restent dans les phases aqueuses et si Re et Os sont transférés sous formes anioniques dans les huiles, il se pose le problème de l'équilibre des charges assurant la neutralité électrique de la phase aqueuse. Cet aspect a été discuté dans le chapitre III et implique de conduire des analyses plus avancées dans la composition de l'eau et de l'huile après les expériences de contact. Pour vérifier si la différence de comportement de l'osmium dans les deux huiles n'est pas due à une hydrolyse, des tests ont été réalisés en précipitant de l'oxyde d'osmium (OsO_2) par ajout de différentes concentrations de soude dans les solutions d'$OsCl_6(NH_4)_2$. Ces expériences ont confirmé la stabilité du chloroosmate dans les huiles.

Cette étude pourrait également être améliorée par la réalisation d'expériences de contact en conditions géologiques. En effet, le peu d'information que l'on possède sur la spéciation de Re et Os dans les eaux de bassins semblent montrer (surtout pour l'osmium) qu'une variété d'espèces peut exister en conditions géologiques. Ainsi, des espèces autres que le perrhénate et le chloroosmate pourraient être utilisées, et ce, dans les mêmes conditions Eh-

pH et de salinité que celles existantes à l'interface eau-huile des pièges pétroliers. En admettant que le rhénium et l'osmium soit présents dans les huiles sous forme de complexes organométalliques, il a été suggéré que le transfert des anions métalliques pouvait être suivi d'une cinétique lente de complexation avec la matière organique. Cependant, des expériences de contact en conditions plus réductrices pourraient contribuer à déstabiliser les complexes métalliques aqueux afin de libérer le métal et ainsi, fortement favoriser des réactions de complexation avec la matière organique. Le rôle des conditions Eh-pH (non étudiés dans cette thèse) pourraient ainsi jouer un role important dans le transfert des métaux.

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont utilisé des concentrations en rhénium (10 µ/g) 1000 fois plus élévées que les concentrations en osmium (10 ng/g). Etant donné la capacité d'accueil de l'huile vis-à-vis de Re et Os il est peu probable qu'une compétitivité puisse exister entre ces deux métaux. Cette compétitivité pourrait cependant être vérifiée en mettant en contact une huile et une solution aqueuse dont les teneurs en Re et Os seraient identiques, avec une molarité (pour chacun des réactifs) supérieure à la capacité d'accueil de l'huile. Des expériences pourraient également être réalisées en utilisant des concentrations en rhénium et osmium faibles pour se rapprocher des concentrations naturelles des huiles mais supérieures à 1 ng/g. En effet, pour les expériences utilisant des solutions aqueuses d'osmium de 1 ng/g, des pertes d'osmium non négligeables ont été observées.

Les asphaltènes semblent être la clé du piégeage de Re et Os dans les huiles. D'après les analyses XAS, ce piégeage ne semble à priori pas être régit par une réaction chimique entre la matière organique et les métaux, ce qui conforte l'idée d'un encapsulement des métaux par les agrégats asphalténiques. Afin de vérifier l'effet de la taille des agrégats asphalténiques sur la capture des métaux, des expériences pourraient être réalisées en mettant en contact des phases aqueuses de Re et/ou Os avec des asphaltènes dilués à différentes concentrations dans un solvant organique (ex : DCM, xylène, toluène) pour faire varier la taille des agrégats asphalténiques.

Le transfert de Re et Os d'une phase aqueuse vers des huiles n'est probalement pas un mécanisme qui se limiterait à ces deux éléments chimiques. Il est fort probale que d'autres métaux présents aient cette capacité. Il est alors nécessaire de conduire des travaux étudiant le comportement d'une large diversité d'éléments métalliques dans les systèmes eau-roche-pétrole. Ceci 1) en analysant de façon systématique les concentrations d'éléments métalliques

dans les pétroles naturels, avec un effort particulier sur les teneurs faibles 2) en conduisant des campagnes expérimentales se basant sur la méthodologie développée dans cette thèse. L'ensemble conduirait à mieux comprendre la nature et l'origine des métaux dans les pétroles, en liaison avec les événements géologiques, ouvrant ainsi les perspectives nouvelles d'une géochimie organique d'éléments traces. Cette dernière contribuerait à unifier les approches de géochimie minérale et organique dans l'étude des systèmes géologiques.

Enfin, une étude pourrait être consacrée au dosage du rhénium et de l'osmium dans les eaux de formation en contact avec les pièges pétroliers. Etant les teneurs extrêmement faibles dans les eaux souterraines, cette étude nécessite de prendre des précautions drastiques lors de l'échantillonage pour éviter les contaminations mais également lors de l'analyse (Paul, 2008).

Datation Re-Os de l'expulsion de l'huile à partir d'une roche-mère :

Si l'on considère le système roche-bitume en un point donné, le géochronomètre Re-Os pourrait éventuellement servir à dater la génération du bitume et donc de l'huile. En effet si au moment de sa génération, le bitume possède les mêmes rapports isotopiques d'osmium que la roche-mère mais des rapports Re/Os différents et en admettant que le système reste fermé, alors la droite qui sera obtenue par la mesure des rapports isotopique dans le kérogène et l'extrait organique pourrait être utilisée pour calculer un âge. La validité de cette hypothèse pourrait être vérifiée par son application sur plusieurs roches-mères matures. Ainsi, si elle s'avère juste, il sera alors possible de dater la génération de l'huile à partir d'un seul échantillon d'une roche-mère mature.

6 Références

Baaden, M., 2000. Etudes de molécules extractantes en solution et aux interfaces liquide-liquide: aspects structuraux et mécanistiques des effets de synergie. Université de Strasbourg, Strasbourg.

Cumming, V.M., 2012. Rhenium-osmium geochronology and geochemistry of ancient lacustrine sedimentary and petroleum systems (Thesis). université de Durham, Durham.

Finlay, A.J., Selby, D., Osborne, M.J., 2011. Re-Os geochronology and fingerprinting of United Kingdom Atlantic margin oil: Temporal implications for regional petroleum systems. Geology 39, 475–478.

Finlay, A.J., Selby, D., Osborne, M.J., Finucane, D., 2010. Fault-charged mantle-fluid contamination of United Kingdom North Sea oils: Insights from Re-Os isotopes. Geology 38, 979–982.

Jumeaucourt, C., Horville, B., Ponfilova, I., 2013. Modeling of reaction kinetics and transport of rhenium and osmium in aqueous and hydrocarbon phase in porous media (2/2) (Master thesis). Ecole Nationale Supérieure de Géologie, Nancy.

Lillis, P.G., Selby, D., 2013. Evaluation of the rhenium–osmium geochronometer in the Phosphoria petroleum system, Bighorn Basin of Wyoming and Montana, USA. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 312–330.

Meisel, T., Walker, R.J., Irving, A.J., Lorand, J.-P., 2001. Osmium isotopic compositions of mantle xenoliths: a global perspective. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 1311–1323.

Paul, M., 2008. Étude des isotopes de l'osmium dans les eaux souterraines du Bangladesh et les sédiments himalayens: implications et rôle de l'érosion himalayenne sur le budget océanique de l'osmium (Thèse de doctorat). Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

Rooney, A.D., Selby, D., Lewan, M.D., Lillis, P.G., Houzay, J.-P., 2012. Evaluating Re–Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments. Geochim. Cosmochim. Acta 77, 275–291.

Schurhammer, R., 2001. Simulations par dynamique moléculaire de la solvatation et du comportement interfacial d'espèces hydrophobes. Application à l'hypothèse TATB et à l'extraction liquide/liquide de cations par le CO2 supercritique. Université de Strasbourg, Strasbourg.

Selby, D., Creaser, R.A., 2005b. Direct Radiometric Dating of Hydrocarbon Deposits Using Rhenium-Osmium Isotopes. Science 308, 1293–1295.

Selby, D., Creaser, R.A., Dewing, K., Fowler, M., 2005. Evaluation of bitumen as a 187Re–187Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada. Earth Planet. Sci. Lett. 235, 1–15.

Selby, D., Creaser, R.A., Fowler, M.G., 2007. Re–Os elemental and isotopic systematics in crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 378–386.

Yevgeniy, D., Ponfilova, I., 2012. Modelling of reaction kinetics and transport of rhenium in aqueous solution and hydrocarbon in porous media (1/2). (Master thesis). Ecole Nationale Supérieure de Géologie, Nancy.

ANNEXES

ANNEXE 1:

CHROMATOGRAMME TOTAL DES *N*-ALCANES DE L'HUILE PECHELBRONN

ANNEXE 2 :

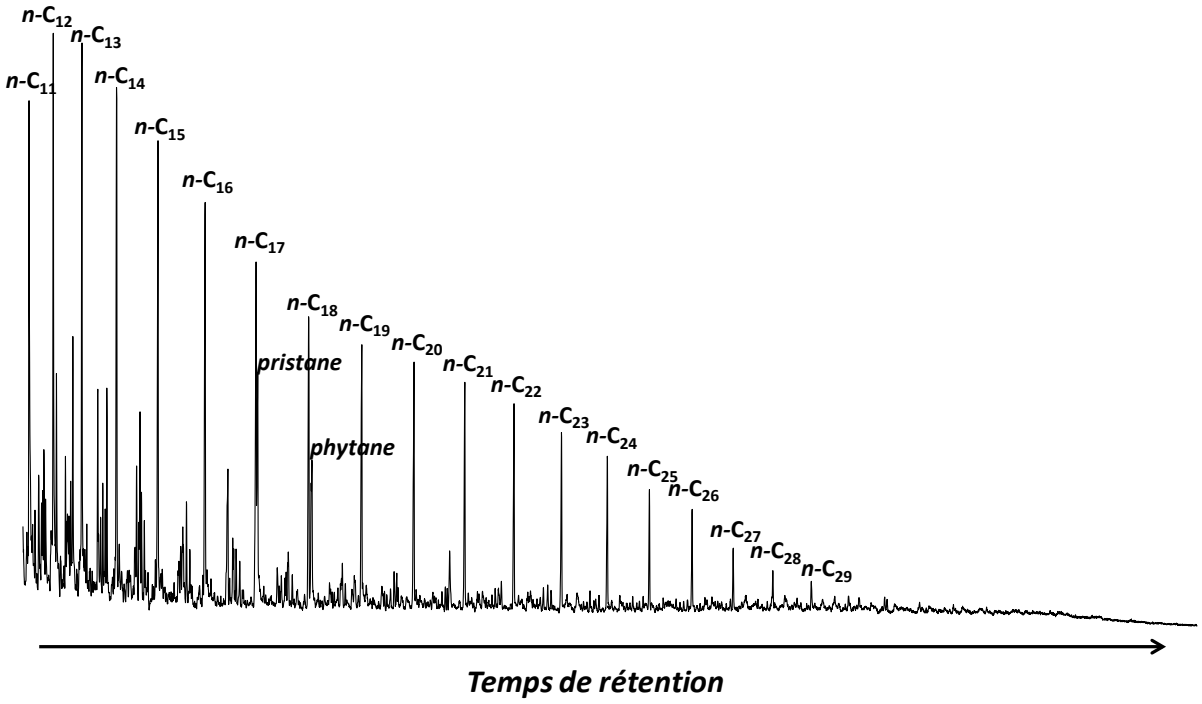
LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X UTILISANT LE RAYONNEMENT SYNCHROTRON

ANNEXE 3 :

ARTICLE "EFFECT OF THE PROGRESSIVE PRECIPITATION OF PETROLEUM ASPHALTENES ON THE RE-OS RADIOISOTOPE SYSTEM"

ANNEXE 1

Chromatogramme total des *n*-alcanes de l'huile Pechelbronn



L'identification des *n*-alcanes a été effectuée par un spectromètre de masse couplé à un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard GCD HP 5890. L'injection a été réalisée en Splitless à une température de 300°C. La séparation chromatographique a été réalisée sur une colonne capillaire apolaire (phase stationnaire greffée 5% diphényle, 95% diméthylsiloxane) en silice fondue DB-5MS (longueur = 60 m, diamètre interne = 0,25 mm, épaisseur de film = 0,1 µm) avec une programmation de température allant 70 à 320°C. Le gaz vecteur utilisé était de l'hélium à un débit de 1 mL/min. L'ionisation a été faite par Impact Electronique à 70 eV et la séparation des ions par un quadripôle.

ANNEXE 2

La spectroscopie d'absorption X utilisant le rayonnement synchrotron

Selon les théories des ondes électromagnétiques, toute particule chargée soumise à une accélération émet un rayonnement électromagnétique. Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique très intense qui est produit lorsque des électrons de très haute énergie (relativistes) sont soumis à l'action d'un fort champ magnétique (provocants ainsi leur accélération). Ce rayonnement, à l'origine considéré comme un phénomène parasitaire dans les expériences de physique des collisions, est maintenant largement exploité pour caractériser la matière. Le rayonnement synchrotron permet en effet de balayer un large spectre de longueur d'onde (de l'infrarouge jusqu'au rayons X durs).

Les synchrotrons (accélérateurs de particules) les plus perfectionnés sont dits de 3ème génération. En France, il en existe deux :

- Soleil (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire de Lure) ; source appartenant exclusivement à la France (énergie de fonctionnement : 2.75 GeV).
- L'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) ; source européenne implantée à Grenoble. L'ESRF, de par sa puissance (énergie des particules : 6 GeV) permet d'accéder aux Rayons X durs.

De l'électron au rayonnement synchrotron

Un synchrotron se compose de 3 parties principales : Le LINAC, le booster, l'anneau de stockage (Figure 1).

Les électrons sont tout d'abord formés dans un canon à électrons**.** Ils sont ensuite injectés dans un accélérateur linéaire, le **LINAC** (LINear particles ACcelerator) qui permet d'amener les électrons à une vitesse proche de celle de la lumière. Les particules passent ensuite dans petit anneau d'accélération (le « **booster** ») dans lequel elles acquièrent l'énergie nominale. Enfin ces dernières sont injectées dans le grand **anneau de stockage**, où elles sont

contraintes de circuler. Les rayonnements qui sont émis définissent des **lignes de lumières** (Figure 2) au bout desquelles ont lieu les expérimentations.

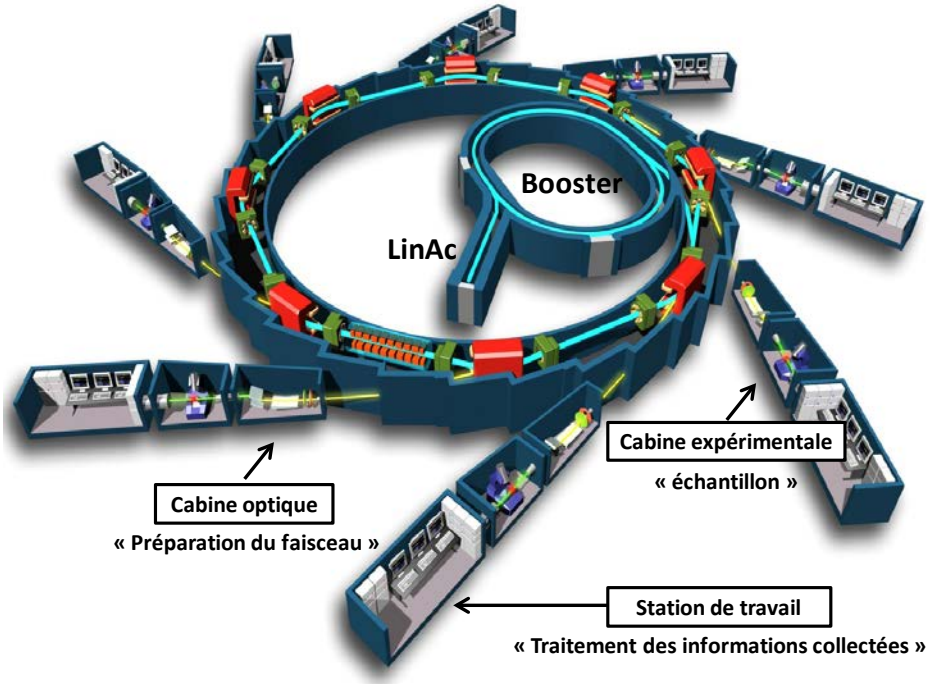


Figure 1. Schéma de principe d'un synchrotron et des lignes de lumière (http://www.synchrotron-soleil.fr/images/File/recherche/Bibliotheque/DocumentationEnLigne/A-propos-soleil.pdf)

1 Les lignes de lumières

Une ligne lumière s'étend sur une vingtaine de mètres. Au bout de chaque ligne de lumière sont disposées une ou plusieurs stations expérimentales. Une station expérimentale est composée en général de trois cabines : la cabine optique, la cabine d'analyse et la cabine de l'utilisateur.

La **cabine optique** est composée d'un monochromateur (Figure 2) et de diapositifs de focalisations (miroirs, fentes…). Le monochromateur permet de transformer le rayonnement synchrotron (rayonnement polychromatique) en un rayonnement monochromatique dans la gamme d'énergie souhaitée pour l'expérience. Les monochromateurs pour rayons X sont constitués d'une lame cristalline, généralement en silicium, diamant ou germanium.

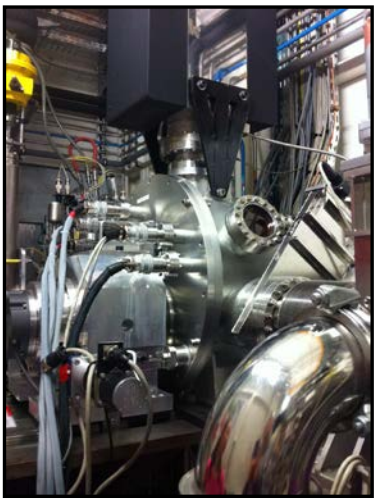


Figure 2. Photo de l'enceinte contenant le monochromateur à cristaux de la ligne Fame. Le monochromateur est refroidi à l'azote liquide

Les lignes de lumière étant généralement spécialisées dans une technique donnée et pour une gamme d'énergie donnée, la **cabine d'expérience** contient alors les dispositifs nécessaires à la réalisation de l'expérience (l'analyse des échantillons est parfois réalisée *in situ*). Enfin la **station de travail** contient le dispositif informatique permettant de l'enregistrement des spectres, le lancement des séquences d'analyses ainsi que le contrôle de la bonne marche de l'expérience.

2 La spectroscopie d'absorption X :

Les techniques spectroscopiques (IR, UV, X) utilisant le rayonnement synchrotron permettent d'avoir des informations sur la nature des éléments chimiques, leur degré d'oxydation ; leur environnement chimique, les fonctions chimiques des molécules ainsi que sur les réactions pour les expériences *in situ.*

L'interaction entre un rayonnement et la matière se fait principalement selon deux processus : l'absorption et la diffusion. Les processus de diffusion peuvent être soit élastique (Thomson, Rayleigh) ou inélastique (Compton Raman) (Figure 3). Le mécanisme le plus efficace dans le processus d'absorption est l'effet photoélectrique. Dans le domaine des rayons X (~ 500 eV-500 keV), c'est le processus d'absorption (effet photoélectrique) qui prédomine devant les processus de diffusion (Figure 3).

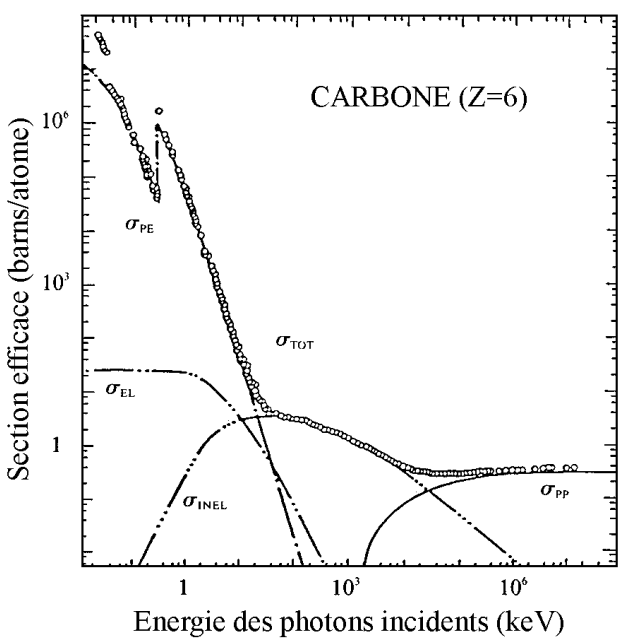


Figure 3. Les différents processus d'interaction. Exemple du carbone. PE=photoélectique, PP= pair production (création de paire), EL=élastique, INEL=inélastique, TOT=total (source : http://meroli.web.cern.ch/meroli/lecture_photon_interaction.html).

Le processus d'absorption X consiste à exciter des électrons de niveaux de cœur (K, L…) d'un atome par absorption de photon X d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de transition de ces électrons de cet atome donné (Figure 4). Les photons X incidents sont alors absorbés par la matière. Les électrons irradiés, appelés photoélectrons sont éjectés hors de l'atome et diffusé par l'environnement de l'atome absorbeur. On observe alors un seuil d'absorption.

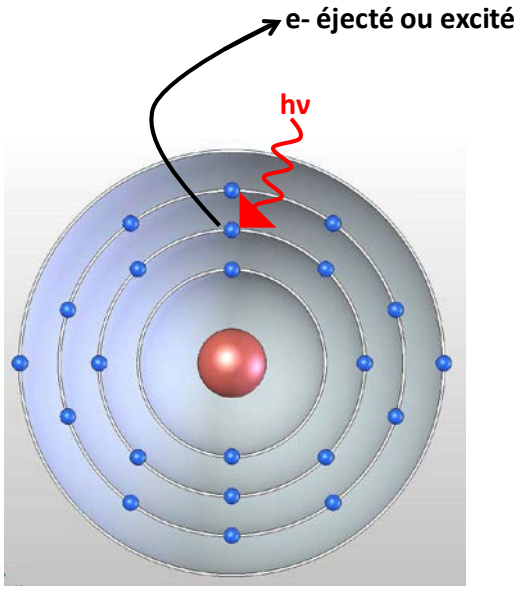


Figure 4. Modèle de Bohr de l'atome (1913)

L'absorption des rayons X par la matière peut être décrite par la loi de Beer Lambert $I=I_0e^{-\mu D}$ qui relie l'intensité du rayonnement incident (I_0) à l'intensité du rayonnement transmis par un coefficient d'absorption μ (Figure 5). Le coefficient d'absorption μ traduit la probabilité des rayons X à être absorbé. Le coefficient μ est caractéristique d'un élément donné.

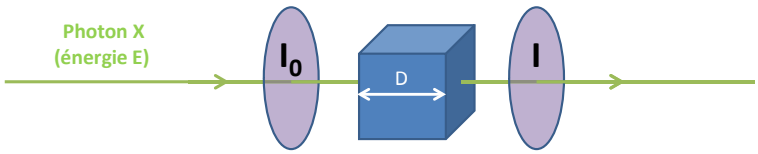


Figure 5. Absorption X : lorsqu'un faisceau (incident I_0) de rayon X monochromatique traverse un échantillon d'épaisseur D, l'intensité transmise (I) est inférieure à I_0

La désexcitation de l'atome absorbeur se fait au moyen de deux mécanismes principaux : la fluorescence X (émission de photons X ; processus radiatif) et l'effet Auger (émission d'électron ; processus non radiatif). Ces processus de désexcitation sont caractéristiques d'un élément donné et peuvent donc être utilisés pour son identification. Cependant la fluorescence étant la composante principale, c'est ce processus qui est communément utilisé. Dans une expérience XAS (X-ray Absorption Spectrometry), les spectres peuvent également être enregistrés par transmission ; qui est la conséquence directe de l'éjection de l'électron (loi de Beer-Lambert). Le mode de détection est choisi en fonction de la concentration de l'atome absorbeur ainsi que de l'état physique de l'échantillon. Les échantillons concentrés sont enregistrés en transmission alors que la fluorescence X est adaptée aux échantillons dilués (à faible concentration).

La spectroscopie d'absorption X étant caractéristique d'un élément donné, les spectres XAS sont sensibles à l'état d'oxydation, la coordination chimique, aux distances, à l'environnement local de l'atome d'intérêt (premiers voisins).

Lors d'une expérience XAS, on choisi un type d'électrons (K, L_I, L_{II}, L_{III}… ; Figure 6) d'un atome donné que l'on excite en choisissant l'énergie des photons incidents. La matière est ainsi sondée en balayant une gamme d'énergie autour de l'énergie d'ionisation de ces électrons d'intérêt.

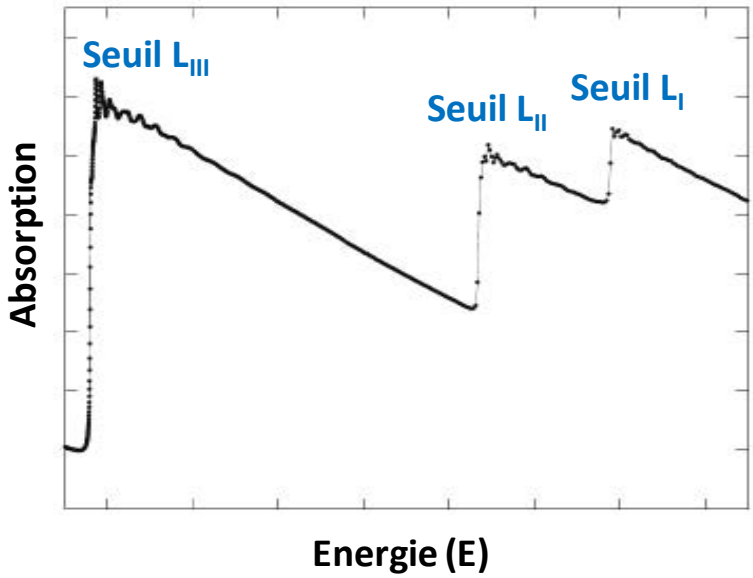


Figure 6. Seuil d'absorption L

Un spectre XAS donne une relation entre le coefficient d'absorption μ en fonction de cette gamme d'énergie. Un spectre XAFS se décompose ainsi en 3 parties (Figure 7).

- Le **pré-seuil** :

Lorsque l'énergie des rayons X incidents est suffisante pour exciter l'électron d'un niveau donnée d'un atome, on se situe avant le seuil d'absorption. Cette région est appelée pré-seuil. Lorsque l'énergie incidente est égale à l'énergie d'ionisation de l'électron (E_0), il s'agit du **seuil**.

- Le **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure) :

Enfin lorsque l'énergie est légèrement supérieure à l'énergie d'ionisation (l'atome est donc ionisé), on se situe dans la région spectrale près du seuil. Cette région (jusqu'à ~ 50 eV) ; appelée XANES est sensible au degré d'oxydation ainsi qu'à la coordination de l'élément d'intérêt (ou atome absorbeur) ;

- L'**EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure) :

Le reste du domaine spectral des rayons X, appelé EXAFS, donne des informations sur l'environnement local (premiers voisins) de l'atome absorbeur (distances interatomiques, nombre coordination) ainsi que la nature des premiers voisins.

Le phénomène EXAFS est caractérisé au niveau du spectre par des oscillations qui traduisent des interférences entre l'onde sortante (due au photoélectron émis) et les ondes diffusées (rétrodiffusées) par les atomes voisins.

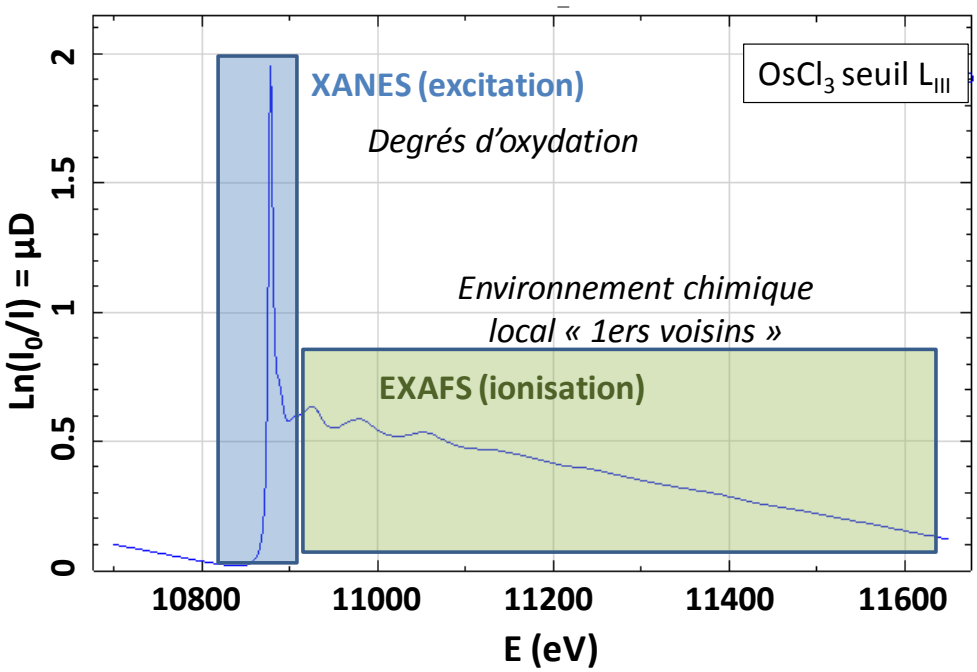


Figure 7. Spectre d'absortion X

ANNEXE 3

Article “Effect of the progressive precipitation of asphaltenes on the Re-Os radioisotope system”

Chemical Geology 358 (2013) 90–100

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo

Effect of the progressive precipitation of petroleum asphaltenes on the Re–Os radioisotope system

Fatima Mahdaoui [a,b,*], Laurie Reisberg [a], Raymond Michels [b], Yann Hautevelle [b], Yannick Poirier [c], Jean-Pierre Girard [c]

[a] Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Université de Lorraine, CNRS UMR7358, BP 20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France
[b] GeoRessources, UMR 7359, CNRS, Université de Lorraine, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
[c] TOTAL Centre Scientifique et Techniques Jean-Féger, Pau, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 June 2013
Received in revised form 19 August 2013
Accepted 23 August 2013
Available online 2 September 2013

Editor: David R. Hilton

Keywords:
Re–Os
Radiochronometer
Petroleum
Asphaltene precipitations

ABSTRACT

Recent studies (e.g., Selby and Creaser, 2005) have raised the intriguing possibility that the evolution of oil can be dated using the Re–Os radioisotope system. However, in order to understand which specific events are being dated, it is essential to determine the processes that could create the range in the parent–daughter ratio necessary for the use of the geochronometer. One particularly important process in the evolution of petroleum is the sequential and progressive precipitation of asphaltenes during oil migration, mixing and reservoir filling. As asphaltenes are known to contain the near totality of the Re and Os present in oil, this event could potentially lead to the required fractionation of Re/Os ratios. Sequential asphaltene precipitation was performed in the laboratory with the aim of assessing the effect of progressive precipitation on relative and absolute Re and Os contents. The experiments were performed on two well preserved oils with distinct properties: one was a medium density, sulfur-poor crude oil containing about 7% asphaltenes; the other a heavy, sulfur-rich oil containing about 20% asphaltenes. Bulk asphaltenes were extracted from each oil and dissolved in an organic solvent (dichloromethane). Starting with these bulk fractions, sequential precipitation into fractions of decreasing polarity was provoked by adding increasing quantities of precipitant (*n*-heptane or *n*-pentane). For both oils, the Re and Os concentrations of the successive asphaltene fractions decreased steadily during the progressive precipitation. However the Re/Os ratio remained constant, except at very high degrees of asphaltene precipitation. This suggests that natural asphaltene precipitation during the evolution of hydrocarbons in a petroleum system has very little effect on the Re/Os ratio. Thus asphaltene precipitation during the evolution of hydrocarbons in a petroleum system or during oil recovery is unlikely to perturb the Re–Os geochronometer. Conversely, asphaltene precipitation is probably not the process responsible for the Re/Os fractionation required to develop an isochron. The similarity of the concentration profiles with progressive precipitation obtained for Re and Os suggests that these metals have similar binding properties in asphaltenes. In contrast, V and Ni concentration profiles obtained during these experiments display a different character. Unlike Re and Os, which are hosted by the most polar asphaltenes, V and Ni are preferentially bound to asphaltenes of intermediate polarity. This suggests that Re and Os are not hosted by the same organic entities that carry V and Ni (e.g., metallo-porphyrins).
© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The ^{187}Re (rhenium)–^{187}Os (osmium) radioisotope system is a long-lived geochronometer based on the beta decay of ^{187}Re to ^{187}Os, with a half-life of 41.6 billion years (Smoliar et al., 1996; Shirey and Walker, 1998). Over the past 25 years, analytical and technological advances have led to steadily increasing use of this radioisotope system, despite the fact that Re and Os are present in ultra-trace concentrations in accessible Earth reservoirs. Though our detailed understanding of the geochemical behavior of Re and Os remains limited, it is now well established that both elements are chalcophile, siderophile (e.g., Luck et al., 1980) and organophile (e.g., Selby and Creaser, 2003; Miller, 2004; Selby and Creaser, 2005b; Selby et al., 2005; Rooney et al., 2012). While in early work the organophile character of Re and Os (e.g., Ravizza and Turekian, 1989; Cohen et al., 1999) was inferred from correlations between the Re–Os content of black-shale and Total Organic Carbon content, this was shown directly by Selby and Creaser (2003) who demonstrated that kerogen is enriched in these elements. The affinity for organic matter has also been demonstrated by direct Re–Os analysis of crude oil (e.g., Selby and Creaser, 2005b; Selby et al., 2005).

The strong affinity of Re and Os for organic rich sediments, in which they may be concentrated by a factor of a thousand compared to typical crustal values (Colodner et al., 1993; Ravizza and Esser, 1993;

* Corresponding author at: GeoRessources, UMR 7359, CNRS, Université de Lorraine, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.
E-mail address: fatima.mahdaoui@univ-lorraine.fr (F. Mahdaoui).

0009-2541/$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.038

Cohen et al., 1999; Creaser et al., 2002) has allowed the ^{187}Re–^{187}Os geochronometer to be used quite successfully to date black-shales (e.g., Ravizza and Turekian, 1989; Cohen et al., 1999; Selby and Creaser, 2005a; Kendall et al., 2006; Georgiev et al., 2011). Recently, the use of the geochronometer has been extended to permit direct dating of organic material. Selby et al. (2005) dated bitumen from the Polaris Mississippi Valley Type Pb–Zn deposit, formed by the alteration of crude oils, and found an age in agreement with that of the sphalerite mineralization. Selby and Creaser (2005b) were the first to apply the Re–Os technique to the dating of oils. They demonstrated that the ratios $^{187}Re/^{188}Os$ and $^{187}Os/^{188}Os$ measured on oil samples from the same source region (southwestern Canada) define a correlation, interpreted as an isochron dating the time of filling of the hydrocarbon reservoirs. Further work by Finlay et al. (2011) and Lillis and Selby (2013) suggested that the ReOs age measured on petroleum may indicate the timing of bitumen generation or the beginning of oil generation.

As is true of all radioisotope systems, in order to develop a Re–Os isochron three conditions must be fulfilled: 1) at time of the event to be dated, all of the samples must have had the same initial isotopic ratio ($^{187}Os/^{188}Os$) (i.e.); 2) a sufficiently large range in parent–daughter ratio ($^{187}Re/^{188}Os$) must have existed to allow the various samples to develop significantly different $^{187}Os/^{188}Os$ ratios over time; and 3) the system must have remained closed since the time of the event of interest. In the case of the giant hydrocarbon deposits of the Western Canada Sedimentary Basin, Selby and Creaser (2005b) suggested that the required homogenization of the Os isotopic ratios may have occurred during oil migration. As they note, homogenization of the Re/Os ratios would be likely to occur at the same time. Thus a second process is needed to fractionate the Re/Os ratios and thus restart the radiogenic clock. To permit a meaningful age to be obtained, this event should be brief and nearly concomitant with the isotopic homogenization.

To correctly interpret the meaning of Re–Os isochrons obtained from hydrocarbons it is therefore essential to understand the processes that can fractionate the Re/Os ratio. With this objective, Rooney et al. (2012) conducted artificial maturation experiments to study the effects of bitumen generation and oil expulsion on the geochronometer. They found that the bitumen produced had much higher Re/Os ratios than that of the source rock, suggesting a possible mechanism for parent/daughter fractionation. However the expelled oils obtained had surprisingly low Re and Os concentrations compared to those of natural petroleum, which the authors attributed to an experimental artifact. Lillis and Selby (2013) reviewed the Re–Os systematics of oils of the Phosphoria petroleum system, which have geochemical characteristics inherited from a wide variety of processes, including expulsion, migration, thermal maturation, biodegradation and thermal sulfate reduction (TSR). Based on the similarity of the dominant age obtained with the earliest ages for oil generation derived from modeling, they concluded that bitumen generation from kerogen may have reset the geochronometer, in accord with the experimental results of Rooney et al. (2012), and that the age measured is that of oil generation. However, bitumen generation would not lead to isotopic homogenization on the scale of a petroleum basin and thus can explain isochrons only in settings where oil generation follows soon after source rock deposition, before large radiogenic variations can develop. Moreover Lillis and Selby (2013) emphasize the complexity of the processes that could affect the Re/Os geochronometer in oils.

These reflections suggest that despite the considerable progress that has been made in understanding the Re–Os systematics of petroleum, the processes responsible for the resetting of the Re/Os geochronometer remain unclear. This is mainly due to significant gaps in our knowledge of the geochemical behavior and the speciation of Re and Os in organic matter, during the various processes affecting oils in petroleum systems. One process that is particularly important in the evolution of petroleum, and that has not yet been addressed in regards to Re–Os systematics, is the precipitation of asphaltenes during oil migration, mixing and reservoir charging and residence. Asphaltenes are the fraction of oil that contains the highest concentrations of metals (Dreyfus et al., 2005), including the great majority of the Re and Os (Selby et al., 2007). They also generally contain more sulfur and nitrogen than the other SARA (Saturated, Aromatics, Resins and Asphaltenes) fractions of crudes (Tissot and Welte, 1984). During petroleum evolution the asphaltene constituents are progressively lost. Therefore, if Re and Os are incorporated into the precipitating asphaltene components at different rates, this process could potentially lead to the Re/Os fractionation required for use of the geochronometer.

Asphaltenes are probably the most poorly known constituents of crude oils, as their chemical structure and physicochemical properties are not well understood. The distribution of their molecular weight is very difficult to estimate because they form aggregates even in dilute solution (nano-aggregates), in a complex manner that depends on their environment (e.g., nature of the solvent, asphaltene concentration, temperature, pressure, oil composition; Tissot and Welte, 1984; Loh et al., 1999; Groenzin and Mullins, 2001; Monte et al., 2004; Ashoori et al., 2012). Despite this difficulty, it has been demonstrated that asphaltenes are molecules of relatively low molecular weight (<1000 g/mol) (Redelius, 2006; Mullins et al., 2007). Asphaltenes have been described by some authors as small aromatic ring systems containing heteroatoms (N, O, S) as well as trace metals such as V [1–1200 ppm] and Ni [1–150 ppm] (Tissot and Welte, 1984; Ali and Abbas, 2006; Amorim et al., 2007; Mullins et al., 2007).

As it is difficult to provide a simple physical definition of asphaltenes, they are often defined in terms of their solubility characteristics. These constituents are soluble in polar or aromatic solvents such as DCM or toluene and insoluble in *n*-alkanes, such as *n*-heptane. Aggregation occurs when the precipitant/solvent ratio exceeds a threshold value (Speight, 2004b; Mullins et al., 2007). The exact composition of the fraction identified as asphaltenes will depend on the specific choice of the solvent. Asphaltenes insoluble in *n*-pentane or *n*-heptane (the precipitants used in our study) have a molecular weight distribution with a mean at ~750 g/mol (range of ~500–1000 g/mol). They are composed of single fused ring systems of 4 to 10 rings per asphaltene molecule if we consider the island architecture (Mullins et al., 2007) or of two fused systems bound by one single bond if we consider the archipelago model (Alvarez-Ramírez and Ruiz-Morales, 2013; Podgorski et al., 2013).

In the literature, only a limited amount of experimental data is available concerning the mechanisms of asphaltene precipitation during oil generation, migration and reservoir filling. Nevertheless, it is known that asphaltenes are very unstable as their solubility within the petroleum matrix depends on a number of factors including pressure (P), temperature (T), crude oil composition or emulsion formation (Gonzalez Rodriguez, 2000; Behbahani et al., 2011). During oil generation, expulsion is responsible for a first stage of asphaltene segregation, as the newly formed oil phase expelled from the source rock is depleted in asphaltenes compared to the bitumen retained (Lewan, 1997; Khavari-Khorasani et al., 1998; Rooney et al., 2011). Indeed, lower molecular weight species are preferentially expelled compared to high molecular weight species and compositional fractionation effects during expulsion are important (Sajgo et al., 1983; Michels et al., 1995, 1996; Dieckmann et al., 2002). It has been shown that physical interactions between kerogen and the newly generated organic fluid are major mechanisms controlling the fractionation between bitumen and oil (Ertas et al., 2006; Kelemen et al., 2006a,b). After expulsion, asphaltene precipitation occurs during oil migration, notably because of the PT gradient of the carrier beds (Khavari-Khorasani et al., 1998) while a fraction is adsorbed onto mineral surfaces (Pan et al., 2002). The mixing of different oils during migration also can promote asphaltene precipitation (Khavari-Khorasani et al., 1998; Gonzalez Rodriguez, 2000). While trapped in reservoirs, additional loss of asphaltenes can occur. For instance, gas charge plays an important role in the loss of asphaltenes, leading to tar mat formation (Papadimitriou et al., 2007; Behbahani et al., 2011; Zuo et al., 2012) and thermochemical sulfate reduction

can generate insoluble, sulfur-rich solid bitumen (Kelemen et al., 2010). Finally, asphaltene precipitation also may occur during oil production and transportation, sometimes giving rise to production problems (loss of permeability in the reservoir, tubing and pipeline plugging).

As asphaltene precipitation can occur at many times during the evolution of petroleum, it is particularly important to understand the effect this process could have on the Re–Os geochronometer. The least soluble asphaltenes are lost before the more soluble asphaltene species, potentially providing a mechanism that could fractionate Re from Os if the two elements are not similarly incorporated in the precipitating material. Such fractionation could strongly influence or even control the behavior of the Re/Os chronometer in hydrocarbons. To evaluate the effect of this process on the Re and Os abundances and Re/Os ratios of oils, we first separated the bulk asphaltene fractions from two compositionally distinct oils. Using these separated fractions, we experimentally investigated the process of precipitation of decreasingly polar asphaltene fractions. The conditions of artificial asphaltene precipitation are more extreme than those likely to occur in nature, so if chemical fractionation of Re and Os does not occur under these conditions, it is unlikely to occur naturally. While our study was particularly aimed at investigating the effects of asphaltene precipitation during oil migration and reservoir storage, as our results provide information on the distribution of Re and Os among the various asphaltene fractions they may also be relevant to asphaltene segregation during oil expulsion and asphaltene adsorption on mineral surfaces.

2. Oil samples

Crude oils have different characteristics depending on the depositional environment of their source-rocks as well as their diagenetic history. Our experiments were performed on two oils with very different properties, one from Kazakhstan (K-oil) and the other from Venezuela (V-oil).

K-oil is a medium density crude oil sampled from the Permian reservoir of the Janajol oil field located in the eastern part of the Precaspian basin of Kazakhstan. Details on the geology, reservoir, oil to source-rock correlation and geochemistry of this oil sample (Kursai 1G) can be found in Yensepbayev et al. (2010).

The V-oil is a sulfur rich heavy biodegraded crude oil from the tar sand deposits of the Orinoco belt (Zuata oil field, Lower Miocene Oficina formation, eastern Venezuela basin). Details on the geology and geochemistry of this type of oil can be found in Talukdar et al. (1988), Cassini and Eglinton (1991), Summa et al. (2003).

3. Experimental procedures and analytical techniques

As the great majority of the Re and Os in oil is located in the asphaltene fraction (Selby et al., 2007), first the total asphaltene content was separated from each oil. This was done using an *n*-alkane precipitant. The bulk asphaltenes recovered were then separated into several fractions according to their polarity using *n*-alkane/DCM (dichloromethane) mixtures of increasing *n*-alkane content. During this procedure, the first fractions will be enriched in the most insoluble asphaltenes, while the later fractions will contain the most soluble. Re and Os concentrations were determined in each fraction. Contents of C, H, O, S as well as Ni and V were also determined. Each of these steps is described in detail below, and the various experiments are summarized in Table 1.

3.1. Asphaltene precipitation

3.1.1. Bulk asphaltene extraction from oil

Our procedure of bulk asphaltene extraction from the crude oil samples was inspired by several procedures found in the literature (Boukir et al., 1998; Tojima et al., 1998; Nalwaya et al., 1999; Hu and Guo, 2001; Behbahani et al., 2011). Most involve the addition of a large volume of an organic precipitant, such as *n*-heptane or *n*-pentane to the oil (typically 40 volumes of precipitant per gram of oil; Andersen and Speight, 1999; Buenrostro-Gonzalez et al., 2004; Speight, 2004a). Most constituents of the oil (saturated and aromatic molecules and most resins) are dissolved in the precipitant, while the least soluble components, notably the asphaltenes, precipitate. (We note that *n*-alkanes such as *n*-heptane and *n*-pentane also can be described as solvents, but we use the term "precipitant" to distinguish their role in asphaltene precipitation.)

Table 1
Identification of asphaltene fractions analyzed.

Asphaltenes[a]	Procedure[b]	Number of fractions[c]	Elemental analysis[d]	Metals[d]	Re–Os[d]
Kazakhstan					
Series K1	n-C_5/n-C_5	6		V, Ni	Re, Os
Series K2	n-C_5/n-C_5	5			Re, Os
Series K3	n-C_5/n-C_5	6			Re
Series K4	n-C_5/n-C_7	5	C, H, O, S		
Venezuela					
Series V1	n-C_5/n-C_5	5			Re
Series V2	n-C_5/n-C_7	5	C, H, O, S		
Series V3	n-C_7/n-C_7	5			Re, Os

[a] Series of sequential precipitation for Kazakhstan and Venezuela oils.
[b] Type of solvent used (n-C_5 = n-pentane, n-C_7 = n-heptane) for the precipitation of the asphaltenes from the initial oil/for the sequential precipitations.
[c] Number of precipitation steps.
[d] Type of analysis performed.

The choice of the precipitant can considerably influence the asphaltene yield. The technique employed also dictates whether or not the asphaltenes contain co-precipitated resins. Several theoretical and experimental studies show that for a given dilution ratio, the amount of asphaltenes precipitated decreases as the carbon number of the *n*-alkane precipitant increases (Hu and Guo, 2001; Buenrostro-Gonzalez et al., 2004; Hong and Watkinson, 2004; Zahedi et al., 2009; Luo et al., 2010). Because of this, *n*-pentane, *n*-hexane and *n*-heptane are the most commonly used precipitants. In order to obtain maximum precipitation of asphaltenes from the oils used, our earlier series of bulk precipitations (as well as sequential precipitations, see below) (Table 1) were performed using *n*-pentane. However, *n*-heptane is less volatile than *n*-pentane. This allows easier and safer handling during the experiments. The use of *n*-pentane leads to the precipitation of a greater quantity of material than the use of *n*-heptane, which could potentially have a consequence on the fractionation of Re and Os.

For almost all of our series of experiments (except for series V3), both involving the K-oil and the V-oil, we used *n*-pentane as the precipitant to obtain the bulk asphaltene fraction from the crude oil (Table 1). However, *n*-heptane was used for the V3-series for the reasons discussed above. In all cases, a sample of crude oil (K or V) was mixed with 40 times its volume of *n*-alkane (*n*-heptane or *n*-pentane) (Fig. 1). The resulting solution was stirred for 15 min at 50 °C then kept for 24 h at room temperature (Andersen and Speight, 1999) under static conditions (without stirring). Afterwards, the solution was filtered through a 0.45 μm pore size Whatman glass microfiber filter (previously weighed). The precipitate was washed with *n*-alkane until the wash was colorless. The filtrate is defined as the maltene fraction (Fig. 1) (saturates + aromatics + resins). The asphaltenes on the filter were dissolved in DCM until the solvent wash was colorless. The resulting solution was dried under a gentle stream of nitrogen.

3.1.2. Sequential precipitation of asphaltenes

The bulk asphaltenes extracted from the oil were then separated into various fractions of differing polarities, in order to approximate the natural precipitation of progressively varying compositions of asphaltenes, during oil migration for instance. The most popular fractionation procedure involves the use of different ratios of two organic liquids, one which serves as a solvent and the other as a precipitant (Tojima et al., 1998; Nalwaya et al., 1999; Kaminski et al., 2000;

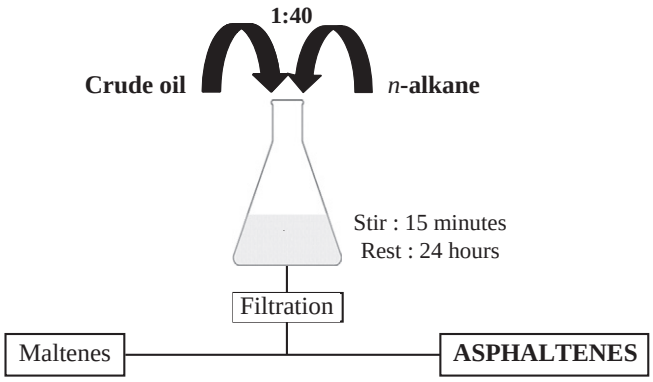


Fig. 1. Procedure used to precipitate the bulk asphaltenes fraction from the initial crude oils.

Spiecker et al., 2003; Wattana et al., 2005; Mullins et al., 2007). The asphaltenes are first dissolved in the solvent, and then increasing quantities of precipitant are added, permitting the precipitation of decreasingly polar asphaltenes. While the exact compositions of the different asphaltene fractions are not well-constrained, results from Time-Resolved Fluorescence Depolarization have shown that the least soluble fractions have the largest fused ring systems (Mullins et al., 2007). The least soluble fractions are also the more polar fractions (e.g., Nalwaya et al., 1999; Wattana et al., 2005).

From each bulk fraction of asphaltenes extracted from our oil samples (4 bulk extractions from K-oil and 3 from V-oil), five or six asphaltene fractions were separated on the basis of their solubility. The fractionation procedure, involving varying *n*-alkane/DCM ratios, is shown schematically in Fig. 2. The bulk asphaltenes (~1 g, except for series K1 for which only ~0.06 g were used) were first dissolved in DCM (200 mL), a significantly more polar solvent than *n*-pentane and *n*-heptane. Increasing volumes of *n*-alkane were then added to DCM. The polarity of the solvent mixture can thus be adjusted to various values between that of the less polar solvent (*n*-pentane or *n*-heptane) and DCM. Thus the first asphaltene fractions to precipitate will be the most polar, followed by progressively less polar fractions (Nalwaya et al., 1999; Trejo et al., 2004). After each addition of *n*-alkane, the precipitated material was filtered and dried. For the first sequential precipitation we added ~467 mL of *n*-alkane to obtain

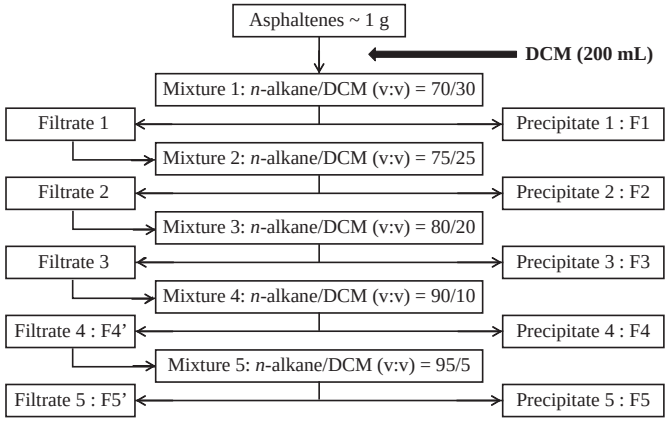


Fig. 2. Fractionation scheme used for separation of asphaltene fractions of different polarity (*n*-alkane = either *n*-pentane or *n*-heptane, see Table 1) from an initial pool of asphaltenes dissolved in DCM.

a 70/30 *n*-alkane/DCM volume-ratio. The first fraction precipitated was labeled F1. The succeeding asphaltene fractions were obtained by adding n-alkane to obtain *n*-alkane/DCM ratios of 75/25, then 80/20, and then 90/10. These were labeled F2, F3, and F4 respectively. In two cases (series K1 and K3) a fifth precipitation step was performed, using an *n*-alkane/DCM ratio of 95/5, and labeled F5. The soluble portion (i.e., the filtrate) remaining after the last filtration contains the least polar fraction. This was collected and labeled F4′ (or F5′ for series K1 and K3) (Fig. 1).

3.2. Analytical procedures

3.2.1. Re–Os analysis

The Re and Os concentrations of each asphaltene fraction were determined by isotope dilution. Each fraction was weighed and spiked with ^{185}Re and ^{190}Os prior to digestion in a mixture of HNO_3 (5 mL), HCl (1.5 mL) and H_2O_2 (0.1 mL) in a High Pressure Asher (Anton Paar HPA-S) at 300 °C for 3 h. The use of highly oxidizing reagents assured destruction of the organic matrix and brought all of the Os in our samples to the highest oxidation state, thus guaranteeing spike-sample equilibration. After digestion, Os was extracted with liquid bromine and purified by microdistillation, using techniques based on those described by Birck et al. (1997). Re was extracted from the aqueous residue of the bromine extraction using columns of AG1 X-8 anion resin. Os isotopic compositions used for isotope dilution calculations were determined by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry (N-TIMS) (Creaser et al., 1991; Völkening et al., 1991) using a Finnigan MAT262, by peak jumping using an ETP electron multiplier. Mass fractionation was corrected assuming a $^{192}Os/^{188}Os$ ratio of 3.08271. During the periods of analysis the value of our in-house Os standard was 0.1739 ± 0.0008 (2σ, $n = 64$), which agrees well with the average value of this standard obtained in our laboratory over the past 10 years. Re isotopic compositions used for isotope dilution calculations were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), using an ELAN 6000 in the SARM of CRPG. Mass fractionation was corrected by measuring a Re standard solution every 4 samples and assuming a true $^{187}Re/^{185}Re$ ratio of 1.6738. The uncertainty related to the variation of the standard value over the course of each analytical session is included in the total Re uncertainty given in the data tables.

Total analytical blanks obtained for Re during the periods of analysis were 5 ± 4 pg ($n = 8$, series K1 and K2); 5 ± 14 pg ($n = 6$, series K3) and 34 ± 72 pg $n = 31$, series V1 and V3). Total analytical blanks for Os were 0.17 ± 0.14 pg ($n = 10$) for series K1 and K3, and 0.23 ± 0.22 pg ($n = 5$) for series V3; $^{187}Os/^{188}Os$ was 0.45 ± 0.25 (all values 2σ). However, these values include only the blanks related to the Re–Os analytical procedure. To estimate the blanks related to bulk asphaltene extraction and fractional precipitation we analyzed the Re and Os contents of the solvents used in this study (pentane, heptane and DCM). For Re blank determinations, ~20 mL of solvent were dried down together with a small amount of spike and redissolved in 0.05 N HNO_3 prior to ICP-MS analysis. For Os, after drying the solvent a microdistillation step was performed to assure isotopic equilibration between the spike and the blank. For Re, measured blanks per mL of solvent were 0.64, 0.23 and 0.25 pg, for pentane, heptane and DCM, respectively. For Os, measured blanks per mL of solvent were 0.003, 0.003 and 0.012 pg, respectively. However these values substantially overestimate the solvent contribution, as the total amounts of Re or Os measured were comparable to our total chemistry blanks, suggesting that much of the blank was derived from the analytical procedure rather than from the solvents themselves.

Fortunately, for Os the effect of the experimental blank contribution can be constrained using the measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratios of the samples, assuming that the true Os isotopic compositions of the asphaltenes were uniform for each oil. This assumption seems justified because prior to precipitation the asphaltene components are dispersed throughout the oil, so isotopic heterogeneities would be difficult to maintain.

Table 2
Whole oil and asphaltene fraction compositions.

	K-oil	K-bulk	K4-fractions				V-oil	V-bulk	V2-fractions			
			F1	F2	F3	F4			F1	F2	F3	F4
Elemental analysis (wt.%)												
C	84.3	84.7	–	–	87.2	86.7	78.6	–	81.3	81.0	81.2	81
H	12.7	9.5	–	–	7.5	7.7	10.8	–	7.8	7.5	7.6	7.7
O	2.4	2.6	–	–	2.3	2.4	5.6	–	–	2.6	2.6	2.7
S	0.3	0.7	–	–	2.4	0.6	3.4	–	4.2	5.3	5.4	5.3
H/C molar ratio	1.806	1.352	–	–	1.031	1.071	1.652	–	1.145	1.114	1.117	1.145
O/C molar ratio	0.0015	0.0030	–	–	0.0102	0.0028	0.0538	–	–	0.0243	0.0241	0.0254
S/C molar ratio	0.0213	0.0229	–	–	0.0200	0.0206	0.0163	–	0.0194	0.0247	0.0250	0.0246
Asphaltenes (wt.%)	7.0 ± 0.6 (n = 5)						21 ± 2 (n = 3)					

Furthermore the pyrolysis experiments of Rooney et al. (2012) suggest that isotopic equilibrium is achieved during oil generation. Finally, if oils and their asphaltene components were not isotopically uniform, it is difficult to see how Re–Os isochrons could be generated, as asphaltene precipitation, which is a ubiquitous process, would change the isotopic composition of the oil. Thus we assume that the various asphaltene fractions of each oil should have the same $^{187}Os/^{188}Os$ ratio, and that all deviation from this ratio is due to the experimental blank contribution. This isotopic deviation, after correction for the known analytical blank, was used to estimate the experimental blank and the related uncertainty. The details of how this was done are given in the online appendix. The data tables present Re and Os concentrations corrected only for the analytical blanks, in addition to Os concentrations corrected for the experimental blank on the basis of the measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratios, as well as the related uncertainties. Good agreement is observed between the corrected Os concentration profiles obtained for series K1 and K2 (Fig. 5), despite the large blank effect on series K1 due to the very small quantities of asphaltenes precipitated. This agreement provides additional evidence that the measured isotopic variations are of experimental rather than natural origin, and testifies to the reliability of the experimental blank correction technique.

3.2.2. Additional analyses

Elemental compositions (C, H, O, and S) and metal analyses (V and Ni) of the crude oils and of the asphaltene fractions for series K1, K4, V2 and V3 were performed by the UT2A (Ultra Trace Analyses Aquitaine) laboratory in Pau, France. Concentrations were determined by DRC (Dynamic Reaction Cell) ICP-MS using external calibration and standard addition methods.

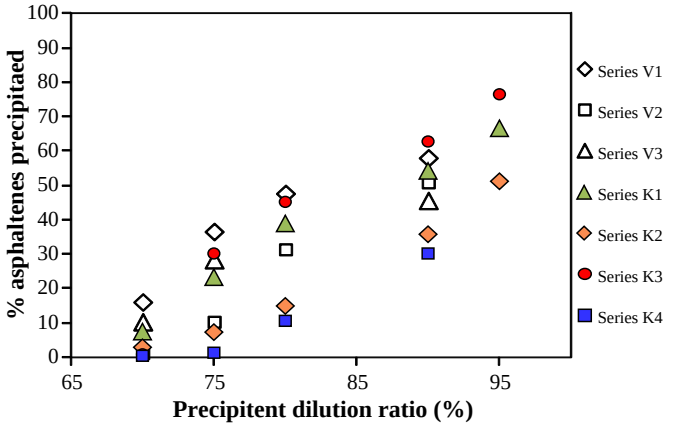


Fig. 3. Cumulative proportion of asphaltenes precipitated at each sequential step expressed as percentage of the initial quantity of asphaltenes contained in the mother solution vs *n*-alkane concentration in binary solvent system of DCM and *n*-alkane.

4. Results

4.1. C, H, O and S contents of oils and precipitated asphaltenes

Results of elemental analyses for the two oils used in this study, as well as the proportions of bulk asphaltenes precipitated, are summarized in Table 2. K-oil, the medium density oil, contains about 7% of asphaltenes, though as noted above the exact asphaltene proportion depends on the extraction procedure. The dense Venezuelan oil (V-oil) is rich in sulfur (3.40 ± 0.03 wt.%, n = 2), and contains about 20% of asphaltenes. V-oil is more aromatic (H/C ratio = 1.652) and more polar ((O + S) / $C_{V\text{-}oil}$ = 0.070) than K-oil (H/C = 1.806, (O + S) / $C_{K\text{-}oil}$ = 0.023).

The elemental compositions (C, H, O, and S) of each of the separated asphaltene fractions are given in Table 2. For K-oil, the H/C molar ratio is higher in the bulk asphaltenes than in the precipitated fractions for which data are available. For V-oil, the bulk asphaltene fraction is unfortunately not available, but both the H/C and the O/C ratios are higher in the oil than in the precipitated fractions. Precipitated asphaltene fractions from V-oil are enriched in sulfur relative to the oil, yet the S/C ratios of successive precipitation steps remain relatively constant. For both V-oil and K-oil, the S contents of the asphaltenes are much lower than those that would be expected (16.2% and 4.3% respectively) if all of the S were associated with the asphaltenes, indicating that a part of the sulfur is contained in the maltene fraction (Mitra-Kirtley et al., 1999).

4.2. Quantification of asphaltenes obtained by successive precipitation experiments

As discussed above, each bulk asphaltene fraction was separated into five (or six) fractions of decreasing polarity. Fig. 3 and Table 3 present the quantities of asphaltenes precipitated for each experiment. The cumulative amount of precipitated asphaltenes increases with the proportion of *n*-alkane in the solvent solution. This behavior is consistent with published results (Hong and Watkinson, 2004). However, scatter is observed in the data when the different series are compared, and this scatter is sometimes significant (e.g., series K2 in Fig. 3). This may be related to slight variations in the experimental conditions between the different series. These errors will be cumulative and thus the total uncertainty will increase with the successive experimental steps.

4.3. Re and Os abundances in the asphaltene fractions

Re and Os contents in the various asphaltene fractions are listed in Tables 4 and 5 and plotted in Figs. 4 and 5. For the first experiment (series K1) only a small quantity (~0.06 g) of bulk asphaltenes was used, resulting in a very large relative blank correction for some fractions (especially F3). Nevertheless, as noted above, the corrected results are in very good agreement with those of series K2. For series K1 and K2, a single analysis was made of the entire asphaltene content of each

Table 3
Percentage of asphaltenes precipitated at each sequential step relative to the initial quantity of asphaltenes contained in the mother solution. K1–K4: Kazakhstan asphaltene series; V1–V3: Venezuela asphaltene series. F1–F5′: precipitated fractions. The initial dilution is the oil/precipitant ratio for the precipitation of the bulk asphaltenes.

	Procedure	Initial dilution (mL precipitant/g oil)	Fraction (%)						
			F1	F2	F3	F4	F4′	F5	F5′
Series K1	n-C_5/n-C_5	12.5	14.8	16.8	14.5	16.1		8.6	29.1
Series K2	n-C_5/n-C_5	44	3.1	12.1	29.6	1.2	50.8		
Series K3	n-C_5/n-C_5	40	23.7	12.8	17.3	17.8		~20.5[a]	–
Series K4	n-C_5/n-C_7	57	0.8	1.0	17.6	21.6	~59.1[a]		
Series V1	n-C_5/n-C_5	56	31.1	8.6	13.2	5.4		–	–
Series V2	n-C_5/n-C_7	37	2.4	15.4	26.3	12.7	~42.8[a]		
Series V3	n-C_7/n-C_7	50	20.6	15.5	5.1	8.9	32.6		

[a] Calculated by subtraction of the masses of the other fractions from the initial mass.

fraction. For series K3, V1 and V3, on the other hand, several replicate analyses were performed on most fractions. In some cases, notably fractions F1 and F2 of series V3, the reproducibility in concentration is quite poor, most probably because of errors associated with weighing small sample masses (~0.02 g) in heavy quartz tubes. Both the average values for each fraction and the individual analyses are shown in Figs. 4 and 5. While sample weighing errors may strongly influence the absolute Re and Os concentrations determined, they will not affect the Re/Os ratios.

For the series for which data were available for all fractions, we performed mass balance calculations to verify that the sum of the Re and Os in the various asphaltene fractions is indeed equivalent to the Re and Os content in the bulk asphaltenes (Tables 4 and 5). For series K2, the bulk Os concentration calculated from the results of the various fractions was 0.073 ± 0.002 ng/g, which is similar to the measured bulk asphaltene Os concentration (0.065 ± 0.005 ng/g). For series V3, the agreement between the calculated (0.29 ± 0.06 ng/g) and the measured (0.45 ± 0.02 ng/g) bulk asphaltene Os concentrations was poorer. For series K2 and K3, the reconstituted Re concentrations were 5.93 ± 0.04 and 9.3 ± 0.7 ng/g, respectively. While a bulk asphaltene Re concentration measurement is not available for the K-oil, assuming

Table 4
Re, Os abundances and Re/Os ratios of V-oil and V-fractions.

	Mass of fraction (g)	Mass analyzed (g)	Mass of fraction (%)	[Os] measured (ng/g)[a]	$^{187}Os/^{188}Os$[b]	[Os] corrected (ng/g)[c]	Total Os uncertainty (ng/g)	[Re] (ng/g)	Re/Os
V-oil		0.3553	–	–	–	–	–	12.2 ± 0.2	–
V-bulk asphaltene[d]		0.0323		–	–	–	–	78 ± 3	–
		0.1435		–	–	–	–	69 ± 1	–
		0.0201		0.451 ± 0.017	1.95[e]	–	–	82 ± 4	180 ± 20
Series V1[f]									
F1	0.33951	0.1253	31.1	–	–	–	–	95.2 ± 0.9	
		0.1084						138 ± 2	
		0.1058						133 ± 2	
F2	0.09411	0.0322	8.6	–	–	–	–	111 ± 3	
		0.0334						106 ± 3	
		0.0285						103 ± 3	
F3	0.14468	0.0457	13.2	–	–	–	–	76 ± 2	
		0.0478						76 ± 2	
		0.0512						71 ± 2	
F4	0.05902[g]	0.0332	5.4	–	–	–	–	53 ± 3	
		0.0258						54 ± 3	
Calculated bulk								>60 ± 8[h]	
Series V3[f]									
F1	0.2075	0.0464	20.6	0.572 ± 0.009	1.88 ± 0.01	0.550	+0.020/−0.027	130 ± 3	229 ± 10
		0.0178		0.488 ± 0.015	1.86 ± 0.04	0.463	+0.027/−0.034	–	–
		0.0323		0.264 ± 0.013	1.83 ± 0.04	0.247	+0.015/−0.019	–	–
						0.420	±0.156 (σ)		
F2	0.15537	0.0110	15.5	0.570 ± 0.021	1.80 ± 0.05	0.522	+0.037/−0.049	–	–
		0.0389		–	–	–	–	129 ± 3	*241 ± 19*[i]
		0.0185		0.390 ± 0.014	1.45 ± 0.03	0.279	+0.022/−0.042	–	–
		0.0232		0.577 ± 0.033	2.17 ± 0.03[e]	–	–	–	–
						0.401	±0.172 (σ)		
F3	0.05108	0.0233	5.1	0.467 ± 0.012	1.70 ± 0.02	0.400	+0.022/−0.036	107 ± 4	259 ± 19
F4	0.08934	0.0342	8.9	0.388 ± 0.010	1.75 ± 0.02	0.344	+0.017/−0.027	80 ± 3	225 ± 14
F4′	0.3281	0.0599	32.6	0.101 ± 0.009	1.80 ± 0.05	0.093	+0.007/−0.009	22 ± 2	232 ± 23
		0.0629		0.098 ± 0.009	1.79 ± 0.05	0.089	+0.007/−0.009	20 ± 2	213 ± 21
		0.0600		0.106 ± 0.009	1.80 ± 0.05	0.097	+0.007/−0.009	20 ± 2	204 ± 20
		0.0585		–	–	–	–	15 ± 2	–
						0.093	±0.004 (σ)	19 ± 3	
Calculated bulk						0.29 ± 0.06		79 ± 2	

[a] Os concentration corrected for analytical blank. Blank correction dominates uncertainty.
[b] $^{187}Os/^{188}Os$ corrected for analytical blank. Blank correction dominates uncertainty.
[c] Os concentrations after correction based on measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratios. See on-line appendix for details.
[d] Calculated mass fraction of asphaltene in V-oil.
[e] Isotopic ratio untrustworthy because of very low signal intensity.
[f] The analyzed bulk fractions were precipitated separately from the bulk fraction used for Series V1.
[g] This values is underestimated, because a part of the F4 asphaltene fraction was lost.
[h] Least polar asphaltene fraction (F4′) missing.
[i] Re and Os concentrations used for calculation of Re/Os ratio of fraction V2 were taken from different analyses.

Table 5
Re, Os abundances and Re/Os ratios of K-oil and K-fractions.

	Mass of fraction (g)	Mass analyzed (g)	Mass of fraction (%)	[Os] measured (ng/g)[a]	$^{187}Os/^{188}Os$[b]	[Os] corrected (ng/g)[c]	Total Os uncertainty (ng/g)	[Re] (ng/g)	Re/Os
K-oil		0.0330	–	–	–	–	–	0.687 ± 0.004	–
		0.0333						0.661 ± 0.004	
K-bulk asphaltene[d]		0.1149		0.083 ± 0.004	2.44 ± 0.05	0.065	+0.004/−0.005	–	–
Series K1[d]									
F1	0.0098	0.0089	14.8	–	–	–	–	–	–
F2	0.0111	0.0092	16.8	0.091 ± 0.015	3.08 ± 0.45[e]	0.091	+0.023/−0.021	10.1 ± 0.5	110 ± 27
F3	0.0096	0.0093	14.5	0.230 ± 0.015	1.19 ± 0.05[e]	0.080	+0.017/−0.028	8.8 ± 0.5	110 ± 12
F4	0.0107	0.0088	16.1	0.061 ± 0.016	3.31 ± 0.81[e]	0.065	+0.027/−0.021	6.0 ± 0.5	92 ± 37
F5	0.0057	0.0031	8.6	–	–	–		1.5 ± 1.3	–
F5′	0.0193	0.0193	29.1	0.033 ± 0.008	2.34 ± 0.44[e]	0.024	+0.010/−0.010	0.0 ± 0.2	2 ± 9
Series K2[d]									
F1	0.0376	0.0340	3.2	0.108 ± 0.005	3.08 ± 0.10	0.108	+0.007/−0.007	10.1 ± 0.2	93 ± 6
F2	0.1454	0.1328	12.5	0.118 ± 0.002	3.06 ± 0.02	0.118	+0.003/−0.003	10.7 ± 0.1	91 ± 2
F3	0.3561	0.3107	30.5	0.109 ± 0.002	3.05 ± 0.01	0.108	+0.002/−0.002	9.4 ± 0.1	87 ± 2
F4	0.0143	0.0131	1.2	0.080 ± 0.011	2.85 ± 0.33	0.073	+0.015/−0.015	6.4 ± 0.3	87 ± 17
F4′	0.6112	0.2581	52.5	0.044 ± 0.002	2.81 ± 0.03	0.040	+0.001/−0.002	2.5 ± 0.1	64 ± 3
Calculated bulk						0.073 ± 0.002		5.93 ± 0.04	
Series K3[d]									
F1	0.2185	0.0398	25.8	–	–	–	–	12.6 ± 0.4	–
F2	0.1177	0.0324	13.9	–	–	–	–	15.2 ± 0.9	–
		0.0265		–	–	–	–	16.6 ± 0.7	–
		0.0408		–	–	–	–	14.4 ± 0.5	–
								15 ± 1.1	
F3	0.1590	0.0430	18.7	–	–	–	–	11.3 ± 0.4	–
F4	0.1640	0.0715	19.3	–	–	–	–	10.6 ± 0.3	–
		0.0497		–	–	–	–	6.1 ± 0.3	–
								8.4 ± 3.2	
F5	0.1888	0.0888	22.3	–	–	–	–	1.0 ± 0.2	–
Calculated bulk								9.3 ± 0.7	

[a] Os concentration corrected for analytical blank. In most cases, blank correction dominates uncertainty.
[b] $^{187}Os/^{188}Os$ corrected for analytical blank. Blank correction dominates uncertainty.
[c] Os concentrations after correction based on measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratios. See on-line appendix for details.
[d] The bulk asphaltene fractions used for each series, as well as the bulk fraction shown, were precipitated separately.
[e] The highly variable and sometimes aberrant $^{187}Os/^{188}Os$ of the series K1 probably reflects the very small quantity of asphaltenes (~0.06 g) used for the sequential precipitation, resulting in a large relative blank contribution.

an asphaltene fraction of 7% (Table 2) and that nearly all of the Re is contained in the asphaltenes (Selby et al., 2007), the bulk asphaltene fraction would have ~9.6 ng/g of Re, quite similar to the value obtained for series K3. For series V1 and V3, the calculated bulk Re concentrations were >60 ± 8 ng/g (a minimum value because the most soluble asphaltene fraction was lost) and 79 ± 2 ng/g, respectively. These values compare well with the measured Re concentrations of three separately precipitated bulk fractions of V-oil, which range from 69 to 82 ng/g. Perfect mass balance is not expected, because the bulk asphaltene measurement and each of the precipitation experiments were performed on separately precipitated bulk asphaltene fractions, which might have somewhat different Re and Os concentrations, as observed for V-oil. In addition, some loss of material may occur during the fractional precipitation. Given these caveats, the results of the mass balance calculations seem satisfactory.

Re contents in V-fractions are about ten times higher than in K-fractions, reflecting the much higher Re content of the Venezuelan oil. In contrast, the Os contents of the V-fractions are only about three times higher than those of the K-fractions. Despite the marked differences in concentration between the two oils we found similar Re and Os profiles as a function of the extent of asphaltene precipitation for the two oils (Figs. 4 and 5). Os and Re contents are roughly constant or even increase slightly during precipitation of the first ~30% of the asphaltenes, but then decrease steadily with increasing precipitation.

Re/Os ratios are high (~200 to 260) in V-fractions and somewhat lower in K-fractions (80 to 120 for precipitation of less than 70%). In both cases, Re/Os ratios remain essentially constant for less than ~60% asphaltene precipitation. In contrast, at very high degrees of asphaltene fractionation, the normal oil (K-oil) precipitates show a decrease in Re/Os ratio (Fig. 6). We note that $^{187}Re/^{188}Os$ ratios will be directly proportional to Re/Os ratios, because an internally homogeneous Os isotopic composition was assumed for each oil, as explained in Section 3.2.1.

4.4. V, Ni contents

Vanadium and nickel contents of the various asphaltene fractions of K-oil are listed in Table 6 and plotted as a function of percentage of asphaltenes precipitated in Fig. 6. These abundances were 155 ± 5 μg/g and 490 ± 10 μg/g, respectively in the bulk asphaltenes precipitated with *n*-pentane from this oil. Unlike Re and Os, which are most strongly concentrated in the most insoluble fractions that precipitate first, V and Ni are concentrated in the asphaltene fractions separated during the middle of the precipitation sequence (between 40 and 60%). The V/Ni mass ratio remains fairly constant throughout most of the sequence but increases markedly between fractions F4 and F5.

5. Discussion

5.1. Re and Os behavior during asphaltene precipitation

Re and Os are present in oils at ultra-trace levels (2–50 ng/g and 0.025–0.3 ng/g, respectively) (Selby and Creaser, 2005b; Rooney et al., 2012) compared to other metals, notably V and Ni (0.1–1200 μg/g and trace–150 μg/g respectively), which are the most abundant metals in petroleum (Ali et al., 1983; López et al., 1995; Márquez et al., 1999; Ali and Abbas, 2006). Like nearly all other metals present in oil, Re and Os are strongly enriched in the asphaltene fraction (Selby et al., 2007). Our results are consistent with this finding.

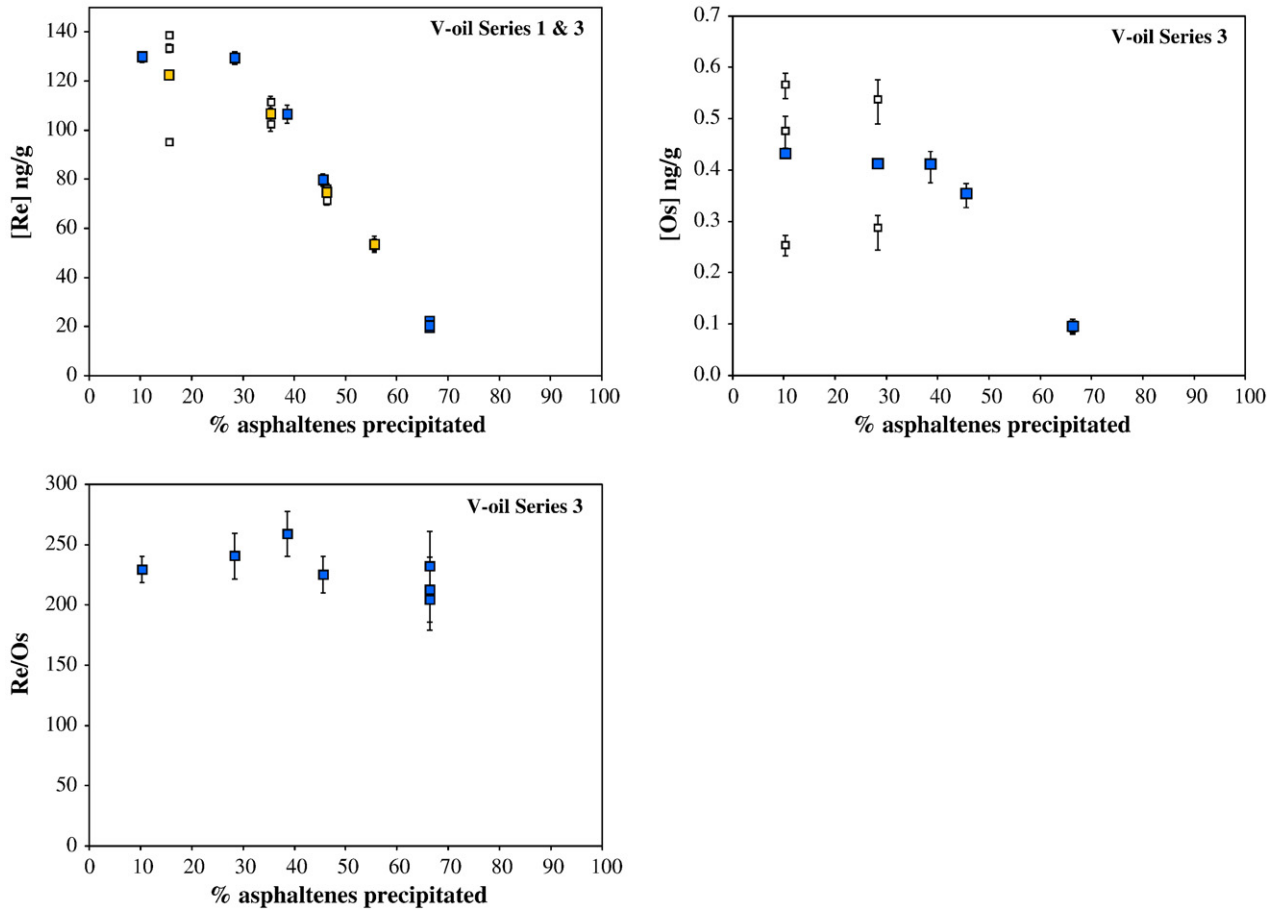


Fig. 4. Re and Os abundances and Re/Os ratio of the sequential asphaltene precipitation series V. The x-coordinate of each fraction represents its mid-point in the cumulative mass fraction curve. For example, fraction F2 of series V3, which represents 15.5% of the asphaltene mass, collected after 20.6% of the asphaltenes were already precipitated (Table 3), is plotted at 28.35%. Small symbols correspond to the different replicates for each fraction of series 1 (□) and series 3 (■).

As shown in Figs. 4 and 5, Re and Os concentrations in the precipitated fractions remain stable or even increase slightly for the first 20 or 30% of asphaltene precipitation, then decrease steadily. In other words, regardless of whether the oil is light (K-oil) or heavy (and sulfur-rich; V-oil), Re and Os are concentrated in the most insoluble asphaltene fractions, which are also the most polar (Tojima et al., 1998; Nalwaya et al., 1999) and the most aromatic (Mullins et al., 2007).

Furthermore, Re/Os ratios remain constant until at least 60 to 70% asphaltene precipitation. In contrast, V and Ni (Fig. 6) are precipitated in the intermediate fractions. This suggests that Re and Os are not hosted by the same organic entities that carry V and Ni, e.g., porphyrins (Treibs, 1934; Ali et al., 1993; Pena et al., 1996; El-Sabagh, 1998), which are known to contain a large part of V and Ni in oils (Vaughan et al., 1970; Van Berkel et al., 1989; Márquez et al., 1999; Ali and Abbas, 2006; Vale et al., 2008). Instead Re and Os are hosted by more polar compounds. In addition, despite the use of different sequential asphaltene precipitation procedures (use of *n*-pentane or *n*-heptane), the profiles of Re and Os concentrations remain remarkably regular. This may suggest that the chemical entities bearing Re and Os are not very sensitive to variations in the precipitation processes. Re and Os also are known to be chalcophile. This might explain why the V-oil containing 3.4 wt.% sulfur is richer in Re and Os than the K-oil with 0.3 wt.% sulfur. Yet, when both oils are compared, both Re and Os concentration profiles (Figs. 4 and 5) are very similar in shape. The similarity in profiles for the sulfur-rich and sulfur-poor oils suggests that the amount of sulfur does not play a critical role in Re and Os behavior during asphaltene precipitation. Since Re and Os present similar concentration profiles for a given oil (Figs. 4 and 5, respectively), it may also be suggested that they have similar binding properties to the asphaltene units.

5.2. Consequences for Re–Os radiometric dating

As noted above, in order to exploit the Re–Os geochronometer for the dating of oils, it is important to understand the nature of the processes that can potentially fractionate their Re/Os ratios. Our data show that in both normal and heavy oils, the Re/Os ratios of the precipitating asphaltenes do not change before at least ~70% asphaltene precipitation, or possibly in the case of the V-oil, do not evolve at all. The laboratory conditions of asphaltene precipitation are more extreme than those of nature, so natural fractionation of Re/Os ratios is even less likely. Furthermore, the limit of 70% does not take into account the loss of asphaltenes before production. This means that the real percentage of precipitation prior to Re/Os fractionation may be much higher than ~70%.

These considerations imply that it is unlikely that asphaltene precipitation will cause significant fractionation of Re and Os during the evolution of hydrocarbons in a petroleum system, unless exceptionally high degrees of precipitation are attained. Thus natural asphaltene precipitation probably does not create the wide range of parent–daughter ratios needed for the development of an isochron. On the other hand, assuming that another mechanism for Re/Os fractionation can be found, asphaltene precipitation occurring both during natural processes and during oil recovery probably will not greatly modify the Re/Os ratios.

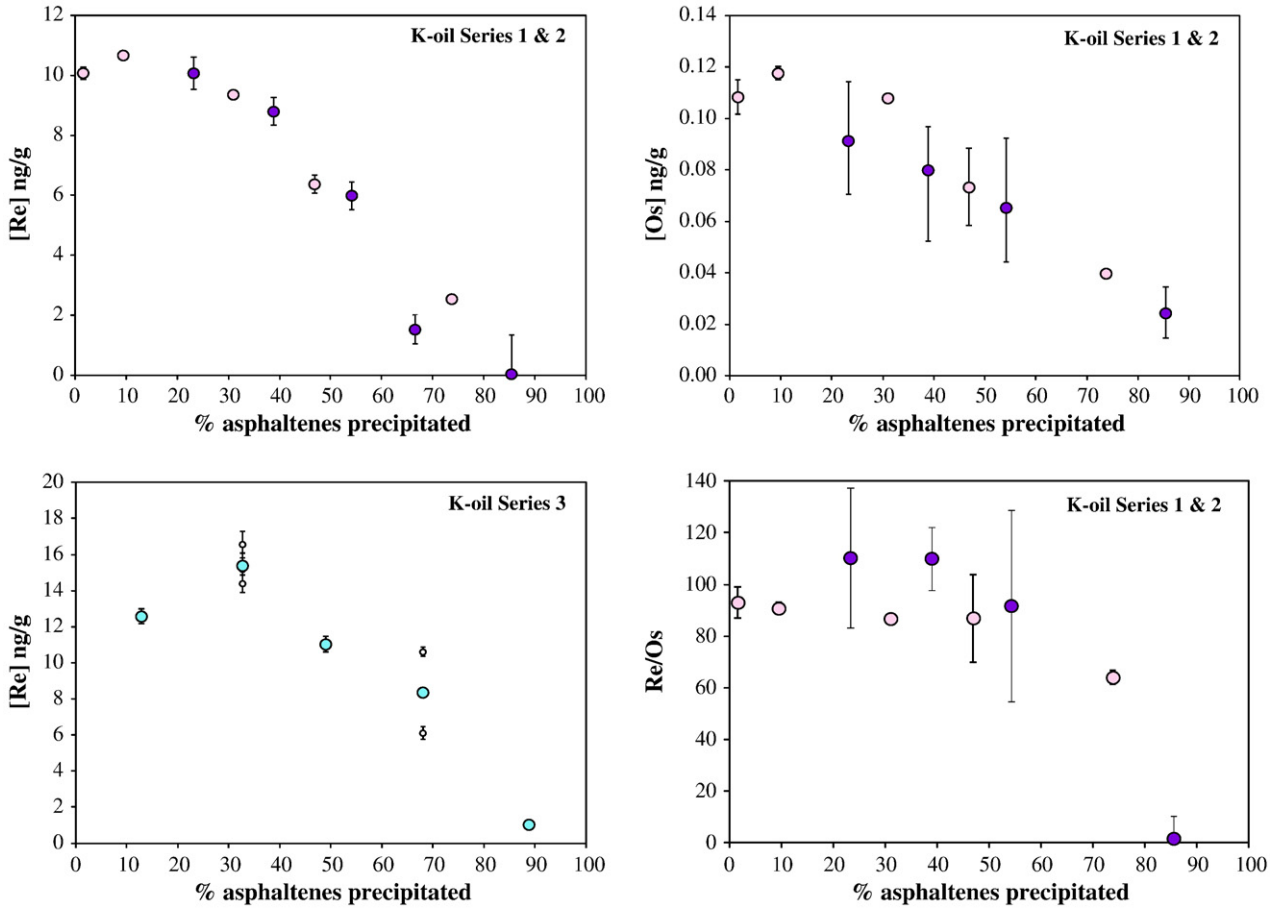


Fig. 5. Re and Os abundances and Re/Os ratio of the sequential asphaltene precipitation series K. The x-coordinate of each fraction represents its mid-point in the cumulative mass fraction curve. Series 1 (●); series 2 (○); series 3 (○). Small symbols correspond to the different replicates for series 3.

Therefore, asphaltene precipitation should have little or no effect on the use of this isotopic tool.

6. Summary and conclusions

During migration, trapping and residence time in the reservoir, oils may undergo variations in temperature, pressure, and composition that lead to sequential precipitation of asphaltenes. Asphaltene precipitation was simulated in the laboratory using different conditions of light solvent addition in order to assess its effects on Re and Os contents, and more importantly for the use of the geochronometer, on Re/Os ratios.

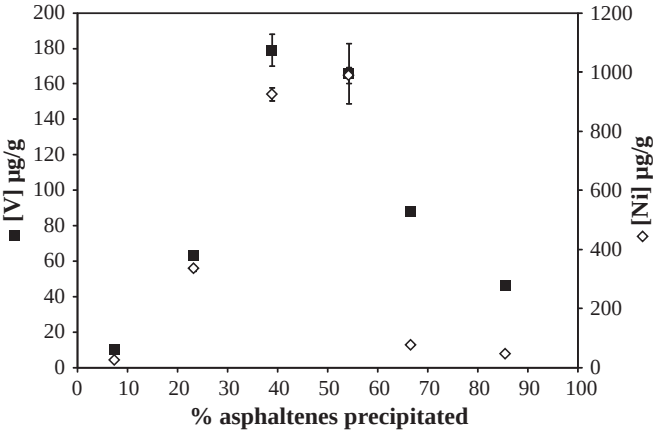


Fig. 6. V and Ni abundances of the sequential asphaltene precipitation series K1. The x-coordinate of each fraction represents its mid-point in the cumulative mass fraction curve.

The study was performed on asphaltenes isolated from two crude oils with distinct characteristics. For both asphaltene samples, Re and Os were most concentrated in the first fractions precipitated (which contain the most polar asphaltenes) and their concentration decreased gradually with continuing precipitation. Nevertheless, the Re/Os ratio did not change until more than ~70% precipitation occurred. The constancy of the Re/Os ratio, and the similarity of the precipitation profiles, suggest that Re and Os may be incorporated into asphaltenes in a similar manner, both elements being preferentially associated with asphaltene units of high polarity. This contrasts with the observed behavior of Ni and V, which are incorporated into less polar asphaltene fractions in the precipitation sequence. The similarity of the observed behavior in asphaltenes from two different oils, each precipitated under varying conditions, suggests that Re and Os incorporation in asphaltenes is insensitive to the exact composition of the oil or the details of the precipitation process. Though it remains to be demonstrated, we suspect that these observations also apply to natural asphaltene precipitation.

This study concludes that the loss of asphaltenes by phase separation during the various processes that can affect oil does not significantly modify the Re/Os ratio, unless exceptionally high degrees of precipitation are attained. Asphaltene precipitation during secondary migration and reservoir charging is therefore probably not responsible for the observed $^{187}Re/^{188}Os$ fractionation required for use of the geochronometer. Conversely, assuming another mechanism for Re/Os fractionation can be found, the insensitivity of the Re/Os ratio to asphaltene precipitation suggests that the Re–Os geochronometer may be applied to a wide

Table 6
V and Ni abundances of K1 sequential precipitation fractions (F1 to F5′) and of bulk asphaltenes precipitated in heptane (*n*-C7).

	n-C7-asphaltene bulk	K1-fractions					
		F1	F2	F3	F4	F5	F5′
Metals (μg/g)							
V	155 ± 5	10 ± 1	63 ± 1	179 ± 9	170 ± 20	88 ± 2	46 ± 1
Ni	490 ± 10	26 ± 1	336 ± 8	930 ± 30	990 ± 30	77 ± 3	47 ± 2
V/Ni (wt. ratio)	0.317	0.385	0.188	0.194	0.168	1.143	0.979

variety of oil samples, including production oils for which loss of asphaltenes during recovery is a well-known problem.

Acknowledgments

The authors would like to thank Total for sponsoring this research and providing the Venezuela oil; M. Pugol and H. Zhou for stimulating discussions; C. Zimmerman (CRPG) and C. Parmentier (CRPG) for technical assistance; T. Yensepbayev (Kazakhstan National Technical University, Almaty) for providing the Kursai oil sample. C.C. Walters as well as an anonymous reviewer are thanked for their constructive comments which substantially improved the paper. This is CRPG contribution number 2257.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.038.

References

Ali, M.F., Abbas, S., 2006. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. Fuel Process. Technol. 87, 573–584.
Ali, M.F., Bukhari, A., Saleem, M., 1983. Trace metals in crude oils from Saudi Arabia. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, 691–694.
Ali, M.F., Bukhari, A., Alhajj, A., 1993. Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils. Energy Fuel 7, 179–184.
Alvarez-Ramírez, F., Ruiz-Morales, Y., 2013. Island versus archipelago architecture for asphaltenes: polycyclic aromatic hydrocarbon dimer theoretical studies. Energy Fuel 27, 1791–1808.
Amorim, F.A.C., Welz, B., Costa, A.C.S., Lepri, F.G., Goreti, M., Vale, R., Ferreira, S.L.C., 2007. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. Talanta 72, 349–359.
Andersen, S.I., Speight, J.G., 1999. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. J. Pet. Sci. Eng. 22, 53–66.
Ashoori, S., Jamialahmadi, M., Müller, S.H., Fathi, M., Qorbani Neshaghi, Kh., Abedini, A., Malakkolahi, H., 2012. Determining the particle size of asphaltenes. Pet. Sci. Technol. 30, 1639–1646.
Behbahani, J.T., Ghotbi, C., Taghikhania, V., Shahrabadi, A., 2011. Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation. Sci. Iran. 18, 1384–1390.
Birck, J.L., Barman, M.R., Capmas, F., 1997. Re–Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. Geostand. Newsl. 21, 19–27.
Boukir, A., Guiliano, M., Doumenq, P., El Hallaoui, A., Mille, G., 1998. Caractérisation structurale d'asphaltènes pétroliers par spectroscopie infrarouge (IRTF). Application à la photo-oxydation. C. R. Acad. Sci. IIC Chem. 1, 597.
Buenrostro-Gonzalez, E., Gil-Villegas, A., Wu, J., 2004. Asphaltene precipitation in crude oils: theory and experiments. AICHE J. 50, 2552–2570.
Cassini, F., Eglinton, G., 1991. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils 2. Molecular assessment of biodegradation. Chem. Geol. 91, 315–333.
Cohen, A.S., Coe, A.L., Bartlett, J.M., Hawkesworth, C.J., 1999. Precise Re–Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater. Earth Planet. Sci. Lett. 167, 159–173.
Colodner, D., Sachs, J., Ravizza, G., Turekian, K., Edmond, J., Boyle, E., 1993. The geochemical cycle of rhenium: a reconnaissance. Earth Planet. Sci. Lett. 117, 205–221.
Creaser, R.A., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., 1991. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 397–401.
Creaser, R.A., Sannigrahi, P., Chacko, T., Selby, D., 2002. Further evaluation of the Re–Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: a test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 3441–3452.
Dieckmann, V., Caccialanza, P., Galimberti, R., 2002. Evaluating the timing of oil expulsion: about the inverse behaviour of light hydrocarbons and oil asphaltene kinetics. Org. Geochem. 33, 1501–1513.
Dreyfus, S., Pécheyran, C., Magnier, C., Prinzhofer, A., Lienemann, C.P., Donard, O.F.X., 2005. Direct trace and ultra-trace metals determination in crude oil and fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. ASTM Int. 2.
El-Sabagh, S.M., 1998. Occurrence and distribution of vanadyl porphirins in Saudi Arabian crude oils. Fuel Process. Technol. 57, 65–78.
Ertas, D., Kelemen, Simon R., Halsey, Thomas C., 2006. Petroleum expulsion part 1. Theory of kerogen swelling in multicomponent solvents. Energy Fuel 20, 295–300.
Finlay, A.J., Selby, D., Osborne, M.J., 2011. Re–Os geochronology and fingerprinting of United Kingdom Atlantic margin oil: temporal implications for regional petroleum systems. Geology 39, 475–478.
Georgiev, S., Stein, H.J., Hannah, J.L., Bingen, B., Weiss, H.M., Piasecki, S., 2011. Hot acidic Late Permian seas stifle life in record time. Earth Planet. Sci. Lett. 310, 389–400.
Gonzalez Rodriguez, D.L., 2000. Modeling of Asphaltene Precipitation and Deposition Tendency Using the PC-SAFT Equation of State. (Thesis) Rice University, Houston (238 pp.).
Groenzin, H., Mullins, O.C., 2001. Molecular size and structure of asphaltenes. Pet. Sci. Technol. 19, 219–230.
Hong, E., Watkinson, P., 2004. A study of asphaltene solubility and precipitation. Fuel 83, 1881–1887.
Hu, Y.F., Guo, T.M., 2001. Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation. Fluid Phase Equilib. 192, 13–25.
Kaminski, T.J., Fogler, H.C., Wolf, N., Wattana, P., Mairal, A., 2000. Classification of asphaltenes via fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics. Energy Fuel 14, 25–30.
Kelemen, S.R., Walters, C.C., Ertas, D., Kwiatek, L.M., Curry, D.J., 2006a. Petroleum expulsion part 2. Organic matter type and maturity effects on kerogen swelling by solvents and thermodynamic parameters for kerogen from regular solution theory. Energy Fuel 20, 301–308.
Kelemen, S.R., Walters, C.C., Ertas, D., Freund, H., Curry, D.J., 2006b. Petroleum expulsion part 3. A model of chemically driven fractionation during expulsion of petroleum from kerogen. Energy Fuel 20, 309–319.
Kelemen, S.R., Walters, C.C., Kwiatek, P.J., Freund, H., Afeworki, M., Sansone, M., Lamberti, W.A., Pottorf, R.J., Machel, H.G., Peters, K.E., Bolin, T., 2010. Characterization of solid bitumens originating from thermal chemical alteration and thermochemical sulfate reduction. Geochimica Cosmochimica Acta (74), 5305–5332.
Kendall, B., Creaser, R.A., Selby, D., 2006. Re–Os geochronology of postglacial black shales in Australia: constraints on the timing of "Sturtian" glaciation. Geology 34, 729–732.
Khavari-Khorasani, G., Dolson, J.C., Michelsen, J.K., 1998. The factors controlling the abundance and migration of heavy versus light oils, as constrained by data from the Gulf of Suez. Part I. The effect of expelled petroleum composition, PVT properties and petroleum system geometry. Org. Geochem. 29, 255–282.
Lewan, M.D., 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 3691–3723.
Lillis, P.G., Selby, D., 2013. Evaluation of the rhenium–osmium geochronometer in the Phosphoria petroleum system, Bighorn Basin of Wyoming and Montana, USA. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 312–330.
Loh, W., Mohamed, R.S., Ramos, A.C.S., 1999. Aggregation of asphaltenes obtained from a Brazilian crude oil in aromatics solvents. Pet. Sci. Technol. 17, 147–163.
López, L., Mónaco, S.L., Galarraga, F., Lira, A., Cruz, C., 1995. VNi ratio in maltene and asphaltene fractions of crude oils from the west Venezuelan basin: correlation studies. Chem. Geol. 119, 255–262.
Luck, J.-M., Birck, J.-L., Allegre, C.-J., 1980. ^{187}Re–^{187}Os systematics in meteorites: early chronology of the Solar System and age of the Galaxy. Nature 283, 256–259.
Luo, P., Wang, X., Gu, Y., 2010. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. Fluid Phase Equilib. 291, 103–110.
Márquez, N., Ysambertt, F., De La Cruz, C., 1999. Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil. Anal. Chim. Acta 395, 343–349.
Michels, R., Landais, P., Torkelson, B.E., Philp, R.P., 1995. Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis, hydrous pyrolysis and high pressure hydrous pyrolysis. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1589–1604.
Michels, R., Langlois, E., Ruau, O., Elie, M., Landais, P., 1996. Evolution of asphaltenes during artificial maturation: a record of the chemical processes. Energy Fuel 10, 39–48.
Miller, C.A., 2004. Re–Os Dating of Algal Laminites: Reduction-enrichment of Metals in the Sedimentary Environment and Evidence for New Geoporphyrins. University of Saskatchewan (MSc).
Mitra-Kirtley, S., Mullins, O.C., Ralston, C.Y., Pareis, C., 1999. Sulfur characterization in asphaltene, resin, and oil fractions of two crude oils. American Chemical Society National Conference.
Monte, M.B.M., Coelho, R.R., Middea, A., 2004. Investigation of molecular weight and aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements. Pet. Sci. Technol. 22, 991–1001.
Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G., 2007. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Springer, New York.

Nalwaya, V., Tantayakom, V., Piumsomboon, P., Fogler, S., 1999. Studies on asphaltenes through analysis of polar fractions. Ind. Eng. Chem. Res. 38, 964–972.
Pan, C., Geng, A., Liao, Z., Xiong, Y., Fu, J., Sheng, G., 2002. Geochemical characterization of free versus asphaltene-sorbed hydrocarbons in crude oils: implications for migration-related compositional fractionations. Mar. Pet. Geol. 19, 619–632.
Papadimitriou, N.I., Romanos, G.E., Charalambopoulou, G.C., Kainourgiakis, M.E., Katsaros, F.K., Stubos, A.K., 2007. Experimental investigation of asphaltene deposition mechanism during oil flow in core samples. J. Pet. Sci. Eng. 57, 281–293.
Pena, M.E., Manjarréz, A., Campero, A., 1996. Distribution of vanadyl porphyrins in a Mexican offshore heavy crude oil. Fuel Process. Technol. 46, 171–182.
Podgorski, D.C., et al., 2013. Heavy petroleum composition. 5. Compositional and structural continuum of petroleum revealed. Energy Fuel 27, 1268–1276.
Ravizza, G., Esser, B.K., 1993. A possible link between the seawater osmium isotope record and weathering of ancient sedimentary organic matter. Chem. Geol. 107, 255–258.
Ravizza, G., Turekian, K., 1989. Application of the ^{187}Re–^{187}Os system to black shale geochronometry. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 3257–3262.
Redelius, P.G., 2006. The structure of asphaltenes in bitumen. Road Mater. Pavement Des. 7, 143–162.
Rooney, A.D., Chew, D.M., Selby, D., 2011. Re–Os geochronology of the Neoproterozoic–Cambrian Dalradian Supergroup of Scotland and Ireland: implications for Neoproterozoic stratigraphy, glaciations and Re–Os systematics. Precambrian Res. 185, 202–214.
Rooney, A.D., Selby, D., Lewan, M.D., Lillis, P.G., Houzay, J.P., 2012. Evaluating Re–Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments. Geochim. Cosmochim. Acta 77, 275–291.
Sajgo, C., Maxwell, J.R., Mackenzie, A.S., 1983. Evaluation of fractionation effects during the early stages of primary migration. Org. Geochem. 5, 65–73.
Selby, D., Creaser, R.A., 2003. Re–Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods. Chemical Geology (200), 225–240.
Selby, D., Creaser, R.A., 2005a. Direct radiometric dating of the Devonian–Mississippian time-scale boundary using the Re–Os black shale geochronometer. Geology 33, 545–548.
Selby, D., Creaser, R.A., 2005b. Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using rhenium–osmium isotopes. Science 308, 1293–1295.
Selby, D., Creaser, R.A., Dewing, K., Fowler, M., 2005. Evaluation of bitumen as a ^{187}Re–^{187}Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: a test case from the Polaris MVT deposit, Canada. Earth Planet. Sci. Lett. 235, 1–15.
Selby, D., Creaser, R.A., Fowler, M.G., 2007. Re–Os elemental and isotopic systematics in crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 378–386.
Shirey, S.B., Walker, R.J., 1998. The Re–Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 26, 423–500.
Smoliar, M., Walker, R., Morgan, J., 1996. Re–Os ages of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites. Science 271, 1099–1102.
Speight, J.G., 2004a. Petroleum asphaltenes — part 1: asphaltenes, resins and the structure of petroleum. Oil Gas Sci. Technol. 59, 467–477.
Speight, J.G., 2004b. Petroleum asphaltenes — part 2: the effect of asphaltene and resin constituents on recovery and refining processes. Oil Gas Sci. Technol. 59, 479–488.
Spiecker, P.M., Gawtys, K.L., Trail, C.B., Kilpatrick, P.K., 2003. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 220, 9–27.
Summa, L.L., Goodman, E.D., Richardson, M., Norton, I.O., Green, A.R., 2003. Hydrocarbon systems of Northeastern Venezuela: plate through molecular scale-analysis of the genesis and evolution of the Eastern Venezuela Basin. Mar. Pet. Geol. 20, 323–349.
Talukdar, S., Gallango, O., Ruggiero, A., 1988. Generation and migration of oil in the maturin subbasin, eastern Venezuelan basin. Org. Geochem. 13, 537–547.
Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, vol. 2. Springer, Berlin.
Tojima, M., Suhara, S., Imamura, M., Furura, A., 1998. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil. Catal. Today 43, 347–351.
Treibs, A., 1934. Chlorophyll- und Häminderivated in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphlaten. Ann. Chem. 510, 42–62.
Trejo, F., Centeno, G., Ancheyta, J., 2004. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. Fuel 83, 2169–2175.
Vale, M.G.R., Silva, M.M., Damin, I.C.F., Filho, P.J.S., Welz, B., 2008. Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. Talanta 74, 1385–1391.
Van Berkel, G.J., Martin, J., Quirke, E., Filby, R.H., 1989. The Henryville Bed of the New Albany shale—1. Preliminary characterization of the nickel and vanadyl porpyrins in the bitumen. Org. Geochem. 14, 119–128.
Vaughan, G.B., Tynan, E.C., Yen, T.F., 1970. Vanadium complexes and porphyrins in asphaltene, 2. The nature of highly aromatic substituted porphyrins and their vanadyl chelates. Chem. Geol. 6, 203–219.
Völkening, J., Walczyk, T., Heumann, K.G., 1991. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 105, 147–159.
Wattana, P., Fogler, H.S., Yen, A., Del Carmen Garcia, M., Carbognami, L., 2005. Characterization of polarity-based asphaltene subfractions. Energy Fuel 19, 101–110.
Yensepbayev, T., Izart, A., Joltaev, G., Hautevelle, Y., Elie, M., Suarez-Ruiz, I., 2010. Geochemical characterization of source rocks and oils from the eastern part of the Precaspian and Pre-Uralian Basins (Kazakhstan): palaeoenvironmental and palaeothermal interpretation. Org. Geochem. 41, 242–262.
Zahedi, G., Fazlali, A.R., Hosseini, S.M., Pazuki, G.R., Sheikhattar, L., 2009. Prediction of asphaltene precipitation in crude oil. J. Pet. Sci. Eng. 68, 218–222.
Zuo, J.Y., Elshahawi, H., Mullins, O.C., Dong, C., Zang, D., Jia, N., Zhao, H., 2012. Asphaltene gradients and tar mat formation in reservoirs under active gas charging. Fluid Phase Equilib. 315, 91–98.

Résumé

Le géochronomètre Re-Os a fait ses preuves dans son application aux huiles et bitumes pétroliers. Cependant, l'application de ce géochronomètre sur les fluides pétroliers souffre d'un manque de compréhension de la géochimie pétrolière de Re et Os, des mécanismes de remise à zéro du géochronomètre et par conséquent des évènements réellement datés. Plus précisément, l'utilisation du géochronomètre Re-Os nécessite de comprendre la manière dont le comportement du système Re-Os permet de remplir les conditions nécessaire au développement d'une isochrone. Ces conditions sont : 1) l'homogénéisation isotopique des huiles à l'échelle d'un champ pétrolier ; 2) le fractionnement de Re par rapport à Os pour obtenir des échantillons ayant différents rapport Re/Os ; 3) la fermeture du système jusqu'au moment de la datation. Des protocoles expérimentaux ont ainsi été mis au point afin de comprendre le comportement géochimique de Re et Os dans les huiles afin d'évaluer l'utilisation du système Re-Os en tant que géochronomètre dans le cadre d'une application directe sur les pétroles. Le fractionnement de Re et Os a été vérifié dans le cas de la perte d'asphaltènes au cours de l'évolution de l'huile par précipitation séquentielle en laboratoire. Cette étude a permis de déterminer que les teneurs les plus élevées de Re et Os se mesurent dans les asphaltènes les plus polaires, c'est-à-dire celles qui précipitent en premier ainsi que de démontrer que les rapports Re/Os ne sont pas perturbés. Ainsi, la précipitation des asphaltènes durant la migration ou le séjour en réservoir n'est pas responsable du fractionnement Re/Os nécessaire à l'utilisation du géochronomètre. Des expériences de contact entre solutions aqueuses de Re et Os et huiles ont été conduites afin d'étudier la possibilité d'un transfert des métaux entre ces deux phases sur une large gamme de concentrations et de températures. Cette étude montre que Re et Os sont transférés vers l'huile de façon très efficace quelles que soient les conditions opératoires utilisées ou le type d'huile (lourde ou légère, soufrée ou non). Ainsi, le Re et l'Os observés dans les huiles naturelles pourraient être hérités de l'histoire des interactions eau-huile et non pas du mécanisme de genèse-expulsion. Enfin, l'étude de spéciation de Re et Os dans les huiles artificiellement enrichies en Re et Os par spectroscopie d'absorption X (par rayonnement synchrotron) a permis de proposer un mécanisme d'incorporation de Re et Os dans les huiles. Les asphaltènes joueraient ainsi un rôle clé dans la capture rapide des métaux. Ces derniers pourraient ensuite réagir par une cinétique lente avec les constituants asphalténiques afin former des complexes organo-métalliques. L'ensemble des résultats conduisent à proposer que la mise à 0 du géochronomètre est contrôlée par le transfert de Re et Os entre les eaux de formation et les pétroles à l'échelle des gisements. Ce phénomène conduirait ainsi à dater la dernière fermeture hydrodynamique des pièges pétroliers.

Mots clés : Re-Os, radiochronomètre, pétrole, asphaltènes, eaux de bassin, spéciation

Abstract

The Re-Os radiogenic system is well adapted to the dating of oils and bitumen. However the meaning of the obtained age is ambiguous. This is mainly due to gaps in our knowledge of the geochemical behavior and the speciation of Re and Os in oils. Specifically, use of the Re-Os geochronometer requires an understanding of how Re-Os behavior can lead to the fulfillment of the conditions necessary for the development of an isochron. These conditions are: i) the isotopic homogenization of oils at the scale of a petroleum field ii) the fractionation of Re from Os so as to obtain samples with various Re/Os ratios iii) the closure of the system during the period of radiogenic ingrowth of the daughter isotope, that is, from the time of the event of interest to the present day. Experimental investigation of the organic geochemical behavior of Re and Os in oils under various conditions, designed as analogs of the different stages of petroleum generation and evolution, were performed in order to evaluate the use of the Re-Os system as a geochronometer in the context of a direct use on petroleum. The possibility of Re-Os fractionation resulting from asphaltene loss during oil evolution was investigated by sequential asphaltene precipitation in the laboratory. This study determined that Re and Os are mainly located in the most polar asphaltene fractions, that is, in the first to precipitate. This study also demonstrated that Re/Os ratios are not disturbed by asphaltene loss during the evolution of oils, unless this loss is unrealistically large. Thus asphaltene precipitation during migration and emplacement is not responsible for the Re/Os fractionation required for the use of the geochronometer. The possibility of metal transfer from formation waters to petroleum was studied by performing contact experiments between oils and aqueous solutions of Re and Os of various concentrations over a wide range of temperatures and for varying periods of time. This study demonstrated a massive and very rapid transfer of Re and Os into oil, regardless of the operating conditions used or the type of oil (heavy or light, sulfur-rich or not). Combined with available data on the concentrations of these metals in groundwaters, the results of this study imply that the Re and Os observed in natural oils could be inherited from oil-water interactions occurring after oil expulsion from the source rock. Finally, the study by X-ray absorption spectroscopy (synchrotron radiation) of Re and Os in oils artificially enriched in these elements contributed to the proposal of a mechanism for Re and Os incorporation at the oil-water interface. It is suggested that asphaltenes play a key role in the rapid uptake of these metals, which then may undergo a kinetically slow process of complexation with organic matter. All results permit to propose a resetting of the geochronometer controlled by the transfer of Re and Os from formation waters to oils at the scale of petroleum fields. This mechanism implies that the geological event dated is the last hydrodynamic closure of the petroleum traps.

Keywords: Re-Os, radiochronometer, petroleum, asphaltenes, basin waters, speciation