

Sujet de thèse :
Étude de la genèse d'hydrocarbures d'origine abiotique dans les bassins sédimentaires et valorisation du CO₂ par stockage minéral

Les formations basaltiques et péridotitiques, ainsi que certaines formations sédimentaires, sont riches en silicates ferreux (olivine, pyroxènes, chlorites ...). L'altération de ces minéraux en milieu anoxique, en relarguant du Fer (II), conduit à la production d'hydrogène (H₂), suivant une réaction du type : $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2 + \text{OH}^-$. La quantité produite d'H₂ dépend alors de la température de réaction, et du type de minéraux en présence, capables de catalyser plus ou moins efficacement la réaction (Mayhew et al., 2013). Cette réaction a été bien documentée en contexte de serpentinisation des péridotites océaniques, au niveau des dorsales, où la production de magnétite (Fe₃O₄) est associée à d'importants flux d'H₂, quantifiés au-dessus de champs hydrothermaux (Charlou et al., 2002). Par ailleurs, des études expérimentales ont montré que la production d'H₂ à partir de la serpentinisation d'olivine était maximisée aux environs de 300°C (Malvoisin et al., 2012).

Si l'activité d'H₂ est suffisamment élevée, la génération de méthane (CH₄) ou d'autres hydrocarbures légers (C₂H₆, C₃H₈...) est également envisageable (McCollom, 2013), par réaction avec une source de carbone réduite (type graphite) ou par réduction du CO₂, selon une réaction de type Fischer-Tropsch : $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. L'analyse récente par IFPEN d'échantillons de gaz naturel, provenant du pré-sel brésilien, montre une signature isotopique mantellique des gaz rares, mais présentant une absence anormale de CO₂. Cela suggère la possibilité d'une transformation du CO₂ mantellique en hydrocarbures, via la production inorganique d'H₂. Un objectif de cette thèse est de définir dans quelle mesure l'environnement de certains bassins sédimentaires (riches en fer) serait favorable à la genèse de ces fractions abiotiques, et dans quelles proportions.

Par ailleurs, de telles réactions permettent également d'envisager une voie originale de valorisation du CO₂ par stockage réactif dans des déchets miniers. En effet, certaines exploitations de minerai, telles que celles de nickel, laissent derrière elles des silicates riches en fer et magnésium. Les scories dont nous disposons, issues de péridotites, sont composées d'olivine ((Mg,Fe)₂SiO₄) et de verre ferro-magnésien, deux phases connues dans la littérature pour se dissoudre rapidement à pH acide. Si sous certaines conditions P/T, une partie du Fe²⁺ peut lui réagir pour produire de l'hydrogène puis des hydrocarbures, le Mg²⁺ peut réagir avec le CO₂ dissous en solution pour former des carbonates solides (MgCO₃). De telles réactions permettraient ainsi (1) de stocker un déchet, le CO₂, sous forme solide et pérenne dans un autre déchet, les scories minières ; (2) de potentiellement valoriser ces deux déchets en produisant des ressources (hydrogène et / ou hydrocarbure).

L'objet de la thèse serait donc de reproduire expérimentalement ces réactions :

- (a) sur différents assemblages minéralogiques et des roches riches en Fe(II), à différentes conditions de P / T correspondant aux contextes géologiques jugés favorables dans l'environnement des bassins des marges Sud Atlantiques (intercalation de coulées basaltiques dans les sédiments, niveaux de cendre, croûte océanique à la base des bassins);
- (b) sur des scories minières en conditions de stockage ex-situ de CO₂.

Les expériences seront menées dans des autoclaves à prélèvement HP/HT (pour simuler un système fermé) sur des poudres, et dans un banc de percolation (système ouvert) sur des carottes de roches. Diverses méthodes de caractérisation des phases fluides (GC, ICP-AES) et des solides (MEB, MET, DRX, lames FIB, scanner 3D), permettront de déterminer qualitativement et quantitativement les espèces produites, ainsi que les conditions optimales de leur production. La compréhension des aspects thermodynamiques et cinétiques de ces réactions sera abordée par voie de modélisation numérique. Les données expérimentales obtenues constitueront une base solide pour la validation de ces modèles, et l'extrapolation à l'échelle de bassin.

References

- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., & Holm, N. (2002). Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36° 14' N, MAR). *Chemical Geology*, 191(4), 345-359.
- Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S., & Cannat, M. (2012). Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978–2012), 117(B4).
- Mayhew, L. E., Ellison, E. T., McCollom, T. M., Trainor, T. P., & Templeton, A. S. (2013). Hydrogen generation from low-temperature water-rock reactions. *Nature Geoscience*, 6(6), 478-484.
- McCollom, T. M. (2013). Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface. *Rev Mineral Geochem*, 75, 467-494.

Recrutement du doctorant / Profil de formation initial requis

Nous proposons une bourse de thèse à un étudiant issu d'un Master 2 (Université) / Ecole d'ingénieur, spécialité Géochimie ou Chimie minérale.

Le candidat devra avoir un intérêt prononcé pour l'expérimentation en laboratoire.

Il devra posséder de solides bases en minéralogie, ainsi que sur le maniement et la conversion des unités couramment utilisées lors de mesures et calculs géochimiques. Une bonne maîtrise de l'Anglais, de même que des bases en thermodynamique sont également appréciables.

Ecole Doctorale et laboratoires d'accueil :

ED 109 des Sciences de la Terre de l'Institut de Physique du Globe de Paris, de l'Université Paris-Diderot et de l'Ecole Normale Supérieure (<http://ed109.ipgp.fr/index.php/Accueil>)

Encadrement : Isabelle Martinez (IPGP) et Olivier Sissmann (IFPEN)

La thèse se déroulera conjointement sur ces deux laboratoires situés en région Parisienne.

Contact :

Olivier Sissmann (Tel : 01 47 52 50 09)

IFP énergies nouvelles, Département Géochimie-Pétrophysique (R163)

1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex, www.ifpenergiesnouvelles.fr

Documents requis pour candidater :

Merci de bien vouloir envoyer à olivier.sissmann@ifpen.fr un CV, une lettre de motivation et un relevé de notes du master (une lettre de recommandation est appréciée et sera demandée par la suite, mais n'est pas indispensable pour la candidature).