HAL
open science

Histoire de la diagenèse et des remplissages des réservoirs pétroliers carbonatés d'âge mésozoïque du bassin du Sud-Est mexicain : Calage par l'approche expérimentale du comportement des inclusions fluides hydrocarbonées et aqueuses dans la calcite

Julien Bourdet

To cite this version:

Julien Bourdet. Histoire de la diagenèse et des remplissages des réservoirs pétroliers carbonatés d'âge mésozoïque du bassin du Sud-Est mexicain : Calage par l'approche expérimentale du comportement des inclusions fluides hydrocarbonées et aqueuses dans la calcite. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT : 2008NAN10003 . tel-01748344

HAL Id: tel-01748344

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748344

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

UMR 7566

U.F.R. STMP (Sciences & Techniques de la Matière et des Procédés)
Ecole Doctorale RP^{2}E (Ressources, Produits, Procédés, Environnement)
Département de Formation Doctorale Géosciences

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Sciences de la Terre et de l'Univers

par **Julien BOURDET**

Histoire de la diagenèse et des remplissages des réservoirs pétroliers carbonatés d'âge mésozoïque du bassin du Sud-Est mexicain. Calage par l'approche expérimentale du comportement des inclusions fluides hydrocarbonées et aqueuses dans la calcite

Soutenance publique le 11 janvier 2008

Membres du jury :

Rapporteurs	M. Philippe MUCHEZ	Professeur, Université de Louvain, Belgique
	M. Mateu ESTEBAN	Professeur, Carbonate International Iberia (Espagne)
Directeur de thèse	M. Jacques PIRONON	Directeur de Recherche CNRS, U.H.P., Nancy I
Examinateurs	M. Christophe DURLET	Maître de conférence, Université de Bourgogne, Dijon
	M. Gilles LEVRESSE	Chargé de recherches UNAM, Centro de Geociencias (Mexique)
	M. Jordi TRITLLA	Chargé de recherches UNAM, Centro de Geociencias (Mexique)
	M. Luis MARTINEZ	Professeur, UHP, Nancy I
	M. Jörg GRIMMER	Expert Integrated Exploration Systems (IES)
Invité	M. Jose-Antonio ESCALERA	Ingénieur Petróleos Mexicanos (PEMEX)

Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques
Faculté des Sciences & Techniques - 54500 Vandœuvre-lès-Nancy

Remerciements

Après une formation en géologie générale à l'Université Paris VI puis à l'Université de Bourgogne, j'ai intégré le laboratoire CREGU-G2R pour y effectuer cette Thèse de Doctorat, sous la direction de Jacques Pironon. Ce travail sur les réservoirs pétroliers carbonatés est une collaboration entre le centre UNAM-Geofluidos et le laboratoire CREGU-G2R sous un financement indirect de la compagnie nationale pétrolière PEMEX. Ainsi, j'ai eu l'opportunité d'effectuer deux missions de terrain au Mexique, qui m'ont permis de rencontrer et de travailler avec Gilles Levresse et Jordi Tritlla, à Querétaro.

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse avec qui le travail scientifique est toujours agréable. Malgré des responsabilités toujours plus présentes aux niveaux de projets, de collaborations et d'implications dans les choix scientifiques du laboratoire, il a toujours suivie ma thèse avec un intérêt certain, m'aidant à trouver les meilleures voies pour répondre aux questions relatives à ce travail. Merci Jacques.

Ensuite, je remercie mes interlocuteurs du Mexique, Gilles et Jordi, avec qui j'ai travaillé régulièrement au cours de ces trois années. Je remercie également Joerg Grimmer, qui m'a initié à PetroMod, et l'ensemble des membres du jury.

Je tiens également à remercier Christophe Durlet qui dès ma formation à Paris, puis plus en détails à Dijon, a réussi à me transmettre son intérêt pour les roches carbonatées et leurs diagenèses.

J'ai également beaucoup travaillé avec Thérèse sur des inclusions souvent peu fréquentables et je félicite sa patience.

Je tiens à remercier, parmi les membres du laboratoire, Roland Mairet, l'atelier litholamellage représenté par Cedric Demeurie et Jean-Louis Lemineur, l'atelier HP représenté par Alain Rouillet, Gilles Bessaque et plus récemment Aurélien Randi, Patric Lagrange, le toujours impeccable Pierre Schuhmacher, Christine Leonard, Laurence Moine (je sais que vous lirez ces lignes) et Marie-Odile Campadieu.

Je citerais également Nicolas Jacquemet, Olivier *De* Belcours (Bureau 505), la fine bande *à* Jérémy Neto à laquelle je dois le surnom d'*El Gringo*, Les géochimistes organiciens (Raymond, Marcel, Pierre, Fred, Laurent, Dani…).

Merci spécialement à Maga qui est restée compréhensive jusqu'au bout.

Résumé

Les réservoirs pétroliers d'âge Mésozoïque du Sud du Golfe du Mexique sont des carbonates de plate-forme ou des brèches issues de la déstabilisation des bordures de cette plate-forme lors de l'impact météoritique de Chicxulub (-65 m.a.). Ils renferment principalement des huiles lourdes à extra-lourdes, ainsi que des huiles légères et des gaz à condensat. Ils sont actuellement enfouis entre 3500 m et 6500 m de profondeur sous d'épaisses séries détritiques tertiaires et peuvent être considérés comme des réservoirs très enfouis, non conventionnels. Ils constituent actuellement les plus importantes ressources en pétrole du Mexique. Les études pétrographiques et géochimiques des carottes de forage de 17 puits, distribués en onshore et en offshore sur le bloc tectonique de Reforma-Akal, par les outils de microscopie optique, de cathodoluminescence, de microscopie électronique à balayage, de sondes électronique et ionique ont permis l'établissement de l'histoire de la diagenèse.

Il ressort que ces niveaux présentent une dolomitisation totale dans la partie onshore centrale et dans la partie offshore ainsi que des étapes successives de fracturation et de cimentation. Les signatures isotopiques du carbone et de l'oxygène dans ces ciments indiquent une augmentation de la température, puis un brusque changement de la nature des fluides à la transition ciments dolomitiques/ciments calcitiques.

L'étude des fluides fossiles contenus dans les inclusions fluides des ciments dolomitiques et calcitiques et de la célestite a été menée afin de reconstruire leurs conditions *PT* de piégeage. Les outils analytiques et les procédures d'étude des inclusions fluides en contexte pétrolier (microthermométrie, microspectrométries infrarouge et Raman, microscopie confocale à balayage laser) ont été adaptés aux minéraux fragiles. La fragilité des carbonates a imposé de différencier les inclusions préservées des inclusions rééquilibrées au cours de l'histoire post-piégeage. Cette différenciation a été effectuée grâce à l'étude des caractéristiques physiques (densité, pourcentage volumique de la phase vapeur à 20°C) des inclusions à huiles en microthermométrie et microscopie confocale. Cette approche a permis la détermination des types d'hydrocarbures piégés.

L'étude des modalités de piégeage et de rééquilibrage des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées a été réalisée aux travers d'expérimentations en autoclaves ayant conduit à la création d'inclusions fluides de synthèses dans la calcite et dans le quartz. Celles-ci montrent que les inclusions hydrocarbonées piégées à hautes pressions sont monophasées en conditions de laboratoire Elles montrent également que seules 4% des inclusions fluides aqueuses riches en méthane peuvent préserver les conditions *PT* de piégeage initiales après une chute progressive ou par paliers de la pression de confinement. 8% des inclusions montrent un rééquilibrage par stretching ou par fuite préférentielle du méthane. Les reconstructions *PVTX* de la majeure partie de ces inclusions (88%) ne reflètent plus les conditions expérimentales de piégeage ou de rééquilibrage. Les motifs pétrographiques du rééquilibrage ont été répertoriés.

Les données de puits ont permis la reconstruction de l'histoire de l'enfouissement par l'utilisation de l'outil de modélisation PetroMod® 1D. La combinaison de ces modèles 1D et des informations pétrographiques et géochimiques (inclusions fluides) pour chaque puits a permis de dater les remplissages des réservoirs et les événements de fracturation et de fuite.

La prise en compte des résultats expérimentaux et des adaptations des techniques analytiques et procédurales aux échantillons naturels mexicains a permis de dater l'arrivée des hydrocarbures dans les réservoirs entre 5,3 m.a. et 1 m.a.. Des épisodes de surpressions et de fracturations, influencés par l'activité diapirique du bassin plus intense dans la partie nord, ont abouti à la fuite des réservoirs au cours du Pliocène et du Pléistocène. L'étude est conclue par l'élaboration d'un modèle de fonctionnement des réservoirs très enfouis mexicains, transposable aux réservoirs très enfouis en contexte tectonique similaire.

Mots clés : Pétrole, Diagenèse, Carbonate, Inclusion fluide, Expérimentation, Fuite, Gisement non conventionnel, réservoir très enfouis.

Abstract

Diagenetical and filling history of Mesozoic carbonate petroleum reservoirs of the Mexican Southeast Basin, Mexico

The Mesozoic oil reservoirs from South Gulf of Mexico are carbonate rock or breccias arising from the destabilization of a carbonated platform edges at the moment of the Chicxulub meteorite impact (-65 m.a.). They contain mostly heavy to extra-heavy oil, but also light oil and gas condensate. They are currently buried between 3500 m and 6500 m deep under thick Tertiary detritic deposits and can be considered as deeply buried reservoirs. They are the largest oil resources in Mexico. The petrographic and geochemical studies of well cores from 17 wells, distributed in onshore and offshore part of the Reforma-Akal tectonic block, by optical microscopy, cathodoluminescence, scanning electron microscopy, electronics and ionic micoprobes tools allowed the establishment of the diagenetical history.

It appears that these levels are totally dolomitised in the central onshore and in the offshore parts of the basin, and that successive fracturing and cementation stages occured. Carbon and oxygen isotopical measurements in these cements mark an increase in the precipitation temperatures, and then a change in the nature of the precipitation fluids is recorded by calcite cements.

Fossil fluids study contained in fluid inclusions in dolomite, calcite or celestite cements was carried out to reconstruct their *PT* trapping conditions. Then, procedures and fluid inclusions analytical tools, in petroleum context (microthermometry, infrared and Raman microspectrometries, confocal laser scanning microscopy) have been adapted to fragile mineral and carbonates. The fragility of these minerals imposed to differentiate preserved inclusions from reequilibrated inclusions during the post-trapping history. This distinction was carried out by the study of physical properties of petroleum inclusions (density, molar volume, vapor volume fraction) by microthermometry and confocal microscopy. This approach allowed the determination of petroleum types trapped in fluid inclusions.

The study of trapping and reequilibration phenomena of aqueous and petroleum fluid inclusions was conducted through batch reactor experiments with the creation of synthetic fluid inclusions in calcite and quartz. They showed that the petroleum inclusions trapped at high pressures are 1-phase at laboratory conditions. They also show that only 4% of methane-rich aqueous inclusions can preserve initial *PT* trapping conditions after a drop of the confining pressure or levels of the confining pressure. 8% of methane-rich aqueous inclusions show reequilbration by stretching or preferential leakage of methane. *PVTX* reconstructions of most of the inclusions (88%) in calcite do not reflect accurately anymore the experimental conditions. Reequilibration petrographic patterns were listed.

Wells Data allowed the reconstruction of the burial history using PetroMod® 1D modeling tool. The combination of these 1D models with petrographic and geochemical information (fluid inclusions) for each well allowed to date filling of the reservoirs, fracturing and leakage events.

Taking into account experimental results and the adjustments to the analytical techniques and procedures to the Mexican natural samples allowed to date the charging of the petroleum in Mesozoic reservoirs occuring between 5.3 m.a. and 1 m.a.. Overpressure and fracturing events, influenced by the salt diapiric activity more intense in the northern part of the basin, have resulted mostly to reservoirs leakages during the Pliocene and Pleistocene. This study is concluded by the development of a model of the deeply buried Mexican reservoirs, transferable to others deeply buried reservoirs in similar tectonic context.

Keywords: Petroleum, Diagenesis, Carbonate, Fluid inclusion, Experiments, Leakage, Unconventional ressources, Deeply buried reservoirs.

Table des matières

Remerciements **3**

Résumé **5**

Abstract **7**

Introduction générale **15**

1. Généralités sur les systèmes pétroliers, les fluides pétroliers et les inclusions fluides **21**

1.1. Réservoir pétrolier et régime de pression 21
1.1.1. Généralités sur les systèmes pétroliers 21
1.1.2. Régimes de pression des réservoirs pétroliers 22
1.1.3. Spécificités des réservoirs carbonatés 24

1.2. Fluides pétroliers et bitumes. 25
1.2.1. Compositions et classification des huiles et des gaz. 25
1.2.2. Eaux de gisements 27
1.2.3. Bitumes 28

1.3. Comportement thermobarométrique des fluides pétroliers 29
1.3.1. Corps purs 29
1.3.2. Système à deux composants et système multi-composants 30
1.3.3. Fluides de réservoirs 30
1.3.4. Etat des phases dans le réservoir 32
1.3.5. Cas d'un flash 32

1.4. Les inclusions fluides issues de réservoirs pétroliers 33
1.4.1. Généralités sur les inclusions fluides 33
1.4.2. Modes de formation des inclusions fluides 35
1.4.3. Implication thermodynamique d'un fluide piégé dans une inclusion fluide 35
1.4.3.1 Cas de l'eau pure 35
1.4.3.2 Cas d'inclusions du système H_2O-gaz-sels 37
1.4.3.3 Inclusions hydrocarbonées 39
1.4.4. Représentativité des fluides contenus dans les inclusions fluides 39
1.4.4.1 Enregistrement de la chimie des fluides 39
1.4.4.2 Préservation de l'enregistrement des conditions PT de piégeage 40

2. Cadre géodynamique et tectono-stratigraphique du bassin du sud-est mexicain **45**

2.1. Situation géodynamique et éléments structuraux majeurs 45
2.1.1. Échelle lithosphérique 45
2.1.1. Evolution tectonique de la zone d'étude 46
2.1.1.1 Ouverture du Golfe du Mexique 46
2.1.1.2 Emergence du Chiapas 48
2.1.1.3 Ride Tehuantepec 49

2.2. Bassin du Sud-Est Mexicain 51
2.2.1. Présentation générale 51
2.2.2. Evolution tectono-stratigraphique du bassin du Sud-Est 54

2.3. Système pétrolier 60
2.3.1. Roches mères 60
2.3.2. Réservoirs 61
2.3.3. Couvertures 62

3. Procédure analytique, techniques analytiques et expérimentales 65

3.1. Procédure analytique générale 65
3.1.1. Pétrographie et analyses des inclusions fluides 65
3.1.2. Distinction entre inclusions préservées et inclusions rééquilibrées 69
3.1.3. Modélisation 1D de l'histoire de l'enfouissement 69
3.1.4. Combinaison pétrographie-fluide-enfouissement 71

3.2. Techniques analytiques 71
3.2.1. Etudes pétrographiques 71
3.2.1.1 Microscopie optique et fluorescence 71
3.2.1.2 Cathodoluminescence 72
3.2.1.3 Coloration de lames minces 72
3.2.1.4 Microscope électronique à balayage 73
3.2.1.5 Microsonde électronique 73
3.2.1.6 Sonde ionique 74
3.2.1.7 Réflectivité des bitumes 74
3.2.2. Etude des inclusions fluides 74
3.2.2.1 Microthermométrie 74
3.2.2.2 Microspectroscopie Raman 75
3.2.2.3 Modélisation AIT 76
3.2.2.4 Microspectroscopie infrarouge 76
3.2.2.5 Microscopie confocale à balayage laser 77
3.2.2.6 Modélisation PIT 78

3.3. Expérimentation, confection d'inclusions fluides de synthèse 79
3.3.1. Préparation des inclusions de synthèse 79
3.3.1.1 Calcite 79
3.3.1.2 Quartz 80
3.3.2. Remplissage des inclusions en autoclave avec contrôle des conditions PTX. 80
3.3.2.1 Autoclave à prélèvement 80
3.3.3. Autoclave à pression fluide 81
3.3.3.1 Principe 81
3.3.3.2 Préparation des capsules 81
3.3.4. Etude des huiles par chromatographie en phase gazeuse. 82

3.4. Petroleum type determination through homogenisation temperature and vapour volume fraction measurements in fluid inclusions. 85
3.4.1. Abstract 85
3.4.2. Introduction 86
3.4.3. Procedures and methods 88
3.4.3.1 Thermodynamic modelling of petroleum inclusion with constant composition and volume 88
3.4.3.2 Thermodynamic modelling of petroleum inclusion with constant composition and volume variation 89
3.4.3.3 Thermodynamic modelling of petroleum inclusion with compositional variation 90
3.4.3.4 Procedure of T_h measurements 91
3.4.3.5 Procedure of φ_{vap} (20°C) measurements 92
3.4.4. Samples 92
3.4.5. Results 94
3.4.5.1 Calibration of a φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram from known oil compositions 94

3.4.5.2 Effect of volumetric variation (stretching) on φ_{vap} (20°C) and T_h 96
3.4.5.3 Effect of compositional variation (leakage) on φ_{vap} (20°C) and T_h 97
3.4.6. Applications 98
3.4.7. Discussion 100
3.4.7.1 Post trapping events 101
3.4.8. Conclusions 103
3.4.9. Acknowledgments 104

3.5. Fluid inclusions in fragile minerals: analytical limitation and/or potential 106
3.5.1. Abstract 106
3.5.2. Introduction 107
3.5.3. Sample preparation 108
3.5.4. Samples 108
3.5.5. Equipment 109
3.5.6. Results and discussion 110
3.5.6.1 Alteration of optical properties 110
3.5.6.2 Alteration of volume and chemical properties 113
3.5.6.3 Alteration of spectroscopic properties 119
3.5.7. Conclusion 121
3.5.8. Acknowledgements: 122

4. Expérimentations sur le comportement des inclusions fluides piégées a haute pressions et soumises à une chute de la pression de confinement 125

4.1. Petroleum and aqueous inclusions from deeply buried reservoirs: experimental simulations and consequences for overpressure estimates 125
4.1.1. Introduction 128
4.1.2. Experimental procedures 130
4.1.3. Analytical techniques 132
4.1.4. Results 133
4.1.5. Discussion 138
4.1.6. Conclusions 143

4.2. Reequilibration of CH_4-rich synthetic aqueous fluid inclusions in calcite during pressure drops 145
4.2.1. Abstract 147
4.2.2. Introduction 148
4.2.3. Experimental procedure 149
4.2.3.1 Procedure 149
4.2.4. Analytical techniques 152
4.2.5. Sample 152
4.2.6. Results 153
4.2.6.1 Petrography 153
4.2.6.2 Microthermometry-Raman microspectroscopy 155
4.2.6.3 PT reconstruction 158
4.2.7. Discussion 160
4.2.7.1 Petrographic implications 160
4.2.7.2 PT reconstruction implications 162
4.2.7.3 The ability of calcite to record decompression 164
4.2.8. Conclusion 164

5. Résultats de l'etude de puits du Bassin du Sud-Est mexicain 169

5.1. Zone Marine 169
5.1.1. Effet thermique et barométrique du perçage d'un diapir de sel, le cas du champ pétrolier Chuc au Sud du Golfe du Mexique, Mexique 169
5.1.1.1 Introduction 173

5.1.1.2 Regional geological setting 175
5.1.1.3 Analytical procedure....180
5.1.1.4 Results 183
5.1.1.5 Discussion....198
5.1.1.6 Conclusions....202
5.1.2. Tumut et Pokoch....204
5.1.2.1 Présentation des champs....204
5.1.2.2 Pétrographie....204
5.1.2.3 Etude des inclusions fluides....205
5.1.2.4 Reconstruction PVTX....208

5.2. Zone terrestre....212
5.2.1. Secteur nord, Caparroso 212
5.2.1.1 Présentation du champ 212
5.2.1.2 Pétrographie....213
5.2.1.3 Etude des inclusions fluides :....218
5.2.1.4 Modellisation d'enfouissement 1D 223
5.2.1.5 Reconstruction PVTX....224
5.2.2. Secteur nord, Luna et Musgo 227
5.2.2.1 Présentation des champs....227
5.2.2.2 Pétrographie....227
5.2.2.3 Etude des inclusions fluides....228
5.2.2.4 Reconstructions PVTX 231
5.2.3. Secteur médian, de Tecominoacán 235
5.2.3.1 Présentation des Champs....235
5.2.3.2 Pétrographie des échantillons....235
5.2.3.3 Composition chimique et isotopique 237
5.2.3.4 Etude des inclusions fluides....238
5.2.3.5 Reconstruction PVTX....242
5.2.4. Secteur médian, Complexe A.J. Bermudez....246
5.2.4.1 Présentation des champs....246
5.2.4.2 Pétrographie des échantillons....247
5.2.4.3 Etude des inclusions fluides....250
5.2.4.4 Reconstruction PVTX....254
5.2.5. Secteur médian, Nispero 259
5.2.5.1 Introduction 259
5.2.5.2 Principle 260
5.2.5.3 Geological setting....261
5.2.5.4 Analytical procedure....263
5.2.5.5 Results 265
5.2.5.6 Discussion....274
5.2.5.7 Conclusions....277
5.2.6. Secteur sud, Arroyo Zanapa, Iris et Chintol....279
5.2.6.1 Présentation des champs....279
5.2.6.2 Pétrographie....279
5.2.6.3 Etude des inclusions fluides....281
5.2.6.4 Reconstruction PVTX....285

6. Discussion.... 291

6.1. Evolution pétrographique et diagénétique des roches réservoirs mésozoïques 292
6.1.1. Dolomitisation 292
6.1.1.1 Caractéristiques texturales....292
6.1.1.2 Caractéristiques chimiques et isotopiques....295
6.1.1.3 Inclusions fluides....297
6.1.1.4 Modèles de dolomitisation....298
6.1.2. Fracturation....299

6.1.2.1 Fracturation hydraulique 299
6.1.2.2 Fracturation fragile 300
6.1.3. Ciments dolomitiques 300
6.1.3.1 Ciments planaires 300
6.1.3.2 Ciments non planaires (dolomite baroque) 301
6.1.4. Ciments calcitiques 303
6.1.4.1 Les ciments calcitiques dans les roches totalement dolomitisées 303
6.1.4.2 Les ciments calcitiques dans les roches non dolomitisées 305
6.1.5. Autres minéralisations 308
6.1.5.1 Quartz 308
6.1.5.2 Fluorite, sulfates 308
6.1.6. Bitumes 309
6.1.6.1 Bitumes intercristallins 309
6.1.6.2 Migrabitumes 310
6.1.6.3 Bitumes présents dans les inclusions fluides à hydrocarbures 311
6.1.7. Evolution diagénétique des roches réservoirs mésozoïques 311

6.2. Fonctionnement des réservoirs pétroliers carbonatés mésozoïques du bassin du Sud-Est Mexicain 315
6.2.1. Datation des charges des réservoirs 315
6.2.2. Surpression dans les réservoirs 316
6.2.3. Essai d'établissement d'un modèle de fonctionnement de réservoirs profonds (DBR) carbonatés, basé sur les pétrographies et les reconstructions PVTX des puits étudiés... 319
6.2.3.1 Phase compressive 319
6.2.3.2 Phase extensive 319
6.2.4. Scénario de charge et de fuite des réservoirs pétroliers profonds carbonatés mexicains 320

Conclusions générales 327

Avancées analytiques pour l'étude des inclusions fluides 327
Avancées liées à l'interprétation des données d'inclusions fluides 327
Avancées des connaissances relatives aux réservoirs pétroliers d'âge Mésozoïque du Bassin du Sud-Est Mexicain. 330
Perspectives 331

Références bibliographiques 335

Annexes 1 353

Annexes 2 355

Annexe 3 356

Introduction générale

Le contexte

L'augmentation spectaculaire du prix du pétrole brut observée depuis les années 2000 de 25 dollars le baril fin 2002 à plus de 90 aujourd'hui crée un contexte favorable à la recherche et à l'exploration des gisements non conventionnels. Les grands espoirs de cette exploration, repoussant les limites technologiques, sont les territoires offshores sous forte tranche d'eau, les huiles extra-lourdes et visqueuses (*very heavy oil*), les gaz acides (*acid gas*), les réservoirs gaziers très peu perméables (*tight gas reservoirs ou TGR*) et les réservoirs très enfouis (*Deeply Buried Reservoirs* ou DBR). La valorisation future des réserves enfouies par grandes profondeurs est sans doute parmi les enjeux technologiques majeurs, avec à la clé un volume estimé à 120-140 milliards de barils équivalent pétrole (source Total, 2007). Selon le consultant américain IHS (*Information Handling Services*), les réserves prouvées sont situées à 80% au dessus de 4000 m d'enfouissement, et moins de 10% des puits d'exploration ont été forés au-delà de cette profondeur. Pourtant, 25% des réserves découvertes entre 1995 et 2005 l'ont été à plus de 4000 m, notamment en Amérique du Sud, au Moyen Orient, en Asie, en Mer du Nord et dans le Golfe du Mexique.

Par ailleurs, les réservoirs carbonatés sont considérés comme des gisements difficiles par leurs natures variées et complexes. La capacité des roches carbonatées à se cimenter ou se dissoudre de façon naturelle, les rend sujettes à de grandes variations pétrophysiques au cours de l'histoire de l'enfouissement. Les évolutions physico-chimiques des roches après leur dépôt constituent la diagenèse.

L'étude des réservoirs carbonatés du Bassin du Sud-Est mexicain s'inscrit dans plusieurs problématiques de la recherche et de l'exploration pétrolière actuelle. En effet, les réservoirs d'âge Mésozoïque du Bassin du Sud-Est mexicain sont contenus dans des roches carbonatées enfouies, le plus souvent, au-delà de 4000 m de profondeurs en onshore et en offshore. Ces réservoirs renferment des huiles lourdes à extra-lourdes principalement, des huiles légères et des gaz à condensat. Leurs conditions thermiques et barométriques sont variables avec l'existence de champs déplétés, d'autres en surpression (P>1kbar), et des températures allant de 100°C à plus de 180°C. Des réservoirs carbonatés bréchiques associés à l'impact météoritique de Chicxulub à la limite Crétacé/Tertiaire (K/T) sont, par ailleurs, spécifiques au Golfe du Mexique. La présence d'un épais niveau salifère sous-jacent et de nombreuses structures diapiriques amplifie la complexité des architectures et des variations des conditions de pression et de température des roches réservoirs. Les défis que doit relever l'industrie

pétrolière mexicaine, portée par la compagnie nationale PEMEX (*Petróleos Mexicanos*), sont donc d'importance afin de faire perdurer l'exploitation de ses importantes réserves. De ce fait, cette dernière a fait appel à la recherche académique, notamment au travers des laboratoires universitaires Geofluidos-UNAM et CREGU-G2R, pour comprendre la dynamique et le *timing* de remplissage de ces réservoirs.

Les objectifs

Les objectifs de ce travail sont multiples pouvant être résumés en 4 points :

- comprendre les évolutions pétrographiques et diagénétiques des réservoirs carbonatés mexicains,
- corréler les événements de surpressions et de vidanges avec des marqueurs pétrographiques et fluides,
- dater les événements de mises en charge, de surpressions et d'éventuelles vidanges aboutissant à la déplétion des réservoirs,
- élaborer un modèle d'évolution des réservoirs très enfouis mexicains transposable aux autres gisements de type DBR.

Les outils

Cette étude est basée sur un important échantillonnage de carottes de forage des réservoirs mésozoïques mexicains. Celui-ci a permis d'étudier d'une part leur pétrographie et leur diagenèse et d'autre part les fluides géologiques contenus dans les inclusions fluides piégées dans les minéralisations de ces roches. Ceci constitue un premier outil.

Les inclusions fluides sont des microcavités intracristallines présentes dans les minéraux précipités au cours de l'histoire diagénétique des roches piégeant de petites quantités de fluides baignant la roche (Roedder, 1984). Lors de leur création, les inclusions fluides piégent les liquides ou les gaz présents dans la porosité. La densité (ρ), et *à fortiori* le volume molaire (V_m), des fluides sont alors en équilibre avec les densités des fluides extérieurs. Les inclusions fluides sont ainsi considérées comme un micro-échantillonnage de la chimie et des conditions physiques des fluides à un instant "*t*"de l'histoire géologique de la roche (Roedder, 1984 ; Goldstein & Reynolds, 1994 ; Goldstein, 2001; Munz, 2001; Pironon, 2004, Pironon *et al.*, 2007). Leur étude vise à connaître leurs compositions chimiques (X) et leurs densités. Lorsque deux fluides immiscibles sont piégés à un même instant t, au sein des minéraux de la diagenèse, il est possible de reconstruire les conditions de pression (P) et de température (T) de piégeage (Roedder & Bodnar, 1980). La recherche de ces conditions est l'objectif des

reconstructions PV_mTX (ou *PVTX*). L'étude des enchaînements chronologiques des phases diagénétiques, de leurs contenus en inclusions fluides et de leurs reconstructions *PVTX* constituent une source riche d'information sur l'histoire de l'évolution du bassin au cours du temps.

Le second outil est constitué par les données de puits des champs pétroliers fournis par la PEMEX. L'utilisation des informations stratigraphiques, lithologiques, paléobathymétriques, des indicateurs indirects de paléotempératures et des températures actuelles des puits pétroliers permettent de contraindre l'histoire de l'enfouissement des roches par les outils de la modélisation PetroMod® 1D. Ces modélisations tendent à obtenir un scénario raisonné d'évolution des températures et des pressions en condition hydrostatique et lithostatique au cours du temps.

La combinaison des informations pétrographiques et des reconstructions *PVTX* aux modélisations d'enfouissement 1D permet alors de caler dans le temps le piégeage des inclusions fluides et d'estimer le régime de pression en place lors de ce piégeage (conditions de souspression, hydrostatique, de surpression, lithostatique) (Karlsen *et al.*, 1993; Bhullar *et al.*, 1999; Tseng & Pottorf, 2002). Les événements diagénétiques de fracturation, de cimentation, de stylolitisation et de colmatage de bitume peuvent être corrélés avec des variations de la température et de la pression.

Les obstacles

Outre les incertitudes relatives à l'interprétation géologique des indices pétrographiques, l'obstacle majeur rencontré lors de cette étude est lié à l'utilisation des informations apportées par les inclusions fluides. La préservation des conditions physico-chimiques des inclusions fluides après leur piégeage apparaît, dans un premier temps, comme une condition *sine qua none* de la reconstruction *PVTX*. Or, il est connu depuis plusieurs décennies que les inclusions fluides sont sujettes à des phénomènes de rééquilibrages physiques et/ou chimiques lors d'événements thermiques ou barométriques, ou de stress mécanique intense (Larson *et al.*, 1973; Bodnar & Bethke, 1984; Prezbindowski & Larese, 1987; Ulrich & Bodnar, 1988). La nature du cristal hôte est alors un facteur clé dans la capacité de résistance des inclusions fluides (Tugarinov & Naumov, 1970; Leroy, 1979; Bodnar & Bethke, 1984; Comings & Cercone, 1986; Lacazette, 1990). Les données d'inclusions fluides piégées dans des minéraux fragiles comme les carbonates, les chlorures, les sulfates et les fluorures ont parfois mené à des erreurs interprétatives.

Il convient donc d'intégrer la fragilité des carbonates à mon approche par une adaptation des techniques analytiques, en cherchant à discerner les inclusions préservées de celles qui se sont rééquilibrées et de chercher l'origine des rééquilibrages. L'utilisation d'inclusions de

synthèses (Shelton & Orville, 1980; Bodnar & Sterner, 1985; Zhang & Frantz, 1987; Dubessy *et al.*, 2000; Guillaume *et al.*, 2003 ; Pironon *et al.,* 2007) peut constituer un outil efficace pour l'étude de la représentativité des inclusions naturelles, notamment en conditions de réservoirs très enfouis. Les variations de pression caractéristiques de ces réservoirs peuvent également être simulées.

Un second obstacle rencontré est relatif au manque d'informations stratigraphiques et à l'absence de données de pouvoirs réflecteurs de la vitrinite. Les rares données sismiques et diagraphiques n'ont pas permis d'interprétation menant à une vision en deux ou trois dimensions des réservoirs. Ces limitations impliquent l'utilisation restrictive d'un modèle d'enfouissement des roches PetroMod® 1D.

Organisation

L'organisation de ce travail s'articule en six chapitres agrémentés de six articles soumis ou en préparation dans des revues internationales. Tout d'abord, je ferais un rappel sur les généralités concernant à la fois les systèmes pétroliers, les fluides pétroliers et les inclusions fluides. Ensuite, je dresserai le contexte géodynamique du Golfe du Mexique puis plus précisément du Bassin du Sud Est mexicain, en discernant les différentes grandes étapes tectoniques du bassin. Le troisième chapitre est consacré à exposer la procédure et les techniques analytiques d'étude des roches et des inclusions fluides, adaptées aux carbonates. Les expérimentations menées au cours de la thèse visant à l'interprétation raisonnée des informations issues des échantillons naturels sont exposées dans le chapitre 4. Les résultats de l'étude des carottes des 17 puits pétroliers sont présentés dans un cinquième chapitre. Enfin, le dernier chapitre présente une synthèse des résultats et la présentation d'un modèle d'évolution des réservoirs très enfouis du Mexique.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES SYSTEMES PETROLIERS, LES FLUIDES PETROLIERS ET LES INCLUSIONS FLUIDES

1. Généralités sur les systèmes pétroliers, les fluides pétroliers et les inclusions fluides

Les fluides pétroliers de réservoirs sont composés d'huile, de gaz et d'eau. Les pétroles sont des mélanges de composés hydrocarbonés et non hydrocarbonés qui peuvent exister à l'état solide, liquide ou vapeur suivant les conditions de pression et de température environnantes. Après un rappel sur la composition de ces fluides, j'aborderai leurs comportements thermobarométriques en condition de gisement. Ensuite, je définirai les divers types d'inclusions fluides, leurs modes de formation, leurs comportements *PVT*, à l'aide de diagrammes *PT*, et leurs représentativités par rapport aux fluides de gisement. Ces rappels faciliteront la compréhension des reconstructions *PVTX* obtenues par l'analyse des inclusions fluides dans le Golfe du Mexique.

1.1. Réservoir pétrolier et régime de pression

1.1.1. Généralités sur les systèmes pétroliers

La première étape menant aux accumulations de pétrole est le dépôt de sédiments renfermant un contenu élevé en matière organique : la roche-mère (figure 1.1). La fraction organique, provenant de débris d'organismes ou de molécules du vivant, subit une série de transformations précoces par voies bactérienne et chimique conduisant à la formation d'un composé solide appelé kérogène. Au cours de son enfouissement, la température et la pression augmentent et le kérogène subit une lente maturation. Les longues molécules constituant les tissus organiques sont cassées produisant de nouvelles molécules organiques plus courtes à l'origine du pétrole : c'est le craquage primaire. Si la pression devient suffisante, le fluide pétrolier s'échappe lors de la migration primaire. Le kérogène solide reste en place, appauvri en hydrogène.

La composition du mélange migrant est globalement fonction de la nature de la roche mère de départ (Type I, II, III) et des conditions *PT* atteintes lors de l'expulsion (Tissot & Welte, 1984). Une fois ces conditions *PT* atteintes, la roche est dite mature, un mélange d'hydrocarbure et d'eau se déplace suivant des voies de migrations (roches poreuses, fractures) pour s'accumuler dans un piège. Un piège est constitué par une roche présentant une porosité et une perméabilité suffisantes pour la circulation de fluides, et par une couverture, roche très peu poreuse et très peu perméable, faisant obstacle au déplacement des fluides. Une fois piégé dans un réservoir, le pétrole continue à subir les variations de température et de pression propres au fonctionnement dynamique du réservoir et du bassin. Une augmentation suffisante

de la température peut aboutir à une nouvelle pyrolyse des molécules du pétrole pour former de nouvelles molécules plus courtes, c'est le craquage secondaire. Cette pyrolyse va produire du gaz et une variété particulière de bitume (appelée pyrobitume) en quantité croissante avec le temps et la température. La pression semblerait jouer un rôle mineur par rapport à la température dans la maturation de la matière organique (Hunt, 1996). Si le réservoir est bien étanche, le craquage secondaire entraîne la formation d'un gisement essentiellement gazier. Si le réservoir est insuffisamment étanche, le gaz s'échappe et il ne reste que les bitumes (ou asphaltes) dans les porosités de la roche réservoir.

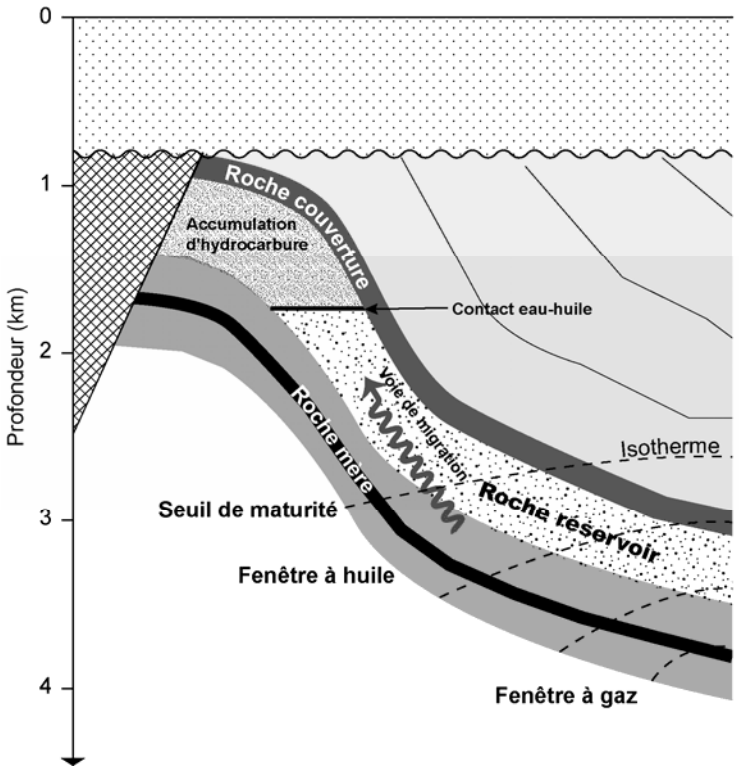


Figure 1.1. Génération, migration et piégeage des hydrocarbures (Jahn *et al.*, 2003 modifié).

1.1.2. Régimes de pression des réservoirs pétroliers

Les réservoirs pétroliers profonds sont soumis aux régimes de pressions hydrostatiques et lithostatiques. La pression hydrostatique correspond à la pression provoquée par la masse volumique et par la hauteur d'une colonne de liquide aqueux en contact avec la surface. S'il s'agit d'eau douce, la pression augmente de 9,8 bar pour 100 m. La valeur moyenne des gradients hydrostatiques dans les bassins sédimentaires est de 10,4 bar pour 100 m (Hunt, 1996). Une pression lithostatique correspond à la pression exercée par le poids d'une colonne de sédiments. En fait, il s'agit davantage d'une contrainte que d'une pression. Un gradient lithostatique moyen est de 244 bar pour 100 m (Hunt, 1996). Cette valeur générale correspond à une colonne de roche de densité moyenne de 2,34, applicable uniquement pour les roches sédimentaires. Le régime de pression "normal" dans les bassins sédimentaires est le régime

hydrostatique. Mais les réservoirs pétroliers sont des pièges "étanches". A ce titre, la pression peut varier au-delà ou au-deçà de la pression hydrostatique. Le fluide et le réservoir sont alors en surpression ou en souspression. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de ces pressions anormales :

- l'enfouissement / exhumation,
- la charge rapide de sédiments causant des déséquilibres de compaction,
- l'expansion thermique des fluides,
- la déplétion du réservoir lors de son exploitation,
- la déplétion d'un réservoir voisin connecté par un aquifère commun,
- la compression par des contraintes tectoniques,
- la génération d'huile ou de gaz à partir de matière organique dans la roche.

La nature lithologique de la couverture, plus précisément sa perméabilité, a un fort impact sur la magnitude de la pression anormale engendrée au niveau de l'unité sous-jacente. Les évaporites sont les couvertures les plus efficaces.

La figure 1.2 (A) présente une projection pression-profondeur illustrant le cas de pressions de pores en surpression, engendrées par la présence de roches couvertures. Les compartiments sous-jacents présentent des conditions de pression de pores intermédiaire entre un gradient hydrostatique et un gradient lithostatique. Si cette pression de pore est supérieure à la pression de fracturation de la roche, une fracturation hydraulique a lieu (figure 1.2, B). La compaction des sédiments est un phénomène ayant lieu dès leurs enfouissements. La contrainte engendrée par le poids de la colonne de roche correspond à la pression effective, responsable de la compaction (figure 1.2, C). Cette pression de compaction est contrebalancée par la pression de pore. Il en résulte que la surpression des réservoirs est le principal facteur limitant le phénomène de compaction.

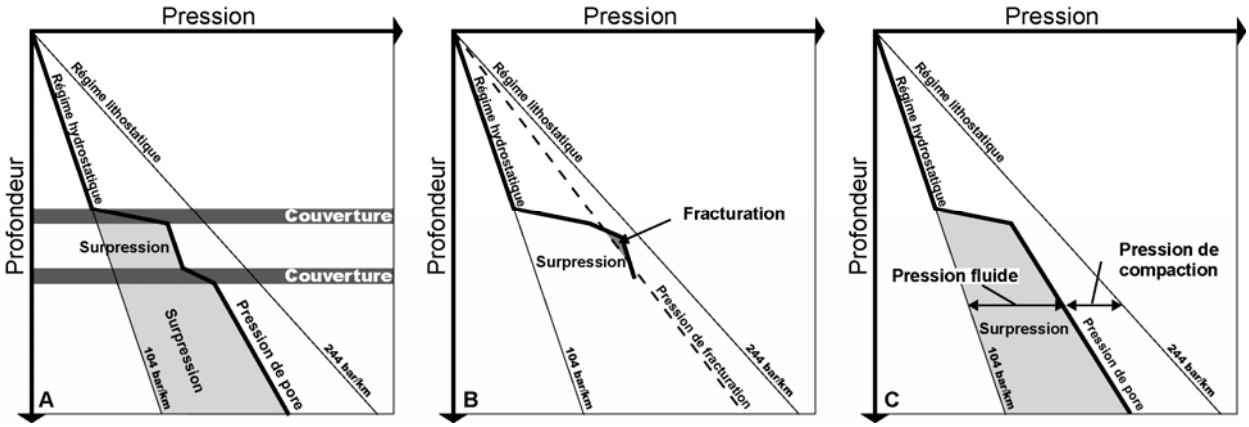


Figure 1.2. Diagrammes schématiques pression-profondeur illustrant les notions de régime de pression des bassins sédimentaires ainsi que de surpression (A), de fracturation (B), de pression de pore et de compaction (C).

1.1.3. Spécificités des réservoirs carbonatés

Les roches réservoirs sont sont le plus souvent des roches silico-clastiques ou des carbonates. Les réservoirs silico-clastiques montrent une plus grande stabilité chimique tandis que les réservoirs carbonatés sont soumis à des altérations diagénétiques plus intenses. L'instabilité des réservoirs carbonatés repose sur deux points :

- D'un point de vue chimique, la réactivité élevée des carbonates aux déséquilibres chimiques ; les carbonates, présentant une cinétique relativement rapide, surtout à pression et température élevées, précipitent ou se dissolvent rapidement en fonction des conditions physico-chimiques environnantes.
- d'un point de vue mécanique, la forte cimentation des réservoirs carbonatés et la faible résistance des minéraux carbonatés favorisent leur fracturation.

La diagenèse est un facteur clé contrôlant les propriétés des réservoirs carbonatés et l'impact de la diagenèse est d'autant plus fort que les minéraux qui composent ces roches sont chimiquement fragiles (calcite, calcite magnésienne, dolomite...). Les processus diagénétiques sont des processus dynamiques et physico-chimiques reflétant le degré de déséquilibre entre les fluides circulant dans le milieu poreux et la roche encaissante. Un fluide sous-saturé en carbonate sera à l'origine des dissolutions, un fluide sur-saturé sera à l'origine de précipitations de ciments. La diversité des processus diagénétiques est grande, elle inclut quelques phénomènes majeurs faisant apparaître ou réduisant la porosité:

- la cimentation (figure 1.3), en diagenèse d'enfouissement, se traduit par l'apparition de ciments dans la porosité ou de surcroissance autour des grains réduisant la porosité de la roche. La nature chimique de ces cimentations peut être variable, les plus fréquentes se répartissent entre les pôles calcite ($CaCO_3$), dolomite ($CaMgCO_3$) et dolomite ferreuse ($CaMgFeCO_3$). Mais on peut également rencontrer des carbonates montrant des concentrations plus ou moins importantes en strontium (Sr), manganèse (Mn), barium (Ba) et des minéralisations d'anhydrite ($CaSO_4$), de pyrite (FeS_2), de célestite ($SrSO_4$) ou de barite ($BaSO_4$).
- la dissolution, source de porosité secondaire, se rencontre fréquemment en présence de fluides acides, et/ou sous-saturés par rapport aux carbonates. Ces fluides sont générés par la réduction des sulfates, par la maturation organique, ou proviennent de nappes ayant baigné des roches silico-clastiques ou d'origine superficielle (fluides météoriques). La calcite montre un comportement particulier en lien avec l'évolution de sa solubilité. Celle-ci est contrôlée par la température, la pression partielle de CO_2 et par la salinité du fluide. Il ressort globalement que la calcite précipite à chaud et se dissout à froid (Portier, 2005).
- la compaction, phénomène physico-chimique contrôlé par l'enfouissement de la roche et la pression de pore, aboutit à la réduction importante de la porosité. Le stade ultime de

la compaction, dans le cas de diminution de la pression de pore, est la stylolitisation de la roche, phénomène avancé de pression dissolution.

- La dolomitisation, phénomène complexe nécessitant une source de magnésium, peut aboutir à une transformation complète de la roche carbonatée de départ. Les motifs texturaux issus de la dolomitisation ont été classés par Sibley & Gregg (1987) en texture planaire euhédrale (idiotopique) et subédrale (hypidiotopique) ou non planaire (xénotopique) (figure 1.3).

La pression fluide, due pour partie à l'arrivée d'hydrocarbures, est le principal frein à la destruction des réservoirs en bloquant partiellement la diagenèse et la compaction.

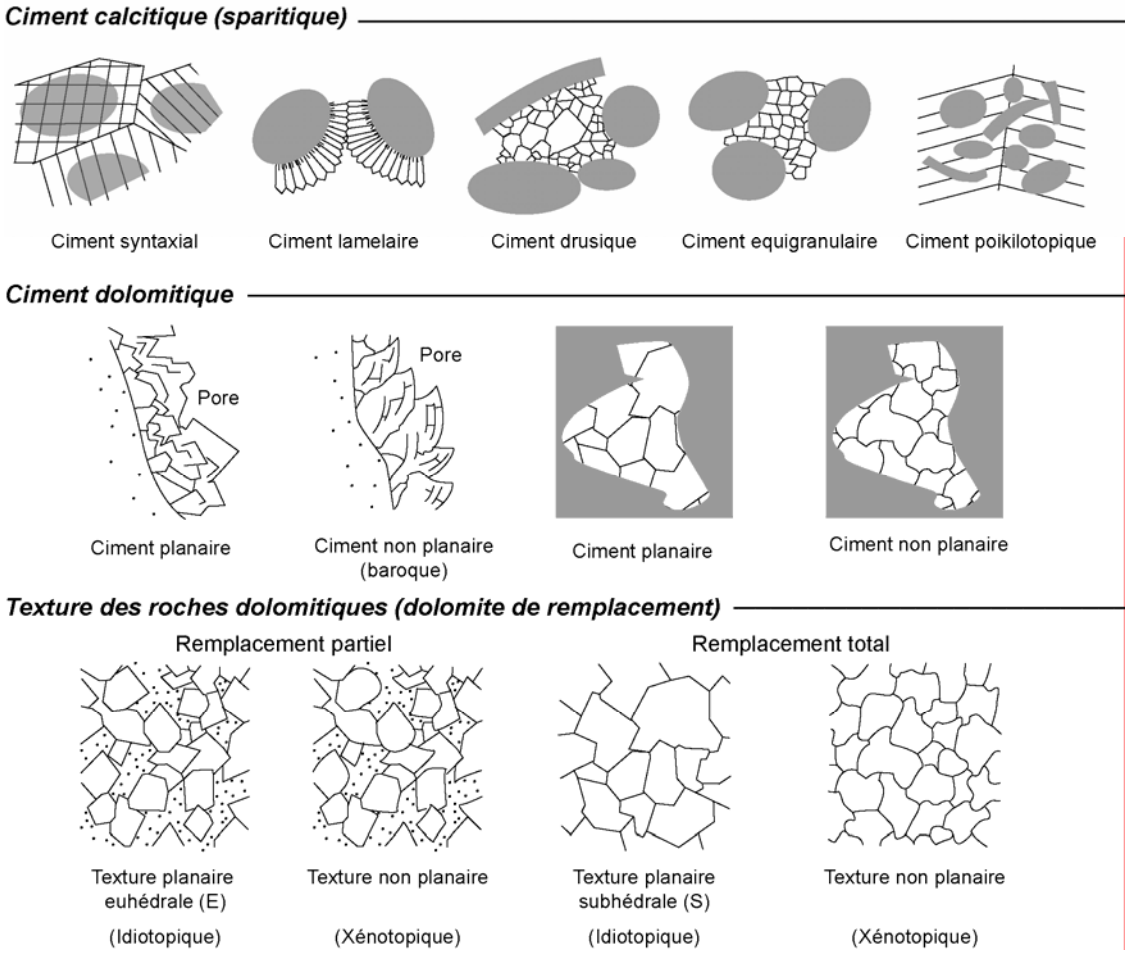


Figure 1.3. Classification des ciments calcitiques et dolomitiques ainsi que des textures des roches dolomitisées (Tucker & Wright, 1990 : Gregg & Sibley, 1984 ; Sibley & Gregg, 1987).

1.2. Fluides pétroliers et bitumes.

1.2.1. Compositions et classification des huiles et des gaz.

Le pétrole est un fluide complexe, plus ou moins riche en hétéroatomes, composé par plusieurs milliers de constituants hydrocarbonés. Ces constituants hydrocarbonés peuvent être exprimés sous la forme $C_nH_{2n+\xi}$. Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures de différentes familles

associées à des composés oxygénés, azotés et soufrés ainsi qu'à des éléments métalliques mineurs (vanadium, molybdène, nickel) pouvant être associés aux fractions lourdes. Les gaz de pétrole sont les composés volatiles en condition de surface : méthane, éthane, propane, butane, pentane. Ils sont souvent associés à des gaz non hydrocarbonés : diazote (N_2), dioxyde de carbone (CO_2), sulfure d'hydrogène (H_2S). L'eau est associée au pétrole, sous forme interstitielle ou dissoute.

Les propriétés physiques et chimiques des hydrocarbures dépendent principalement du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène ainsi que de l'arrangement spatial de ces atomes. Les hydrocarbures se répartissent en trois groupes majeurs constitués par les aliphatiques, les aromatiques et les composés polaires. Les aliphatiques contiennent plusieurs sous-groupes en fonction de la saturation de la chaîne hydrocarbonée (figure 1.4). Les alcanes (paraffine) sont des chaînes droites ou ramifiées (iso-) d'hydrocarbures saturés (ξ=2). Les alcènes et les alcynes sont des chaînes droites ou ramifiées (iso-) d'hydrocarbures insaturées. Les alcènes, ou oléphine, contiennent au moins une double liaison entre deux carbones (ξ=0), tandis que les alcynes possèdent au moins une triple liaison. Ces composés insaturés sont peu présents dans les réservoirs pétroliers du fait de leur nature instable. Les naphtènes, ou aliphatiques cycliques (ou alicycliques) sont des composés cycliques saturés (ξ=0) (figure 1.4).

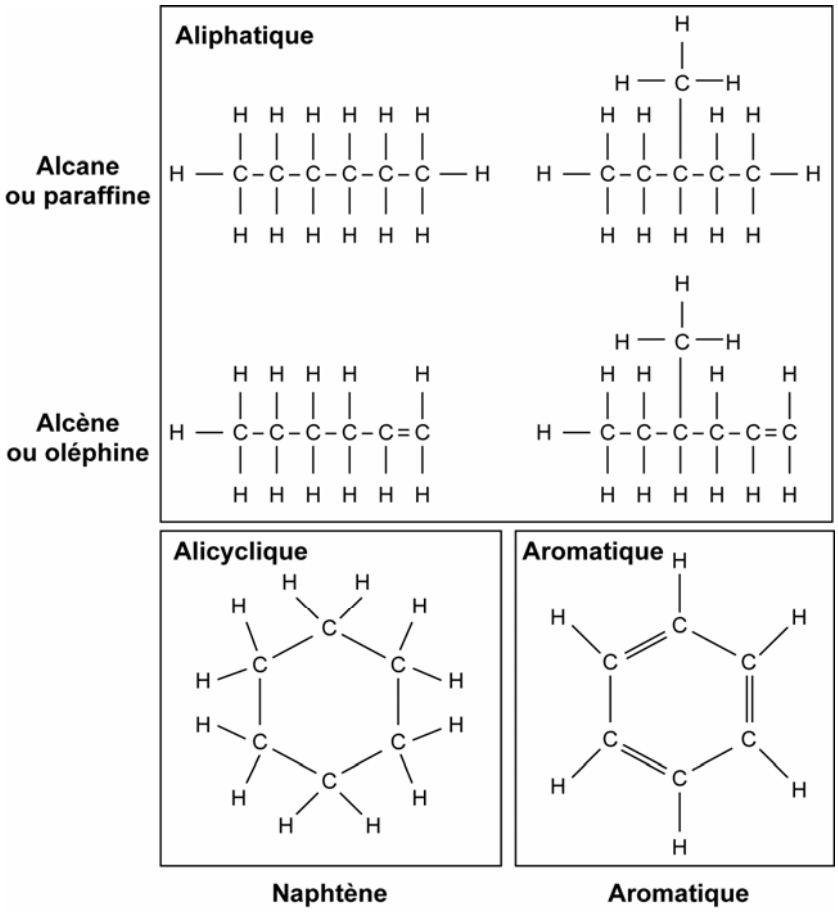


Figure 1.4. Différentes structures d'hydrocarbures à six carbones (d'après Danesh, 1998, modifié).

Le deuxième grand groupe d'hydrocarbures est constitué par les aromatiques. Ce sont des composés cycliques insaturés (ξ=-6), dont l'élément de base est le noyau benzènique (C_6H_6). Enfin, Les composées polaires ou NSO (azote-soufre-oxygène) sont des molécules hydrocarbonées incorporant des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Leur forte polarité est responsable de propriétés physico-chimiques spécifiques du fluide (solubilité, viscosité, mouillabilité).

Il est à noter que les pétroles subissent un fractionnement au cours de l'expulsion (Tissot et Pelet, 1971), à partir d'un kérogène, au profit d'un enrichissement en composés saturés et un appauvrissement en composés aromatiques et NSO dans les fluides de réservoirs (Ritter, 2003a, 2003b). Cet enrichissement relatif est causé par les propriétés de solubilité des molécules par rapport au kérogène (Ritter, 2003a). Les molécules les plus solubles dans le kérogène seront les mieux retenues par celui-ci. La séquence de fractionnement serait alors : asphaltènes – polaires, résines – aromatiques – alcanes ramifiées – *n*-alcanes (Pepper & Corvi, 1995).

Afin de faciliter les applications des industries pétrolières, les fluides pétroliers de réservoirs ont été classés en groupes suivant leurs compositions. On distingue généralement les 6 groupes suivants : les gaz secs, les gaz humides, les gaz à condensat, les fluides critiques, les huiles volatiles et les huiles lourdes. Le tableau 1.1 indique les compositions de quelques hydrocarbures types.

Tableau 1.1. Compositions typiques de fluides de réservoir (Danesh, 1998). i :iso- ; n : normal- ; C7+ :≥C7.

Composants (mol%)	Gaz sec	Gaz à condensat	Huile volatile	Huile lourde
N_2	6,25	0,29	0,12	0,16
CO_2	2,34	1,72	1,50	0,91
C1	81,13	79,14	69,59	36,47
C2	7,24	7,48	5,31	9,67
C3	2,35	3,29	4,22	6,95
iC4	0,22	0,51	0,85	1,44
nC4	0,35	1,25	1,76	3,93
iC5	0,09	0,36	0,67	1,44
nC5	0,03	0,55	1,12	1,41
C6		0,61	1,22	4,33
C7+		4,80	16,64	33,29

1.2.2. Eaux de gisements

L'eau est toujours associée aux accumulations d'hydrocarbures. Elle peut être sous la forme dissoute dans les hydrocarbures (Pironon *et al.*, 2000), interstitielle, où elle occupe une fraction

du volume poreux du réservoir avec les hydrocarbures. L'eau peut également se présenter sous la forme d'aquifère dissociée des hydrocarbures.

La salinité est la masse de sels contenue dans l'eau. Elle s'exprime en masse de sel par masse d'eau (g/kg), en molalité (m), c'est-à-dire en mole de sel par kilogramme d'eau, en ppm ou en pourcentage de poids de sel, supposé par défaut NaCl, par rapport à l'eau (poids% (eq. NaCl)). Les sels dissous les plus courants au niveau des bassins sédimentaires sont le chlorure de sodium (NaCl), le chlorure de calcium ($CaCl_2$) et le chlorure de potassium (KCl). La salinité et la chimie des eaux de gisements varient en fonction de leur origine, de la roche réservoir, ou des formations géologiques encaissantes.

En association avec les hydrocarbures, les eaux de gisement contiennent généralement des gaz dissous. Le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), le CO_2 et le H_2S sont les principaux gaz dissous dans l'eau. Ces gaz présentent une solubilité dans l'eau très différente en fonction de la pression, la température et la salinité. Des équations d'états permettent de décrire le comportement des systèmes simplifiés type H_2O-NaCl (Pitzer *et al.*, 1984), H_2O-CH_4 (Daridon *et al.*, 1993), H_2O-CH_4-C_2H_6 (Thiéry, 2006), H_2O-CH_4-nC_4H_{10} (Thiéry, 2006), H_2O-CH_4-NaCl (Duan *et al.*,1992), H_2O-H_2S-NaCl (Dubessy *et al.*, 2005) et H_2O-CO_2-NaCl (Dubessy *et al.*, 2005). Les systèmes naturels complexes (H_2O-CH_4-CO_2-H_2S-Sel) seront systématiquement simplifiés car aucun modèle ne permet aujourd'hui de prédire leurs comportements. Les travaux sur la quantification par spectrométrie Raman des gaz dissous dans l'eau menés au CREGU-G2R ont permis d'explorer le cas du méthane (Guillaume *et al.*, 2003) et du sulfure d'hydrogène (Thèse N. Jacquemet). Au cours de ce travail, les concentrations en gaz dissous et la salinité des phases aqueuses seront simplifiées au cas le plus courant du système CH_4-NaCl-H_2O, exprimées en molalité, CH_4 étant l'espèce gazeuse dominante.

Si les interactions physico-chimiques (solubilité, spéciation) entre l'eau et les gaz sont relativement bien connues, les interactions entre l'eau et les hydrocarbures sont souvent décrites mais peu explorées. Ces interactions sont par exemple à l'origine de la formation de bitume par le phénomène de lessivage.

1.2.3. Bitumes

Les bitumes sont des composés solides d'hydrocarbures présents dans les roches mères et les roches réservoirs. Une distinction est faite entre les bitumes autochtones contenus dans les roches mères et les bitumes allochtones dérivés de fluides migrés. Les origines des bitumes peuvent être multiples, notons qu'ils peuvent être un produit issu de la pyrolyse du kérogène, de la biodégradation d'huile ou de gaz, par une activité bactérienne, ou par le lessivage de gaz ou d'huile par interaction avec des eaux chimiquement réactives.

Les pyrobitumes font partie d'une sous-famille des bitumes et correspondent à la dégradation thermique d'hydrocarbure liquide ou solide. Ils sont fréquents dans les réservoirs ayant subi des régimes de température élevés nécessaires au craquage secondaire des huiles.

1.3. Comportement thermobarométrique des fluides pétroliers

Nous allons illustrer le comportement thermobarométrique des fluides pétroliers en partant de corps purs d'hydrocarbures, puis en système binaire pour mieux comprendre les systèmes multi-composants tels que les pétroles.

1.3.1. Corps purs

Le comportement des phases dans un système à un seul composant peut se résumer dans une projection *PT* (figure 1.5, A), délimitant les domaines solide (S), liquide (L) et vapeur (V). Les états d'équilibres entres les phases sont décrits par les courbes de vaporisation, de sublimation et de fusion. Ainsi, la co-existence entre liquide et vapeur n'existe que sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur, ou courbe de saturation, entre le point triple et le point critique. Le point triple correspond à l'état d'équilibre des trois phases. Le point critique correspond à la condition *PT* au-delà de laquelle il n'existe plus de transition entre l'état liquide et l'état gazeux.

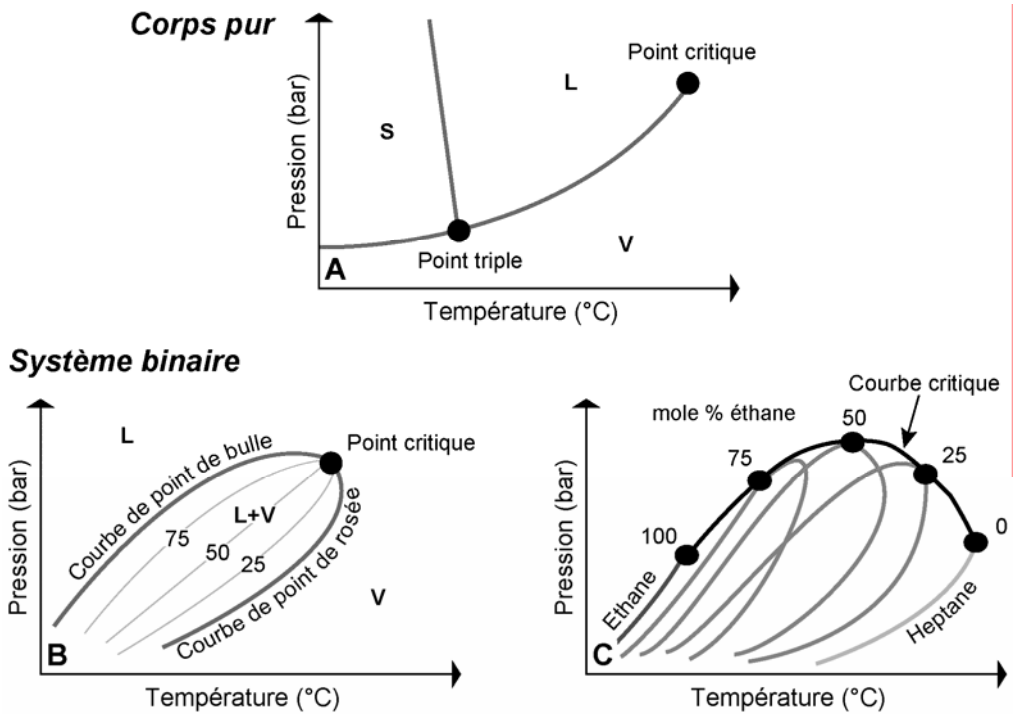


Figure 1.5. Diagrammes de phases d'un corps pur (A), de systèmes binaires d'hydrocarbures de composition fixe (B) et de compositions variables (C). S : Solide, L : Liquide ; V : Vapeur ; L+V : Liquide+Vapeur.

1.3.2. Système à deux composants et système multi-composants

Les systèmes binaires ont des comportements thermobarométriques proches des systèmes multi-composants. Le comportement d'un système binaire d'hydrocarbure est schématisé dans le diagramme *PT* de la figure 1.5 (B). Une enveloppe de phase, ou isoplèthe, délimite les domaines monophasique-liquide (L) et monophasique-vapeur (V) du domaine diphasique liquide-vapeur (L-V). La courbe de séparation des domaines monophasique liquide et diphasique se nomme *courbe de point de bulle*, tandis que la courbe séparant les domaines diphasique et monophasique vapeur se nomme *courbe de point de rosée*. L'intersection de ces deux courbes s'effectue au *point critique*. Les courbes représentées dans le domaine diphasique correspondent à des conditions *PT* de même rapport volumique $V_{liquide}/V_{fluide}$. Par exemple, pour la courbe nommée *75* dans le domaine diphasique, le mélange liquide-vapeur est constitué en volume par 75% de liquide et 25% de vapeur.

Le diagramme *PT* de la figure 1.5 (C) représente les comportements de phase de cinq mélanges du système binaire éthane-heptane entre un pôle éthane pur et un pôle heptane pur. On constate que les formes des isoplèthes sont caractéristiques de la composition du mélange et que les positions du point critique sont situées à des pressions plus élevées que les points critiques des corps purs. De plus, l'augmentation de la concentration en hydrocarbure de poids élevé dans le mélange s'accompagne d'un déplacement du point critique du mélange vers les hautes températures décrivant la courbe critique.

1.3.3. Fluides de réservoirs

Le comportement des six groupes principaux de fluides hydrocarbonés de réservoirs est reporté dans les diagrammes *PT* de la figure 1.6. Il apparaît clairement que les domaines diphasiques ont tendance à s'étendre vers les hautes températures avec l'enrichissement du mélange en composés de poids moléculaires élevés. Les flèches noires représentent la déplétion d'un réservoir au cours de son exploitation. Ceci donne également une idée de l'état du fluide au cours de sa remontée isotherme, du réservoir jusqu'en tête de forage.

Les gaz secs sont composés principalement de méthane, d'éthane et de molécules non hydrocarbonées comme N_2, CO_2 et H_2S (Tableau 1.1). Le domaine diphasique est limité, ce qui induit un état vapeur stable dans des contextes géologiques variés.

Les gaz humides sont composés de méthane et d'hydrocarbures légers en plus des composés non hydrocarbonés classiques. Avec un domaine diphasique relativement réduit, les gaz humides en réservoir présentent un état vapeur. Cependant, en condition de surface et à basse température, les gaz humides peuvent condenser une phase liquide. Les gaz à condensats, moins riches en méthane, contiennent des hydrocarbures plus lourds. L'enveloppe diphasique s'étend vers les plus hautes températures. Ainsi, au cours de son exploitation, les conditions de

pression dans le réservoir chutent et deviennent compatibles avec le domaine diphasique du gaz à condensat. Le fluide démixe et une fraction liquide se condense. En condition de surface, le liquide retrouve son état gazeux.

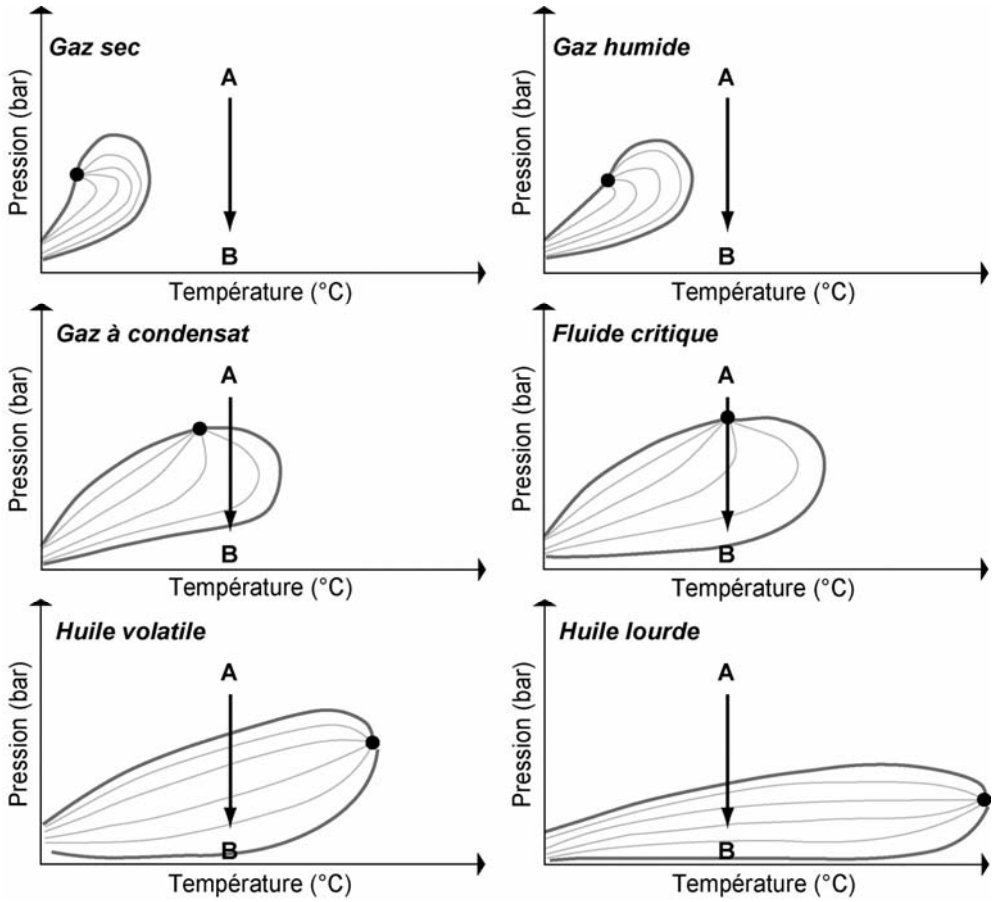


Figure 1.6. Diagrammes de phases des six compostions type de mélanges d'hydrocarbures de réservoir.

Les fluides critiques sont des mélanges d'hydrocarbures incorporant un pourcentage plus important d'hydrocarbures de taille moyenne à lourde. En réservoir, les conditions *PT* sont proches du point critique de ce type de fluide. Au cours de son exploitation, les conditions *PT* atteignent le domaine diphasique. Les fluides issus de la démixtion ont alors des compositions montrant une importante variabilité due aux fortes variations à proximité du point critique. Une faible réduction de pression peut provoquer la démixtion d'un important volume de liquide.

Les huiles volatiles contiennent plus de composés lourds. Cette proportion importante en composés lourds provoque le déplacement du point critique vers les hautes températures. Ainsi, en réservoir, ces huiles se présentent en phase liquide. La décompression au cours de l'exploitation de ces fluides en réservoirs fait basculer les conditions *PT* dans le domaine diphasique. Le fluide liquide devient de plus en plus lourd, tandis que la proportion de gaz, riche en composés légers augmente.

Les huiles lourdes sont les huiles de réservoirs les plus courantes. Le domaine diphasique s'étend vers les très hautes températures. La courbe de point de bulle se situe à des pressions

basses. Ainsi, en réservoir, la phase liquide est stable, la démixtion de ce type de fluide ne se produit que pour des conditions de pression faibles.

1.3.4. Etat des phases dans le réservoir

Dans les réservoirs, les hydrocarbures se présentent sous forme d'accumulation de gaz, d'huile ou d'huile et de gaz (réservoir d'huile à "gas cap"). Lorsqu'un réservoir est considéré comme mature, c'est à dire qu'il a atteint un état d'équilibre par diffusion et mélange des molécules, à pression et température données, les concentrations des différents composés du pétrole devraient être identiques dans tout le réservoir. Mais la pression et la température dans le réservoir ne sont pas uniformes. Elles augmentent avec la profondeur. Ces gradients s'accompagnent d'un gradient des compositions dans le réservoir amplifié ou réduit par effet gravitaire.

Ainsi, on peut distinguer trois configurations *PVT* :

- Un gaz est piégé dans le réservoir, les conditions *PT* du réservoir se situent sur la courbe de point de rosée.
- Une huile saturée en gaz est piégée dans le réservoir, les conditions *PT* du réservoir se situent sur la courbe de point de bulle. Toute baisse de la pression entraîne une vaporisation.
- Une huile sous-saturée en gaz est piégée dans le réservoir, les conditions *PT* se situent dans le domaine monophasique du fluide accumulé.

Pour les réservoirs à "gas cap", les conditions *PT* dans le réservoir, au niveau du contact gaz-huile, se situent au croisement de la courbe de point de rosée pour le gaz et la courbe de point de bulle pour l'huile.

D'une manière générale, les accumulations de pétrole dans les réservoirs perméables sont en équilibre mécanique et en équilibre chimique vertical; cette situation se traduit par une densité constante à chaque niveau de profondeur dans l'accumulation et par un accroissement de cette densité avec la profondeur, dénommé ségrégation gravitaire. Toutefois, même dans des réservoirs perméables, des différences latérales de composition héritées du processus de remplissage du réservoir, ne sont pas entièrement éliminées par les phénomènes de diffusion et de convection. Il en résulte que l'équilibre chimique latéral est souvent imparfait et que des variations latérales de composition s'observent dans les réservoirs actuels d'huile et de gaz (England & Mackenzie, 1989).

1.3.5. Cas d'un flash

Le processus de flash consiste en une variation des conditions *PT* d'un mélange fluide aboutissant au fractionnement du mélange en une phase gazeuse et une phase liquide à

l'équilibre (Dandekar, 2006). En réservoir, si lors de variations de pression et/ou de température, les conditions *PT* acquises deviennent compatibles avec le domaine diphasique du fluide, le fluide initial démixe en une fraction gazeuse et une fraction liquide à l'équilibre. Les composants les plus légers se concentrent alors dans la fraction gazeuse, tandis que les composés les plus lourds se concentrent dans la fraction liquide. Le nouveau mélange liquide concentre une plus grande proportion de composés lourds que le fluide initial. Réciproquement, le nouveau mélange gazeux concentre une plus grande proportion de composés légers que le fluide initial. Le point de croisement des isoplèthes des fluides liquide et gazeux coexistant (courbe de point de bulle pour le liquide et courbe de point de rosée pour le gaz) se situe au niveau des nouvelles conditions *PT* (figure 1.7).

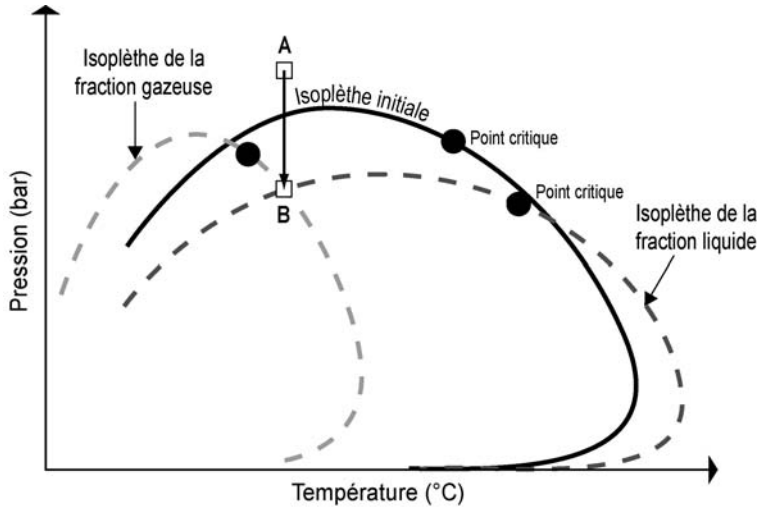


Figure 1.7. Principe de flash d'un fluide hydrocarboné initial en une fraction gazeuse et une fraction liquide, chacun de compositions différentes par rapport au fluide initial. Cas d'un flash à partir d'un pétrole initial liquide.

1.4. Les inclusions fluides issues de réservoirs pétroliers

En premier lieu, je présenterai quelques généralités sur les inclusions fluides nous permettant d'aborder une lecture plus précise de leurs caractéristiques. Dans un second temps, à l'aide de diagrammes pression–température, je définirai le comportement thermodynamique d'une inclusion fluide contenant de l'eau pure. Puis pour des applications aux bassins pétroliers je définirai les comportements thermodynamiques d'une inclusion aqueuse contenant un mélange eau-sel-méthane et d'une inclusion à hydrocarbure contenant un pétrole. Ces diagrammes *PT* sont à la base des reconstructions *PVTX*. Enfin, j'aborderai la notion de représentativité des données des inclusions fluides.

1.4.1. Généralités sur les inclusions fluides

Une inclusion fluide est une microcavité intracristalline correspondant à un défaut de croissance ou de recristallisation du minéral hôte. C'est un volume clos ayant piégé un fluide contemporain

de la cristallisation ou de la recristallisation du minéral. Ainsi la chimie et la densité du fluide sont considérées, en première approximation, comme fixes, acquises au moment du piégeage.

Les fluides de réservoir sont susceptibles d'être piégés, dans les auréoles de croissance minérales ou dans les microfractures cicatrisées de la roche par laquelle ils circulent ou dans laquelle ils s'accumulent, sous forme d'inclusions fluides. En effet, il est courant de rencontrer dans les roches réservoirs des inclusions aqueuses ou hydrocarbonées témoins des fluides baignant ou ayant baigné la roche (figure 1.8). Ces inclusions fluides peuvent également montrer la coexistence d'une phase liquide aqueuse et d'une phase liquide hydrocarbonée au sein d'une même inclusion, preuve de leurs contemporanéités (figure 1.8, C et D).

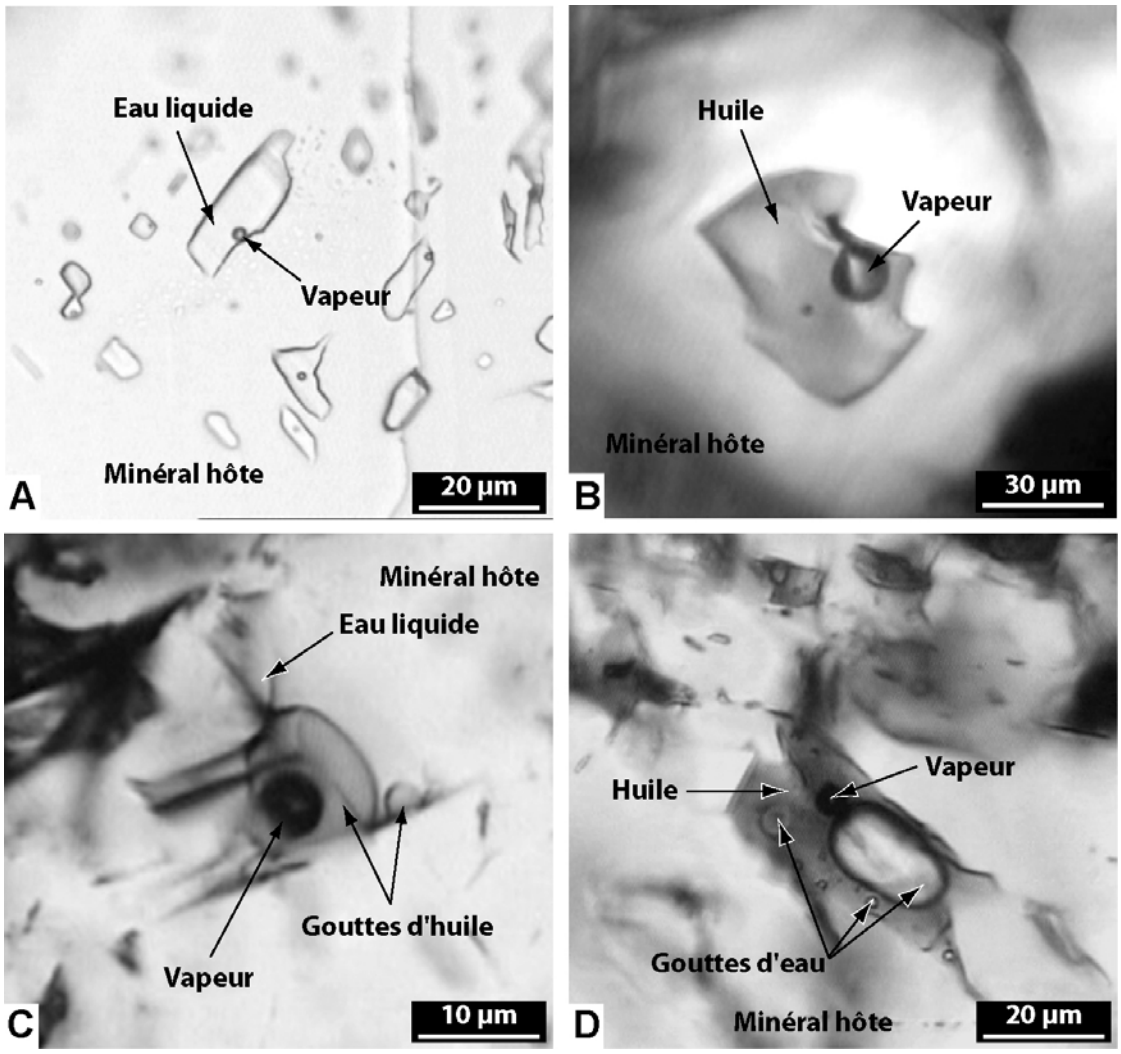


Figure 1.8. Photographies en microscopie optique d'inclusions fluides présentant des phases liquides aqueuses et/ou hydrocarbonées.

Elles peuvent contenir un ou plusieurs liquides immiscibles, mais aussi des solides, de nature organique, telle que des bitumes, ou minérale, telle que des cristaux de sel, de sulfate, de carbonate ou de silicate. A température ambiante, une phase vapeur est également généralement associée à l'une des phases liquides. Dans le cas d'inclusions contenant plusieurs phases liquides, les propriétés de mouillabilité des liquides conditionnent

l'arrangement des phases au sein des inclusions. Ces propriétés complexes de mouillabilité relative sont illustrées par la figure 1.8 (C et D). La photographie C de la figure 1.8 présente une inclusion triphasée L_{huile}-L_{aq}-V, où l'eau mouille le minéral et l'huile, sous forme de gouttes, contient la phase vapeur. Ce cas représente la configuration la plus courante des inclusions triphasées de ce type. La photographie D de la figure 1.8 présente également une inclusion triphasée L_{huile}-L_{aq}-V. Cette fois, l'huile mouille le minéral et la phase liquide aqueuse est présente sous forme de gouttes dans l'huile. La phase vapeur est encore une fois associée à l'huile.

1.4.2. Modes de formation des inclusions fluides

Les expérimentations menées au CREGU-G2R, durant la thèse de doctorat de Stéphane Teinturier, ont montré que le piégeage d'inclusions fluides dans le quartz est possible en présence d'hydrocarbure et d'eau. En revanche, la formation d'inclusions fluides est inhibée dans un système uniquement hydrocarboné. Le rôle des propriétés de mouillabilité relative de l'huile et de l'eau par rapport au minéral semble être important. En effet, lorsque le minéral est mouillé à l'eau, les surcroissances minérales sont importantes. Les inclusions se répartissent au sein des surcroissances et des microfractures. Lorsque le minéral est mouillé à l'huile les surcroissances sont limitées et les inclusions fluides se répartissent préférentiellement aux niveaux des microfractures. La teneur en eau du système eau-huile semble avoir un fort impact sur la création de surcroissances.

1.4.3. Implication thermodynamique d'un fluide piégé dans une inclusion fluide

Les quatre grandes variables que sont la pression (P), la température (T), le volume molaire (V_m) et la composition (X) dans les reconstructions *PVTX* sont simplifiées, aux niveaux des inclusions fluides, aux variables P et T. En effet, la densité (ρ) et le volume d'une inclusion sont considérés constants, ainsi que sa composition. Ainsi le comportement thermodynamique d'une inclusion fluide peut être exprimé dans un diagramme *PT* de manière simple.

1.4.3.1 Cas de l'eau pure

Les relations de phase dans le système eau pur sont limitées par la courbe de saturation, ou courbe d'équilibre L-V, et la courbe de fusion S-L, présentées dans le diagramme *PT* de la figure 1.9. Les densités constantes des inclusions fluides sont représentées par des isochores (associés à une valeur de volume molaire) dans les domaines liquide, supercritique et vapeur. Les isochores sont globalement des droites montrant des pentes fortes dans le domaine liquide et moins fortes à faibles dans les domaines supercritique et vapeur.

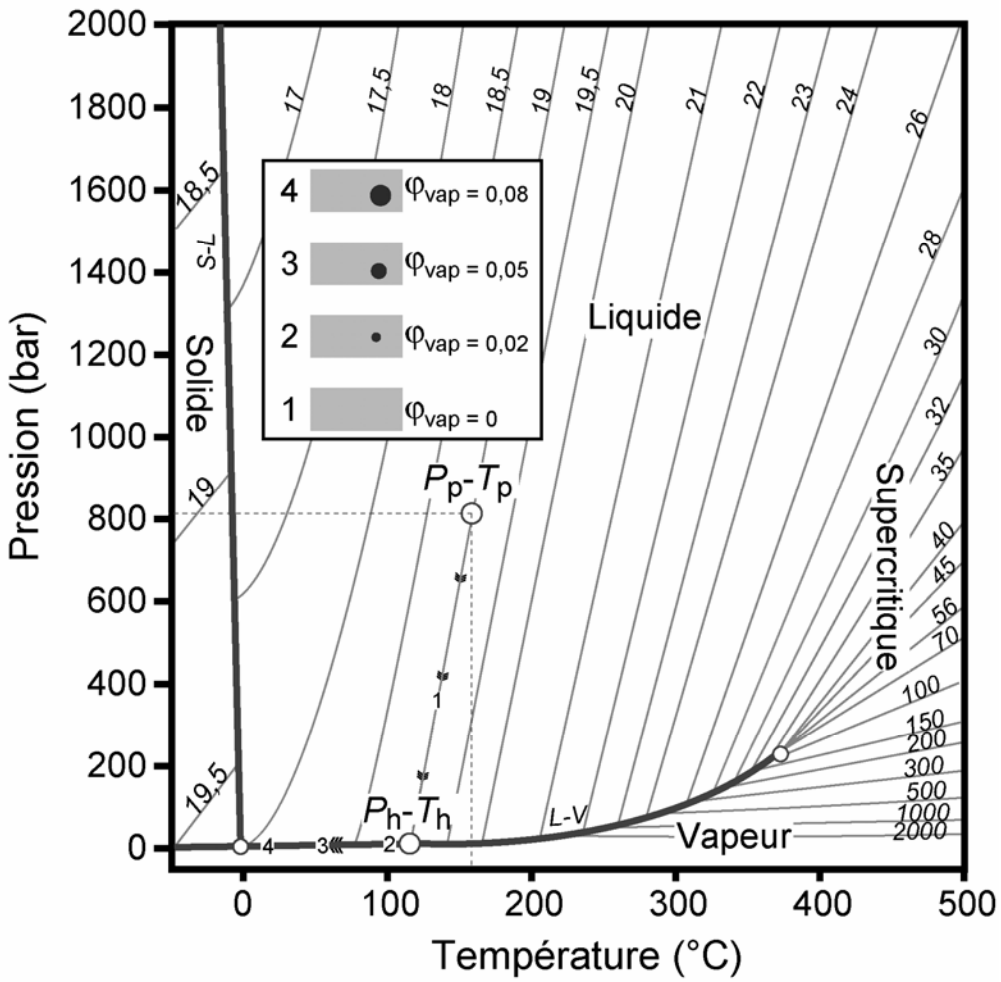


Figure 1.9. Diagramme *PT* montrant l'état d'équilibre des phases du système H_2O, des isochores sont dessinées, accompagnées par les volumes molaires correspondants ($cm^3.mol^{-1}$) (d'après Diamond, 2003, modifié).

Au moment du piégeage, le volume molaire (V_m) du fluide est contraint par les conditions *PT*. L'isochore de l'inclusion passe donc par le point *PT* correspondant à la pression de piégeage (P_p) et à la température de piégeage (T_p). La pression interne (P_i) de l'inclusion est contrôlée par la température de confinement (T_{conf}). La variation de P_i en fonction de T_{conf} suit l'isochore dans le domaine liquide. L'isochore atteint la courbe de saturation à la température d'homogénéisation (T_h). Pour des températures de confinement inférieur à T_h, l'inclusion est composée de deux phases, une phase liquide et une phase vapeur.

La fraction (φ) de la phase α est définie par :

$$\varphi_\alpha = \frac{Volume \quad de \quad la \quad phase \quad \alpha}{Volume \quad de \quad l'inclusion} \qquad \text{où } 0 \leq \varphi_\alpha < 1$$

La variation de P_i en fonction de T_{conf} suit la courbe de saturation lorsque $T_{conf}<T_h$. A température ambiante, les inclusions fluides du système eau pure présentent une phase liquide

et une phase vapeur sous forme d'une bulle de gaz. La bulle de gaz est constituée de vapeur d'eau. La présence d'inclusions monophasées à 20°C est également possible. Leurs existences seront discutées dans le chapitre 4 § 4.1.

1.4.3.2 Cas d'inclusions du système H_2O-gaz-sels

Les fluides aqueux contenus dans les inclusions provenant de bassins pétroliers peuvent contenir les espèces gaz CH_4, CO_2, N_2, H_2S, H_2, O_2, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}. Jusqu'ici, seuls les systèmes H_2O-Sel et CH_4-H_2O-NaCl ont été précisément étudiés pour des applications en bassins pétroliers. Les quantifications des espèces dissoutes N_2 et H_2S ne sont pas encore possibles. Les récents travaux sur le CO_2 ont permis la quantification par microspectrométrie Raman de cette espèce dans les inclusions aqueuses (Azbej *et al.*, 2007), mais cette quantification nécessite une calibration en cours de réalisation au CREGU-G2R. Par ailleurs, le méthane est l'espèce gazeuse la plus courante dans les environnements pétroliers. Elle est, de plus, la plus influente sur la forme de la courbe d'équilibre L-V et l'extension du domaine diphasique.

Dans le cas d'inclusions aqueuses, nous pouvons donc distinguer les cas de fluides contenant du méthane et ceux qui en sont dépourvus. En effet, la présence de méthane dissous dans un fluide aqueux modifie de manière importante les propriétés *PVT* de celui-ci (figure 1.10, A).

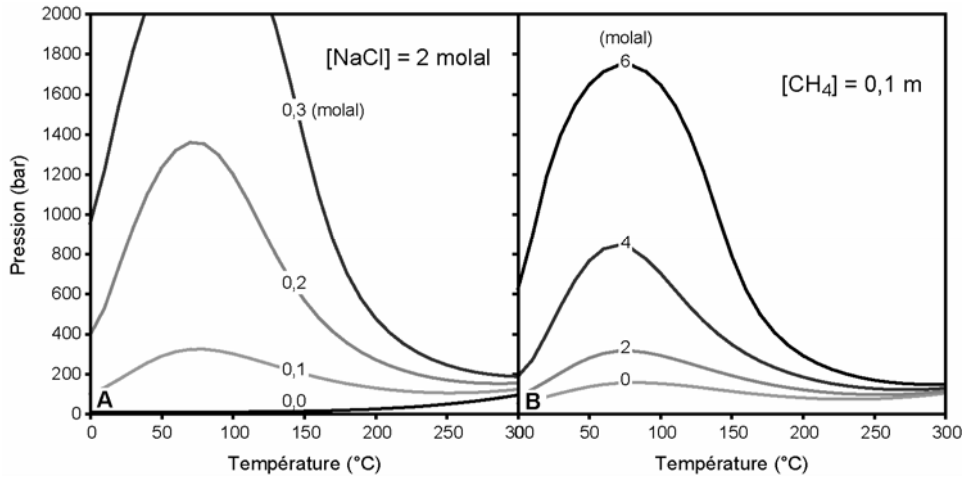


Figure 1.10. Diagrammes *PT* montrant la variabilité des formes des isoplèthes du système H_2O-NaCl-CH_4, en fonction de la teneur en méthane (A) et de la salinité du fluide (B).

Dans un système H_2O-NaCl, la courbe d'équilibre L-V est voisine de celle de l'eau pure, et présente des valeurs de pression de saturation faible. En revanche, le système CH_4-NaCl-H_2O montre un domaine diphasique d'autant plus développé que les concentrations en CH_4 et en NaCl sont importantes (figure 1.10, B). La courbe de point de bulle et la courbe de rosée, ou isoplèthe, limitent le domaine monophasique liquide ou vapeur du domaine diphasique liquide-vapeur. Dans le domaine monophasique des systèmes H_2O-NaCl-CH_4 et H_2O-NaCl, les

isochores sont des droites dont les pentes sont proches des isochores du système eau pure. Dans le domaine diphasique du système H_2O-NaCl-CH_4, les isochores sont des courbes.

Au moment du piégeage, le volume molaire (V_m) du fluide est contraint par les conditions *PT*. L'isochore de l'inclusion dans le domaine monophasique liquide passe donc par le point *PT* correspondant à la pression de piégeage (P_p) et à la température de piégeage (T_p). Le sel et les gaz sont dissous dans la phase liquide. La pression interne (P_i) de l'inclusion est contrôlée par la température de confinement (T_{conf}). La variation de P_i en fonction de T_{conf} suit l'isochore dans le domaine monophasique liquide. L'isochore atteint la courbe d'équilibre L-V à la température d'homogénéisation (T_h) (figure 1.11).

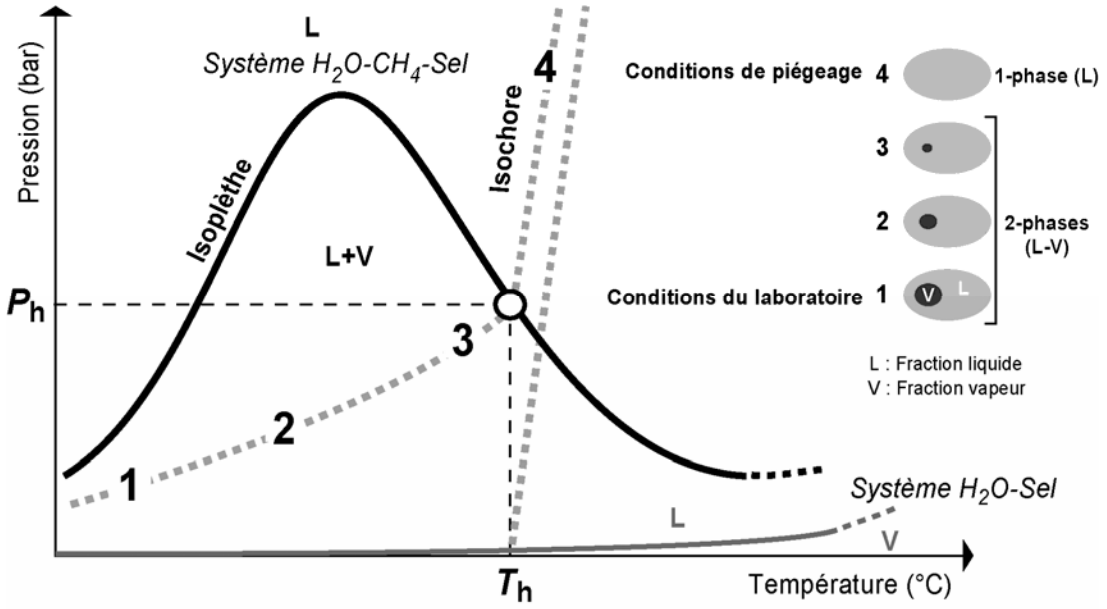


Figure 1.11. Comportement *PT* d'une inclusion aqueuse pour les systèmes CH_4-H_2O-NaCl et H_2O-NaCl.

Pour des températures de confinement inférieures à la T_h, une partie des gaz dissous est vaporisée, l'inclusion est alors composée de deux phases, une phase liquide et une phase vapeur. La variation de P_i en fonction de T_{conf} suit une nouvelle isochore dans le domaine diphasique lorsque $T_{conf}<T_h$. A température ambiante, les inclusions fluides présentent une phase liquide et une phase vapeur sous forme d'une bulle de vapeur. La bulle de vapeur est constituée de vapeur d'eau et de gaz. Dans le cas de fluide sous-saturé en gaz, les conditions *PT* de piégeage se situent le long de l'isochore. Dans le cas de fluides saturés en gaz, les conditions de piégeage se situent à la base de l'isochore, à l'intersection avec l'isoplèthe, au point T_h-P_h.

1.4.3.3 Inclusions hydrocarbonées

En condition de laboratoire, une inclusion hydrocarbonée est généralement constituée par une phase liquide (huile) et une phase vapeur (gaz). Dans la phase vapeur, se concentrent les espèces les plus volatils, tandis que la phase liquide contient les espèces de poids moléculaire moyen à lourd. La fraction volumique vapeur (φ_{vap}) varie en fonction de la température. A 20°C, elle est importante dans le cas des inclusions à gaz à condensat et faible dans le cas des huiles lourdes (Cf. Chapitre 2, § 3.4). L'homogénéisation peut se faire en phase liquide, critique ou gaz, au croisement de l'isochore et de l'isoplèthe au point T_h-P_h (figure 1.12)

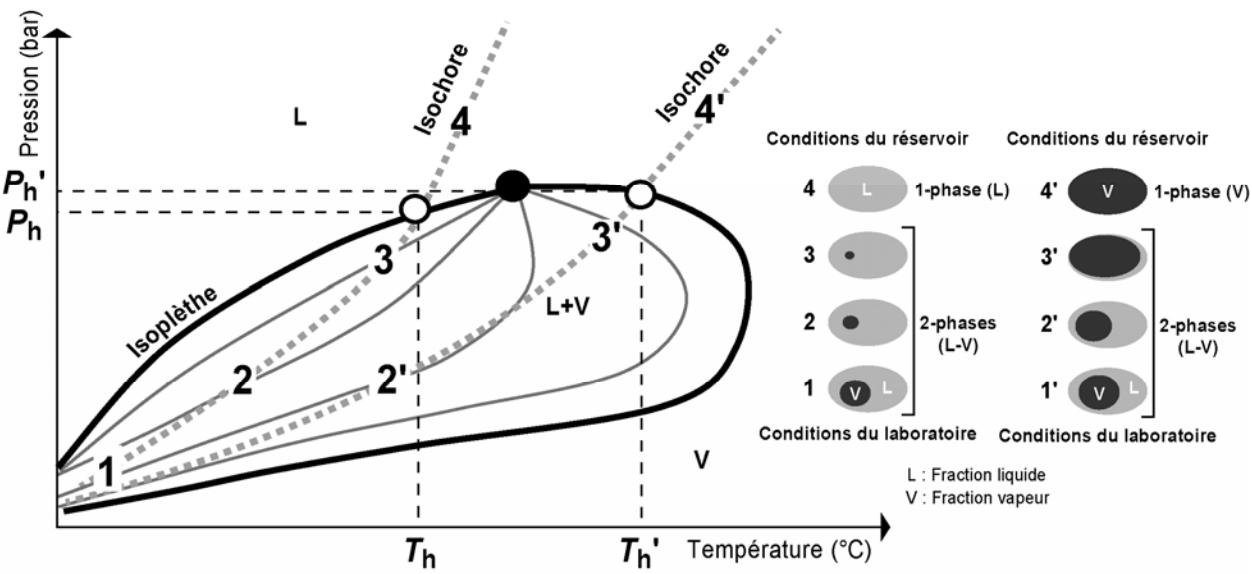


Figure 1.12. Comportement *PT* d'une inclusion hydrocarbonée.

Dans le cas de fluides sous-saturés en gaz, les conditions *PT* de piégeage se situent le long de l'isochore dans le domaine monophasique liquide. Dans le cas de fluides saturés en gaz, les conditions de piégeage se situent à la base de l'isochore, au point d'homogénéisation. Notons que pour une même T_h, plus le mélange d'hydrocarbures est volatil plus la pente de l'isochore dans le domaine monophasique est faible. La pente de l'isochore varie, pour un même fluide avec la densité du fluide. Dans tous les cas, la pente des isochores des systèmes à hydrocarbures, dans le domaine monophasique, est toujours plus faible que celles des systèmes aqueux.

1.4.4. Représentativité des fluides contenus dans les inclusions fluides

1.4.4.1 Enregistrement de la chimie des fluides

D'un point de vue expérimental, les travaux menés au CREGU-G2R, durant la thèse de doctorat de Stéphane Teinturier (2002), ont montré que la composition des inclusions fluides hydrocarbonées de synthèses est représentative du fluide parent jusqu'à des températures de

250°C. A des températures supérieures, des processus de craquage des hydrocarbures affectent la composition des fluides. Vityk *et al.* (2001) ont testés la similarité des propriétés de fluorescence d'inclusions fluides synthétiques à hydrocarbures piégeant un pétrole connu. Ils montrent que les hydrocarbures des inclusions adoptent parfois des teintes de fluorescence variables. Cette observation est interprétée comme un partionnement différentiel des composées aromatiques et NSO entre eau et huile au momment du piégeage. Cependant, les hydrocarbures piégés en inclusions représentent généralement bien la composition de l'huile initiale. Dominé *et al.* (2002) indique suivant un modèle mécanistique que les pétroles matures seraient stables jusqu'à 240-260°C. Ainsi pour la majorité des bassins sédimentaires, les inclusions fluides seraient représentatives de la chimie des fluides en circulation dans le sous-sol. Par ailleurs, les modèles classiques de craquage d'huile proposent une limite de stabilité des pétroles autours de 160-190°C (Tissot & Welte, 1984; Horstfield *et al.*, 1992; Hunt, 1996). Les modèles numériques ou les expérimentations en laboratoire sont limités par l'aspect cinétique des réactions et des équilibres physico-chimiques des hydrocarbures en conditions naturelles.

D'un point de vue réservoir, il semblerait que les fluides extraits de réservoirs soient de composition plus légère que ceux contenus dans les inclusions fluides (Blanchet *et al.,* 2001). La mobilité et les propriétés de viscosité des fluides hydrocarbonés sont, en partie, contrôlées par la taille des molécules hydrocarbonées et leurs solubilités propres par rapport au mélange présent dans le réservoir. Tout comme un fractionnement des hydrocarbures a lieu dans la roche mère au cours de l'expulsion (Ritter, 2003a, 2003b ; Pepper & Corvi, 1995). Il existerait également un fractionnement du mélange de réservoir au cours de son exploitation. Ainsi, la fraction légère du mélange hydrocarboné exploité en réservoir ne serait pas représentative de la composition globale du mélange. Le piégeage par les inclusions fluides du mélange primaire, ou d'une partie de ce mélange, semblerait plus représentatif des compositions réelles au moment du remplissage du réservoir que les fluides exploités des réservoirs.

1.4.4.2 Préservation de l'enregistrement des conditions PT de piégeage

Les inclusions fluides sont soumises à de potentiels phénomènes de rééquilibrage post-piégeage. Ces rééquilibrages peuvent être provoqués par la variation de deux paramètres : la température de confinement (T_{conf}) et la pression de confinement (P_{conf}). Ces variations *PT* s'expriment par un déséquilibre entre les conditions internes aux inclusions et les conditions de pore. Lorsque le minéral ne peut plus compenser le déséquilibre, une déformation irréversible des inclusions se produit aboutissant à une variation du volume des inclusions et/ou d'une fuite d'une partie du contenu des inclusions. Ces rééquilibrages existent dans le cas d'inclusions hydrocarbonées ou aqueuses, en revanche, les modalités du rééquilibrage et leurs intensités sont différentes pour ces deux types de fluides. Ces différences reposent sur les

comportements thermodynamiques distincts des fluides. La figure 1.13 illustre ces différences à l'aide de deux diagrammes *PT* rassemblant les isoplèthes et les isochores d'inclusions aqueuses et hydrocarbonées contemporaines piégées aux conditions P_p-T_p.

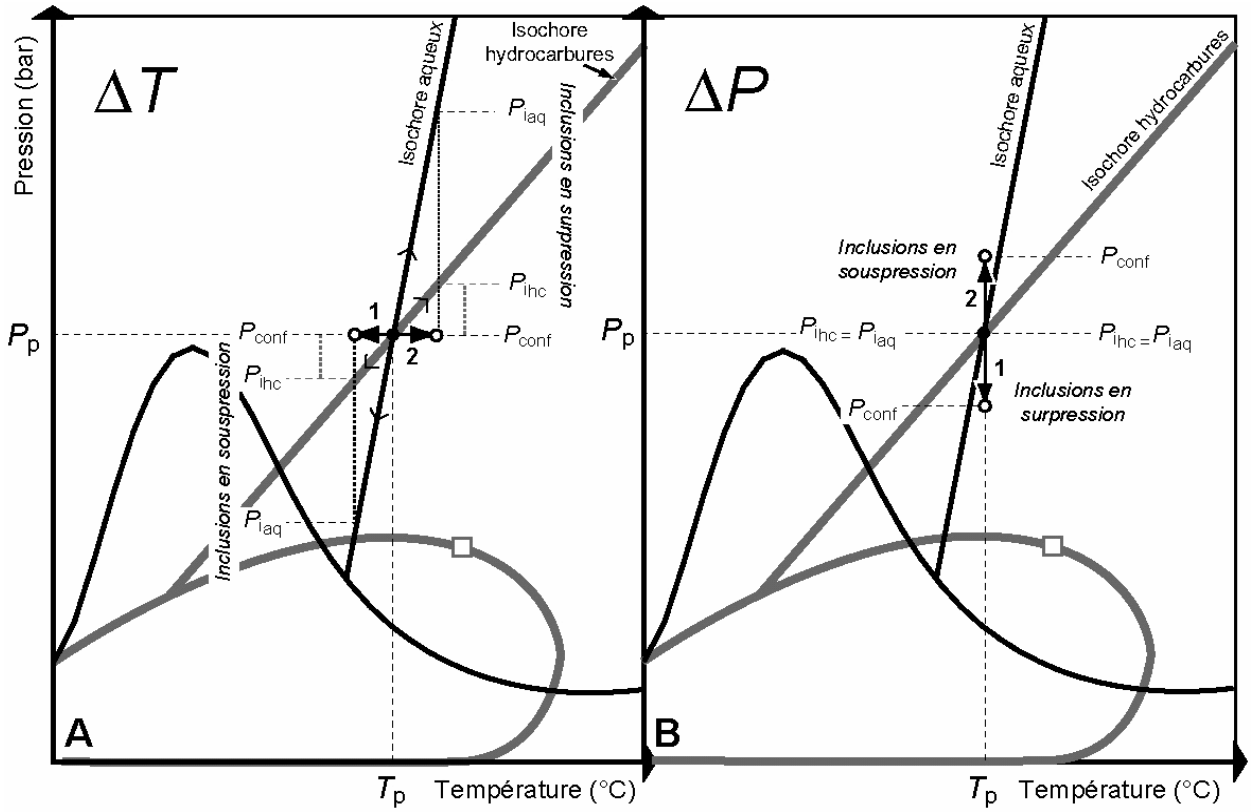


Figure 1.13. Diagramme *PT* d'un assemblage d'inclusions à hydrocarbures et aqueuses piégées à la pression de piégage P_p et à la température de piégeage T_p. A. Illustration de l'écart de pression entre la pression interne des inclusions aqueuses (P_{iaq}) et des inclusions hydrocarbonées (P_{ihc}) avec la pression de confinement (P_{conf}) lors d'une variation ΔT de la température de confinement (T_{conf}) ; (1) chute de T_{conf} ; (2) augmentation de T_{conf}. B. Illustration de l'écart de pression entre la pression interne des inclusions aqueuses (P_{iaq}) et des inclusions hydrocarbonées (P_{ihc}) avec et la pression de confinement pouvant lors d'une variation ΔP de la pression de confinement (P_{conf}) ; (1) chute de P_{conf} ; (2) augmentation de P_{conf}.

Le diagramme A exprime l'impact d'une chute (1) et d'une augmentation (2) de la température de confinement sur les pressions internes des inclusions fluides. Les fluides aqueux contenus dans les inclusions fluides montrent des pentes d'isochores fortes dans le domaine monophasique liquide. Celles-ci induisent d'importantes évolutions de la pression interne pour de faibles variations de température du milieu de confinement (figure 1.13, A). Les inclusions à hydrocarbures présentent généralement des pentes d'isochores faibles dans le domaine monophasique liquide. Ceci induit des variations de pression interne plus modérées avec la variation de la température de confinement (figure 1.13, A).

Le diagramme B exprime l'impact d'une chute (1) et d'une augmentation (2) de la pression de confinement sur les pressions internes des inclusions fluides. Lors de variations de la pression de confinement, les pressions internes des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées sont

identiques, égale à la pression de piégeage. Les inclusions fluides sont alors en surpression (1) ou en souspression (2) par rapport aux conditions extérieures.

Lors d'un rééquilibrage, les densités des fluides contenus dans les incluions fluides tendent à se rapprocher ou s'égaliser avec la densité des fluides extérieurs. L'importance de l'écart des nouvelles conditions *PT* avec l'isochore respectif aqueux et hydrocarboné initial dans un diagramme *PT,* donne une idée de l'intensité du rééquilibrage. Ainsi, les fluides hydrocarbonés présenteraient une plus grande sensibilité aux variations de la pression tandis que les fluides aqueux présenteraient une plus grande sensibilité aux variations de la température. Le rôle de la minéralogie du cristal hôte est également un facteur clé dans la préservation des inclusions fluides. La capacité de résistance à la contrainte va conditionner le seuil de rupture du minéral et la capacité des inclusions à préserver les conditions de piégeage. Le quartz, plus résistant mécaniquement, préserve ainsi mieux les inclusions fluides que les carbonates, plus sensibles aux modifications des conditions *PT* de confinement.

CHAPITRE 2

CADRE GÉODYNAMIQUE ET TECTONO-STRATIGRAPHIQUE DU BASSIN DU SUD-EST MEXICAIN

2. Cadre géodynamique et tectono-stratigraphique du Bassin du Sud-Est mexicain

Je vais présenter au cours de ce chapitre le cadre géodynamique du Golfe du Mexique et son évolution au cours du Mésozoïque-Cénozoïque-Tertiaire à l'échelle lithosphérique, pour mieux comprendre les phénomènes superficiels de sédimentation et de déformation de la couverture renfermant les réservoirs pétroliers du Bassin du Sud-Est. Puis, je développerai plus particulièrement la présentation de la zone du bassin du Sud-Est, où se situe l'ensemble des puits étudiés, au travers de sa structuration, de son évolution tectono-stratigraphique et du classement typologique du bassin sédimentaire. Enfin, j'aborderai la définition du système pétrolier de ce bassin et le positionnement des réservoirs étudiés.

2.1. Situation géodynamique et éléments structuraux majeurs

2.1.1. *Échelle lithosphérique*

Le Golfe du Mexique marque, avec la plaque Caraïbe, la transition entre les plaques continentales Nord Américaine et Sud Américaine. Ces plaques sont bordées à l'Ouest par la subduction vers l'Est des plaques océaniques Pacifique, Cocos et Nazca. A l'Est, si les marges des continents Nord et Sud sont caractérisées par des marges passives, la région des Caraïbes est caractérisée par une subduction vers l'ouest dont la signification géodynamique est problématique. La complexité de l'histoire tectonique du Golfe du Mexique à l'interface de ces plaques rend compte de l'environnement géodynamique. L'organisation actuelle du Golfe du Mexique est le résultat des mouvements relatifs de ces ensembles tectoniques et des héritages structuraux acquis durant l'histoire Paléozoïque en relation avec l'éclatement de la Pangée. Le déplacement Mésozoïque et Cénozoïque de la plaque Caraïbe contrôle en grande partie les déformations de la partie sud du Golfe. En association avec les plaques tectoniques *sensu stricto*, la figure 2.1 présente la configuration actuelle du Golfe du Mexique en distinguant plusieurs blocs :

- Le bloc Yucatan ; sa rotation Mésozoïque a permis l'ouverture du Golfe,
- Le bloc Chortis ; son déplacement principalement Cénozoïque le long du système de décrochement de Motaga-Polochic est responsable de la compression au niveau du sud du Golfe du Mexique,
- Le bloc Guerrero, arc volcanique intra-océanique accrété à la partie mexicaine de la plaque continentale Amérique du Nord,
- Le bloc Floride-Bahamas, premier bloc à coulisser par le jeu des grands décrochements dextres (Bahamas Fracture Zone).

Les plaques océaniques divergentes Cocos et Pacifique subductent sous la plaque continentale mexicaine au niveau de la Fosse Centrale Américaine. Au sein de la plaque Cocos, la ride de Tehuantepec, ancienne transformante abandonnée (Manea *et al.*, 2005), subducte sous le Chiapas. Les linéaments du Texas et de Caltam, grands accidents lithosphériques, séparent la Cordillère Américaine de la Sierra Madre Mexicaine. Sur la figure 2.1, les aires grisées dans le Golfe ainsi que sur les pourtours nord et sud localisent les séries évaporitiques calloviennes déposées lors de l'extension continentale de la région du Golfe (Bird *et al.*, 2005).

2.1.1. Evolution tectonique de la zone d'étude

2.1.1.1 Ouverture du Golfe du Mexique

Le Golfe du Mexique et la région des Caraïbes ont débuté leur histoire à partir de la séparation Jurassique des plaques Nord Américaine, Sud Américaine et Africaine liée à l'éclatement de la Pangée (Pindell & Kennan, 2001). Cependant, la sédimentation et le style structural du Golfe ont fortement été influencés par l'héritage structural des déformations du socle durant son histoire Paléozoïque supérieur (orogenèse Alleghanienne, Névadienne). Les grandes failles crustales représentées par le Linéament du Texas et le Linéament Caltam (failles de Mojave-Sonora) ont en effet une histoire polyphasée. Ces failles sont nées durant la fracturation générale fini-permienne de la Pangée (Tardy *et al.*, 1989). Elles ont été réactivées au cours du Jurassique supérieur, fonctionnant alors en failles transformantes sénestres (Caltam) qui ont permis d'accommoder la déformation lors de l'amincissement crustal et de l'océanisation du Golfe du Mexique. Une plume mantellique serait à l'origine d'un point chaud aux niveaux des blocs Nord Américain et Yucatan lors de l'ouverture du Golfe du Mexique (Bird *et al.*, 2005). L'ouverture débute durant l'extension Trias-Jurassique (Pindell & Dewey, 1982), il s'agit de la phase de rifting. D'après Marton & Buffler (1994), l'ouverture du Golfe se découpe en deux étapes cinématiques :

- Extension-translation ESE du bloc Yucatan durant le Trias et le Jurassique inférieur. Les grands décrochements représentés par les Linéaments du Texas et de Caltam sont réactivés au cours de cette période (Marton & Buffler, 1994), assurant la translation du bloc Yucatan. L'amincissement de la croûte continentale permet l'accumulation dans le Golfe d'épais dépôts de sel au cours du Jurassique moyen (Marton & Buffler, 1994 ; Pindell & Kennan, 2001 ; Rueda-Gaxiola, 2004 ; Bird *et al.*, 2005), dans lesquels des pollens sont datés du Callovien (Kirkland & Gerhard, 1971).

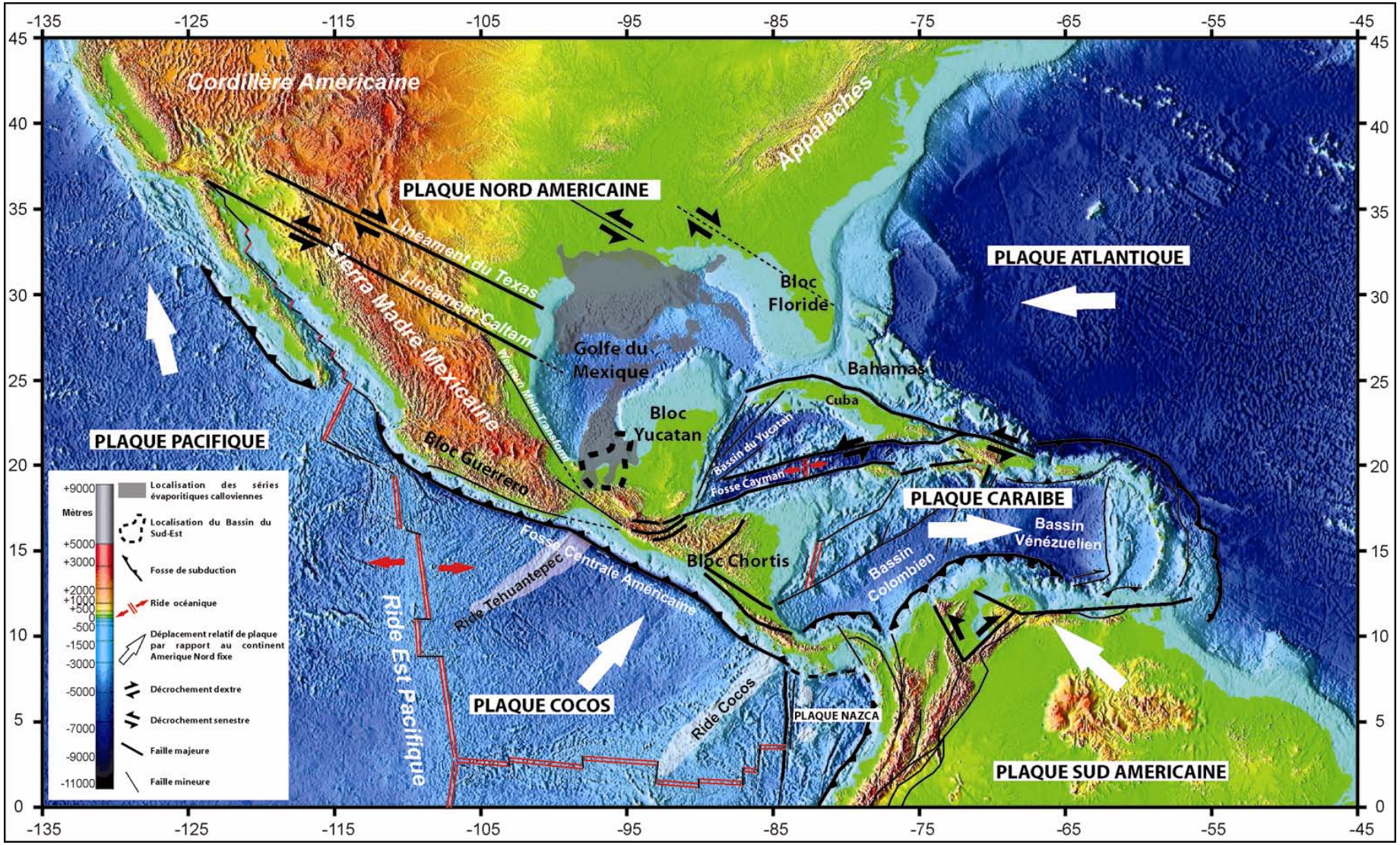


Figure 2.1. Carte de positionnement actuel des plaques à proximité du Golfe du Mexique. Les principaux éléments structuraux et les différents blocs différenciés dans cette zone sont reportés.

- Rotation antihoraire du Yucatan durant le Jurassique moyen à supérieur. Au Callovien-Oxfordien débute la création d'une croûte océanique (Pindell & Kennan, 2001). De grands décrochements sont alors activés (Western Main Transform) permettant la rotation du bloc Yucatan vers le Sud-Est. L'Océan Proto-Caraïbes débute son ouverture à cette période. Au Kimméridgien-Tithonien, on note un approfondissement du bassin par la création de croûte océanique, le dépôt d'argiles marines et de l'essentiel des roches mères du bassin.

Au Crétacé inférieur, l'ouverture du Golfe du Mexique est achevée et le bloc Yucatan acquiert sa position finale. Le bassin subit une subsidence thermique. S'achève ainsi la phase d'extension du Golfe. L'arrêt de la rotation du Yucatan entraîne une réorganisation de l'ouverture de l'Océan Proto-Caraïbes au cours du Tertiaire.

La Plaque Caraïbes, appartenant à l'origine à la Plaque Pacifique suivant le modèle de Pindell & Kennan (2001), va progressivement se déplacer vers l'ENE au cours du Crétacé et du Tertiaire entrant en transpression avec le sud du Mexique, et créant un bombement du Bloc Yucatan ainsi que de nombreux décrochements au sud du Mexique. L'axe du bombement Est-Ouest évolue en une direction NE-SO au cours du Crétacé.

La région du Chiapas représente un point triple entre les plaques Nord Américaine, Caraïbes et Cocos.

2.1.1.2 Emergence du Chiapas

Le socle affleure le long de la marge pacifique actuelle, principalement au niveau du batholite côtier du Chiapas. Le massif du Chiapas s'étend sur 300 km suivant la direction NO-SE, parallèlement à la Fosse centrale Américaine (figure 2.2) avec une largeur d'environ 75 km et une altitude maximale autour de 3000 m. La majeure partie du batholite est composée de granite et granodiorite d'âge Paléozoïque (Carbonifère ou Permien), mais certaines parties du batholite présentent des âges s'échelonnant du Paléozoïque au Miocène (Dengo, 1968 ; López-Ramos, 1981). D'après Molina-Garcia *et al.* (1992), les données paléo-magnétiques indiquent que le batholite du Chiapas n'a plus subi de rotation ni de changement de latitude, par rapport au continent Nord Américain, depuis l'Oxfordien. Au cours du Crétacé supérieur, l'initiation de la collision entre les blocs Chortis et Yucatan donne lieu aux premiers chevauchements et soulèvements du Massif du Chiapas (Carfantan, 1981 ; Oviedo-Pérez, 1996). La collision se poursuit au cours du Paléogène de manière calme et épisodique. Il s'agit de la phase Laramide. Cette collision se fait par le biais de grands décrochements senestres dont les failles majeures sont Motagua et Polochic. Outre la participation à la surrection du Chiapas, le coulissage des blocs Chortis contre la bordure sud du Yucatan est responsable de la formation de structures compressives associées à la ceinture plissée du Chiapas. La phase majeure de compression a lieu durant le Miocène. Cette phase est connue sous le nom de phase Chiapanèque (Carfantan, 1981 ; Santiago-Acevedo & Baro-Santos, 1992). Une activité volcanique est présente au sein

de la région du Chiapas représentée par le Volcan El Chicon et l'Arc Volcanique Chiapaneca. Les produits volcaniques issus de cet arc sont associés à la subduction de la plaque Cocos sous la plaque Nord Américaine (Mora *et al.*, 2007). La surrection du Chiapas n'est ainsi pas uniquement due à la collision avec le bloc Chortis mais est également associée au plongement de la plaque Cocos en subduction.

2.1.1.3 Ride Tehuantepec

La ride de Tehuantepec est l'une des plus importantes structures lithosphériques de la plaque Cocos (figure 2.1) correspondant à une ancienne faille transformante, associée à la dorsale Est Pacifique, abandonnée autour de 13 Ma (Manea *et al.*, 2005). L'extrémité Nord de cette ride est localisée au niveau du point triple des plaques Nord Américaine, Caraïbe et Cocos. Elle effectue son plongement sous la plaque Nord américaine au niveau du Massif du Chiapas et de l'Isthme de Tehuantepec et correspond à la localisation d'une rupture de l'activité sismique (Ponce *et al.*, 1992 ; Barrier *et al.*, 1998). Cette activité sismique focalisée de manière parallèle à la côte aux niveaux des blocs Guerrero et Chortis, s'étale en direction du Golfe du Mexique au niveau de la région du Chiapas et de l'isthme de Tehuantepec. Les profondeurs des foyers sismiques se répartissent entre des valeurs superficielles et des valeurs avoisinant 300 km. D'après Ponce *et al.* (1992), cette activité sismique particulière est en relation avec la déformation du slab au niveau de cette ancienne faille transformante. L'étude de la distribution des contraintes menée à partir de données d'activités sismiques de cette zone, par Rebollar *et al.* (1999), indique un changement de la pente de plongement du slab de la plaque Cocos de 25° sous l'Etat de Oaxaca à 40° sous la Sierra du Chiapas. Les foyers sismiques évoluent rapidement de profondeurs situées entre 100 km et 200 km à l'aplomb du massif à des profondeurs de 300 km sur la bordure NE (figure 2.2). L'étude de l'orientation des paléo-contraintes menée par Barrier *et al.* (1998) à partir de données de surface et de sub-surface indique une extension N45°E dans la zone de Villahermosa dès la fin du Miocène supérieur (6 m.a.). Ces paléo-contraintes induites par le plongement de la ride de Tehuantepec sous le Chiapas et l'Isthme de Tehuantepec, engendrant une déformation du slab de la plaque Cocos, pourraient être à l'origine des systèmes de failles normales d'orientation N45°E (García-Palomo *et al.*, 2004).

De plus, la composition de produits magmatiques du volcan El Chichon montrent un enrichissement en K_2O, Rb, et Sr typique du magmatisme d'arc continental (García-Palomo *et al.*, 2004). Ceci confirme l'interaction lithosphère-manteau dans cette région.

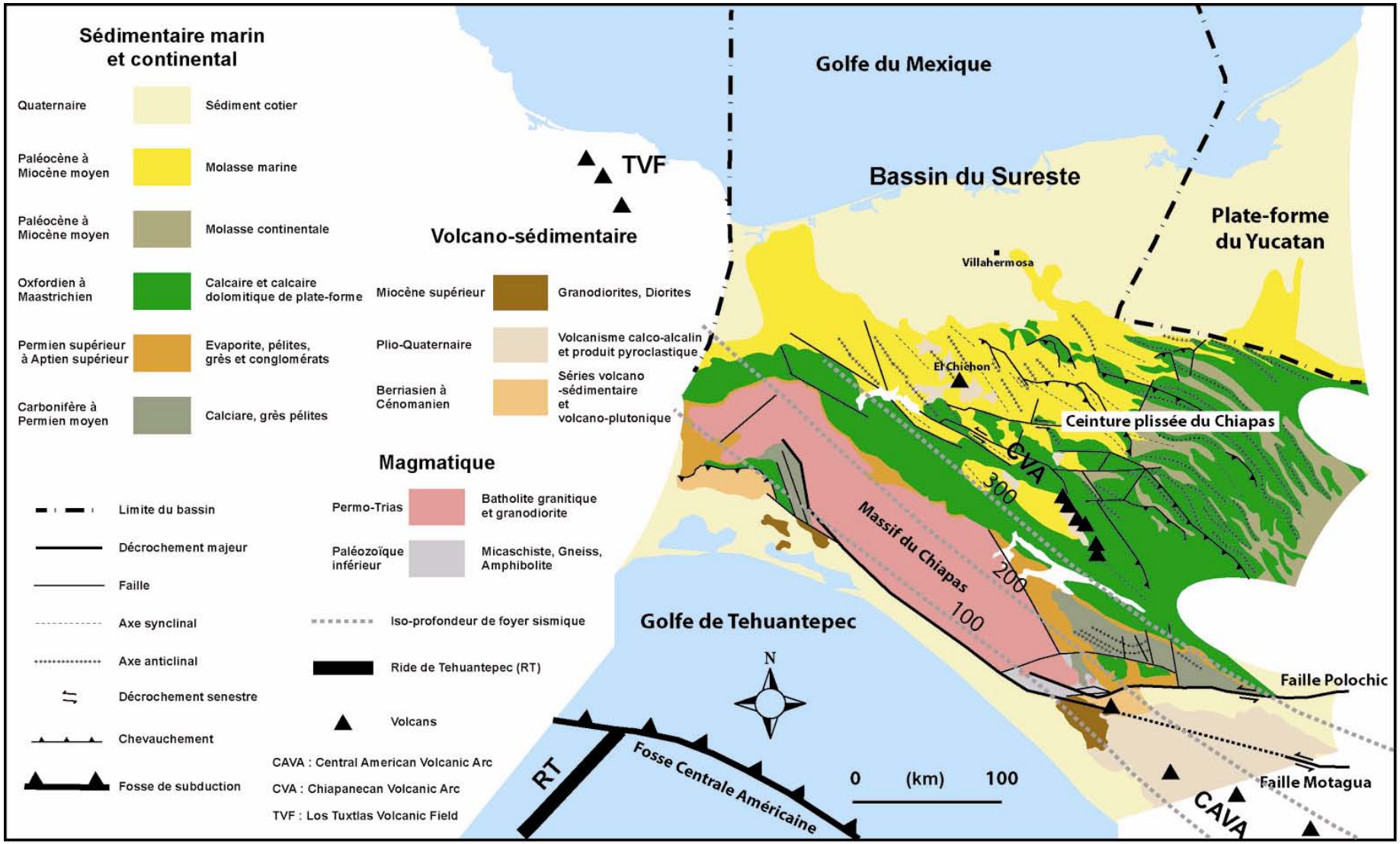


Figure 2.2. Carte géologique et structurale de la région du Chiapas et du Bassin du Sud-Est Mexicain. Les plis et failles sont redessinés d'après les travaux de Carfantan (1982), les positions des lignes d'iso-profondeurs de foyers sismiques sont placées d'après les travaux de Rebollar *et al.* (1999) et García-Palomo *et al.* (2004).

2.2. Bassin du Sud-Est Mexicain

2.2.1. Présentation générale

Le Bassin du Sud-Est, d'une surface de 65100 km², est le plus important secteur producteur d'hydrocarbures au Mexique depuis le milieu des années 70. Il est limité à l'Est par la plate-forme du Yucatan et au sud par la ceinture plissée du Chiapas.

Ce bassin est découpé en plusieurs sous-bassins (Figure 2.3):

- Le Horst de Reforma-Akal présentant une province onshore - l'aire de Chiapas-Tabasco - renfermant des réservoirs carbonatés dans les niveaux d'âge Mésozoïque producteurs d'huile légère. Ce horst présente également une province offshore au niveau de la Baie de Campeche, renfermant des réservoirs carbonatés dans les niveaux d'âge Mésozoïque et produisant des huiles lourdes et légères. Sur la partie onshore, Gonzales-Posadas (2003) définit une zone stable localisée à l'ouest et une zone déformée par gravité localisée à l'est.

  Le sous-bassin de Macuspana, structure Tertiaire orientée N45°E, associée à de grandes failles de croissances bordières (failles de Frontera et Comalcalco), s'enracinant sur un niveau de décollement Oligocène-Miocène argileux (Ambrose *et al.*, 2003). Le niveau de décollement présente une activité diapirique de type diapir de boue. De grands rollovers constitués de dépôts silicoclastiques Miocène et Pliocène représentent l'essentiel des pièges du sous-bassin. Les réserves d'hydrocarbures y sont quasi exclusivement constituées de gaz secs et gaz humides (figure 2.3).
- Le sous-bassin de Comalcalco, bassin Tertiaire silicoclastique structuré par de grandes failles de croissances (faille de Comalcalco). Le sous-bassin de Comalcalco est localisé sur la partie occidentale du horst de Reforma Akal, séparé de celui-ci par la faille de Comalcalco. Les réservoirs sont localisés dans les niveaux d'âge Tertiaire contenus dans les structures extensives et piègent essentiellement de l'huile.
- Le sous-bassin de Salino del Istmo, parfois considéré comme un bassin à part entière. L'activité diapirique des niveaux salifères Callovien y est intense, responsable de la majorité des structures tectoniques présentes. La majeure partie du sous-bassin est offshore, seule une petite portion à l'ouest du Bassin du Sud-Est présente une province onshore. Les réservoirs de cette zone sont concentrés dans les niveaux mésozoïques et contiennent des huiles.

Production pétrolière et localisation des champs pétroliers dans le bassin présentent une forte corrélation. Le découpage actuel du bassin est dû à la présence de grandes failles extensives N45°E. Les structures de direction N45°O, présentes en sub-surface mais également bien exprimées au niveau de la Sierra du Chiapas, jouent également un grand rôle dans la structuration de ce bassin.

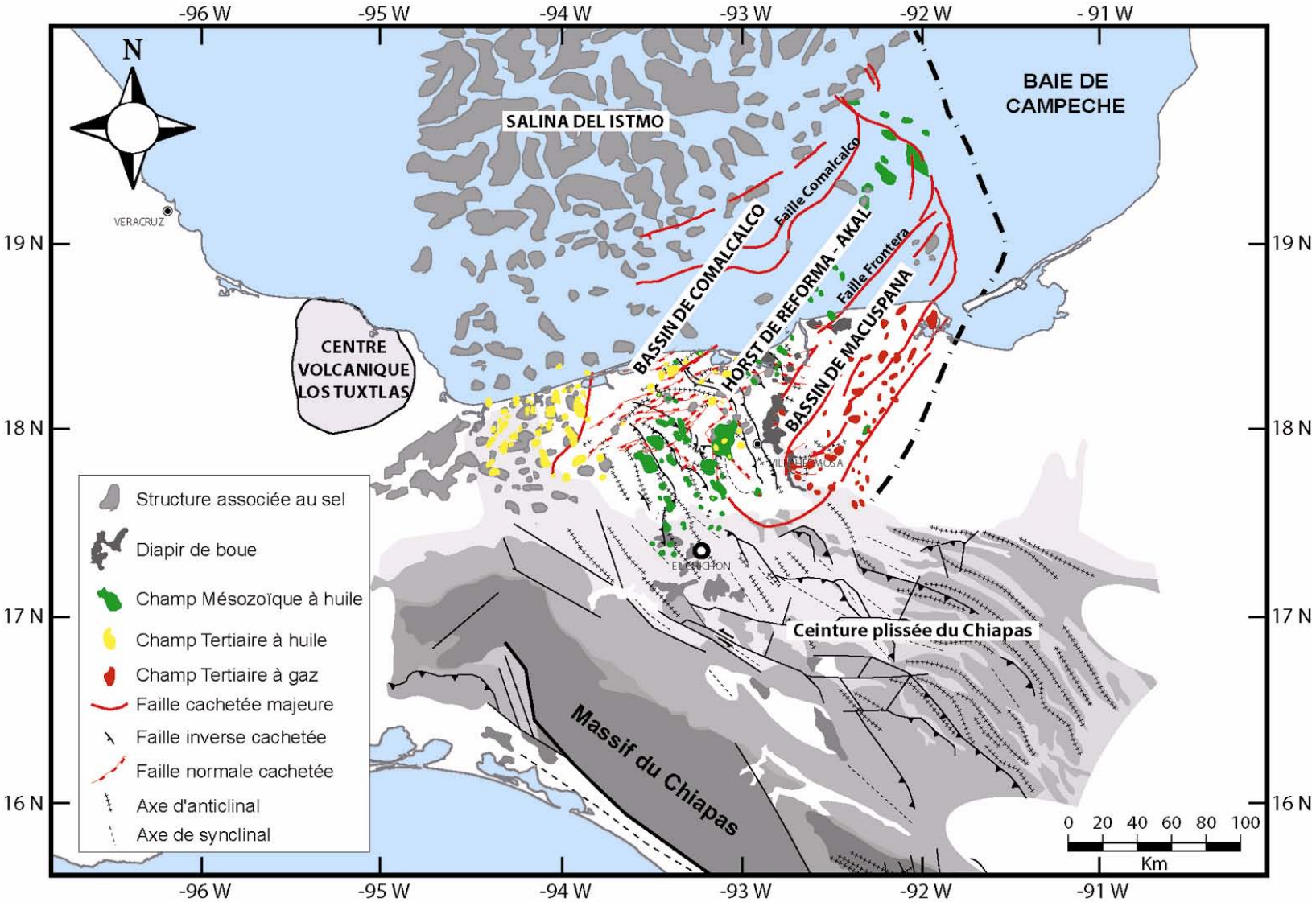


Figure 2.3. Carte du bassin du Sud-Est et de ses sous-bassins. Les structures tectoniques majeures sont reportées ainsi que la nature des hydrocarbures exploités.

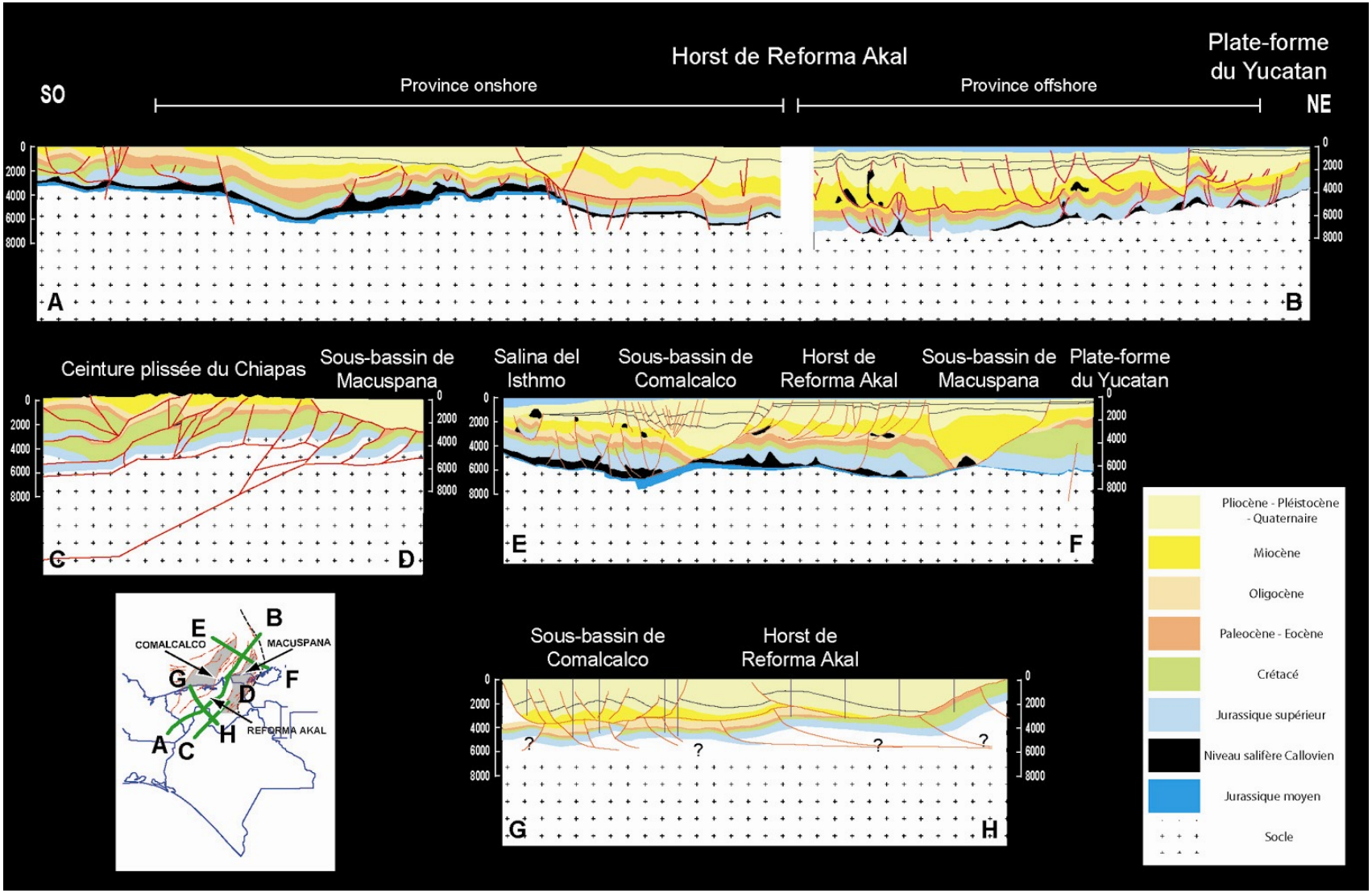


Figure 2.4. Transects d'orientations générales N45°E et N45°O construits à partir de lignes sismiques interprétées, recoupant les sous-bassins constituant le Bassin du Sud-Est Mexicain

La figure 2.4 présente quatre coupes du bassin du Sud-Est construites à partir de profiles sismiques interprétées fournis par la PEMEX. Elles permettent de visualiser les épaisses séries détritiques tertiaires bien exprimées aux niveaux des sous-bassins de Macuspana et de Comalcalco. Les structures tectoniques sont essentiellement compressives dans les séries d'âge Mésozoïque et extensives dans les séries cénozoïques.

2.2.2. Evolution tectono-stratigraphique du Bassin du Sud-Est

L'évolution tectono-stratigraphique du bassin du Sud-Est est fortement marquée par l'ouverture du Golfe et par la compression provoquée par la transpression induite par le déplacement de la plaque Caraïbe. Ainsi, on distingue généralement un stade de marge passive, pendant l'ouverture du Golfe du Mexique, une phase de marge convergente et une phase de décrochement EW en liaison avec le système de faille Motagua-Polochic (Guzman-Speziale & Meneses-Rocha, 2000). On retient généralement sept étapes majeures d'évolution du Bassin du Sud-Est :

Etape 1 : Rifting Trias-Jurassique (230 - 150 m.a.).

Le bassin à cette époque est large, bordé par des hauts structuraux de socle dont le massif du Chiapas émergeant. Le contexte extensif génère une morphologie du socle en horst et graben où s'installent les plus vieux dépôts fluvio-lacustre de l'actuelle Sierra du Chiapas, du Chiapas-Tabasco et de la Baie de Campeche (Santiago *et al.*, 1987). Au Callovien, les épaisses couches de sel se déposent (Rueda-Gaxiola, 2000) dans des grabens peu profonds mais de large extension. La distribution du sel a grandement influencé le style de déformation des étapes futures tant en jouant le rôle de niveau de décollement que par le phénomène de diapirisme.

Etape 2 : Jurassique supérieur (150 - 144 m.a.), approfondissement du bassin.

Stade de marge passive, une transgression débute à l'Oxfordien avec des sédiments d'abord plutôt silicoclastiques et carbonatés. A partir du Kimméridgien, les carbonates dominent, alternant avec des dépôts terrigènes. Puis, au Tithonien, les conditions sont marines profondes, à circulation restreinte favorisant le dépôt d'argiles et de carbonates à fort potentiel organique, composant les principales roches mères.

Notons que le massif du Chiapas n'a subi ni rotation ni déplacement après l'Oxfordien (Molina-Garza *et al.*, 1992).

Etape 3 : Crétacé inférieur (130 - 98 m.a.), subsidence thermique.

Suite à l'arrêt de la création de croûte océanique du Golfe du Mexique, la partie sud du Golfe subit une période de subsidence passive. Cette période s'étale sur 30 m.a. du Crétacé inférieur

au Cénomanien. A cette époque, d'épaisses plate-formes carbonatées se développent bordées par des récifs à rudiste.

Etape 4 : Crétacé supérieur (98 - 66,5 m.a.), flexure crustale en liaison avec la remontée de la Plaque Caraïbes, Phase Pré-Laramienne

La collision et suture de l'arc insulaire avec la marge passive sont enregistrées comme la déformation de la phase Laramide. Les prémices de cette phase compressive, mieux exprimée au cours du Paléogène, au niveau du sud du Yucatan au cours du Crétacé supérieur sont appelés phase pré-Laramide. Le déplacement NE de la Plaque Caraïbes entraîne des décrochements senestres et le déplacement vers l'Est du bloc de Chortis. La subduction s'engage au sud du bloc Yucatan et de la croûte proto-Caraïbes sous la Plaque Caraïbes. Ceci entraîne un bombement de la partie sud du Bassin (Figure 2.5).

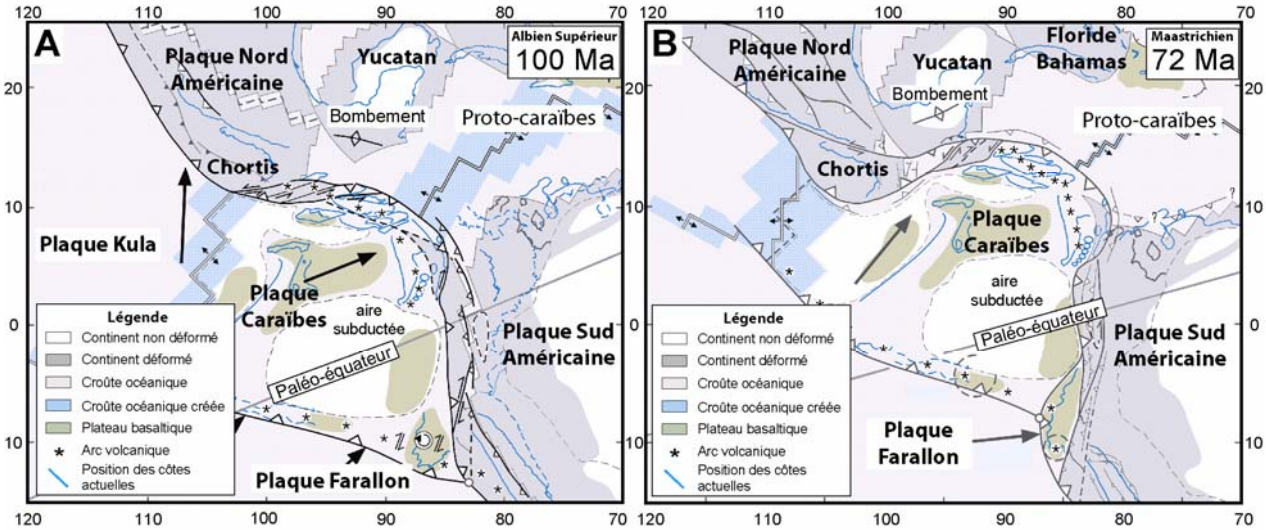


Figure 2.5. Reconstitution des positions des plaques montrant la progression NE de la plaque Caraïbes au cours du Crétacé supérieur (d'après Pindell & Kennan, 2001). (A) Positionnement à l'Albien supérieur (100 m.a.) ; (B) positionnement au Maastrichien (72 m.a.).

L'axe du bombement EW évolue en NE-SW au cours du Crétacé supérieur. Une partie de la plate-forme carbonatée construite au Crétacé inférieur est érodée. D'après González Posadas (2003), la sédimentation de séquences stratigraphiques ne répond pas à des variations eustatiques qui pourraient être corrélées régionalement. Les séquences stratigraphiques sont plutôt contrôlées par des événements tectoniques plus ou moins confinés aux secteurs du Bassins du Sud-Est et du sud du Yucatan. Les principaux paquets stratigraphiques du Crétacé supérieur (Formations Agua Nueva, San Felipe et Mendez) appartiennent à des séquences limitées par des événements tectoniques. Les séquences stratigraphiques ont les caractéristiques suivantes : (1) elles ne sont pas régionalement reliées (2) ; elles présentent des marques de variations verticales ; (3) elles sont associées à une importante érosion marquée

par la présence de discordances visibles en forage et en imagerie sismique ; (4) Les séquences corrélables représentent des courtes périodes de stabilité.

Finalement, à la fin du Crétacé, un flux massif vers le nord de sédiments continentaux signe le rapprochement de l'arc insulaire (Meneses-Rocha *et al.*, 1994). Cette étape marque la fin des plates-formes carbonatées dans la région. Il est notable que fin Campanien le secteur du Chiapas-Tabasco se trouvait dans la même position géographique qu'actuellement (Oviedo-Pérez, 1996). De plus, l'événement catastrophique ,dû à l'impact météoritique au nord de la péninsule du Yucatan à Chicxulub, provoque la déstabilisation de la plat-forme carbonatée et d'importantes coulées de débris au niveau des bordures. Les brèches K/T sont ensuite recouvertes par dépôts d'éjecta fins remaniés par des tsunamis (Murillo-Muñeton, 2002). Ces dépôts constituent la brèche K/T trouvée au niveau du Bassin du Sud-Est dans la Baie de Campeche et dans le Chiapas-Tabasco.

Etape 5. Phase orogénique Laramienne Paléogène

Le Paléogène se caractérise par un changement dans la nature des apports sédimentaires et leurs volumes par rapport aux dépôts mésozoïques. Le Paléogène se caractérise par une phase compressive connue sous le nom de Phase Laramienne. Généralement, cette période est découpée en deux intervalles constitués par le Paléocène-Eocène inférieur et l'Eocène moyen-Oligocène.

Paléocène-Eocène (66,5 - 49,5 m.a.*), Orogenèse oblique et relaxation.*

Durant cette étape, la collision oblique entre la Plaque Caraïbes et le Bloc Yucatan évolue en décrochements senestres suivant le système de failles de Motagua-Polochic (figure 2.6, A). Le bloc Chortis est incorporé à la plaque Caraïbes. Celui-ci s'est déplacé d'une distance approximative de 1000 à 1200 km, vers l'Est, accompagné d'une rotation de 32° antihoraire par rapport au Mexique, depuis une position au sud-ouest du Bloc Guerrero dans le Jurassique moyen jusqu'à sa position actuelle. A l'est de la péninsule du Yucatan, de petits bassins orientés NW-SE s'ouvrent (Fosse de Cayman, Bassin du Yucatan). La ceinture plissée de la Sierra du Chiapas débute sa mise en place, d'abord au Paléocène-Eocène inférieur dans le secteur situé à l'est du Massif du Chiapas. Cette déformation, contrôlée par une collision oblique, s'exprime par une ceinture montrant des chevauchements sur niveaux de décollements Jurassique, plus ou moins Est-Ouest montrant une courbure concave. Dans le secteur de Reforma et Campeche, les mouvements compressifs sont moins importants, la sédimentation enregistrée caractérise même un important approfondissement du bassin. Le secteur de Chiapas-Tabasco et de la Baie de Campeche sont le siège d'une sédimentation marine profonde (Formations de Candelaria et Chinal). Un fort flux de sédiments silico-clastique, caractérisé par d'épaisses unités argileuses sont déposés dans le secteur de Réforma. Le secteur de Campeche est marqué par une sédimentation continue silico-carbonatée. Des

surfaces d'érosion et de karstification sont notées au niveau de dépôts carbonatés des puits localisés au pied de la Sierra du Chiapas (Artesa, Mundo Nuevo), produisant de gros volumes de brèches rejetés au nord et au sud (Valera-Santamaria *et al.*, 1997). La péninsule du Yucatan est le siège d'une sédimentation carbonatée type plate-forme et lagon à évaporites, s'étalant jusqu'à l'escarpement de Campeche.

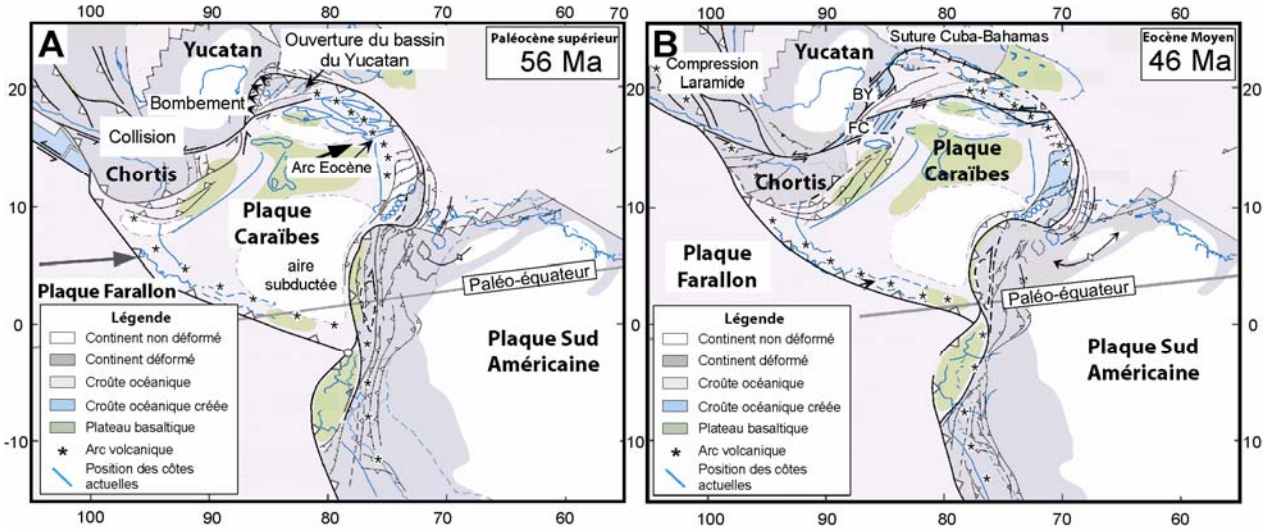


Figure 2.6. Reconstitution des positions des plaques montrant la progression vers l'Est de la plaque Caraïbes au cours du Paléogène (d'après Pindell & Kennan, 2001). (A) Positionnement au Paléocène supérieur (56 m.a.) ; (B) positionnement à l'Eocène moyen (46 m.a.).

Eocène moyen–Oligocène (49,5 - 23,7 m.a.)

Durant cette étape, la collision oblique entre la Plaque Caraïbes et le Bloc Yucatan s'amplifie, la complexité et la force de la déformation augmentant à proximité des décrochements senestres du système de faille de Motagua-Polochic (figure 2.6, B). Il s'agit de la véritable étape de mise en place de la ceinture plissée transpressionnelle du Chiapas. La majeure partie de la Sierra du Chiapas émerge, faisant affluer un important volume de dépôts silico-clastiques, sous forme de lutite et arénite en environnement de pro-delta (Formation de La Laja et Misopa). La péninsule du Yucatan émerge également et est entourée par des carbonates peu profonds. La surface sommitale des dépôts oligocènes est généralement caractérisée par une discordance de type érosionel avec les dépôts du Miocène.

Etape 6 : Phase compressive majeure « Chiapanèque » Néogène

C'est la phase compressive majeure ayant fait évoluer le bassin et la structuration présente de manière importante. La contrainte NE-SO engendrée sur le sud du bloc Yucatan par le déplacement du bloc Chortis suivant les failles déccrochantes de Motagua-Polochic fait émerger le Chiapas et sa ceinture plissée. Un flux très important de sédiments clastiques provenant de l'érosion du Chiapas se dépose dans les secteurs de Chiapas-Tabasco, Comalcalco, Mascupana et Campeche Bay. De nombreux chevauchements de faible amplitude réactivent les failles crées lors des compressions du Crétacé supérieur et du Paléocène. Les

plissements de la couverture sont facilités par le niveau de décollement constitué par les évaporites calloviennes. De plus, la charge sédimentaire provoque les premiers signes de l'activité diapirique du sel.

Cette phase compressive Néogène est découpée en deux périodes, le Miocène inférieur et moyen et le Miocène supérieur. Ces deux phases sont distinguées par l'amplitude de la déformation, des quantités d'apports sédimentaires et par l'apparition au Miocène supérieur de grandes structures extensives engendrées par la tectonique gravitaire due aux volumes importants de sédiments accumulés.

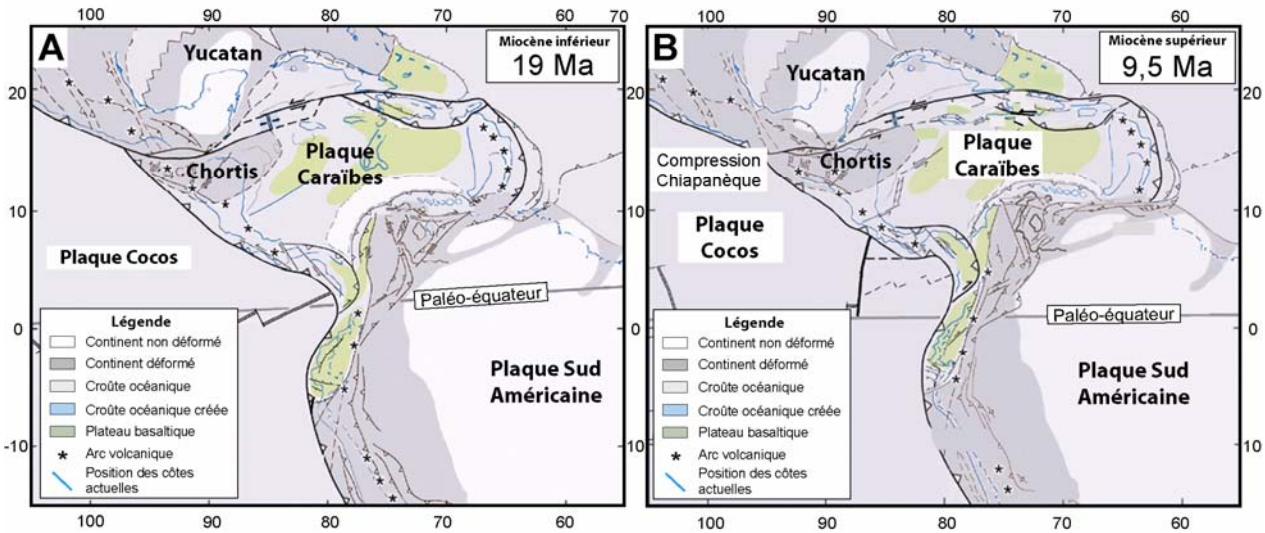


Figure 2.7. Reconstitution des positions des plaques montrant la progression vers l'Est de la plaque Caraïbes au cours du Néogène (d'après Pindell & Kennan, 2001). (A) Positionnement au Miocène inférieur (19 m.a.) ; (B) positionnement au Miocène supérieur (9,5 m.a.).

Miocène inférieur et moyen (23,7 – 11,7 m.a.)

Cette période se présente comme une relative quiescence tectonique montrant peu de déformations. Les séquences de dépôts n'expriment pas des fortes variations d'épaisseurs et la stratification est continue et tabulaire. Les épaisseurs tendent à s'amincir du sud au nord et les sédiments se déposent en environnements profonds (Formation de Deposito). Là où on observe des déformations, celles-ci semblent être associées aux mouvements du sel. A la fin du Miocène moyen, le sel affleure au niveau de l'actuel sous-bassin de Comalcalco (Oviedo-Pérez, 1996).

Miocène supérieur (11,7 – 5,73 m.a.)

Période principale d'expression de la compression Chiapanèque, les structures antérieures sont déformées. De grands décrochements senestres se mettent en place au niveau de la Sierra du Chiapas. Les niveaux de sel callovien et les dépôts de lutites Oligocène et Miocène inférieur (argiles sous-compactées) se comportent comme des niveaux de décollement engendrant des structures complexes. Les dépôts miocènes supérieurs montrent une sédimentation syntectonique (Aranda-García, 1999) de mouvements compressifs chiapanèques, suivant des

structures orientées N45°O, et de mouvements extensifs provoqués par la déstabilisation gravitaire de dépôts suivant des structures orientées N45°E. Les failles de croissance de Mascuspana et de Topén-Nispero provoquent l'accumulation d'importants volumes de dépôts clastiques. Le sel continue son mouvement d'halocinèse. Les environnements de dépôt deviennent plus proximaux avec des dépôts de type delta et cônes deltaïques (Formation d'Encanto). La surface basale des dépôts est soit une surface concordante, soit une surface discordante de type érosionel au niveau des toits des anticlinaux.

Etape 7 : Néotectonique extensive Plio-quaternaire (5,73 m.a. – actuel)

Le déplacement du bloc Chortis vers l'Est libère la bordure sud-ouest du massif du Chiapas qui est mise en contact directe avec plaque océanique Pacifique convergente. La croûte océanique plongeante vient en contact avec la croûte continentale du sud du bloc Yucatan. Cette configuration crée une importante élévation du Massif et de sa ceinture plissée par rééquilibrage isostasique. Ce soulèvement induit une importante érosion du massif et de la ceinture plissée libérant un fort volume de sédiments clastiques. Ces sédiments se déposent au niveau de la plaine côtière, principalement dans les sous-bassins de Macuspana et de Comalcalco. La zone stable de Reforma-Akal consiste alors plus en surface de by-pass que de piège sédimentaire. L'accomodation des sous-bassins est créée par de grandes structures extensives de type rollover. L'extension y est contrôlée par la masse sédimentaire s'accumulant sur la bordure pentée sud du Golfe du Mexique. Il s'agit d'un glissement gravitaire observable au niveau des marges passives présentant un niveau de décollement.

Au sein de cette étape, deux séquences sédimentaires sont reconnues : (1) la séquence Pliocène inférieur, (2) la séquence Pliocène supérieur et Pléistocène.

Pliocène inférieur (5,73 – 2,56 m.a.)

Cette séquence est constituée par des dépôts clastiques accumulés suivant des motifs caractéristiques progradants type delta et barres sableuse (Formations Encanto, Amate et Conception). Plusieurs unités turbiditiques font également partie de cette séquence (Gonzáles-Posadas, 2003).

Pliocène supérieur et Pléistocène (2,56 m.a. – actuel)

Cette séquence est composée d'unités silicoclastiques montrant des faciès de delta à dominance fluviatile et de marée (Formations Encajonado, Zargazal, Belem, Tres Puentes et Sin Nombre).

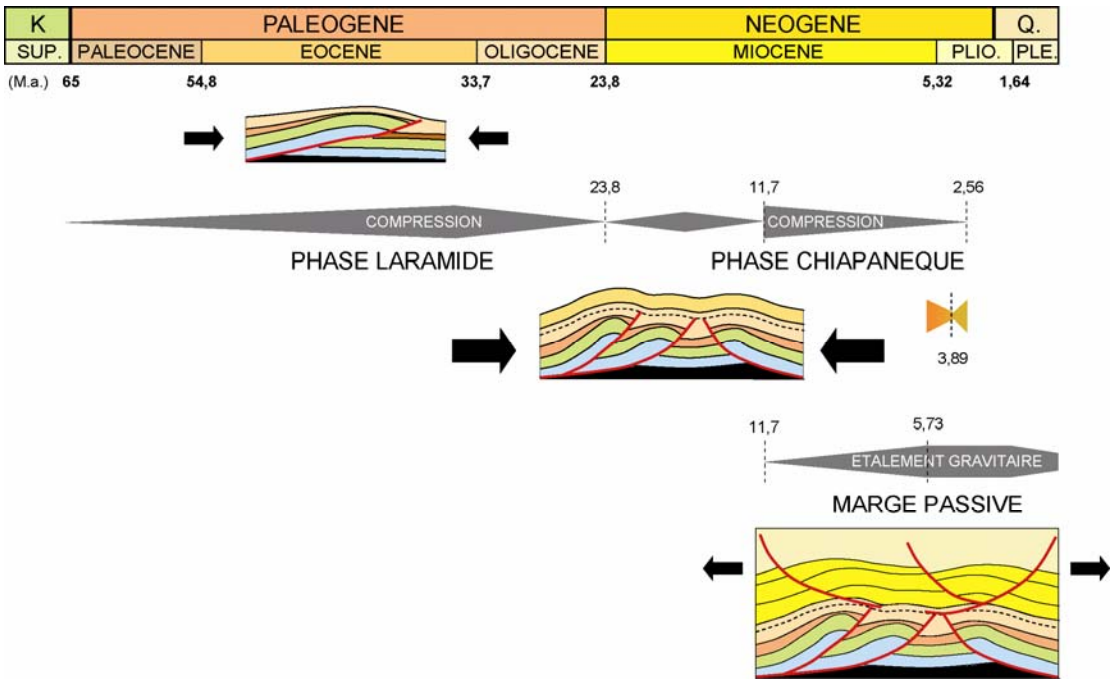


Figure 2.8. Schéma général d'évolution du bassin du Sud-Est au cours du Tertiaire.

La figure 2.8 résume les principales étapes d'évolution du bassin au cours du Tertiare. Le Paléogène est caractérisé par une phase compressive (Phase Laramide) suivie par une seconde phase compressive au Néogène (Phase Chiapanèque). Cette seconde phase est contemporaine du developpement d'une tectonique gravitaire responsable du developpement de grandes structures extensives aboutissant à la formation des sous-bassins de Macuspana et Comalcalco.

2.3. Système pétrolier

2.3.1. Roches-mères

Au niveau du Bassin du Sud-Est, les roches-mères principales se déposent à l'Oxfordien-Kimméridgien-Tithonien sous forme d'argiles carbonatées contenant de la matière organique de type-II à type III pour une partie des roches oxfordiennes (Guzman-Vega *et al.*, 1999, 2001; Sosa & Valdes, 2001 ; Aquino *et al.*, 2003). Il s'agit des Formations de Todos Santos et Chinameca pour les sous-bassins de Salinas Del Istmo et du Chiapas-Tabasco (Cantu-Chapa 1971, 1992 ; Ilmay, 1980) et des formations d'Ek Balam, Akimpech et d'Edzna pour le secteur de Campeche (Aquino, 1988 ; Cantu-Chapa, 1982, 1989). Notons que le groupe d'Ek-Balam est daté de l'Oxfordien, Akimpech du Kimméridgien et Edzna du Tithonien (Aquino, 2001). La roche définie comme la plus riche en matière organique est incontestablement située dans les niveaux tithoniens, néanmoins, des roches-mères sont également présentent dans le Crétacé moyen et dans le Tertiaire. Les valeurs de pouvoir réflecteur de la vitrinite (VR_r) mesurées par Sosa & Valdes (2001) sur les roches-mères tithoniennes sont comprises entre 0,3%, pour les

roches enfouies autour de 2000 m, à 1% pour les roches enfouies autour de 6500 m. Dans la partie offshore du sous-bassin de Reforma Akal, Santamaría-orozco *et al.* (1995) indiquent des valeurs de VR_r comprises entre 0,4 et 1,3% avec une maturité augmentant vers le sud-ouest. Les indices d'hydrogène (IH) des roches mères tithoniennes de la zone offshore sont considérés avec un potentiel initial compris entre 40 et 750 mg HC/g COT (Santamaría-orozco *et al.*, 1995). La zone onshore montrerait des valeurs de IH autour de 650 mg HC/g COT (Sosa & Valdes, 2001). De plus, les roches-mères tithioniennes montreraient également des contenus importants en sulfures (Santamaría-orozco *et al.*, 1998). Les valeurs de TOC des roches tithoniennes sont comprises entre 1,42 et 22,80%, avec une fourchette plus basse pour la partie onshore comprise entre 0,5 et 5% (Santamaría-orozco *et al.*, 1998 ; Sosa & Valdes, 2001).
Les études isotopiques des gaz de réservoir du sous-bassin de Macuspana montrent une composition de mélange entre une origine biogénique et thermogénique du gaz. Le sud du sous-bassin montrerait une proportion plus importante de gaz d'origine thermogénique, tandis que le nord montrerait une proportion plus importante d'origine biogénique (Prinzhofer *et al.*, 2000 ; Sosa & Valdes, 2001).

2.3.2. Réservoirs

Dans le Bassin du Sud-Est, plusieurs horizons stratigraphiques sont réservoirs, les meilleurs sont représentés par les niveaux de carbonates du Crétacé moyen avec des faciès de brèches de bas de pente (figure 2.9). Les brèches de la limite Crétacé-Tertiaire (K/T) sont aussi d'excellents réservoirs. La limite Crétacé-Tertiaire et l'extinction de masse associée sont habituellement expliquées comme le résultat d'un grand impact météoritique à Chicxulub dans la partie nord de la péninsule du Yucatan au Mexique. Le scénario d'impact est largement accepté pour expliquer l'origine du dépôt clastique Crétacé-Paléogène du Golfe du Mexique, des Caraïbes et Nord Atlantique (Smit *et al.*, 1996 ; Grajales-Nishimura *et al.*, 2000 ; Klaus *et al.*, 2000 ; Soria *et al.*, 2001 ; Tada *et al.*, 2003). L'impact météoritique a déstabilisé les marges continentales nord-américaine et centrale-américaine, provoquant des méga-tsunamis et a abouti au dépôt de l'unité sédimentaire surnommée "Cretaceous-Paleogene boundary cocktail" (Bralower *et al.*, 1998). Cette unité est constituée par un mélange de microfossiles de différents âges, de matériaux d'impact (quartz choqués) et de fragments lithiques hétérogènes. Au niveau du Bassin du Sud-Est, région proche du cratère, on trouve en forage une brèche carbonatée de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mètres d'épaisseur représentant la séquence d'éjecta K/T (Grajales-Nishimura *et al.*, 2000). Ces brèches constituent aujourd'hui des réservoirs pétroliers exceptionnels par leurs propriétés de porosité-perméabilité. Cette séquence est constituée par 4 unités de brèches de granulométrie évoluant de grossier à fin (Murillo-Muñeton *et al.*, 2002).

Les niveaux Jurassiques sont des roches-mères mais peuvent également se révéler être de bons réservoirs. Dans les séries silicoclastiques Tertiaires, le Miocène, plus particulièrement la formation Encanto, renferme de très bons réservoirs gréseux (Acevedo, 1980 ; Magoon *et al.*, 2001).

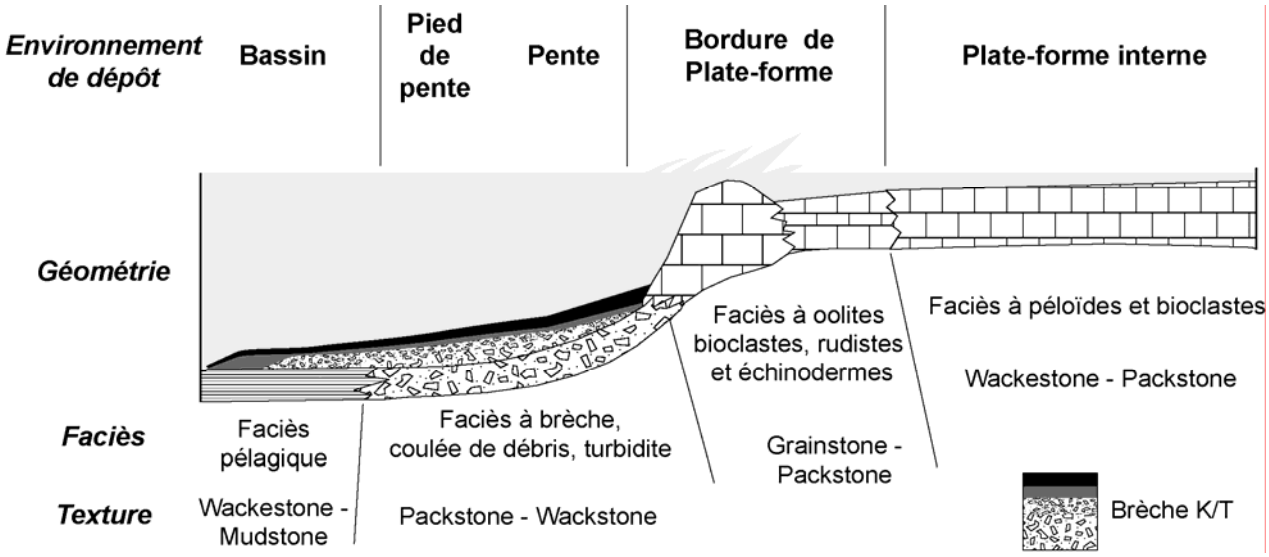


Figure 2.9. Environnement de dépôts, faciès et textures des réservoirs carbonatés du Crétacé et de la brèche K/T (d'après Magoon *et al.*, 2001, modifié).

Les réservoirs carbonatés ont beaucoup évolué au cours de leur histoire post-dépositionnelle, par diagenèse (dissolution, karstification et dolomitisation) et par fracturation. La dolomitisation dans le secteur de Reforma-Akal est très importante, aboutissant souvent à une dolomitisation totale de la roche.

2.3.3. Couvertures

Les dépôts de marnes et les faciès argileux constituent les couvertures les plus courantes des réservoirs intra-mésozoïques. Les faciès de wackestone pélagique de bassin sont d'importantes couvertures verticales et latérales dans les niveaux Crétacé (Magoon *et al.*, 2001). Aucune information concernant ces couvertures ne sont discutée dans la littérature. Un niveau de carbonate pélagique au sommet de la brèche K/T est associé aux tsunamis ayant suivi l'impact (Murillo-Muñeton *et al.*, 2002). Celui-ci est retrouvé en de multiples localités du Golfe et constitue une très bonne couverture dans le secteur sud du Golfe du Mexique des réservoirs bréchiques sous-jacents.

CHAPITRE 3

PROCEDURE ANALYTIQUE, TECHNIQUES ANALYTIQUES ET EXPERIMENTALES

3. Procédure analytique, techniques analytiques et expérimentales

Ce chapitre présente, dans une première partie, la procédure analytique appliquée, plus ou moins complètement, aux échantillons de réservoir des 18 champs Mexicains. Cette procédure utilise diverses techniques analytiques que je détaillerai plus précisément dans une seconde partie. Enfin les techniques expérimentales seront abordées, en troisième partie. Elles ont été appliquées afin de reproduire au laboratoire les mécanismes de fuite et de piégeage à haute pression.

3.1. Procédure analytique générale

Cette étude est basée sur deux objets fondamentaux, d'une part les échantillons choisis de carottes de forages de réservoirs, d'autre part les données stratigraphiques de puits de forage. La figure 3.1 dresse les étapes de travail, pour chaque échantillon étudié, menant de ces deux objets aux reconstructions *PVTX*, à la datation relative du remplissage des réservoirs et à l'estimation de l'évolution des conditions *PT* post remplissage.

3.1.1. Pétrographie et analyses des inclusions fluides

A partir d'un échantillon de carotte, une zone particulièrement complète du point de vue diagénétique (fractures, ciments, stylolites...) est sélectionnée pour réaliser une lame mince et une lame épaisse. La lame mince est dédiée aux observations pétrographiques. Cette étape consiste à établir la chronologie de la diagenèse par les principes pétrographiques classiques de superposition, inclusion et recoupement (Meyers, 1974, 1991). Les techniques de microscopie optique et de cathodoluminescence (CL) sont utilisées pour établir cette chronologie. En complément, les techniques analytiques de coloration de lames minces, de microscopie en épi-fluorescence UV, de microscopie électronique à balayage (MEB), de microsondes électronique et ionique peuvent être utilisées.

Une fois la chronologie diagénétique établie, l'analyse des inclusions fluides est menée. La lame épaisse (± 100 µm) est dédiée à l'étude pétrographique des inclusions fluides : (i) localisation (ciment de fracture, surcroissance), (ii) contenu (huile, gaz, eau) et (iii) chronologie (succession, contemporanéité). Ces inclusions fluides, dans le contexte de réservoirs pétroliers, peuvent être de deux types :

- Les inclusions aqueuses ; elles sont généralement constituées par deux à trois phases à 20°C : une phase liquide (L) suivant le système eau - gaz dissous – sel ; une phase vapeur (V) composée principalement de méthane et de vapeur d'eau ; une phase solide minérale (carbonates, sulfates, silicates, sel) ou organique (bitume).
- Les inclusions à hydrocarbures ; elles sont composées par une, deux, trois à quatre phases à 20°C. La phase liquide peut-être constituée par une huile (L_h) mais également par une phase aqueuse (L_{aq}). La phase vapeur est généralement constituée par les composés hydrocarbonés les plus légers (méthane, éthane...). Une phase solide peut-être présente sous forme de cristaux de carbonates, de sel, de sulphates, de silicate ou de bitumes. Le terme bitume, utilisé par de nombreux auteurs, n'est pas clair. Les phases solides organiques peuvent être le plus souvent des hydrocarbures lourds de type paraffine et/ou complexe type aromatique, N.S.O.

Une série de techniques analytiques est alors appliquée afin de caractériser les fluides du point de vue compositionnel et thermodynamique. L'étude des changements de phases est pratiquée par microthermométrie afin d'obtenir les températures d'homogénéisation (T_h) (Cf. § 3.2.1).

Dans le cas d'inclusions aqueuses, les compositions des phases liquides et gaz à 20°C et des phases liquides à l'homogénéisation sont caractérisées à l'aide de la spectrométrie Raman. La salinité des phases liquides aqueuses peut être calculée par la mesure de la température de fusion (T_f) des inclusions. Cette température est ensuite rapportée à l'équation de Bodnar (1993) afin d'obtenir une valeur en pds% eq. NaCl, convertissable en molalité. Cependant, cette procédure peut aboutir, dans le cas de minéraux hôte fragiles (calcite, dolomite et fluorite), à une déformation irréversible des parois des inclusions. Cette déformation entraîne une augmentation du volume des inclusions et, par conséquent, une diminution de la densité et une augmentation irréversible de la T_h (Lawler & Crawford, 1983 ; Ulrich & Bodnar, 1988 ; Meunier, 1989). Ainsi, dans les carbonates, contrairement à la méthode microthermométrique classique, la salinité est calculée suivant la méthode microspectroscopique Raman proposée par Dubessy *et al.* (2002) (Cf. § 3.2.2). La modélisation AIT (*Aqueous Inclusion Thermodynamics*) des comportements thermodynamiques des inclusions aqueuses est ensuite pratiquée en utilisant les paramètres physiques (T_h) et compositionnels (salinité, teneur en méthane) obtenus. Ceci aboutit à l'obtention des diagrammes *PT* rassemblant isoplèthes et isochores pour chaque inclusion analysée.

Dans le cas d'inclusions hydrocarbonées, les compositions des phases liquides et gaz à 20°C sont caractérisées par microspectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (FT-IR) (Cf. § 3.2.3). La microscopie confocale à balayage laser est également utilisée afin d'obtenir les fractions volumiques vapeurs à 20°C $V_{gaz}/V_{liquide+gaz}$ (φ_{vap}) (Cf. § 3.2.2.5.) des inclusions à hydrocarbures. Ces données volumiques, ainsi que les données de températures d'homogénéisation, sont nécessaires aux modélisations PIT (*Petroleum inclusion thermodynamics*).

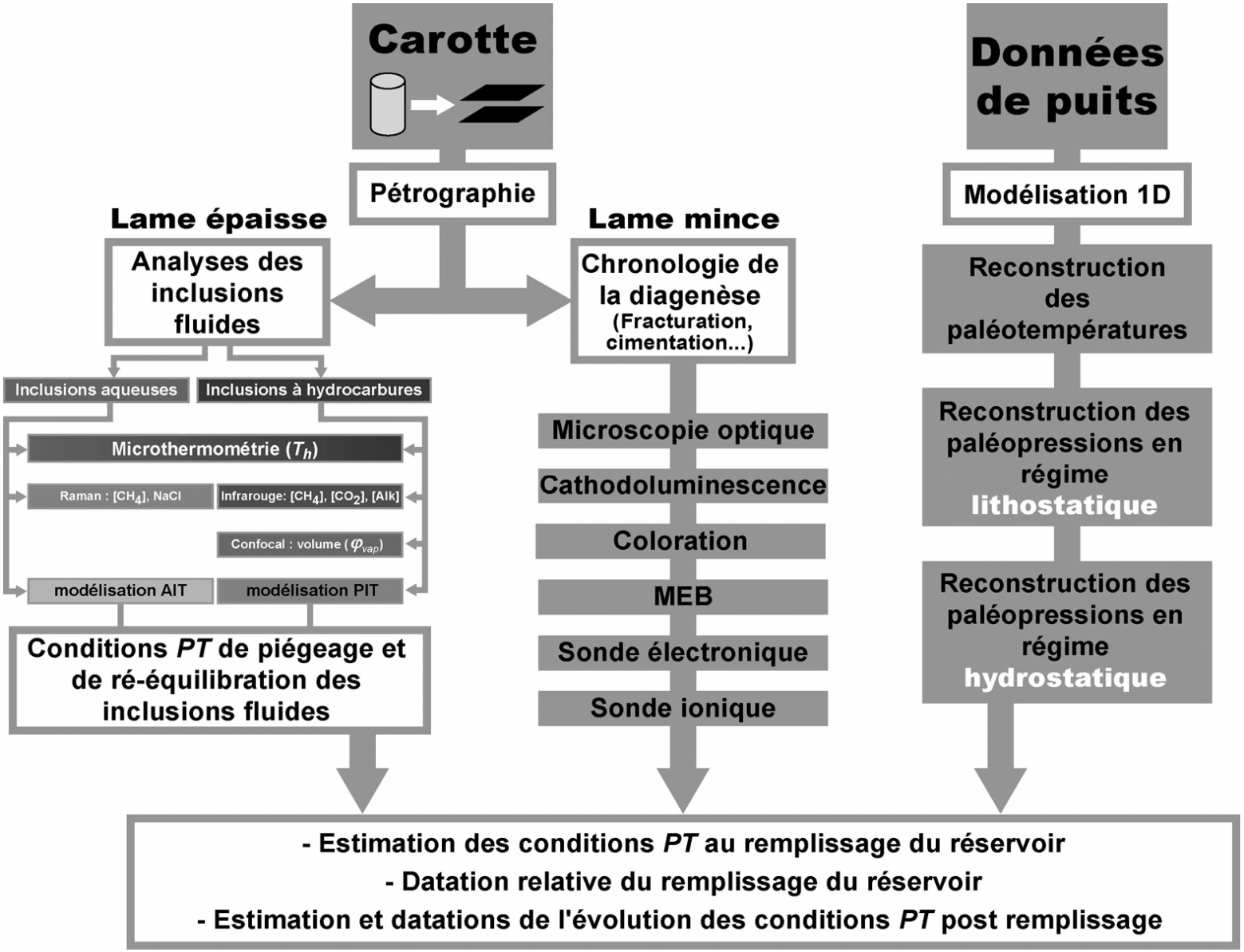


Figure 3.1. Procédure analytique générale de reconstruction *PVTX* appliquée pour chaque échantillon étudié.

Ces modélisations nous permettent d'aboutir, comme pour les inclusions aqueuses, à la construction de diagrammes *PT* rassemblant les isoplèthes et les isochores caractéristiques de chaque inclusion étudiée. Les conditions *PT* de piégeage de deux fluides immiscibles contemporains peuvent être estimés à l'intersection des isochores des deux fluides (Roedder & Bodnar, 1980). Dans le cas de fluides pétroliers, les reconstructions *PVTX* faites à partir de l'analyse des inclusions fluides peuvent aboutir à 3 cas présentés en figure 3.2. Les conditions *PT* de piégeage de deux fluides immiscibles contemporains peuvent être estimées à l'intersection des isochores des deux fluides (Roedder & Bodnar, 1980). Dans le cas de fluides pétroliers, les reconstructions *PVTX* réalisées à partir de l'analyse des inclusions fluides peuvent aboutir à 3 cas (Pironon, 2004) présentés en figure 3.2. Cette figure rassemble trois diagrammes *PT*, dans le diagramme A, le piégeage concerne des fluides immiscibles saturés en gaz. La température de piégeage (T_p) et la pression de piégeage (P_p) se situent alors aux pieds des isochores aqueux et hydrocarbonés. Dans ce cas, la pression et la température de piégeage sont égales respectivement à la pression et à la température d'homogénéisation des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées. Dans le diagramme B, le fluide aqueux est saturé en méthane alors que le fluide hydrocarboné ne l'est pas. La pression et la température de piégeage sont respectivement égales, dans ce cas, à la pression et la température d'homogénéisation des inclusions aqueuses. La pression et la température d'homogénéisation des inclusions hydrocarbonées sont inférieures. Les conditions *PT* de piégeage se situent au croisement de l'isochore reconstruite pour le fluide hydrocarboné avec le pied de l'isochore reconstruite pour le fluide aqueux. Dans le diagramme C, les fluides hydrocarbonés et aqueux sont sous-saturés en gaz. Les pressions et les températures de piégeage sont alors supérieures respectivement aux pressions et aux températures d'homogénéisations des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées. Elles se situent le long des isochores de ces inclusions fluides.

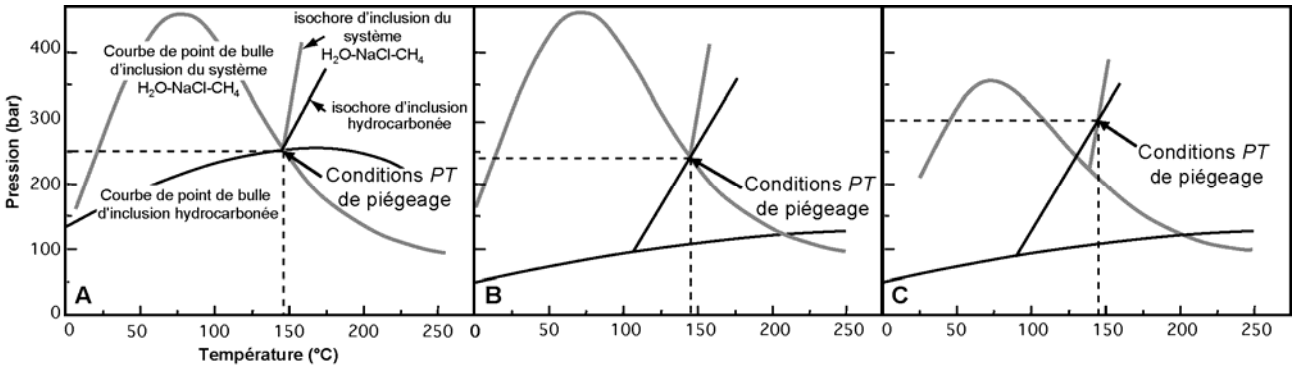


Figure 3.2. Trois différents cas possibles d'association d'inclusions hydrocarbonées et aqueuses suivant le point d'intersections des isochores. A. Inclusions hydrocarbonées et aqueuses saturées en gaz ; B. Inclusions hydrocarbonées sous-saturées en gaz et inclusions aqueuses saturées en gaz ; C. Inclusions hydrocarbonées et aqueuses sous-saturées en gaz (Pironon, 2004, modifié).

3.1.2. Distinction entre inclusions préservées et inclusions rééquilibrées

Qu'il s'agisse d'inclusions aqueuses ou hydrocarbonées, la localisation de ces inclusions dans les minéraux fragiles carbonatés les rend sensibles à l'histoire post-piégeage par de possibles rééquilibrages. Le rééquilibrage des inclusions est un phénomène fréquent par lequel le postulat disant que *la chimie et la densité d'un fluide piégée dans une inclusion fluide sont considérées comme fixes, acquises au moment du piégeage*, devient faux. On distingue deux types de rééquilibrage :

- le stretching, il s'agit de la déformation des inclusions. La composition reste constante mais généralement le volume augmente. Ceci induit une diminution de la densité totale. Le stretching est généré lorsque la pression interne (*Pi*) de l'inclusion est en trop fort déséquilibre par rapport à la pression de confinement (P_{conf}), au delà de la capacité mécanique de résistance du minéral (Roedder, 1984).
- La fuite ou *"leakage"*, il s'agit d'une perte de matière de l'inclusion directement par diffusion au travers de la structure cristalline ou par fuite via des chemins préférenciels (dislocation, fracture) (Roedder, 1984).

Les modalités du rééquilibrage ne sont pas les mêmes qu'il s'agisse d'inclusions aqueuses ou hydrocarbonées. Ces modalités seront vues au paragraphe 3.4 et au chapitre 4 § 4.1 dans le cas d'inclusions hydrocarbonées et dans le chapitre 4 § 4.2 dans le cas d'inclusions aqueuses.
Les origines des rééquilibrages peuvent être thermiques, barométriques ou mécaniques (stress tectonique).

3.1.3. Modélisation 1D de l'histoire de l'enfouissement

Les données stratigraphiques de puits sont intégrées à un modèle d'enfouissement 1D construit sous PetroMod®. Les paramètres de flux de chaleur, de paléobathymétrie et de paléotempérature de surface sont adaptés pour chaque limite stratigraphique. Les paléotempératures, à la profondeur de l'échantillon analysé, sont calculées. Les paléopressions en régime hydrostatique et en régime lithostatique (Cf. chapitre 1, §3) sont également calculées. Pour chaque limite stratigraphique, nous obtenons des valeurs de paléotempérature, de paléopression hydrostatique et lithostatique.
Les températures de fonds de puits (BHT), fournis par la PEMEX, sont utilisées pour calibrer le flux de chaleur actuel. Pour un puit (Caparroso), une calibration du modèle d'enfouissement 1D a été réalisée par la mesure de la réflectance des migrabitumes piégées dans la roche. Les valeurs de réflectance peuvent être ensuite rapportées à une valeur équivalente de réflectance de vitrinite (VR_r) en utilisant une combinaison des équations de Jacob (1989) et Landis & Castaño (1995) proposée par Schoenherr *et al.* (2007). Le modèle d'enfouissement PetroMod® 1D calcule une valeur de réflectivité de la vitrinite suivant le modèle Easy%Ro de Sweeney &

Burnham (1990), basé sur l'équation cinétique de premier ordre d'Arrhénius. Cette valeur est ensuite comparée avec la valeur de VR_r équivalente calculée par l'équation de Schoenherr et al. (2007).

Ces données nous permettent de construire un diagramme *PT* de l'évolution des paléotempératures et des paléopressions au niveau de l'échantillon en régime hydrostatique et lithostatique en fonction du temps (figure 3.3).

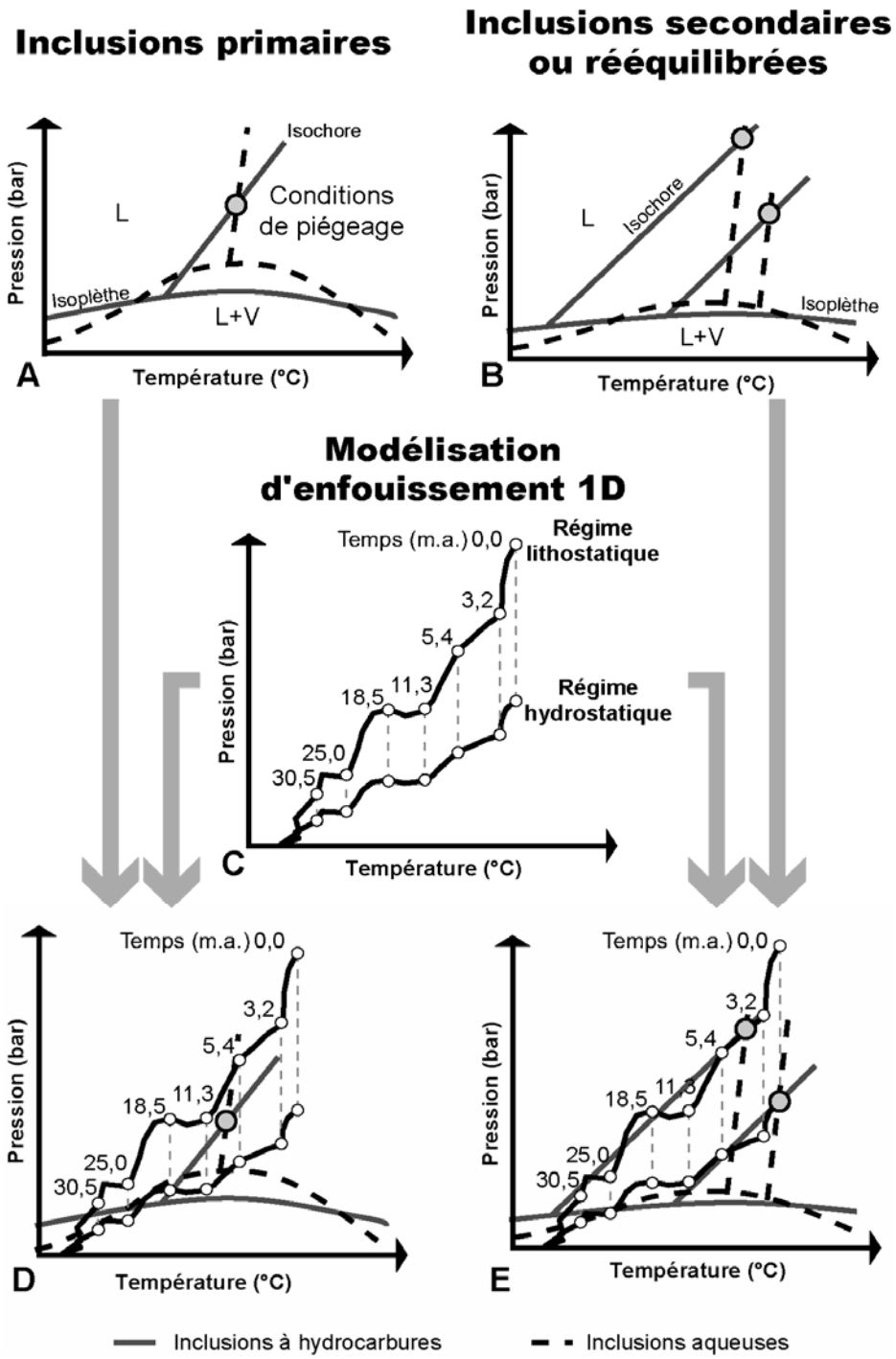


Figure 3.3. Combinaison des données *PVTX* issues de l'analyse des inclusions fluides et des données de modélisation 1D de l'histoire de l'enfouissement.

3.1.4. Combinaison pétrographie-fluide-enfouissement

La combinaison des données pétrographiques et fluides avec les données de modélisation d'enfouissement 1D permet de replacer les conditions de piégeage et de rééquilibrage des inclusions fluides dans un cadre temporel contraint par la modélisation 1D. Ces conditions *PT* sont également contraintes entre des conditions hydrostatique et lithostatique pouvant mettre en évidence des épisodes de surpressions. Le chargement et la vidange des réservoirs peuvent être déduits, les événements diagénétiques tels que la cimentation, la dissolution, la compaction, la stylolitisation et la fracturation peuvent être corrélés à des variations de pression et de température.

La figure 3.3 reprend le principe de datation relative des piégeages et des rééquilibrages des inclusions fluides basé sur la combinaison des analyses des inclusions fluides avec la modélisation 1D des conditions *PT* d'enfouissement. Elle regroupe cinq diagrammes *PT*. Dans la figure A, les isoplèthes et les isochores des inclusions fluides primaires aqueuses et hydrocarbonées contemporaines sont reconstruites. Le diagramme C rassemble les isoplèthes et les isochores des inclusions fluides secondaires ou rééquilibrées aux conditions secondaires. L'intersection des isochores des fluides hydrocarbonés et aqueux contemporains de chaque population correspond à leurs conditions de piégeage. Le diagramme B rassemble l'évolution thermique en régime hydrostatique et en régime lithostatique du réservoir au cours du temps, calculés en utilisant l'outil de modélisation de l'enfouissement PetroMod 1D. L'emplacement des conditions primaires de piégeage définit l'âge de la charge du réservoir. L'écart éventuel de ce point par rapport aux conditions de régime hydrostatique définit une surpression du réservoir. La position du croisement des isochores des inclusions secondaires ou rééquilibrées définit des conditions *PT* ayant eu lieu au cours de l'histoire postérieure au chargement du réservoir. Les chutes de pression sont interprétées comme des fuites du réservoir. L'enchaînement chronologique des différents points reconstruits de piégeage ou de rééquilibrage des inclusions fluides définit un chemin d'évolution des conditions *PT* au cours du temps dans le réservoir.

3.2. Techniques analytiques

3.2.1. Etudes pétrographiques

3.2.1.1 Microscopie optique et fluorescence

Les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope Olympus BX-50, en lumière transmise naturelle, polarisée et réfléchie, équipé des objectifs x5, x10, x20 et x50 ainsi que d'un appareil de photographie numérique. Un microscope à source d'épi-fluorescence UV (λ=365 nm) a également été utilisé permettant l'observation de zonations dans les ciments et

surtout la localisation des inclusions à hydrocarbures et de leurs couleurs de fluorescence. L'équipement est constitué par un filtre d'excitation U-MNU2 (360-370 nm) et d'un filtre d'émission LP400 (>400 nm). La différentiation entre inclusions aqueuses et inclusions à hydrocarbure est facilitée.

3.2.1.2 Cathodoluminescence

La cathodoluminescence (CL) correspond à l'émission de photons d'un échantillon soumis, dans un vide primaire, à un bombardement électronique. La CL intrinsèque est caractéristique du réseau cristallin et correspond à la recombinaison directe d'électrons et de trous entre bandes de valence et bande de conduction. Elle peut être rehaussée par plusieurs phénomènes tels que la non-stœchiométrie, les imperfections structurales ou des impuretés. La CL extrinsèque est liée à la présence d'ions activateurs et inhibiteurs. La CL intrinsèque est très faible, de teinte légèrement bleutée dans le cas de la calcite, nos propos ne porteront que sur la luminescence extrinsèque. Dans le cas de minéraux carbonatés, le principal activateur est Mn^{2+}, avec une teneur minimale de 10 à 20 ppm, le principal inhibiteur est Fe^{2+}, avec une teneur minimale de 30 à 35 ppm (Machel, 2000). La variation des teintes observées dans les carbonates repose donc sur la variation du rapport de teneurs Mn/Fe du minéral observé (Meyers, 1991 ; Savard *et al.*, 1995).

Cette technique permet de mettre en évidence des zones chimiquement différentes. Ces zonations, elles-mêmes constituées de bandes de luminescence, sont caractérisées dans les carbonates par des variations de teintes allant d'un pôle fortement luminescent jaune, orange ou rouge à l'absence de luminescence. Elle permet la distinction de ciments de fractures, de surcroissances, de ciments de remplacement et l'établissement de la chronologie de leurs apparitions.

L'observation en CL a été effectuée au Laboratoire CREGU-G2R à l'aide d'une station de cathodoluminescence à cathode froide Citl® adaptée à un microscope Olympus® BX-50. La tension d'accélération du flux électronique était maintenue autour de 15 kV pour une intensité de 500 µA.

3.2.1.3 Coloration de lames minces

La coloration de lames minces permet la différenciation ou l'assimilation des cristaux ou ciments constituant la roche, donnant une idée de leurs compositions et de leurs enchaînements chronologiques. La coloration est réalisé par le mélange d'alizarine (sulfonate de sodium), de ferricyanure de potassium et d'acide chlorhydrique (Dickson, 1965, 1966). L'acide chlorhydrique décape superficiellement la lame mince, l'alizarine donne un précipité rose-rouge sur les cristaux de calcite et le ferricyanure de potassium donne un précipité bleu sur les cristaux

carbonatés contenant du fer. L'intensité des colorations est proportionnelle à la quantité d'éléments réactifs.

3.2.1.4 Microscope électronique à balayage

En complément des études en microscopie optique et en cathodoluminescence, la microscopie électronique à balayage (MEB) a permis l'observation de l'agencement des phases minérales, agrémentée d'une approche compositionnelle. Le MEB est également équipé d'un puissant appareillage d'imagerie permettant un grossissement maximal d'environ x200000.

Le principe du MEB est basé sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique (Maurice *et al.*, 1978) provoquant l'émission d'électrons secondaires, la rétrodiffusion d'électrons et le rayonnement X. L'émission d'électrons secondaires permet de caractériser la surface de l'échantillon. La rétrodiffusion d'électrons apporte des renseignements qualitatifs sur la composition chimique des phases minérales. Enfin, le rayonnement X permet de réaliser des analyses ponctuelles semi-quantitatives par couplage avec un spectromètre à dispersion d'énergie.

Les émissions de photons des minéraux par le phénomène de cathodoluminescence, en MEB, n'ont pas été utilisées au cours de cette étude.

Les analyses MEB ont été réalisées au Service Commun d'Analyses de l'Université Nancy I, sur le modèle Hitashi® S2500 FEVEX. Avant les analyses, les lames minces sont métallisées au carbone.

3.2.1.5 Microsonde électronique

La réalisation de microanalyses par sonde électronique (EPMA) est basée sur l'utilisation d'un des phénomènes résultant de l'interaction électron-matière : l'émission X. Lorsqu'un faisceau électronique monocinétique interagit avec un matériau solide, des photons caractéristiques des éléments constitutifs de ce matériau sont émis en quantité proportionnelle à la composition élémentaire de la zone excitée. Les photons X émis sont collectés, séparés en fonction de leur longueur d'onde (par un spectromètre en dispersion de longueur d'onde) et comptés. Le résultat obtenu est comparé avec un fichier contenant le nombre de photons X de même nature, émis dans les mêmes conditions par un composé de composition connue. Après correction des effets de matrice, la composition élémentaire de la zone analysée, généralement de l'ordre de 1 à 5 μm^3, est obtenue en poids d'oxydes.

Les analyses ont été réalisées au Service Commun d'Analyses de l'Université Nancy I, sur le modèle CAMECA® SX50. La tension du canon à électrons (filament de tungstène) varie de 0,2 à 50 kV. Avant les analyses, les lames minces sont métallisées au carbone.

3.2.1.6 Sonde ionique

La sonde ionique est un instrument d'analyse mesurant à l'échelle microscopique les concentrations et les compositions isotopiques de tous les éléments connus, même à des teneurs très faibles.

Le bombardement ionique d'une zone d'un matériau provoque l'émission d'une partie des éléments qui la constituent sous forme d'ions secondaires. Ces ions secondaires sont ensuite accélérés et séparés par un champ électrostatique en fonction de leur énergie initiale, puis par un champ magnétique en fonction de leur masse. Enfin, le mode de détection en multicollection permet d'analyser simultanément les différents isotopes de certains éléments, notamment ceux de l'oxygène et du carbone. Les analyses ponctuelles des isotopes de l'oxygène et du carbone de la calcite et de la dolomite ont été réalisées au laboratoire du CRPG à Nancy (France) sur la sonde ionique CAMECA® IMS 1270 suivant la méthode de Rollion-Bard (2003) basée sur les travaux de Slodzian *et al.* (1987). Une source de césium a été utilisée comme source d'ions primaires (5 à 30 nA, 10 kV). La taille du spot d'impact est de 15 µm à 20 µm de forme elliptique. Les mesures ont été réalisées à partir de lames mince polies métallisées à l'or suivant la méthode de Rollion-Bard (2001) et Rollion-Bard *et al.* (2003). Le fractionnement analytique a été corrigé par les valeurs isotopiques de standards de calcite (Rollion-Bard *et al.*, 2003) et de dolomites.

3.2.1.7 Réflectivité des bitumes

Les mesures de réflectivité des bitumes nécessitent le polissage des lames minces. La réflectivité des bitumes est calculée via un microscope Leitz MPV-Combi à l'Institut National du Carbone (INCAR-CSIC, Espagne).

3.2.2. Etude des inclusions fluides

3.2.2.1 Microthermométrie

L'étude microthermométrique consiste à observer les changements de phase que peut subir une inclusion fluide lors d'un chauffage ou d'un refroidissement et d'en mesurer les températures. La mesure la plus courante, en contexte de roche sédimentaire, est la température de transition d'un mélange diphasique (L+V) à un mélange monophasique (L ou V). Cette température est nommée la température d'homogénéisation (T_h). D'autres températures de changement de phase peuvent être mesurées telles que la température de fusion (T_f), lors du passage d'un état solide à un état liquide. Cette mesure est classiquement utilisée pour le calcul de salinité, mais est abandonnée dans le cas d'étude de roche carbonatée (Cf. § 3.1.1). Cette technique permet d'obtenir des renseignements sur la nature et la

composition du ou des fluides piégés dans l'inclusion. La microthermométrie est la technique de base permettant de remonter aux conditions *PVTX* de piégeage des inclusions aqueuses et/ou hydrocarbonées.

Les mesures par microthermométrie ont été réalisées au laboratoire UMR G2R-CREGU (Nancy, France) à partir d'une platine Linkam® MDS 600 adaptée sur un microscope Olympus® BX-50. Cet équipement permet l'observation des changements de phase entre -193 et +600°C, avec une précision de 0,1°C. Le calibrage a été réalisé à hautes température à l'aide d'inclusions à hydrocarbure naturelles de référence et par des températures connues de fusion de solides à 135°C (Merck), 260°C (Omega engineering Inc.) et 306,8°C (Merck). A basses températures le calibrage est effectué par l'utilisation d'inclusions de synthèses d'heptane et de pentadécane pur. Les transitions de phases ont été observées au travers d'objectifs x50. Les températures d'homogénéisation sont présentées suivant des histogrammes de T_h.

3.2.2.2 Microspectroscopie Raman

La microspectrométrie Raman est une technique non destructive et ponctuelle permettant d'identifier et d'analyser les solides, les liquides ou les gaz (CH_4, H_2S, CO_2, N_2, H_2...) identifiés par les positions des raies spectrales. Le principe repose sur le phénomène de vibration Raman des espèces moléculaires, lorsqu'elles sont excitées par un rayonnement monochromatique. Ce phénomène est observé pour toute espèce polyatomique. La position des raies spectrales est fonction du mode de vibration (stretching, bending, rocking), du type de liaison interatomique et de la masse des atomes. Leurs positions permettent l'identification d'une grande quantité de composés.

Dans le cas d'inclusions fluides, cette technique permet l'identification et la quantification des gaz contenus dans la phase vapeur à la température du laboratoire, l'identification des gaz dissous dans la phase liquide et l'identification de la minéralogie des solides contenus dans les inclusions. La salinité des phases aqueuses est calculée par la méthode de Dubessy et al. (2002). La combinaison avec une platine microthermométrique Linkam® MDS 600 permet d'atteindre les conditions d'homogénéisation des inclusions. Ainsi, à l'homogénéisation, les teneurs en CH_4 dissous sont calculées en utilisant le calibrage de Guillaume *et al.* (2003) pour le système H_2O-NaCl-CH_4 (Dubessy *et al.*, 2001 ; Guillaume *et al.*, 2003, Pironon *et al.*, 2003). Les teneurs en H_2S dissous sont calculées suivant le calibrage développé au cours de la thèse de N. Jacquemet (thèse CREGU-G2R, 2005).

Les analyses Raman ont été effectuées à l'UMR G2R-CREGU sur un spectromètre Labram Jobin Yvon ® couplé à un laser à argon ionisé à 514,5 nm dont la puissance généralement utilisée en sortie de tube est de 300 mW. Les temps d'acquisition peuvent varier de 1 à 40 secondes selon l'inclusion et le minéral hôte.

3.2.2.3 Modélisation AIT

La modélisation des comportements thermodynamiques du système H_2O-Sel-CH_4 est basée sur l'équation d'état de Duan *et al.* (1992) permettant de calculer une isoplèthe dans un diagramme *PT*. A ce jour, il n'existe pas d'équation d'état permettant de calculer une isochore d'une inclusion fluide au dessus de la T_h, dans le domaine diphasqiue, suivant le système H_2O-Sel-CH_4. Cependant, Pironon (2004) propose la méthode suivante pour les inclusions aqueuses présentant des teneurs en méthane inférieures à 1 molal :

- détermination de la concentration en méthane à l'homogénéisation par microspectrométrie Raman.
- calcul de la P_h en utilisant le modèle thermodynamique de Duan *et al.* (1992), les données à entrer sont la concentration en méthane à l'homogénéisation ainsi que la salinité.
- calcul de l'isochore suivant le système H_2O-NaCl à partir de l'équation d'état de Zhang et Frantz (1987). Cette isochore est translatée au point T_h-P_h de l'inclusion aqueuse à méthane étudiée.

3.2.2.4 Microspectroscopie infrarouge

Lorsqu'une longueur d'onde apportée par un faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Un interférogramme est récupéré et converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les analyses par microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permettent de caractériser le contenu des inclusions hydrocarbonées (Barrès *et al.*, 1987 ; Pironon & Barrès, 1990, 1992 ; Pironon et al., 2000) par la détection de composés aliphatiques, aromatiques, de groupements azotés et oxygénés. Pironon *et al.* (2001) propose un calibrage permettant la quantification des teneurs en gaz (CH_4, CO_2) et en alcanes par l'estimation des longueurs moyennes des chaînes aliphatiques. Les spectres obtenus couvrent le moyen infrarouge. Les

données compositionnelles sont obtenues après traitement de spectre (ligne de base, soustraction) et prise en compte des coefficients d'absorption relatifs des espèces dosées. Les adaptations aux carbonates sont présentées au travers d'un article au paragraphe 3.5.

Les analyses sont ponctuelles (10 µm) et non-destructives, elles nécessitent un matériel (lame épaisse) propre sans contamination organique telles que les colles, les résines de préparation de litholamellage et les huiles parfois utilisées en microscopie. Des analyses FT-IR ont également été réalisées sur l'huile morte utilisée dans les expérimentations en autoclave avant et après expérience (voir Chapitre 4 § 4.1).

Les spectres ont été acquis au Laboratoire d'environnement et de minéralogie (LEM) de l'ENSG (Nancy, France) sur un microscope Bruker®, couplé à un spectromètre Equinox 55®, au travers d'objectifs cassegrain x15 et x36. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1}, le temps d'accumulation est voisin de 4 minutes et l'ouverture est adaptée en fonction de la taille de l'inclusion afin de l'analyser dans sa totalité. Les inclusions inférieures à 10 µm n'ont pu être analysées. Les analyses ont été effectuées à température ambiante en mode transmission.

3.2.2.5 Microscopie confocale à balayage laser

La microscopie confocale à balayage laser (CLSM) permet l'acquisition d'images sériées en 2D sur des objets millimétriques à micrométriques. Utilisée sur une inclusion à hydrocarbures, elle permet d'imager l'inclusion par l'acquisition de séries de plans à travers la totalité de l'inclusion. La reconstruction de l'inclusion à partir de la série d'images 2D est effectuée sous Igor Software (Wavemetrics®) et permet le calcul du volume de l'huile après seuillage des images. La morphologie de certaines inclusions et de leurs bulles de gaz à 20°C rend parfois le calcul du volume plus difficile. Dans la plupart des cas, la bulle de gaz est assimilée à une sphère et son volume est calculé par la mesure de son diamètre (Pironon *et al.*, 1998). Dans le cas d'inclusions plates, celle-ci peut-être assimilée à un cylindre.

Les informations compositionnelles des inclusions à hydrocarbures acquises en spectroscopie infrarouge n'étant pas complètes, la technique de microscopie confocale à balayage laser a été développée (Pironon *et al.*, 1998 ; Aplin *et al.*, 1999). En effet, le pourcentage de gaz à une température donnée est caractéristique d'une composition unique. Ce pourcentage a été quantifié au travers de reconstructions volumétriques, utilisant cette technique microscopique qui permet d'estimer le rapport volumique gaz/huile, ou fraction volumique vapeur (φ_{vap}), d'inclusions à hydrocarbure à 20°C.

Les mesures CLSM ont été acquises au laboratoire CREGU-G2R (Nancy, France) sur un système ®Biorad Rainbow adapté à un microscope inversé Nikon®. Pour la majorité des inclusions étudiées, un laser à l'Argon a été utilisé de longueur d'onde 488 nm. Un autre laser de longueur d'onde 405 nm a été utilisé dans le cas d'inclusions fluorescantes dans les teintes bleues sous illumination UV. L'observation et l'acquisition d'images sont effectuées au travers

d'un objectif à immersion d'huile 60x. Cette méthode autorise une estimation du volume de la cavité d'une inclusion à hydrocarbure avec une précision de 95%. La résolution en x et en y est de 0,2 µm, la résolution le long de l'axe z est de 0,5 µm (Pironon *et al.,* 1998).

Au cours de l'étude CLSM, les fragments de lame épaisses sont collées sur une lame de verre à l'aide de paraffine afin d'immobiliser l'échantillon. Les adaptations nécessaires à l'étude d'inclusions dans les carbonates sont présentées au travers d'un article au paragraphe 3.5.

3.2.2.6 Modélisation PIT

Les comportements thermobarométriques des huiles en inclusions sont modélisés par le programme PIT (Thiéry *et al.*, 2000) basé sur l'équation d'état de Peng-Robinson (1976). Cette modélisation nécessite la connaissance de deux paramètres : la T_h de l'inclusion hydrocarbonée, mesurée par microthermométrie, ainsi que la fraction volumique vapeur à 20°C, acquise par CLSM. Les objectifs de ces modélisations sont d'obtenir une isoplèthe et une isochore dans un diagramme *PT* pour chaque inclusion hydrocarbonée et de générer une composition du mélange d'hydrocarbures piégées. La modélisation des huiles est basée sur deux paramètres α et β (figure 3.4) représentant respectivement la composition de la fraction d'alcanes lourds (≥ C10) et d'alcanes légers (C1 à C10).

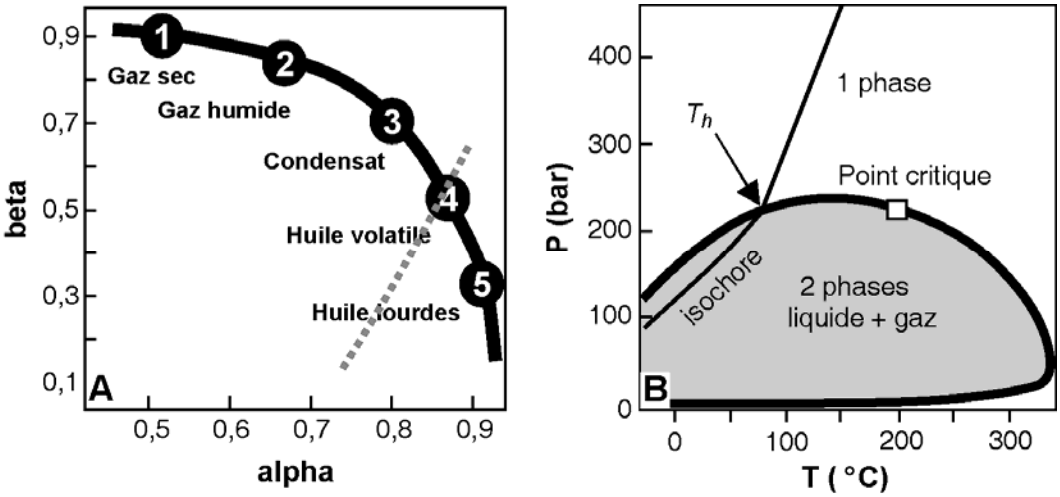


Figure 3.4. A. Diagramme compositionnel alpha-beta construit par le programme PIT caractérisant une huile naturelle piégée dans une inclusion fluide. La ligne en pointillés désigne l'ensemble des compositions compatibles avec la T_h et le rapport Gaz/Huile paramétrés. B. Diagramme *PT* rassemblant isoplèthe et isochore obtenues après la modélisation de la composition.

Le diagramme A de la figure 3.4 est une projection (α-β) positionnant une courbe $\beta(\alpha)$ représentant l'ensemble des couples (α-β) compatibles avec les paramètres T_h et φ_{vap} utilisé en entrée de modélisation. A chaque point correspond une composition de mélange hydrocarboné. Les valeurs (α-β) des compositions des huiles et des gaz naturels sont positionnées dans le diagramme. Les gaz présentent des valeurs de β élevées tandis que les huiles montrent une

diminution de la valeur de β et une augmentation de la valeur de α. Le choix d'un couple (α-β) correspondant au mieux avec le mélange d'hydrocarbures piégées dans l'inclusion fluide considérée se fait en fonction de la valeur de concentration en méthane estimée par la méthode FT-IR. La composition une fois définie, le logiciel PIT génère une isoplèthe ainsi qu'une isochore. L'isoplèthe croise l'isochore à la T_h. Le diagramme B est une projection *PT* des enveloppes de phase du mélange d'hydrocarbures et de son isochore calculée.

3.3. Expérimentation, confection d'inclusions fluides de synthèse

Des hypothèses concernant le piégeage et l'évolution post-piégeage des inclusions fluides aqueuses ou hydrocarbonées ont été testées à l'aide d'inclusions de synthèse. Les inclusions de synthèse sont des cavités intracristallines dans lesquelles nous avons artificiellement piégé un fluide de composition connue dans des conditions *PT* prédéterminées. Comme pour les inclusions naturelles, par reconstruction *PVTX*, les conditions de piégeage et les compositions des fluides des inclusions de synthèse sont étudiées en sortie d'expérimentation afin de confirmer ou infirmer les hypothèses avancées.

3.3.1. Préparation des inclusions de synthèse

3.3.1.1 Calcite

Des fragments centimétriques de calcite naturelle du Mexique, contenant initialement des inclusions fluides aqueuses biphasées non salées, ont été découpés suivant les plans de clivages. Les inclusions préexistantes ont été décrépitées par chauffage en four Thermoline® jusqu'à la température de 450°C. Les fragments de calcite d'épaisseurs infra-millimétriques contenant des inclusions décrépitées en abondance sont sélectionnés. Ceux montrant le moins de luminescence sous épi-fluorescence UV ont été choisis afin d'éliminer des risques de perturbation du signal Raman par superposition de la fluorescence aux bandes de vibration du méthane et de l'eau.

Avant expérimentation, les fragments sont lavés et subissent un bain à ultrason dans l'eau distillée afin de dissoudre d'éventuels sels solides encore piégés sur les parois des inclusions décrépitées. Dans le cas de l'expérimentation concernant des inclusions de synthèse à hydrocarbure (Chapitre 4 § 4.1), les fragments sont plongés dans un bain à ultrason d'hydrocarbures à piéger. A la sortie des expérimentations, les fragments sont lavés et polis à l'alumine à la main sur un feutre afin d'obtenir des surfaces planes et translucides facilitant les observations au microscope. Ces traitements post-expérimentaux sont réalisés avec précaution pour limiter les rééquilibrages des inclusions de synthèse.

3.3.1.2 Quartz

Les cristaux utilisés sont des quartz de remplissage de fractures du granite du Massif du Mont-Blanc (Fabre *et al.*, 2002). Il s'agit de quartz euhédraux contenant de volumineuses inclusions fluides aqueuses biphasées peu salées (1,4 molal). Les cristaux ont été découpés en tranches de 1mm parallèlement à l'axe c d'allongement des cristaux. Les fragments ont été chauffés en four Thermoline® à 700°C afin de décrépiter les inclusions préexistantes, puis lavés à l'eau distillée dans un bain à ultrason pendant 30 mn et séchés au four à 100°C pendant une journée. Les fragments de quartz contenant des inclusions décrépitées en abondance sont sélectionnés.

Dans le cas de l'expérimentation concernant des inclusions de synthèses à hydrocarbure (Chapitre 4 § 4.1), une partie des fragments est plongée dans l'huile à piéger et placée dans un bain à ultrason. A la sortie des expérimentations, les fragments sont lavés et polis à l'alumine à la main sur un feutre afin d'obtenir des surfaces planes et translucides facilitant les observations au microscope. Ces traitements post-expérimentaux sont réalisés avec précaution pour limiter les rééquilibrages des inclusions de synthèse.

3.3.2. Remplissage des inclusions en autoclave avec contrôle des conditions PTX.

3.3.2.1 Autoclave à prélèvement

L'autoclave à prélèvement est ici un autoclave à pression de gaz (Parr Instrument®) de 150 cm^3. Il permet de maintenir un équilibre entre une phase liquide et une phase gaz dans les conditions expérimentales. La phase liquide est placée dans un bol en téflon, la phase gazeuse circule dans la phase liquide par le biais d'une canne plongeante et s'accumule dans l'enceinte close. Le jeu des vannes V_1 et V_2 permet à l'utilisateur d'introduire ou de prélever du gaz (figure 3.5). Cette caractéristique permet de faire varier la pression de confinement de l'enceinte ainsi que la composition du mélange à piéger dans les inclusions en cours d'expérience.

La température de l'autoclave, définie par l'utilisateur, est régulée par un four circulaire assurant une température homogène dans l'enceinte. La température à l'intérieur de l'autoclave est contrôlée via un thermocouple par une station de régulation pilotée par PC. La pression dans l'autoclave est contrôlée également par une station de régulation pilotée par PC, via un capteur.

Dans ces conditions, les inclusions créées présentent une température d'homogénéisation égale à la température de piégeage du fluide. De la même manière, la pression d'homogénéisation est égale à la pression de piégeage.

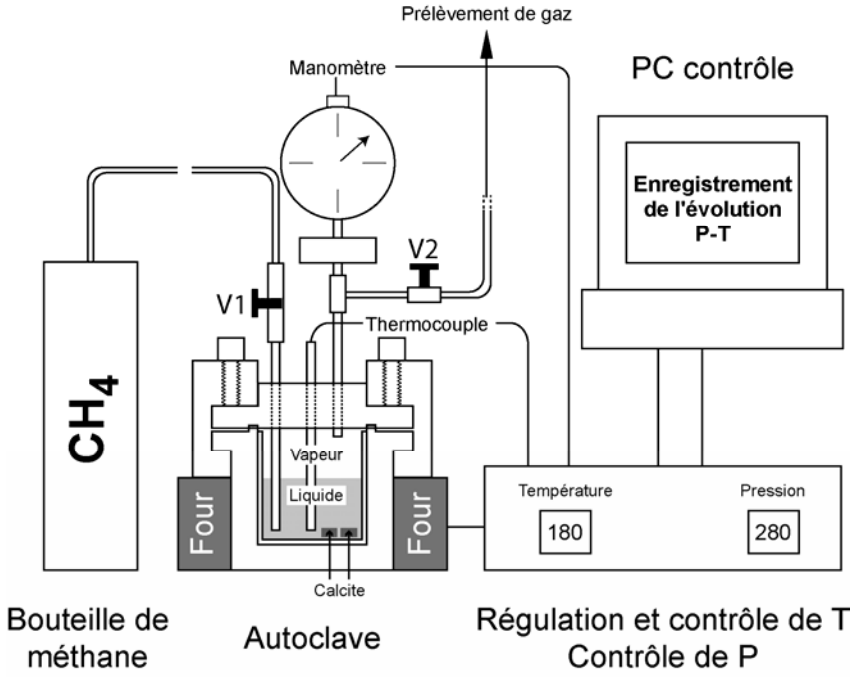


Figure 3.5. Autoclave à prélèvement; les fragments de calcite sont placés dans la phase liquide à l'intérieur de l'autoclave. L'autoclave est d'abord mis sous pression par une bouteille de gaz, puis le mélange liquide vapeur est chauffé par un four circulaire pour atteindre les conditions *PT* prédéfinies.

3.3.3. Autoclave à pression fluide

3.3.3.1 Principe

Un autoclave à pression fluide placé dans un four annulaire permet d'appliquer une pression externe à une capsule d'or et de définir la ou les températures expérimentales. Ce dispositif supporte une pression de 1,5 kbar et une température maximale de 650°C. Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple situé dans l'enceinte même de l'autoclave. Il est secondé par un deuxième thermocouple externe. La pression est générée par une pompe hydraulique et transmise à l'autoclave par un mélange eau-huile circulant dans une ligne hydrostatique connectée à l'autoclave par un système de vannes (figure 3.6). En fin d'expérimentation, l'autoclave est refroidi par un système à circulation d'eau.

3.3.3.2 Préparation des capsules

Les capsules sont coupées dans un tube d'or de 50 cm et présentent un diamètre de 5 mm et une longueur de 6 cm. Afin d'améliorer leur malléabilité, elles subissent ensuite un recuit à 700°C durant une heure, puis sont soudées à une extrémité par un arc électrique et numérotées. Les capsules sont lavées au dichlorométhane, rincées à l'hexane puis placées à l'étuve pour évaporer le solvant.

Les fluides et solides sont placés dans la capsule avant que celle-ci soit scellée par soudage sous un flux d'azote limitant l'échauffement du contenu. Les capsules sont ensuite pesées

avant d'être disposées dans l'autoclave. En fin d'expérimentation, les capsules sont à nouveau pesées afin de s'assurer de l'étanchéité du système. Les capsules sont ensuite ouvertes. Les fluides et les solides sont alors récupérés.

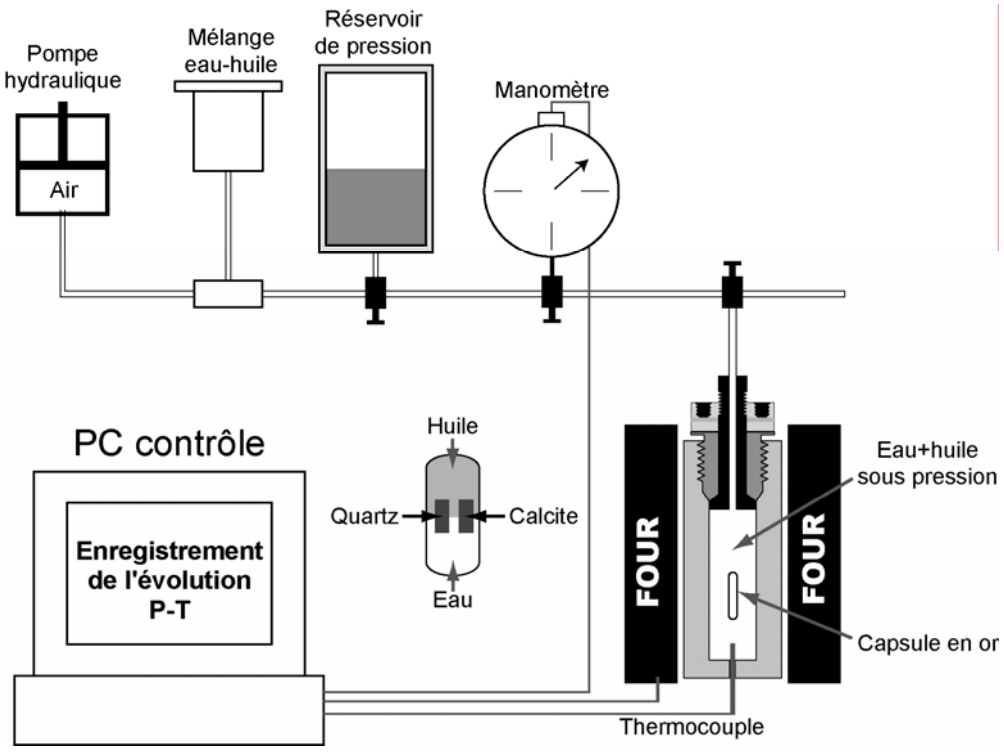


Figure 3.6. Dispositif expérimental utilisant un autoclave à pression fluide visant à créer des inclusions de synthèse.

3.3.4. Etude des huiles par chromatographie en phase gazeuse.

La comparaison entre les huiles avant et après expérimentation a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Cette technique permet d'étudier les composés hydrocarbonés de plus de 10 carbones jusqu'aux résines légères. Les macromolécules polaires et les composés légers de moins de 10 carbones ne sont pas analysés. La chromatographie consiste à récupérer séparément les différentes familles de composés contenues dans le mélange organique à savoir les molécules hydrocarbonées saturées, aromatiques et polaires. La séparation se fait sur microcolonnes (figure 3.7).

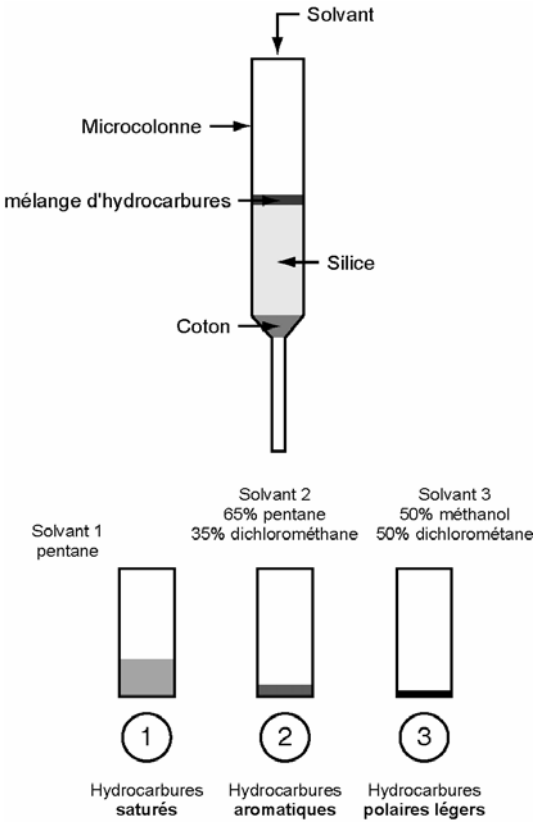


Figure 3.7. Protocole de fractionnement sur colonne de silice.

Après séparation, les fractions sont analysées par GC-MS en mode « fullscan » permettant l'identification des composés organiques. Pour affiner les distributions chromatographiques et augmenter la sensibilité du détecteur de masse, des injections complémentaires en mode SIM (Single Ions Monitiring) sont réalisées.

Les analyses GC-MS ont été réalisées au laboratoire CREGU-G2R (Nancy, France) à l'aide d'un chromatographe HP® 6890 couplé à un spectromètre de masse HP® 5971A.

Article 1 : Les caractéristiques physiques des inclusions fluides à hydrocarbures telles que la masse volumique (ρ), le volume molaire (V_m), la fraction volumique vapeur (φ_{vap}) et la température d'homogénéisation (T_h) sont des informations essentielles pour modéliser la composition des pétroles (x) piégés dans les inclusions et pour reconstruire les paléo-températures et les paléo-pressions de piégeage. Pour les principaux types de pétrole contenu dans des inclusions fluides, il est possible de suivre comment φ_{vap} et T_h sont simultanément influencés par une modification de la masse volumique dans une projection φ_{vap} vs. T_h.. Ainsi, nous avons construit des courbes de corrélation des T_h et φ_{vap} pour différentes compositions de pétrole, pour une large gamme de la masse volumique. Toutefois, des événements postérieurs au piégeage des inclusions à de nouvelles pressions (P) et températures (T) peuvent considérablement modifier les conditions initiales enregistrées au travers des caractéristiques physiques et compositionnelles des inclusions fluides. En effet, la rééquilibration d'inclusions fluides est un phénomène fréquent, favorisé par la fragilité des minéraux. Ainsi, les phénomènes de stretching et de fuite ont été simulés, à l'aide du logiciel PIT, pour des inclusions hydrocarbonées virtuelles, de composition connue. Le but de ces simulations est de comprendre comment φ_{vap} et T_h évoluent avec les phénomènes de rééquilibrage, en fonction de la composition de l'huile piégée. Les résultats des simulations de stretching indiquent une augmentation des caractéristiques φ_{vap} et T_h des inclusions le long des courbes de corrélation, avec une dépendance de la forme de la courbe avec la composition du pétrole piégé. Les résultats des simulations de la fuite des inclusions montrent une augmentation de T_h et d'une moindre augmentation ou une diminution du paramètre φ_{vap}. Par conséquent, les inclusions fluides les mieux préservées dans une population ayant subi un rééquilibrage sont présumées avoir les plus basses T_h. Des applications de mesures de T_h et de φ_{vap} d'inclusions naturelles dans la calcite et dans le quartz ont montré que la fragilité du minéral hôte est un facteur clé permettant l'enregistrement des événements post-piégeage. Les inclusions ayant stretché ou fuit sont identifiées et la sélection des inclusions les mieux réservées, dans le cadre de la reconstruction *PVTX*, est possible. En outre, la détermination du type de pétrole piégé dans les inclusions fluides peut-être faite à partir des mesures de leurs paramètres φ_{vap} et T_h sans outil de modélisation.

3.4. Petroleum type determination through homogenisation temperature and vapour volume fraction measurements in fluid inclusions.

Julien Bourdet[1], Jacques Pironon[1], Gilles Levresse[2], Jordi Tritlla[2]

[1]Nancy-Université, UMR G2R CNRS-CREGU, B. P. 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
[2] Centro de Geociencias, UNAM Campus Juriquilla, CP 76230, Juriquilla, Querétaro, Mexico.

Geofluids, 2008, 8, Issue 1, 46-59

3.4.1. Abstract

Physical behaviours of petroleum-bearing fluid inclusions such as bulk density (ρ), molar volume (V_m), vapour volume fraction (φ_{vap}) and homogenisation temperature (T_h) are key information to model petroleum composition (x) in inclusions and to reconstruct paleotemperature and paleopressure of trapping. For the main petroleum types contained in a fluid inclusion, we can follow how φ_{vap} and T_h are simultaneously influenced by a change of bulk density in a φ_{vap} vs. T_h projection. Then, we made a correlation of T_h and φ_{vap} for different petroleum compositions for a large range of bulk density. However, post-entrapment events with new pressure (P) and temperature (T) conditions can greatly modify initial fingerprints of physical behaviours and chemical composition of fluid inclusions. In fact, reequilibration phenomena are frequent, more over in the case of fragile minerals. Stretching and leakage phenomenon have been simulated using the PIT Software, from virtual petroleum inclusions with known hydrocarbon composition. The aim of these simulations is to understand how φ_{vap} and T_h evolve with these reequilibration phenomena, with respect to the oil composition. Results of stretching simulations show a characteristic increase of T_h and φ_{vap} along correlation curves, with a petroleum composition-dependency of the curve shape. Leakage simulations results show an increase of T_h and a lower increase or a decrease of φ_{vap}. Consequently, the more preserved inclusions in a population can be presumed to have the lowest T_h. Applications of T_h and φ_{vap} measurements of natural inclusions in calcite and in quartz showed that fragility of host mineral is a key factor allowing recording of post-entrapment events. Inclusions having stretched or leaked are identified and selection of the most preserved inclusions, for *PT-x* trapping conditions research, is possible. Moreover, petroleum types trapped in inclusions can be identified from φ_{vap} and T_h measurements without composition modelling tool.

Keywords: Petroleum inclusion; homogenisation temperature, vapour volume fraction, stretching, leakage, oil and gas types, carbonate reservoir.

3.4.2. Introduction

The detailed history of petroleum migration in sedimentary basins is usually imprecisely known. The only direct witnesses at the disposal of the geologist from the basin are the well cores and hydrocarbon fluids both at surface pressure and temperature (*PT*) conditions (dead oil). One way to observe initial petroleum composition and reconstruct petroleum migrations in a basin consists on studying hydrocarbon fluids trapped in inclusions in diagenetical minerals in well cores (quartz, calcite, dolomite, fluorite…) (Goldstein, 2001; Munz, 2001). Fluid inclusions are trapped during the filling of a reservoir or along a migration pathway. So, Fluid inclusions are considered as windows to the past, sampling geological fluids and recording *PT* conditions at the time of trapping.

Petroleum-bearing fluid inclusion studies are routinely based on petrography description including their relationships to the host mineral, followed by a detailed microthermometric study with phase transition descriptions (Goldstein, 2001; Munz, 2001). Hypotheses about the chronology of inclusion assemblages and the temperature of fluids are subsequently proposed.

To go further, chemical information about hydrocarbon fluids trapped in inclusions has been the target of many researches:

- Bulk analyses are obtained using gas-chromatography – mass spectrometry GC-MS (Bratus *et al.,* 1975; Horstfield & McLimans, 1984; George *et al.,* 1997), high performance liquid chromatography (HPLC) (Pang *et al.,* 1998) and nuclear magnetic resonance (NMR) (Dereppe *et al.,* 1994) at the scale of several crystals. However, these techniques do not allow the detection of multiple generations of petroleum fluid inclusions.
- Individual analyses can be performed using Fourier-Transform Infrared microspectroscopy (FT-IR) (Barrès *et al.,* 1987; Pironon & Barrès, 1990; Guilhaumou *et al.,* 1990; Wopenka *et al.,* 1990; Pironon *et al.,* 1991; Pironon *et al.,* 2001). However, the FT-IR microspectroscopy technique requires inclusions larger than 10 µm and is rarely applied for the quantification, except for gas content estimation (Pironon *et al.,* 2001). Stasiuk and Snowdon (1997) correlated the fluorescence of oil, in individual petroleum inclusions, and API gravity. However, the relationship between fluorescence and chemical composition of petroleum is highly complex, so Munz (2001) concluded that fluorescence properties should not be used as a universal calibration tool but only for genetically related petroleum fluids.

The complexity of petroleum fluid forces researchers to consider that petroleum accumulation can be considered more simply as dry gas, wet gas, condensate gas, critical oil, light oil and black oil. This very useful classification of petroleum types is based on the chemical and physical properties of the mixtures; it is marked by a decrease of methane and light alkane contents and an increase of heavy hydrocarbons.

The physical properties of petroleum mixture in individual petroleum-bearing fluid inclusions have been studied by Pironon *et al.* (1998) and Aplin *et al.* (1999) using volumetric reconstructions of fluorescent petroleum inclusions by Confocal Laser Scanning Microscopy

(CLSM) to estimate vapour volume fraction (φ_{vap}) in inclusions at room conditions. A fluid inclusion is considered as closed system, consequently its bulk density (ρ) is considered as constant. Bulk density (ρ) of a fluid inclusion takes into account the individual densities of the liquid phase (ρ^{liq}) and the vapour phase (ρ^{vap}) of the inclusion. As Diamond (2003) and Bakker & Diamond (2006), bulk density (ρ) of an inclusion is given by:

$$\rho = \varphi_{vap} \cdot \rho^{vap} + (1 - \varphi_{vap}) \cdot \rho^{liq}$$

The vapour volume fraction (φ_{vap}) at a given temperature is characteristic of a given oil composition. Thiéry *et al.* (2000, 2002) developed the PIT software, a modelling tool based on the applied thermodynamics of natural petroleum. This simulation tool uses the φ_{vap} and homogenisation temperature (T_h) of petroleum inclusions as input data, to model the petroleum composition and then to calculate isopleths (iso-composition curves) and isochores (iso-bulk density curves). This software was calibrated by six natural oils (heavy oil to gas condensate) and two gases (wet gas and dry gas) of known composition.

The fragility of host minerals, like carbonates, can induce modifications on the initial φ_{vap} and T_h in fluid inclusions like changes in the bulk density of fluids. Some inclusions reequilibrate due to external conditions induced by thermal shock or local or regional stress (Larson *et al.*, 1973; Bodnar & Bethke, 1984; Prezbindowski & Larese, 1987; Oxtoby, 2000). This reequilibration phenomenon can produce the stretching (i.e. bulk volume increase after fluid trapping) of the inclusion and/or the leakage if deformation is coupled with a partial loss of hydrocarbons. Reequilibration phenomena can lead to over-estimation of the initial trapping temperature (Larson *et al.,* 1973). Reequilibrations induce loss of the initial physical and chemical conditions (if leakage occurs) of fluid trapping which is why, for instance, fluid inclusion study is often given up in carbonates. Then, it was understood that natural fluid inclusions could record physical conditions postdating their formation (Prezbindowski & Larese, 1987). For this reason, some authors tried to use information on reequilibrated fluid inclusions to characterise post-entrapment events. For example, it was demonstrated that T_h of reequilibrated aqueous inclusions may be useful for determining the peak temperature at the time of maximum burial (Prezbindowski & Larese, 1987; Tobin & Claxton, 2000).

The purpose of this paper is to construct a calibration in a φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram from known oil compositions to be able to estimate oil and gas types in any petroleum inclusion by only using φ_{vap} (20°C) and T_h as input parameters. We have also developed stretching and leakage simulations of virtual petroleum inclusions with known composition, in order to characterise φ_{vap} (20°C) and T_h variations induced by post-entrapment modifications. Then, the second aim of this paper is to decipher post-entrapment events affecting natural inclusions using φ_{vap} (20°C) and T_h data. We illustrate simulation data with two natural cases of fluid inclusions in calcite from well core samples of two carbonate reservoirs from the southern Gulf of Mexico, and two natural cases in quartz from La Cabaña Mine (Asturias, Spain) and North Sea.

3.4.3. Procedures and methods

3.4.3.1 Thermodynamic modelling of petroleum inclusion with constant composition and volume

Phases behaviour of a constant composition of petroleum mixture can be resumed in a *PT* projection by an isopleth constituted by the bubble-point curve and the dew-point curve (Danesh, 1998). The critical point is located at the intersect of the two curves. The isopleth limits the liquid domain, the gas domain and the two-phase domain. In the two phase domain the curves (20%, 40% ...) are iso-values of vapour volume fraction (figure 3.8, A).

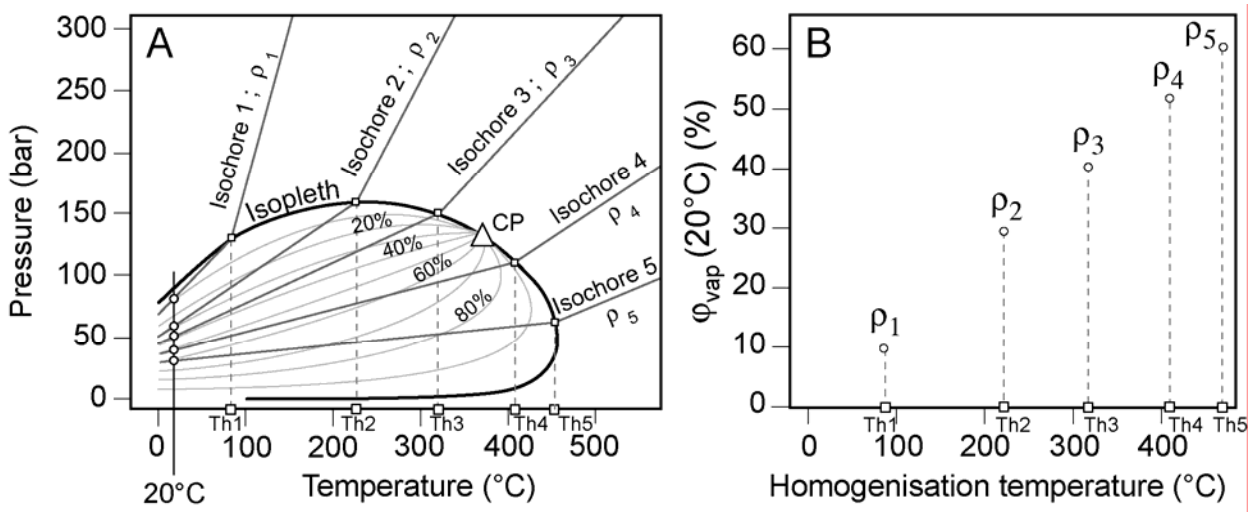


Figure 3.8. (A) PT diagram showing an isopleth corresponding to black oil and the iso-values of vapour volume fraction curves. Five different isochors corresponding to five different bulk densities are drawn. (B) φvap (20°C) vs. Th diagram showing the five different bulk densities of fluid. ρ : bulk density; φvap (20°C): vapour volume fraction at 20°C; Th: homogenisation temperature; CP: critical point.

The *PT* evolution of a petroleum-bearing inclusion follows iso-bulk density lines named isochores, first in the two-phase liquid-gas domain and then in the one-phase domain (figure 3.8, A). The transition temperature between the two- and the one-phase domains is called the homogenisation temperature (T_h). Homogenisation can occur into the liquid or the gas state and less frequently at the critical state. We can plot φ_{vap} (20°C) and T_h for different bulk densities of a fixed composition in a φ_{vap} (20°C) vs. T_h projection, as it is shown in figure 3.8 (B).

We use the Petroleum Inclusion Thermodynamics (PIT) modelling Software (Thiéry *et al.,* 2000) to simulate thermobarometric behaviour of natural oils in inclusions. *PVT* modelling of oil and gases is based on the Peng-Robinson equation of state (Peng & Robinson, 1976). In this work, we only consider the thermodynamic evolution of hydrocarbons mixtures avoiding chemical changes like cracking. Oil compositions used in simulations are:

- PIT Software reference oils (composition 1; 3-6; 8, Table 3.1),

- a typical black oil composition (composition 2, Table 3.1) (Danesh, 1998),
- a slightly modified oil composition from oil 8, modified on PIT, to obtain another a slightly heavier gas condensate composition with a critical point above 20°C (composition 7, Table 3.1).

Table 3.1. Compositions in mole percent of the eight different oils and gases used for simulations. *iC4*: iso-butane, *nC4*: n-butane, *C7+*: *C7* to *C∞*, *Cn1*: *C11* to *C15*, *Cn2*: *C15+*.

1		2		3		4		5		6		7		8	
North American black oil		Black oil (Danesh, 1998)		North Sea volatile oil high CO_2		North American volatile oil (II)		North American volatile oil (I)		North American critical oil		Condensate gas		North American condensate gas	
	mol %		mol %		mol %		mol %		mol %		mol %		mol %		mol %
N_2	0.00	N_2	0.16	N_2	0.00	N_2	1.55	N_2	0.42	N_2	0.66	N_2	0,00	N_2	1.38
CO_2	0.84	CO_2	0.91	CO_2	14.85	CO_2	0.29	CO_2	0.28	CO_2	1.80	CO_2	0.00	CO_2	0.79
C_1	26.57	C_1	36.47	C_1	40.56	C_1	51.97	C_1	62.06	C_1	59.66	C_1	72.14	C_1	76.43
C_2	10.74	C_2	9.67	C_2	7.82	C_2	11.72	C_2	9.50	C_2	12.89	C_2	9.14	C_2	7.92
C_3	9.27	C_3	6.95	C_3	6.72	C_3	9.23	C_3	6.19	C_3	6.53	C_3	5.16	C_3	4.30
C_4	6.82	iC_4	1.44	C_4	3.76	C_4	4.13	C_4	3.82	C_4	3.92	iC_4	0.82	C_4	3.06
C_5	5.18	nC_4	3.93	C_5	2.45	C_5	1.82	C_5	2.37	C_5	1.96	nC_4	1.83	C_5	1.72
C_6	1.76	iC_5	1.44	C_6	2.14	C_6	1.59	C_6	2.26	C_6	1.32	iC_5	0.89	C_6	1.41
C_7	4.26	nC_5	1.41	C_7	2.52	C_7	2.35	C_7	1.82	C_7	2.09	nC_5	1.43	C_7	0.92
C_8	3.79	C_6	4.33	C_8	2.23	C_8	2.04	C_8	1.57	C_8	1.70	C_6	1.99	C_8	0.64
C_9	3.38	C_{7+}	33.29	C_9	1.97	C_9	1.77	C_9	1.35	C_9	1.38	C_7	2.15	C_9	0.44
C_{10}	5.68			C_{10}	3.28	C_{10}	1.50	C_{10}	1.16	C_{10}	1.13	C_9	1.52	C_{10}	0.31
C_{12}	4.50			C_{12}	2.56	C_{11}	1.36	C_{11}	1.00	C_{11}	0.92	C_{10}	1.08	C_{11}	0.21
C_{15}	5.07			C_{14}	2.00	C_{12}	1.15	C_{12}	0.86	C_{12}	0.75	Cn_1	1.06	C_{12}	0.15
C_{18}	2.52			C_{17}	1.56	C_{13}	1.87	C_{13}	1.38	C_{13}	1.11	Cn_2	0.01	C_{13}	0.10
C_{20}	2.84			C_{19}	1.73	C_{16}	1.40	C_{16}	1.02	C_{15}	0.41			C_{14}	0.07
C_{23}	2.00			C_{22}	1.19	C_{18}	1.06	C_{18}	0.76	C_{17}	0.60			C_{15}	0.05
C_{27}	2.12			C_{25}	1.04	C_{20}	1.12	C_{19}	0.56	C_{19}	0.40			C_{16}	0.03
C_{33}	1.50			C_{31}	1.02	C_{23}	0.91	C_{22}	0.73	C_{22}	0.50			C_{17}	0.02
C_{45}	1.18			C_{43}	0.60	C_{28}	0.68	C_{27}	0.52	C_{29}	0.28			C_{20}	0.05
						C_{38}	0.51	C_{37}	0.36						

φ_{vap} (20°C) and T_h were calculated at different fluid bulk densities for a fixed composition by means of the PIT Software in a 10°C steps displacement of isochores along the bubble-point curve and the dew-point curve from high densities towards low densities.

φ_{vap} (20°C) for each bulk density was then plotted against the homogenisation temperatures in a φ_{vap} vs. T_h projection. This procedure was repeated for the eight reference oil compositions, from gas condensate to black oil (Table 3.1).

3.4.3.2 Thermodynamic modelling of petroleum inclusion with constant composition and volume variation

The stretching phenomenon consists on an irreversible volume expansion of a fluid inclusion upon heating caused by deformation of the inclusion walls due to fluid expansion (Diamond,

2003). No loss of chemical constituents is implied. The fluid expansion can be produced by a positive differential of pressure between fluid in the inclusion (P_{inc}) and pore pressure (P_{pore}) of the reservoir rock. Thermodynamic consequences of stretching are the decrease of bulk density and P_{inc} caused by a bulk volume increase. φ_{vap} (20°C) and T_h vary with the bulk density increase, but the bulk composition of the fluid within the inclusion remains constant. Stretching was simulated by a decrease of the bulk density of a constant fluid composition, by a displacement of isochores along the bubble-point curve and the dew-point curve towards low densities, as it is shown in figure 3.9 by the (arrow "A").

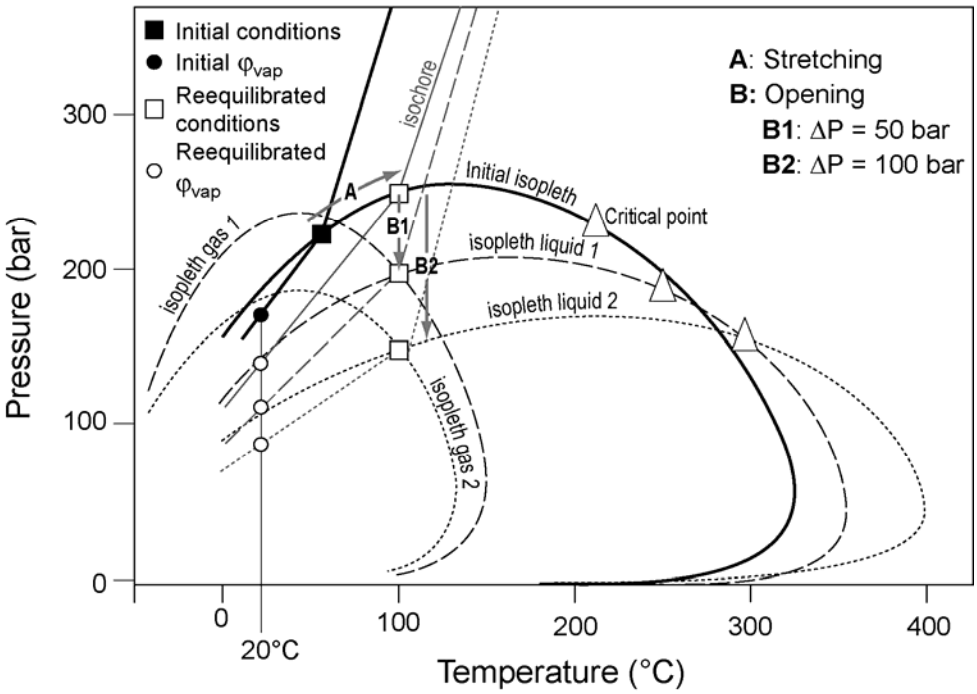


Figure 3.9. *PT* diagram showing the initial isopleth of volatile oil (4) contained in a virtual inclusion. Initial conditions are differentiated with reequilibrated conditions after stretching (A) and leakage (B). Gas and liquid isopleths of two flash scenarios resulting from leakage at 100°C are drawn.

We simulated the stretching phenomena of a virtual fluid inclusion filled by known oil composition using the PIT Software. We calculated φ_{vap} (20°C) for each petroleum composition of virtual petroleum inclusions during stretching by means of a series of isochores with increasing T_h and then decreasing bulk density. φ_{vap} (20°C) for each bulk density was then plotted against the homogenisation temperatures in a φ_{vap} vs. T_h projection.

3.4.3.3 Thermodynamic modelling of petroleum inclusion with compositional variation

The leakage phenomenon consists on the loss of components from the inclusion cavity and is generally associated with volume changes. Leakage can occur by diffusion through the mineral

lattice or through nanocracks (Bakker & Jansen, 1991, 1994; Vityk *et al.,* 2000). A combined volume increase and a subsequent opening of the inclusion induce a combined drop on fluid pressure and bulk density affecting the inclusion. If the new pressure conditions are compatible with the two-phase domain, exsolution of a gas phase should occur; in this case, leakage of the most volatile phase should be considered. Bakker & Jansen (1991) showed that the smaller molecules of a fluid inclusion mixture can preferentially leak even in a one-phase domain. Therefore, the gas phase or the lightest components of the liquid phase will leave the inclusion, and the heaviest components will remain. The result is that the composition of the remaining oil in the inclusion will be heavier than the oil composition before leakage.

We simulated, using the PIT Software, leakage phenomena in fluid inclusions and their impact on φ_{vap} and T_h for a known volatile oil composition (volatile oil 4, Table 1) from flash calculations. They consisted on isothermal pressure drops, with new *PT* conditions located into the two-phase domain of the initial petroleum mixture. We calculated new compositions of the liquid phase and the gas phase at equilibrium. Subsequently, we calculated the φ_{vap} (20°C) for an inclusion containing the residual liquid composition, gas demixed is assumed to be lost (out of the system). Isothermal pressure drops of 50 bar and 100 bar at 50°C, 100°C and 150°C were considered. An example of flash treatment at 100°C on a *PT* projection is shown in figure 2, with arrows named “B1” and “B2”.

However, these leakage simulations do not take into account the bulk inclusion volume increase. In nature, most leakage phenomena are associated with stretching of the inclusions and the subsequent increase of T_h (figure 3.9). Therefore, φ_{vap} vs. T_h evolution in the case of leakage is a combination of:

- bulk density decrease by stretching of the inclusion,
- bulk density decrease by loss of matter,
- heaviness of petroleum by concentration of high density components in inclusion.

3.4.3.4 Procedure of T_h measurements

The natural studied samples were cut and prepared as thick doubly-polished section of appreciatively 100 µm in thickness to be suitable for the microthermometric measurements. Microthermometric data were acquired on a ®Linkam MDS 600 stage adapted on an ®Olympus BX 50 microscope. This permits the observation of the phase transitions of the fluid inclusions between -193 to +600°C, with an overall accuracy of 0.1°C. The microscope is also equipped with a UV-light source (λ=365 nm) allowing the recognition of fluorescent petroleum-bearing inclusions and fluorescent oils color determination using a U-MNU2 exiting filter (straight band, 360-370 nm) and a LP400 longpass emission filter (>400 nm). Obtained temperature data are presented as T_h histograms in order to emphasise the T_h variations.

3.4.3.5 Procedure of φ_{vap} (20°C) measurements

φ_{vap} (20°C) in petroleum inclusions were calculated from Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) volumetric reconstruction, acquired at the CREGU-G2R laboratory on a ®Biorad Rainbow system adapted to a ®Nikon inverted microscope. The detailed principles and procedures to acquire CLSM images are described by Pironon *et al.* (1998). Incident radiation was an Argon laser at 488 nm and a diode laser at 405 nm in the case of deep blue UV-color inclusions. The objective used was an oil immersion 60x. This method allows volume estimation of the cavity of a petroleum inclusion with an accuracy greater than 95%. The x-y resolution is 0.2 µm and the resolution along the z-axis is ca. 0.5 µm.

During CLSM study, thick polished sections of rocks are fixed on a glass plate with paraffin in order to keep them immobile during image acquisition. As Pironon *et al.* (1998) suggested, the volume of the spherical vapour bubbles was calculated from its diameter measured in the image recorded by transmission.

Each x-y plane obtained by CLSM is treated as an independent image on ImageJ Software and converted into Tiff format in order to be processed with digital image processing software like ®Adobe Photoshop. The aim of this treatment is to remove eventual fluorescent objects other than the measured inclusion. Igor software (®Wavemetrics) is then used to threshold the images, reconstruct the voxels (3D pixels) and then to calculate the volume. The percentage of error on the estimate of φ_{vap} (20°C) was calculated considering an error of ± 0.2 µm on the measurement of the bubble diameter and an error in oil volume measurement of 5%. φ_{vap} (20°C) was calculated from oil volumes of 10 μm^3, 100 μm^3 1000 μm^3 and 10000 μm^3. We obtain little standard deviation from oil volume in inclusions greater or equal to 100 μm^3.

3.4.4. Samples

We measured the φ_{vap} (20°C) and T_h values of petroleum-bearing fluid inclusions of two natural calcite samples (Cal_1 and Cal_2) and two natural quartz samples (Q_1 and Q_2). We chosen two rheollogcally distinct minerals to illustrate the importance of host mineral fragility, firstly noted by Turgarinov & Naumov (1970), on the preservation of physical properties of natural petroleum inclusions.

Cal_1 and Cal_2 are Cretaceous carbonate reservoirs filling fracture cements of two different oil fields in the southern Gulf of Mexico. Cal_1 sample is a peloïdal bioclastic packstone containing fragments of echinoderms and bivalves. Fractures are filled by blocky calcite cements subsequently cutted by stylolites. Dirty-core coarsely euhedral dolomite rhombs are stucked the on stylolites. Petroleum-bearing fluid inclusions are distributed randomly within the blocky calcite cement. They consist of equant shaped two-phase (L_{oil}-V) and three-phase (L_{oil}-V-$S_{bitumen}$; L_{oil}-L_{water}-V) inclusions with high φ_{vap} (figure 3.10, A). The liquid oil is systematically colorless.

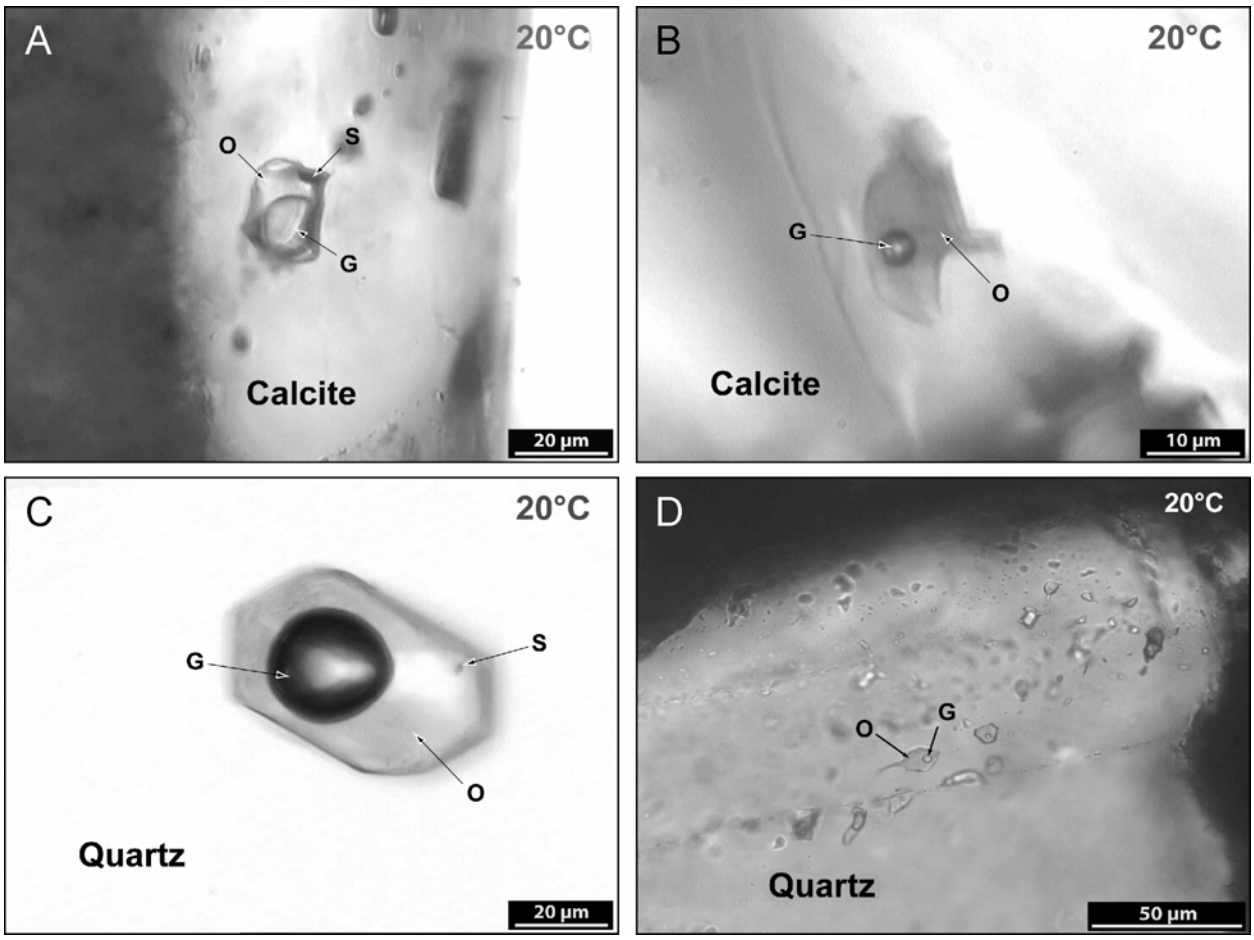


Figure 3.10. Photomicrographs of petroleum inclusions in diagenetic minerals, A and B in calcite, A: Cal_1, B: Cal_2; C and D in quartz, C: Q_1, D: Q_2. Each photo has been taken at 20°C. G : gas; O : oil; S : solid.

The Cal_2 sample is a of foraminifer mudstone showing multiple fracturing episodes, each filled up by several generation of calcite cements. The last fracturing stage is filled by combination of calcite cement and solid bitumens. Cement consists of a drusy mosaic of equant spar. Petroleum-bearing fluid inclusions are located in this last cement generation along fracture planes affecting these crystals. They consist of two-phase (L_{oil}-V) inclusions with variable φ_{vap} (20°C) (figure 3.10, B). The liquid oil is mainly light brown and sometimes colorless. The fluid inclusions shapes vary from regular elongated to irregular.

Q_1 samples comes from Triassic-early Jurassic fluorspar district of Berbes (Garcia-Iglesias & Touray, 1976) in Asturias, Spain. Quartz crystals are millimetric to centimetric crystalline bi-pyramidal crystals containing petroleum inclusions. Inclusions are negative crystal shaped three-phase inclusions (L_{oil}-V-$S_{bitumen}$) made up by translucent oil and very small solids of bitumen (figure 3.10, C). They are located along growth bands parallel to the crystal faces.

Q_2 consists on quartz overgrowths in a sandstone reservoir from the Brent formation (North Sea). Petroleum-bearing fluid inclusions are located on fracture planes affecting quartz cores and overgrowths, or distributed in overgrowths or at core-overgrowth boundary. Petroleum-bearing fluid inclusions are equant to irregularly shaped, two-phase (L_{oil}-V) inclusions with

variable φ_{vap} with a mainly light brown colored liquid oil (Figure 3.10, D). Chronology between these petroleum inclusion populations is difficult to establish.

3.4.5. Results

3.4.5.1 Calibration of a φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram from known oil compositions

Several φ_{vap} (20°C) and T_h have been measured for a series of bulk density for each considered oil and gas composition. Figure 3.11 and Table 3.2 present the results of φ_{vap} (20°C) and T_h calculated from thermodynamic simulations for the eight compositions of oils and gases. Figure 3.11 is a φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram showing different curves obtained for each composition.

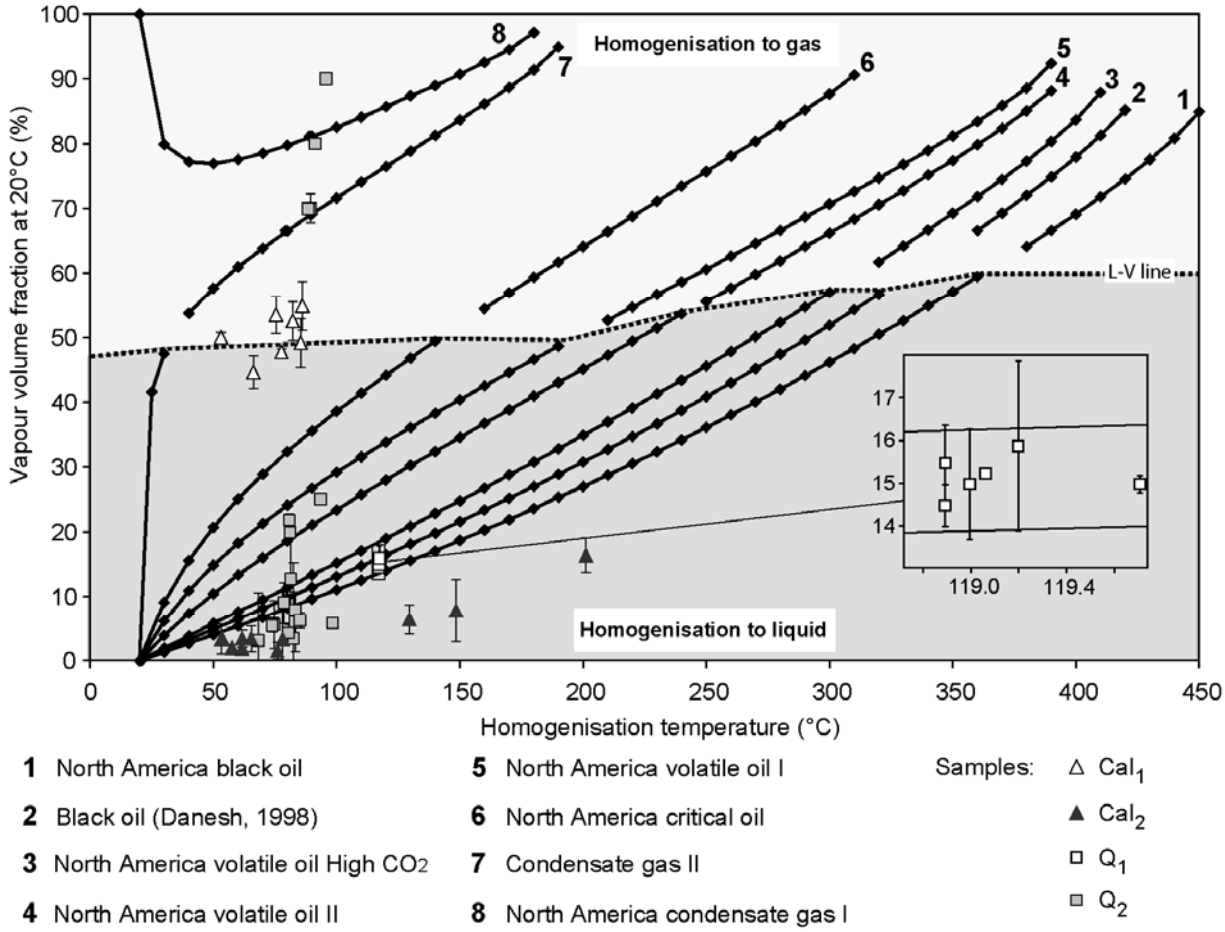


Figure 3.11. φ_{vap} (20°C) vs. T_h for virtual inclusions having trapped eight different reference oils.

Table 3.2. Results of φ_{vap} (20°C) and T_h calculations of virtual variable bulk densities inclusions with eight known oil compositions.

Curve number	1	2	3	4	5	6	7	8

Oil Types	North American black oil	Black oil (Danesh, 1998)	North Sea volatile oil high CO_2	North American volatile oil (II)	North American volatile oil (I)	North American critical fluid	Condensate gas	North American condensate gas
T_h (°C)	φ_{vap} (20°C) (%)							
	Homogenisation into liquid phase							
20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
30	1.4	1.7	2.0	3.9	6.2	9.1	47.5	79.9
40	2.7	3.3	3.9	7.4	10.9	15.6	53.7	77.3
50	4.1	4.9	5.8	10.4	14.9	20.7	57.7	77.0
60	5.4	6.5	7.7	13.4	18.3	25.1	61.0	77.6
70	6.8	8.2	9.5	16.1	21.3	28.9	63.9	78.6
80	8.3	9.8	11.4	18.6	24.1	32.4	66.6	79.8
90	9.7	11.5	13.4	21.1	26.8	35.6	69.2	81.1
100	11.1	13.1	15.2	23.4	29.2	38.6	71.7	82.6
110	12.6	14.8	17.1	25.8	31.6	41.4	74.2	84.1
120	14.1	16.5	19.0	28.0	33.9	44.2	76.5	85.7
130	15.6	18.2	20.9	30.3	36.1	46.9	78.9	87.4
140	17.1	19.8	22.9	32.4	38.3	49.4	81.3	89.0
150	18.7	21.6	24.8	34.6	40.4		83.7	90.8
160	20.3	23.4	26.8	36.8	42.5	54.5	86.2	92.6
170	21.9	25.2	28.8	38.9	44.6	57.0	88.7	94.6
180	23.6	27.1	30.8	41.0	46.7	59.4	91.5	97.2
190	25.4	28.9	32.9	43.1	48.7	61.8	95.0	
200	27.0	30.8	34.9	45.2		64.2		
210	28.8	32.8	37.0	47.3	52.7	66.5		
220	30.6	34.7	39.2	49.4	54.7	68.8		
230	32.4	36.7	41.3	51.5	56.7	71.2		
240	34.2	38.8	43.4	53.7	58.7	73.5		
250	36.2	40.9	45.6	55.6	60.7	75.8		
260	38.1	43.0	47.9	57.7	62.7	78.1		
270	40.0	45.2	50.1	59.8	64.7	80.4		
280	42.0	47.4	52.4	62.0	66.7	82.8		
290	44.1	49.6	54.7	64.2	68.7	85.3		
300	46.2	51.9	57.0	66.3	70.7	87.7		
310	48.3	54.3		68.4	72.7	90.6		
320	50.5	56.7	61.8	70.6	74.8			
330	52.6		64.3	72.8	76.9			
340	54.9		66.8	75.2	79.0			
350	57.2		69.3	77.5	81.2			
360	59.5	66.7	71.9	79.9	83.5			
370		69.3	74.6	82.4	85.9			
380	64.2	72.1	77.4	85.1	88.6			
390	66.7	74.9	80.4	88.2	92.4			
400	69.2	78.0	83.7					
410	71.8	81.3	88.0					
420	74.6	85.3						
430	77.6							
440	80.9							
450	85.0							
	Homogenisation into gas phase							

For each composition two curves are constructed, one for the lowest φ_{vap} values corresponding to homogenisations into the liquid phase, and one for the highest φ_{vap} values corresponding to homogenisations into the gas phase. The critical conditions are located between the two curves for each oil and gas composition. Critical points separating homogenisation into liquid from homogenisation into gas are located in a narrow range of φ_{vap} (20°C), between 45% and 60% from gas condensate to black oil. This change of state of homogenisation condition is marked in

figure 3.11 by the L-V line. Consequently, a petroleum inclusion with an φ_{vap} (20°C) greater than 60% at 20°C will never homogenise into liquid. No liquid homogenisation occurs for gas condensate n°8 above 20°C, the critical temperature is -23°C.

We observe that the φ_{vap} (20°C) for a fixed T_h is different according to the oil composition. For example, an inclusion observed at 20°C (room temperature), with a T_h at 30°C, has a φ_{vap}:

- around 47% in gas condensate-bearing inclusion,
- around 9% in critical fluid-bearing inclusion,
- between 2% and 6% in volatile oil-bearing inclusion,
- around 1.5% in black oil-bearing inclusion.

In fact, the slope of the vapour volume fraction evolution with T_h is not the same according to the oil composition. Black oils show a straighter line interpolation whereas curvature of the interpolated line for the light oil composition increases.

So, figure 3.11 can help us to discriminate between oil types; thus, it can be used in natural petroleum inclusions with unknown oil composition, with the objective of estimating oil types in inclusions.

3.4.5.2 Effect of volumetric variation (stretching) on φ_{vap} (20°C) and T_h

In figure 3.11, each curve simulates the evolution of the vapour volume fraction at 20°C with T_h at different bulk density. After stretching of an inclusion, the decrease of bulk density implies the T_h increase, along the bubble-point curve and the dew-point curve location for a fixed composition. Then, φ_{vap} (20°C) vs. T_h evolution strictly follows the compositional curves drawn in figure 4.

An example of stretching simulation of a virtual inclusion filled by volatile oil (composition 4, Table 3.1) is shown in figure 3.12. Initial T_h is 50°C, φ_{vap} (20°C) vs. T_h evolution by stretching follows the interpolation curve of composition 4.

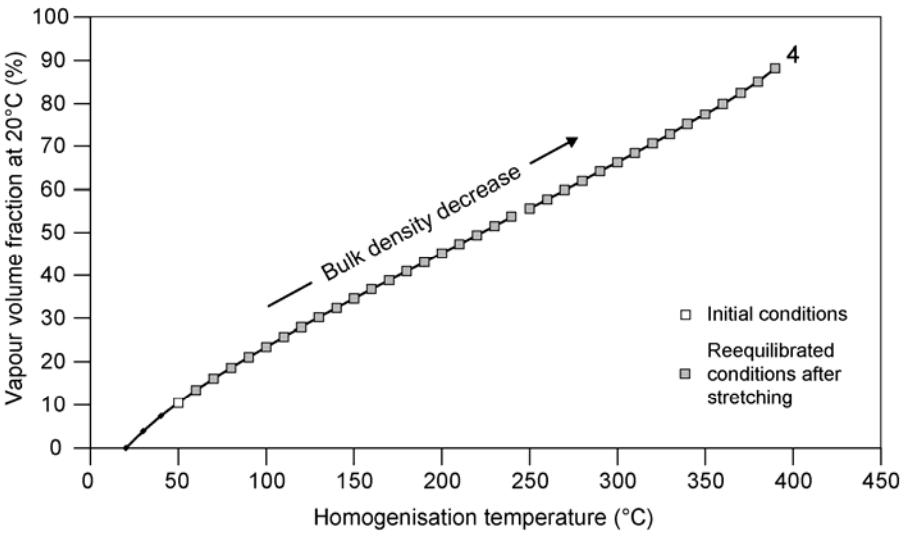


Figure 3.12. φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram showing the φ_{vap} (20°C) and T_h evolution during bulk density decrease by stretching of a virtual inclusion filled by volatile oil (composition 4, Table 1).

3.4.5.3 Effect of compositional variation (leakage) on φ_{vap} (20°C) and T_h

Figure 3.13 and Table 3.3 summarize the results of leakage simulations for a volatile oil (II) composition. Leakage has been simulated at 50°C, 100°C and 150°C, with a drop of pressure inside virtual inclusions of 50 bar and 100 bar. These flash calculations produce different residual liquid oil compositions after gas phase separation. Figure 3.13 is a plot of φ_{vap} (20°C) vs. T_h of the initial volatile oil composition and φ_{vap} (20°C) vs. T_h of residual liquid after leakage (i.e. loss of gas phase after phase separation). φ_{vap} values of residual liquids are lower than φ_{vap} of the initial liquid. φ_{vap} is lower for a pressure drop of 100 bar than for a pressure drop of 50 bar.

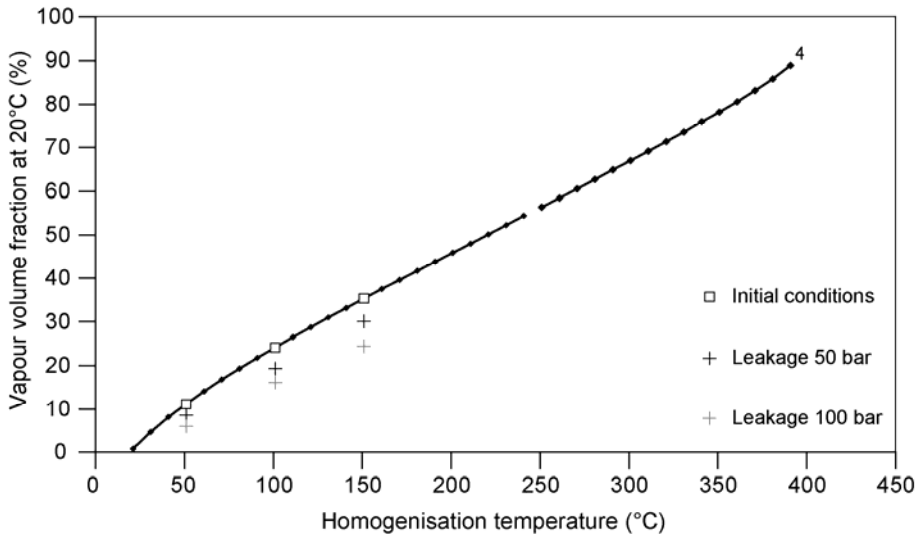


Figure 3.13. φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram showing results of simulated leakages of a virtual inclusion containing volatile oil (composition 4, Table 1).

Table 3.3. Results of simulated leakages of a virtual inclusion containing volatile oil (II) n°4. Leakage was simulated at 50°C, 100°C and 150°C, with a drop of pressure inside the inclusion of 50 bar and 100 bar.

	Initial conditions	ΔP = 50 bar	ΔP = 100 bar
T_h (°C)	φ_{vap} (20°C) (%)		
50	10.4	7.8	5.2
100	23.4	18.6	15.4
150	34.6	29.4	23.7

3.4.6. Applications

Seventeen petroleum-bearing fluid inclusions from the Gulf of Mexico well cores, trapped in calcite, and twenty four in quartz from Spain and from North Sea were chosen for applications. Results of analytical measurements are compiled in Table 3.4 and plotted in a φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram (figure 3.14).

Cal_1 sample shows hydrocarbon inclusions with high φ_{vap} (20°C) between 44.6% and 54.9%. Cal_2 sample shows hydrocarbon inclusions with low φ_{vap} (20°C), ranging from 1.5% to 16.4%. Most of the inclusions have φ_{vap} (20°C) <4%. Inclusions trapped in Q_1 show medium φ_{vap} (20°C) values ranging from 14.9% to 15.5%. Inclusions trapped in Q_2 show variable φ_{vap} (20°C) values ranging from 90.0% to 3.1%.

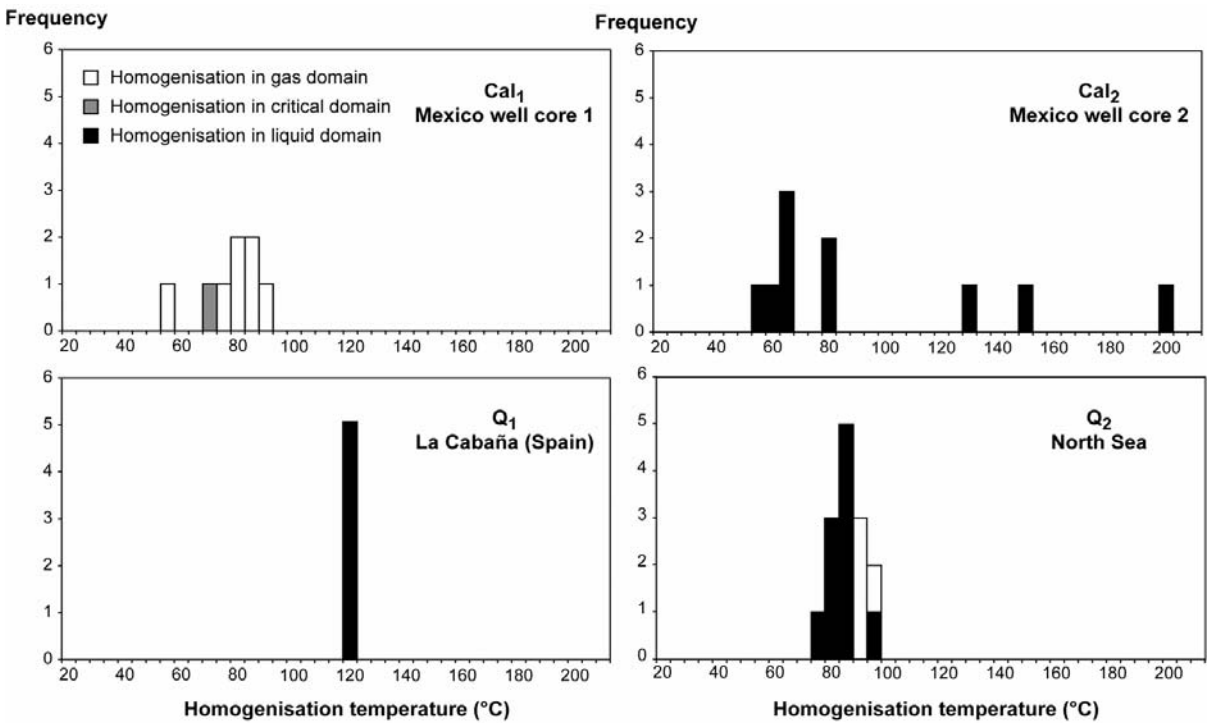


Figure 3.14. Homogenisation temperature histograms of petroleum inclusions of the four studied samples.

Table 3.4. T_h and φ_{vap} (20°C) data of petroleum inclusions of the four studied samples.

Sample	Host mineral	Inclusion	Oil color	UV Color	Oil volume (µm³)	Bubble diameter (µm)	Bubble radius (µm)	Bubble volume (µm³)	T_h (°C)	φ_{vap} (20°C) (%)	absolute error
Cal_1	Calcite	1	Colorless	Strong blue	210	6.0	3.0	169.6	66.6	44.6	2.5
		2			74	5.1	2.6	90.1	87.0	54.9	3.8
		3			36	4.7	2.4	39.4	83.0	52.5	3.0
		4			75	5.5	2.8	86.4	76.0	53.5	2.9
		5			187	*	*	180.3	86.3	49.1	3.8
		6			1016	13.2	6.6	928.4	78.3	47.7	0.5
		7			995	12.4	6.2	993.0	53.1	50.0	0.7

Cal_2	Calcite	8	Light brown	Yellow green	234	1.9	0.9	3.5	76.6	1.5	1.3
		9			406	3.0	1.5	14.1	61.9	3.4	1.3
		10			2534	4.4	2.2	45.2	61.9	1.8	0.3
		11			198	4.2	2.1	38.8	205.4	16.4	2.6
		12			251	2.6	1.3	8.8	65.7	3.4	2.0
		13	Yellow		83	2.4	1.2	7.0	151.2	7.8	4.8
		14			1456	3.9	1.9	29.9	57.7	2.0	0.4
		15			41	1.4	0.7	1.4	78.8	3.3	7.4
		16	Clear yellow		186	2.9	1.4	12.6	131.7	6.4	2.3
		17			216	2.4	1.2	7.6	53.3	3.4	2.3
Q_1	Quartz	18	Colorless	Blue	36075	23.0	11,.5	6367.4	119.7	15.0	0.2
		19			2010	8.7	4.3	339.9	118.9	14.5	0.5
		20			1054	7.2	3.6	192.9	118.9	15.5	0.9
		21			459	5.4	2.7	81.0	119.0	15.0	1.3
		22			286	4.7	2.3	54.0	119.2	15.9	2.0
Q_2	Quartz	23	Colorless	Blue	6450	16.0	8.0	2145.0	94.7	25.0	0.2
		24			186	3.2	1.6	16.0	84.0	7.9	2.5
		25			67	2.0	1.0	4.3	84.1	6.0	4.7
		26			15	1.0	0.5	0.5	83.4	3.4	11.8
		27			460	4.0	2.0	31.0	86.1	6.3	1.2
		28			38	2.2	1.1	5.4	82.2	12.7	8.0
		29			985	8.0	4.0	275.0	81.6	21.8	1.0
		30			950	7.6	3.8	230.0	81.9	19.9	1.0
		31			45	1.4	0.7	1.4	68.7	3.1	7.5
		32			112	2.8	1.4	11.1	79.4	9.0	3.2
		33			958	4.8	2.4	589.0	74.6	5.8	0.8
		34			123	2.4	1.2	7.3	75.2	5.6	3.7
		35			1547	5.7	2.8	95.3	99.7	5.8	0.6
		36			456	3.4	1.7	20.5	81.2	4.3	1.3
		37			615	4.1	2.0	35.1	74.5	5.4	1.0
		38			650	17.1	8.5	2600.0	92.4	80.0	0.2
		39			55	6.3	3.1	128.3	90.4	70.0	2.2
		40			654	22.4	11.2	5886.0	97.0	90.0	0.1
		41			1564	19.1	9.6	3649.3	89.5	70.0	0.1

Homogenisation temperature histograms of the four studied samples are plotted in figure 3.14. Petroleum inclusions of Cal_1 have T_h ranging from 53.1°C to 87.0°C into the gas phase and a T_h of 66.6°C into the critical phase. Petroleum inclusions of Cal_2 have T_h ranging from 53.3°C to 205.4°C all into the liquid phase. Homogenisation temperature and colour of oil do not show any correlation. Petroleum inclusions of Q_1 have T_h values tightly distributed between 118.9°C to 119.7°C into the liquid phase. Petroleum inclusions of Q_2 have T_h values ranging from 68.7°C to 99.7°C. Inclusions having homogenisation in the gas phase show high T_h ranging from 89.5°C to 97.0°C, others homogenise in the liquid state.

3.4.7. Discussion

In the Q_1 sample, the host mineral is quartz and (T_h ; φ_{vap} (20°C)) plotted points are focused at the same position. This sample seems to have originally trapped black oil, and no post-entrapment modification is recorded.

In the Cal_2 sample, plotted points are aligned under the black oil interpolation curve. Simulations showed us that petroleum inclusions having the same composition evolve along characteristic curves in a φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram. Bulk density decreases along these curves with increasing T_h. Then, in nature, inclusion populations located along these curves will be considered as stretched inclusions. Thus the initial T_h and φ_{vap} (20°C) of preserved petroleum inclusions will correspond to the lowest T_h and φ_{vap} (20°C). In Cal_2 sample, distribution of the plotted points suggests that petroleum inclusions belong to the same population and trapped a similar very heavy oil. Most of inclusions are stretched and the original T_h of the inclusions can be estimated near the lowest T_h data, around 50°C. No leakage is suspected from their distribution pattern.

In the Q_2 sample, the host mineral is quartz, T_h are very close, but φ_{vap} (20°C) shows large variations. In the φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram of figure 3.11, the plotted points are aligned in vertical positions. Simulations of post-entrapment events do not allow this style of evolution. Moreover, quartz is a resistant mineral and is less sensitive to post-entrapment reequilibrations. All this suggest that this style of vertical variation is due to different petroleum compositions trapped in inclusions in different *PT* conditions.

In the Cal_1 sample, the points are close but too far for a unique composition and *PT* trapping condition estimation. The distribution of points between the gas condensate and the critical oil curves of figure 3.11 allow us to conclude that a gas condensate type bearing inclusion is involved. In addition, the φ_{vap} (20°C) vs. T_h projection shows dispersion (figure 3.11) along the L-V line. The dispersion does not strictly follow the φ_{vap} (20°C) vs. T_h evolution. Simulations showed that the leakage effect on φ_{vap} (20°C) and T_h of a given fluid inclusion will vary depending on the relative intensity of volume change and loss of light components. In comparison with only the stretching effect of fluid inclusion, leakage can lead to a lower increase or a decrease of φ_{vap} (20°C). In nature, a petrographically related petroleum fluid inclusion population, plotted in a φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram, crossing petroleum composition characteristic curves will be considered as inclusions having leaked. Composition variation or combination of stretching and leakage can explain the dispersion of data from Cal_1 inclusions. In the hypothesis of reequilibration, inclusions having the lowest T_h may have best preserved the initial conditions of trapping.

3.4.7.1 Post trapping events

It was demonstrated above that the physical behaviours of petroleum fluid in inclusions were modified during stress of the inclusions. The fragility of the host mineral is a key factor in recording these modifications. Stretching induces an increase in φ_{vap} (20°C) and T_h, while the loss of light components during leakage induces a decrease of φ_{vap} (20°C).

Plotting vapour volume fraction data at 20°C and T_h of inclusions in a sample in a φ_{vap} (20°C) vs. T_h calibrated diagram can lead to the recognition of several cases:

- Case 1- all plotted data are focused on a unique position (figure 3.14, A). This is often the case in resistant minerals like quartz. All the inclusions having the same composition are trapped at a similar *PT* condition and no post-entrapment event is recorded.

- Case 2- the plotted data are characterised by a trend which follows the φ_{vap} (20°C) vs. T_h evolution of known oil composition (figure 3.14, B). All the inclusions have same composition corresponding to the oil type involved. Most of the inclusions have stretched and are reequilibrated during a post-entrapment event. The initial T_h is the lowest T_h. Others values correspond to T_h acquired from reequilibration during post-entrapment history.

- Case 3- the plotted data are characterised by a decreasing trend which does not follow an φ_{vap} (20°C) vs. T_h evolution of a known oil composition (figure 3.14, C). We can conclude that the compositions of the inclusions are all different. Most of the inclusions are reequilibrated during a post-entrapment event. The initial T_h is the lowest T_h. Others values correspond to T_h acquired from reequilibration. The magnitude of dispersion of points from initial conditions results from a combination of stretching and loss of light components. This relative intensity is itself controlled by the crystallographic location of inclusions in minerals. This feature is characteristic of leakage.

- Case 4- several groups of points showing increasing trends which follow φ_{vap} (20°C) vs. T_h evolutions of known oil compositions (figure 3.14, D). All the inclusions in each group have the same composition. It can be concluded that two populations of inclusions have been affected by stretching.

- Cases 5- the plotted data are characterised by a vertical trend (figure 3.14, E). Inclusions were trapped at different *PT* conditions and filled by different oil compositions. No post-entrapment event is recorded.

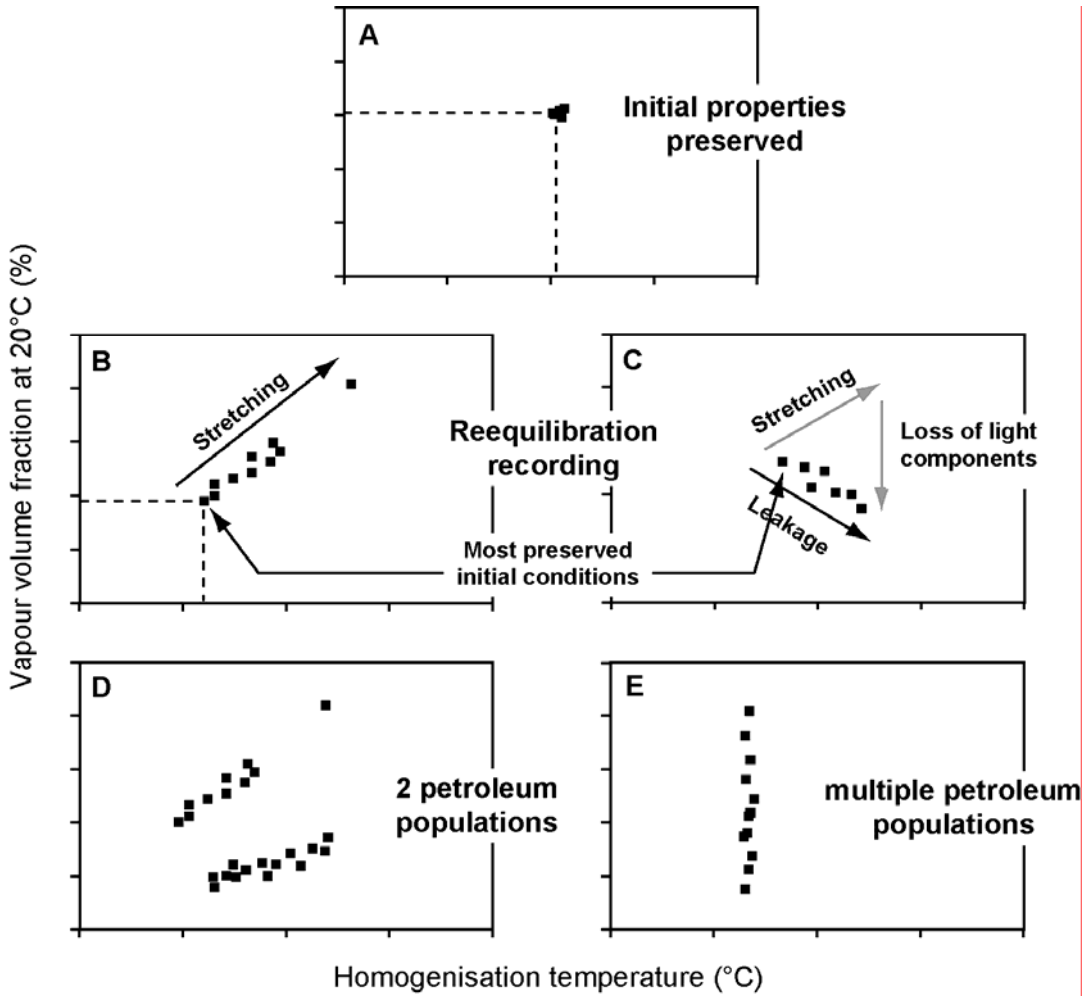


Figure 3.14. φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagrams illustrating different cases of post-entrapment events affecting petroleum inclusions.

In natural samples, the vapour volume fraction at 20°C in a fluid inclusion after leakage results from two opposing phenomena:

1- the loss of light components after leakage leads to a φ_{vap} (20°C) decrease,
2- the volume change occurring during the opening of nanocracks or the stretching of the inclusion associated with leakage leads to φ_{vap} (20°C) increase.

We simulate some leakage phenomenon using volatile oil II (n°4, Table 3.1), a medium composition oil, in order to be closest to gas condensate and black oil behaviours. Simulations of leakage of this oil composition allow us to envisage the same behaviours of other petroleum composition. Leakage phenomenon was simulated from liquid phase conditions to the two phase domain. From gas phase conditions to the two phase domain, leakage seems to have a similar effect.

Many geological processes can induce post-entrapment modifications by pressure difference between the fluid in the inclusion and the fluid from the connected pores of the rock. Temperature increase can induce strong pressure increase in inclusions and lead to stretching or leakage phenomena. Temperature increase is met in case of subsidence in a sedimentary basin, but can be also due to salt bodies or magmatic intrusions or thermochemical sulphate

reduction (TSR). Pressure differential may equally be met in case of petroleum reservoir depletion or in case of quick uplift.

Mechanical stress of rock, like that occurring during tectonic events, can also induce reequilibration of fluid inclusions. In this case, reequilibration is not due to fluid pressure differential between pressure inside inclusion and pore pressure, but to fracturing of rock by mechanical stress during compressive or extensional tectonic phases. Other fluid inclusions reequilibrations can be produced during core sampling, sample preparation or inclusion study. Repeated heating of samples during microthermometric measurements is also a frequent cause of reequilibrations in fragile mineral (Bodnar & Bethke, 1984). Non-geological sources of reequilibration can also cause strong increase of T_h beyond that caused by geological events.

The reequilibration simulations we present are based on the thermodynamic equilibrium of hydrocarbons. They lead us to conclude that modification of the initial physical properties of petroleum inclusions during reequilibration induces increase of the T_h of inclusions. However, chemical interactions or chemical reactions like thermal cracking of hydrocarbon molecules are not taken into account in this paper. Okubo (2005) carried out an experimental evaluation of T_h change after thermal cracking of petroleum trapped in inclusions in quartz. He concluded that T_h can decrease after cracking of hydrocarbon molecules. These experiments were performed using petroleum inclusions trapped in quartz host mineral to allow high temperature heating between 348°C and 385°C. Dominé *et al.* (2002) investigated the thermal stability of petroleum and concluded that mature oils will be stable up to 240-260°C, and that thermal cracking of oil is not possible under reasonable basin conditions. At temperatures higher than 200°C, fluid inclusions in fragile minerals should show first pressure reequilibration before chemical cracking. Pressure reequilibration seems to be the most frequent phenomenon affecting fluid inclusions at sedimentary basin temperatures.

3.4.8. Conclusions

Fluid inclusions, considered as aliquots of the fluid composition in basin conditions, may help the petroleum geologist to understand and to reconstruct the *PT* filling conditions of a petroleum reservoir. Moreover, a geologist using this technique has an efficient tool to determine the nature of the original petroleum fluid.

The position of (T_h ; φ_{vap}) point of a petroleum inclusion in a φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram is characteristic of a given oil type. We can conclude that the vapour volume fraction at 20°C in a petroleum inclusion with known T_h gives information about oil type content. The precise oil composition cannot be revealed by this way but only the nature of the oil type (gas condensate, critical oil, light oil, black oil). However a small compositional variation can be underlined. Multiple oil generations with different composition can be deciphered.

But, in fragile minerals, fluid inclusions can record post-entrapment events by mechanical reequilibration with a new set of *PT* conditions. Consequently, fluid inclusions will not remain at the initial state, and furthermore, can contain a modified fluid composition.

Simulations of stretching and leakage phenomena have been made to study the impact of reequilibration on the physical properties of virtual petroleum inclusions with known composition considering thermodynamic equilibrium and no chemical reaction such as the cracking of hydrocarbons compounds. Simulations have been performed using the PIT modelling software (Thiéry *et al.*, 2000, 2002). The results of stretching simulations show a characteristic increase of T_h and φ_{vap} (20°C) and permit us to draw petroleum composition calibration curves. Simulation results of preferential loss of light components during leakage show a lower increase or a decrease of φ_{vap} (20°C). Stretching associated with leakage induces an increase of T_h. These two cases of reequilibration of petroleum inclusion show, in every petroleum composition, an increase of T_h. Consequently, the most preserved inclusion in a unique population will have the lowest T_h.

Plotting the physical properties (T_h and φ_{vap} (20°C)) of natural cases as input data allows us to establish the petroleum type trapped within the inclusions and to visualise possible post-entrapment events. Also, multiple petroleum inclusion generations can be detected.

Stretching or leakage can be originated after thermal (burial, salt dome presence, microthermometric study), barometric (pressure drop by uplift or depletion by fracturing), or mechanical (core sampling, sample preparation) causes. Inclusions in fragile minerals can be very informative even in the case of intense post-entrapment events. Oil types and initial T_h can be determined using a φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram, stretching or leakage can be pointed out.

This new approach of petroleum-bearing fluid inclusion does not require many measurements as classical fluid inclusions statistical procedures. Measurements are focused on inclusions showing the lowest T_h inside a fluid inclusions population.

We hope that fluid inclusionists not owning petroleum thermodynamics software, like the PIT Software, will find an efficient tool using the calibrated φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram (figure 3.11) to determine oil composition and to presume origin of post-entrapment modifications.

3.4.9. Acknowledgments

The authors would like to thank PEMEX (Petroleos Mexicanos) for their provision of rock well cores from the Gulf of Mexico.

Article 2 : Les applications des techniques d'inclusions fluides aux minéraux fragiles doivent tenir compte des propriétés optiques et physiques des minéraux hôtes. La double réfraction des carbonates limite l'observation et la reconstruction volumique par microscopie confocale à balayage laser. Elle peut être évitée par l'utilisation d'un filtre polarisant le long du chemin optique de fluorescence avant la collecte photonique. Pour une population d'inclusions fluides donnée, l'évolution des rapports liquide / gaz et des températures d'homogénéisation peut montrer une corrélation positive induite par le stretching ou la fuite des inclusions: dans ce cas, la valeur la plus faible de fraction volumique vapeur sera retenue pour modéliser les conditions de piégeage des fluides.

La luminescence et/ou la fluorescence des carbonates peut masquer les signaux Raman du méthane dissous dans l'eau. Le signal du minéral (fond) peut être enregistré au voisinage de l'inclusion et soustraite au spectre de l'inclusion si l'intensité de la luminescence est faible.

Les spectres d'absorption infrarouge de la calcite et la dolomite sont superposés aux spectres des inclusions hydrocarbonées. La soustraction du spectre du minéral, mesuré indépendamment des inclusions et à proximité de celles-ci est la solution proposée pour extraire la signature infrarouge des hydrocarbures piégés dans les inclusions.

La fragilité des carbonates face aux traitements thermiques limite l'étude microthermométrique: la surchauffe au cours des mesures d'homogénéisation doit être évitée et les mesures de T_h doivent précéder les mesures des température de fusion. La surchauffe et la prise en glace des inclusions aqueuses induisent fréquemment le stretching des inclusions de la modification de leurs volumes. Afin d'éviter le gel de l'inclusion, la salinité peut être calculée par le spectre Raman de l'eau liquide à des conditions de laboratoire.

Si ces limitations ne sont pas prises en compte, de nombreuses erreurs peuvent se produire aboutissant à des conclusions erronées. Cependant, la fragilité des minéraux donne la possibilité aux inclusions fluides d'enregistrer des changements des conditions *PT* au cours de l'histoire post piégeage dans un réservoir.

3.5. Fluid inclusions in fragile minerals: analytical limitation and/or potential

J. Bourdet[1], J. Pironon[1], T. Lhomme[1], G. Montes-Hernandez[1], G. Levresse[2]

[1]Nancy-Université, UMR G2R CNRS-CREGU, B. P. 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
[2]Geofluidos, Centro de Geociencias, UNAM Campus Juriquilla, A. P. 15, Juriquilla, Querétaro 76230, México.

Submitted to *Marine and Petroleum Geology*

3.5.1. Abstract

Application of the inclusion technique to fragile minerals must take into account the optical and physical properties of the host minerals. Double refraction limits the observation and the volume reconstruction by confocal scanning laser microscopy. It can be avoided by the use of a polarizer in the fluorescence path before photon collection. For a given population of inclusions, the evolution of the gas/liquid ratios with the homogenization temperatures can show positive correlation induced by stretching or leakage: in this case the lowest value of gas filling will be retained to model the conditions of fluid trapping.

Luminescence and/or fluorescence of carbonates can mask the Raman signal of the dissolved methane in water. The background can be recorded in the neighbouring of the inclusion and then subtracted to the spectrum of the inclusion if intensity of luminescence is low.

The infrared absorption of calcite and dolomite is superimposed to the petroleum inclusion spectrum. A subtraction of the spectrum independently recorded on the host mineral is the proposed solution to extract the infrared signature of the petroleum inclusions.

The fragility of the carbonates during thermal treatments limits the microthermometric approach: overheating during homogenization measurement must be avoided and T_h measurement must precede the melting temperature measurement, which frequently induces the stretching of the inclusions modifying their volumes. In order to avoid freezing of the inclusion, salinity can be achieved from the Raman spectrum of liquid water at room conditions.

If these limitations are not taken into account, numerous mistakes can occur and erroneous conclusions can be produced. However, the fragility of inclusions gives them the potential to record post-trapping changes of the *PT* conditions into a fluid reservoir.

Keywords: Fluid inclusion, Carbonate reservoir, Reequilibration, Analytical technique

3.5.2. Introduction

Fluid inclusions are precious tools for the reconstruction of the *PVT* (Pressure, Molar Volume, Temperature) evolution of a petroleum reservoir. The conventional use of coexisting aqueous and petroleum inclusions as markers of the condition of fluid migration has been developed from diagenetic quartz formed in siliciclastic oil reservoirs or fluorite from Mississippi Valley Type deposits (Pironon, 2004). Quartz and fluorite are considered as tough minerals weakly affected by reequilibration in *PT* conditions of diagenesis. Such behaviour is far from the fragile and plastic behaviour of halite, calcite, dolomite or anhydrite, which are important diagenetic minerals. Preservation of the inclusion is related to elastic and plastic equilibrium. For deep environments, Zhang (1998) considers that fluid inclusion is under isotropic stress by internal fluid pressure whereas the host mineral is under anisotropic stress. This complex system describes the link between mechanical and phase equilibria that governs fluid inclusion behaviour.

Fluid inclusions in fragile minerals in subsurface environment (petroleum basins) are considered to have lost any useful information during post-trapping stress. However it exists a wide range of inclusions between unchanged inclusions and decrepitated inclusions. Experimental approaches have been conducted to validate the use of fluid inclusions in quartz as representative *PVT* tools over a wide range of pressure and temperature (Shelton & Orville, 1980; Bodnar & Sterner, 1985; Zhang & Frantz, 1987). Some synthetic inclusions have been created in fragile minerals (sulphates, halite or sylvite) without *PVT* applications (Sabouraud-Rosset, 1969; Davis *et al.*, 1989; Pironon, 1990). Bourdet *et al.* (2007b) created methane-rich inclusions in calcite and described *PVT* behaviours under pressure drops. They show preferential leakage of CH_4 during reequilibration. Water losses were also demonstrated on inclusions in quartz in the case of experiments on CO_2-H_2O inclusions (Bakker & Jansen, 1990, 1991; Hollister, 1990).

Volume stretching or chemical change can lead to modification in the phase transitions observed by microthermometry. Louks (2000) considers that dispersion of homogenisation temperatures (T_h) can be due to (1) heterogeneous entrapment, (2) analytical imprecision, (3) inelastic stretching of the inclusion cavity during prior heating in nature or in the laboratory, (4) post-entrapment necking, and (5) real variation in entrapment temperature of immiscible fluids in an analyzed inclusion population. Ulrich & Bodnar (1988) focussed their attention on the stretching of fragile inclusions in barite heated at 1 atm confining pressure. Barker & Goldstein (1990) correlated T_h in calcite to vitrine reflectance geothermometer discussing validity of T_h measurements. The effect of decompression of inclusions in quartz on the histograms of T_h has been discussed by Vityk & Bodnar (1998).

All these works show how fluid inclusions can be affected by *PT* modification during geological history or analytical procedure. Some of them stretch or partly leak during geodynamic evolution

or during sample collection, preparation and analysis. The recognition of inclusions having acquired their *PVT* properties during geological episodes should be the objective of petroleum geologists. For this reason, it is proposed some analytical adaptations and limitations to help the analysts to characterise individual inclusions in fragile minerals and interpret data.

3.5.3. Sample preparation

Fluid inclusions are observed from doubly-polished thin sections (<300 µm), which are not glass-mounted. The thickness of the rock-section depends on both the size of the crystals and the transparency. Such samples can be used for all techniques applied for individual inclusion analysis. This preparation type avoids glue contamination on the infrared spectra. This glue contamination can also induce fluorescence, which hinders Raman analysis and affects CSLM measurements. The presence of glass prevents infrared analyses and greatly influences the measurement of temperatures using microthermometric stages based on the principle of thermal conduction (i.e. creating temperature gradient into the sample).

However, for specific applications, separate crystals can be used. In the case of fragile minerals, heating upper 80°C will be avoided, and polishing could be carefully handmade. Meunier (1989) showed differences of T_h between polished sections and cleavage sections of calcite. Higher values of T_h were observed for polished sections and attributed to the use of a hot plate (70 to 87°C) to melt the impregnation resin.

3.5.4. Samples

Natural samples with aqueous and petroleum inclusions have been selected from carbonate reservoirs of the Southern part of Gulf of Mexico and from a siliciclastic gas reservoir of Northern America. Synthetic inclusions were created in the laboratory for microthermometric experiments. 100ml of salt solution (0.5M of NaCl) and 10 g of slight-pink macro-crystals of cleaved calcite (from Mexico) were charged in the Teflon reaction cell of the reactor (engineer autoclave with internal volume of about 200ml). The macro-crystals of calcite were previously washed with high purity water by ultrasonic bath for 10 minutes. At static conditions (i.e. calcite macro-crystals immersed in the solution), the salt solution was then saturated with CO_2 gas at 20°C and 50 bar, thank to an injection system in the reactor. The pressure equilibration in the system was reached after 72h, under these conditions 4.5 g of total CO_2 were trapped in the salt solution. Then, argon injection and heating were carried out to adjust the pressure and temperature at 200 bar and 150 °C, respectively. Fifteen days were considered as reaction time.

At the conclusion of the experiment at 15 days, the autoclave was removed from heating system and immersed in cold water. The depressurization of reaction cell was carried out after

immersion in cold water. After water-cooled at 35°C the autoclave and reaction cell were disassembled, and the reacted macro-crystals of calcite. These operating activities were conducted in a period of less that 2 h. Crystals of calcite are then polished for microscopic observation.

3.5.5. Equipment

The phase transitions of the fluid inclusions have been observed at temperatures between –193 to +600°C using a Linkam® MDS 600 stage. The stage is mounted on an Olympus® BX 50 microscope equipped with a 50x Olympus® long-working distance objective lenses for visible light. The stage has been calibrated using synthetic reference inclusions and the results are given with an accuracy of +/- 0.1°C. A UV light filtered at 365 nm is coupled to the microscope and epifluorescence of petroleum inclusions is collected through a long pass filter at 400 nm.

Confocal Scanning Laser Microscopy (CSLM) has been applied to petroleum inclusions to record fluorescence images. This technique is a high resolution imaging technique with an x-y resolution near 0.1 µm and a z resolution near 0.3 µm. CSLM images acquisition has been made on a Biorad® Rainbow system adapted to a Nikon inverted microscope. An Argon laser at 488 nm has been chosen to generate the incident radiation. The fluorescence is collected at wavelengths higher than 500 nm to produce the x-y fluorescence image. The objective (60x at oil immersion) moves along the z-axis in order to obtain a series of x-y 8 bit images. The Igor software (Wavemetrics©) is then applied to threshold the images, reconstruct the voxels and then to calculate the volume of the fluorescent liquid oil inside the inclusion. The volume of the gas bubble is approximated to a sphere, and its diameter is measured from the CSLM image recorded by transmission. The gas percentage at room conditions is calculated.

We used a Raman microspectrometer for the analysis of aqueous inclusions. The Raman microprobe is a Labram type (Horiba-Jobin-Yvon®) with Edge® filters. A grating of 1800 grooves per mm is used. The detector is a CCD cooled at the temperature of liquid nitrogen. The exciting radiation at 514 nm is provided by an Ar^+ laser (type 2020, Spectraphysics®). Spectral resolution is around 2 cm^{-1}. Time exposure is selected to obtain the best signal/background ratio.

FT-IR spectra are recorded on petroleum inclusions using a Bruker® Equinox 55 spectrometer, coupled with a Bruker® microscope, which collects the infrared beam with cassegrain objectives (x15). The spectral range corresponds to the mid-infrared range; the spectral resolution is fixed at 4 cm^{-1} and the accumulation time varies from 1 to 4 min. A diaphragm fixes the beam size to the size of the inclusion. Atmospheric CO_2 and H_2O are subtracted to the inclusion spectrum from their independently recorded spectra.

All analytical data have been collected at Nancy University, at the LEM laboratory for FT-IR spectroscopy and at G2R-CREGU laboratory for the other techniques.

3.5.6. Results and discussion

Individual analysis of coexisting petroleum and aqueous inclusions for *PVT* reconstruction is based on the combination of several techniques (Pironon, 2004). Temperatures of phase transitions are determined by microthermometry, gas/oil volumetric ratios are measured by confocal scanning laser microscopy (CSLM), gas composition is analysed by FT-IR for petroleum inclusion and by Raman for aqueous inclusions. These analytical procedures require necessary adaptation in the case of applications to fragile minerals and especially to carbonates. Alteration of inclusion properties is discussed below in terms of optics, volumetry, chemistry and spectroscopy.

3.5.6.1 Alteration of optical properties

Observation of fluid inclusions into carbonate minerals is the first step of the analytical procedure. A great variety of fluid inclusions can be observed into calcite or dolomite. Aqueous and petroleum fluids can be observed in separate inclusions (figure 3.15, a, a_1 and a_2) or trapped together as immiscible phases (figure 3.15, a_2, b, c). The inclusion wall can be wetted by the oil (figure 3.15, b) or by the aqueous phase (figure 3.15, c). These different wettabilities between calcite, oils and brines have been observed in the same sample attesting the presence of different generations of petroleum fluids. The wettability properties have not evolved during sample heating up to the temperature conditions of the reservoir (around 150°C).

Inclusions in fragile minerals are frequently marked by the coexistence of inclusions with different gas/oil ratios even into the same population (figure 3.16, a and b). At the difference of inclusions trapped in tough minerals where variable gas/liquid ratios indicate heterogeneous trapping of a diphasic fluid, variable gas/liquid ratios in fragile inclusions will be often the mark of stretching or leakage of the inclusion. The increase of the inclusion volume or the loss of fluid induces the increase of the volume of the gas bubble.

The main difficulty encountered during fluid inclusion observation into carbonates is due to double refraction. This effect can be rejected by the use of a polarizer. The 90° rotation of the polarizer can create singular images of the petroleum inclusions marked by drastic change of relief; the contour of the inclusion can disappear when the refractive index of the oil is equivalent to one of the refractive indices of the carbonate (figure 3.16, c and d). Double refraction is also the enemy of volumetric reconstruction by laser fluorescence. CSLM recording in carbonates can produce superimposed fluorescence images, as it can be seen figure 3.17 (a). The summation of the 2-D images leads to the acquisition of a complex reconstruction. Sometimes it can be possible to select just one part of each image in the stack but sometimes not. The depth of the two projected images of the inclusion is proportional to the distance between the inclusion and the surface of the sample preparation. Only one projected image is acquired when the inclusion is on the surface. The distance between the two projected images

will increase with the depth of the inclusion. Separated images are consequently recorded for the deepest inclusions. The best way to eliminate the effect of double refraction in CSLM is to put a polarizer into the confocal head. Figure 3.17 (b) shows the effect of polarisation with the elimation of the second projected image. The light absorption by the polarizer must be compensated by the increase of the laser power or the detector gain.

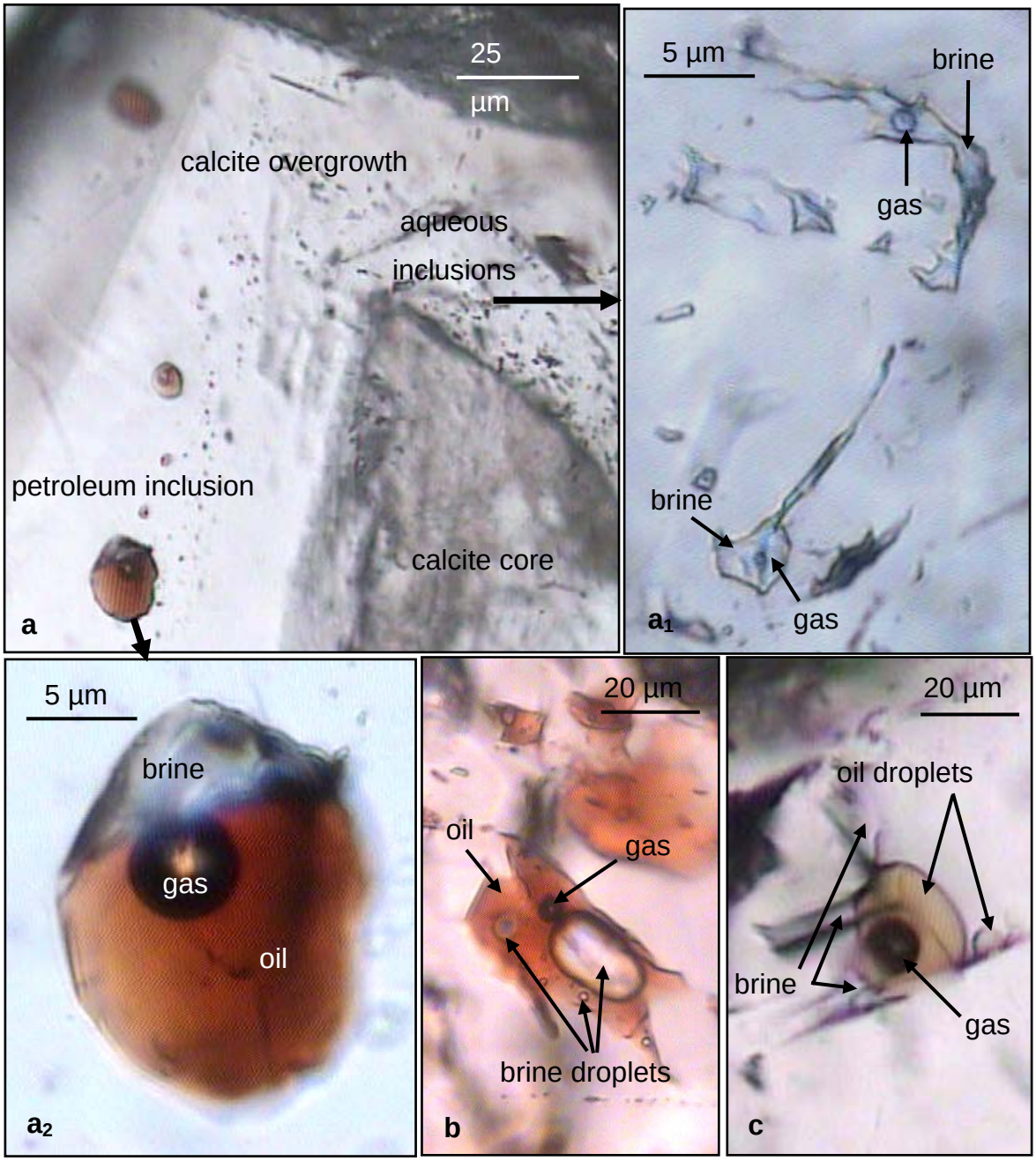


Figure 3.15. Photomicrographs of fluid inclusions into calcite from Mexico observed by transmission in optical microscopy. (a_1) and (a_2) correspond to enlarged areas of (a). (a_2), (b) and (c) show different wettabilities observed between oils, calcites and brines.

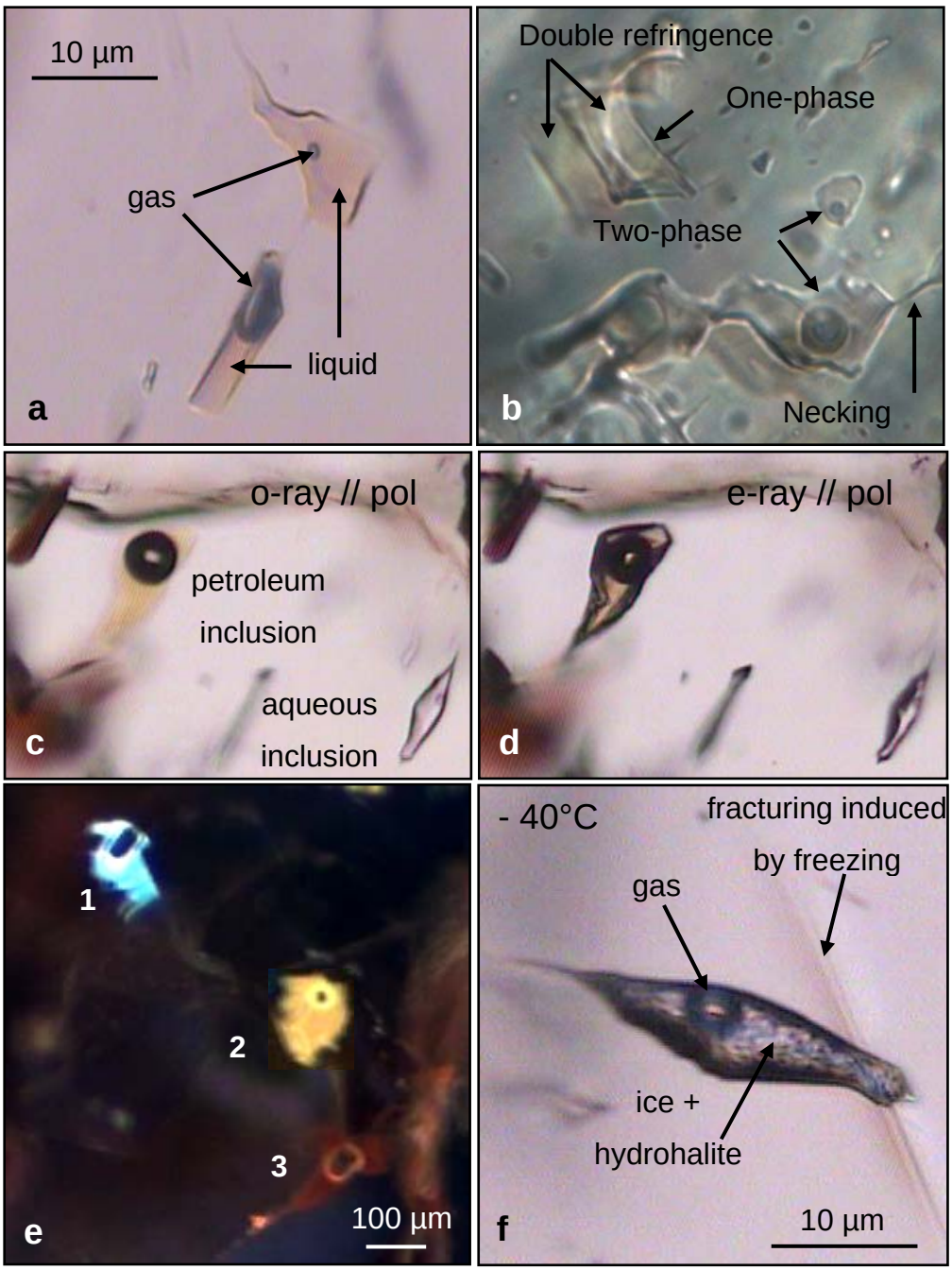


Figure 3.16. Photomicrographs of fluid inclusions into calcite observed by optical microscopy. a: two-phase petroleum inclusions with different gas/oil ratios, b: effect of double refringence on the observation of petroleum inclusions, c-d: petroleum and aqueous inclusions observed with different orientations of the polarizer, e: UV-fluorescence colours detected for a series of inclusions inside one crystal, f: induced microcrack by freezing of an aqueous inclusion.

Under UV illumination, petroleum inclusions can show highly variable colours from blue to dark red (figure 3.16, e, inclusions 1, 2 and 3). Such variations can be produced by trapping of different inclusion generations or by artefacts. In the case of the example of the figure 3.16 (e), this variability is associated with gas/oil ratio variations. The fluorescence emission wavelength increases with the gas/oil ratio. In this case inclusion leakage can be suspected. A simple observation of inclusion leakage under UV light gives the opportunity to show a red shift of

fluorescence emission colour, associated with change of intensity. This photochemical reaction is the result of oil oxidation by contact with the oxygen of the ambient air.

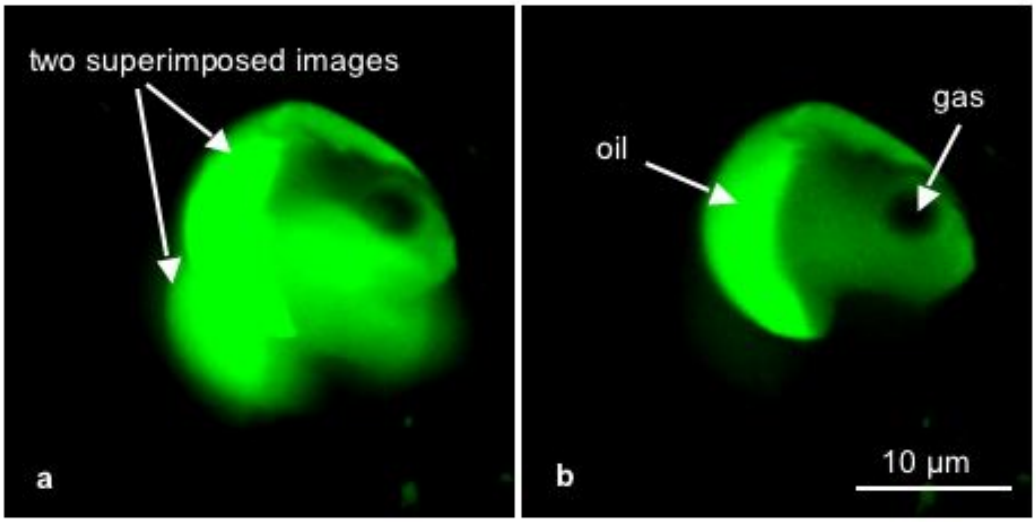


Figure 3.17. Stacks of two-dimensional images recorded by CSLM without (a) and with (b) the use of a polarizer before the collection of fluorescence by the photomultiplier.

3.5.6.2 Alteration of volume and chemical properties

Thermal treatments applied using microthermometric stages can cause irreversible damages to the sample by alteration of the volumetric properties and/or the chemistry of the fluid inclusions. The most relevant impact is observed during aqueous inclusion freezing. The metastable freezing point is attained far from the melting temperature generally somewhere between –30 and –70°C. It is marked by instantaneous ice nucleation and gas bubble contraction. The contraction of the vapour phase is due to the water volume increase during the liquid → solid transition. In the case of fragile minerals, such volume increase can cause the stretching of the inclusion associated with fracturing. Figure 3.16 (f) shows the opening of a cleavage plane of calcite after brine inclusion freezing at –40°C. The volume of the inclusion is definitely altered leading to the loss of the initial *PVT* properties of the inclusion. Microthermometric approach of the salinity by melting point measurement must be avoided or restricted to the last analytical step of the inclusion study.

By consequence, salinity measurement must require new approach based on the chlorinity estimate by Raman microspectrometry. Dubessy *et al.* (2002) have shown that stretching vibration of water is drastically influenced by the presence of chloride in solution. The effect of cation is less pronounced than those of chloride and the calibration procedure leads to the estimate of chlorinity expressed in terms of molality of equivalent NaCl. The authors demonstrated that polarisation must be taken into account for non-cubic host minerals. The deviation can vary from 5 to 20% for inclusions in quartz. This calibration is based on water band shape decomposition. In order to facilitate chlorinity estimate we suggest in first

approximation to correlate NaCl molality to the I(3425)/I(3260) band intensity ratio. The band at 3260 cm^{-1} corresponds to the contribution of the hydrogen bond (highly sensitive to chloride) whereas the band at 3425 cm^{-1} corresponds to the O-H covalent bond. The calibration for standard NaCl solutions made at room conditions is presented in figure 3.18. Due to the complexity of carbonate crystallography, the polarisation effect is not taken into account. Comparisons of chlorinity estimates between Raman and microthermometry techniques show good accordance with deviation less than 15% in the case of NaCl concentration below 5M.

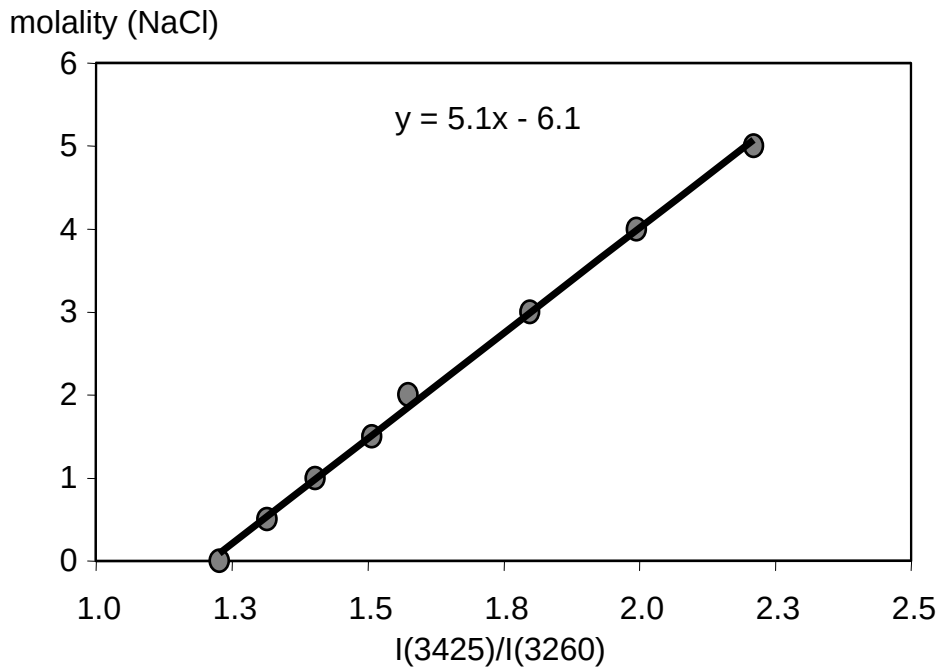


Figure 3.18. Calibration line obtained with Raman spectroscopy from standard brine (H_2O + NaCl) solutions at room conditions. I(3425)/I(3260) represents the intensity ratio of the Raman stretching band of water obtained with the Labram spectrometer at Nancy (®Horiba).

In order to control the effect of freezing on aqueous inclusion chemistry, several inclusions containing dissolved methane have been analysed before and after freezing (figure 3.19). Two sets of inclusions were analysed. The first set corresponds to inclusions trapped in quartz and the second to inclusions trapped in anhydrite. The two sets coexist in the same sample coming from a sandstone gas reservoir of Northern America. Raman analyses of dissolved methane have been made following the procedure described by Guillaume *et al.* (2003). The CH_4/H_2O stretching band area ratio was measured and converted into CH_4 concentration using calibration curves. The graph of the figure 3.19 shows no modification of the methane concentration for inclusions in quartz, whereas inclusions in anhydrite show methane depletion after freezing. This confirms the possible loss of matter after stretching and/or fracturing of inclusions in fragile minerals. We demonstrate methane is preferentially lost than water. In conclusion, inclusion freezing can greatly affect fragile inclusion properties by volume modification and chemical alteration.

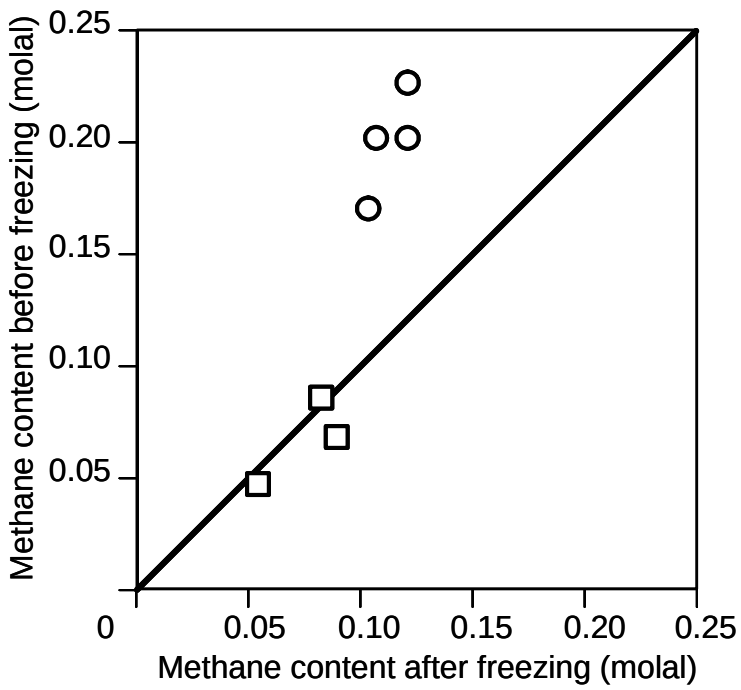


Figure 3.19. Methane content before freezing vs. methane content after freezing for natural inclusions in quartz (squares) and in anhydrite (circles).

The measurement of homogenisation temperatures (T_h) is the main objective of microthermometry. It consists of sample heating up to the bulk homogenisation of a two-phase inclusion. In general, several inclusions are analysed in the same sample and several T_h are recorded in a temperature range covering the possible temperature range of diagenesis between 20 to 180°C. The effect of overheating on T_h measurement in calcite has been checked using synthetic inclusions, created in lab with a confining pressure of CO_2 and Ar. One plane of 21 inclusions has been selected (figure 3.20, a). The inclusions are two-phase inclusions with, in first approximation, constant gas/liquid ratio. The shapes of the inclusions are similar, rounded and regular, slightly elongated along the plane axis (figure 3.20, b). The projected areas of the inclusions vary from 50 to 1700 µm^2. Experiment has been conducted as follow:

1) temperature increased with a rate of 5°C/min up to measure the 21 T_h. Temperature is maintained at 165°C for 10 min, then temperature decreased up to the nucleation of the vapour phase for all the inclusions,
2) T_h measurement is repeated with the same rate of 5°C/min for the 21 inclusions. Temperature is maintained at 180°C for 10 min, and decreased up to the nucleation of the vapour phases,
3) T_h measurement is repeated with the same rate of 5°C/min for the remaining non-decrepitated inclusions. Temperature is maintained at 195°C for 10 min, and decreased up to the nucleation of the vapour phases,
4) a last set of T_h is acquired.

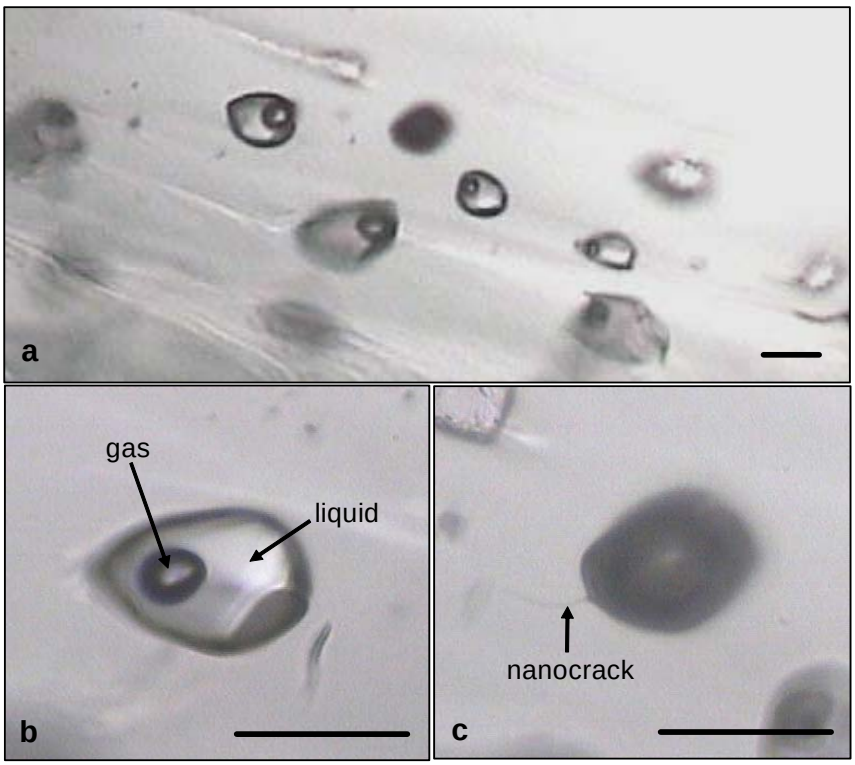


Figure 3.20. Photomicrographs of synthetic fluid inclusions into calcite filled with pure water and CO_2. a) plane of inclusions showing constant gas/liquid ratio, b) individual two-phase (H_2O+CO_2+Ar) inclusion, c) decrepitated inclusion with nanocrack. Scale bar: 10 µm

The different steps of the experiment are summarized in figure 3.21. Indications of pressure correspond to the internal pressure of the inclusion in the case of preservation of the *PVT* properties. Pressure should increase from 200 bar at 150°C to 1080 bar at 195°C. The slope of the isochore does not take into account the presence of dissolved gas species and is determined from the Zhang & Frantz model (1987). The results are presented as T_h histograms in figure 3.21. The first histogram corresponding to step 1 is centred at 150°C that is the autoclave temperature. Three T_h values are lower and eight T_h values are higher than 150°C. The presence of lower T_h values than the temperature of the experiment confirms previous experimental data acquired on synthetic inclusions in calcite (Pironon & Bourdet, 2007). The second histogram corresponding to step 2 shows a slight shift towards higher T_h, seventeen inclusions have preserved their initial T_h, three inclusions show higher T_h and one inclusion does not homogenise below 180°C. The third histogram corresponding to step 3 confirms the shift towards higher T_h previously detected. Only six inclusions preserved their initial T_h and ten do not homogenise below 195°C. The last histogram corresponding to the final step 4 shows only one preserved inclusion with T_h at 150°C. Sixteen inclusions do not homogenise before 205°C. Full scale observation of the superimposed histograms reveals 4 domains of T_h located around 150, 167, 182 and 197°C. These temperatures correspond to the temperatures of the different steps of the experiment. T_h at 167, 182 and 197°C correspond to reequilibrated inclusions at the conditions of overheating.

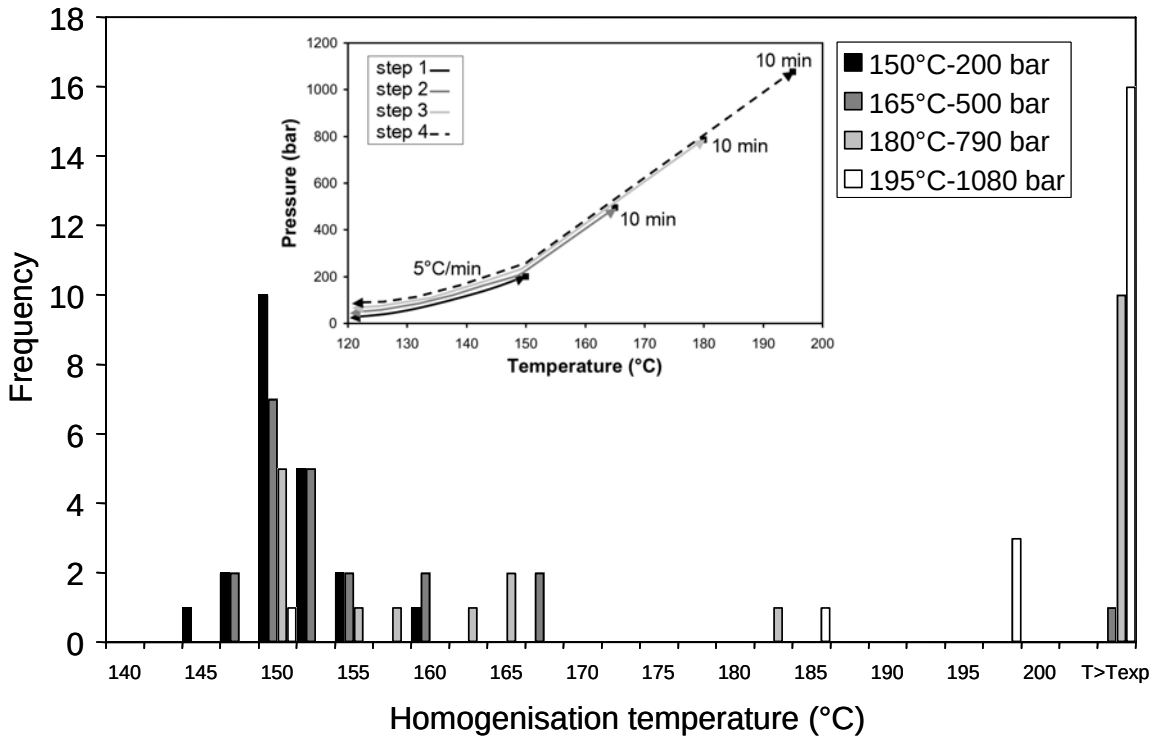


Figure 3.21. Evolution of the histogram of homogenisation temperatures measured on synthetic (H_2O+CO_2+Ar) inclusions trapped in calcite after four microthermometric runs.

The evolution of T_h with overheating steps has been plotted against the projected area of the inclusions (figure 3.22). The projected area is considered as a good indicator of the inclusion volume because the shapes of the inclusions are similar. No clear volume dependency is observed on T_h evolution. However, it is remarkable that the only preserved inclusion at the end of the experiment was the smallest inclusion (inc 1). On another hand, the biggest inclusion shows remarkable reequilibrated T_h for each step of experiment. But careful observation shows the most preserved and reequilibrated inclusions are the smallest (<500 µm^2). It can be concluded that the fragility of the inclusions in calcite is slightly dependent on the size.

Size dependency has been also checked by CSLM analysis. Ten petroleum inclusions from one sample of carbonate (sample A) and nine petroleum inclusions from another sample of carbonate (sample B) have been chosen as examples of *PVT* behaviour of natural inclusions in calcite. Vapor volume fraction at room conditions (φ_{vap}) or gas/oil ratios have been calculated after 3-D reconstruction of the inclusions. Plotted against bulk volume and T_h (figure 3.23), gas percentages always increase. The highest gas/oil ratios are recorded for the biggest inclusions and for the highest T_h. The data follow straight lines of correlation characteristic for stretched or leaked inclusions. The φ_{vap} vs. T_h plot shows two evolution trends corresponding probably to two different oil compositions (Bourdet *et al.*, 2007). The preserved initial *PVT* properties of the inclusion corresponds to the lowest φ_{vap} and T_h values; the other data are markers of reequilibration.

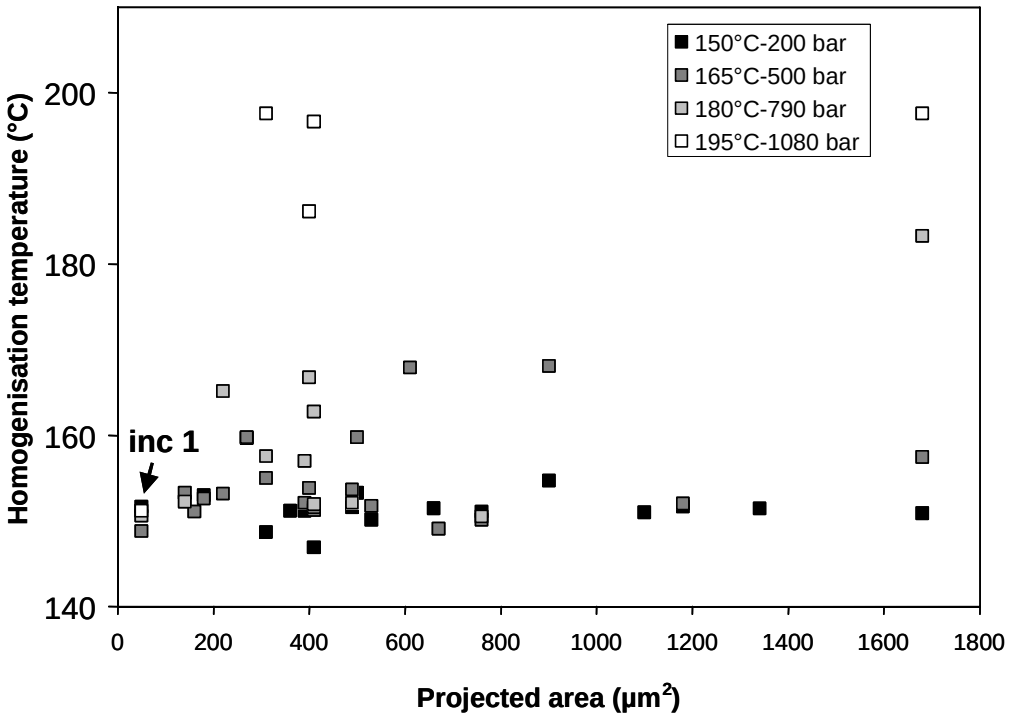


Figure 3.22. Homogenisation temperature vs. projected area for synthetic (H_2O+CO_2+Ar) inclusions trapped in calcite for four microthermometric runs.

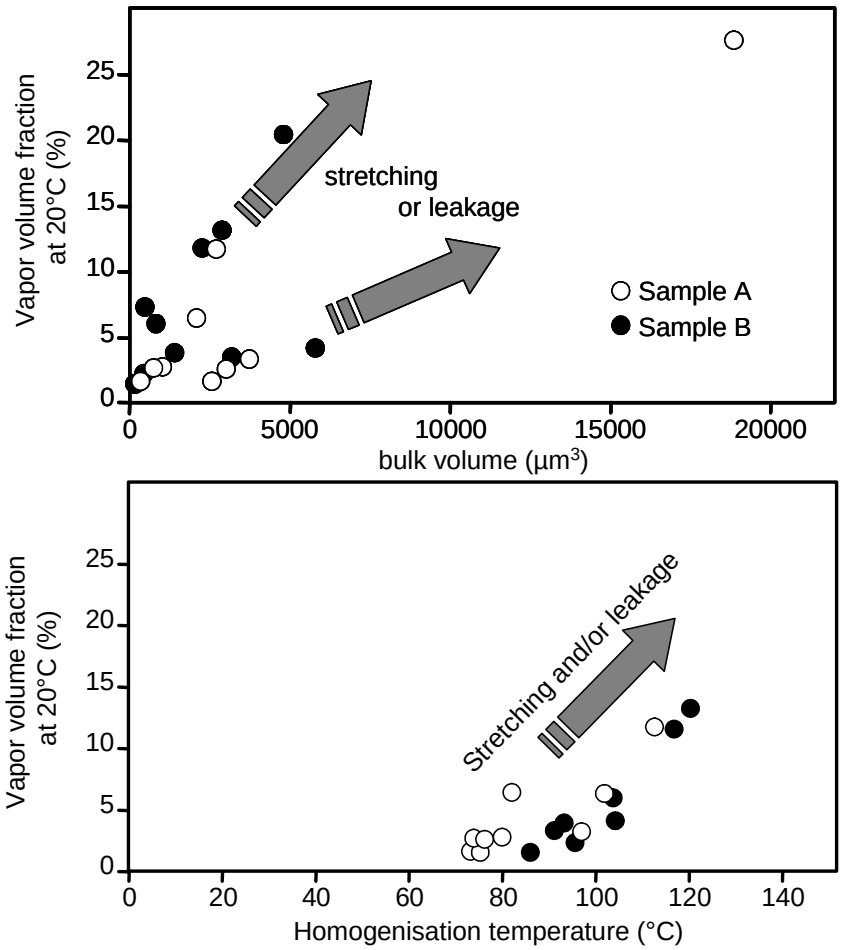


Figure 3.23. Variations of the vapor volume fraction measured at room conditions by CSLM with the bulk volume (top) and the T_h (bottom) of several petroleum inclusions in calcite for two different samples.

3.5.6.3 Alteration of spectroscopic properties

Microspectroscopic techniques have been developed in order to quantify gas composition of petroleum as aqueous individual inclusions. Molecular vibration based techniques are non-destructive and well adapted to the inclusion analysis. The minimum sizes of the IR and laser spots well fit with the average size of inclusions with a diameter of 10 and 1 µm respectively. Raman is routinely used for the characterization of aqueous inclusions. It allows gas determination and quantification (CH_4, CO_2, N_2, H_2S, O_2, H_2, SCO, H_2O, …) in the vapour phase and dissolved species estimate (CO_2, HCO_3^-, $CO_3^=$, H_2S, HS^-, $SO_4^=$, CH_4, Cl^-, …) in the liquid water phase. Application of Raman spectroscopy is forbidden for the most petroleum inclusions because of fluorescence. Fluorescence emission of oils is highly intense and masks the Raman signal. In the case of application to aqueous inclusions trapped in carbonates, spectral recording can be altered by the intrinsic fluorescence of the host mineral. Presence of impurities (Fe, Mn, U, …) or dislocations into the lattice cell can also create fluorescence marked by a high baseline intensity level on the spectra. The contribution of this intrinsic fluorescence can be removed from the inclusion spectrum by the subtraction of the Raman spectrum of the host mineral independently recorded (figure 3.24). Spectrum A is recorded into the aqueous liquid phase of a natural inclusion in dolomite and spectrum B is recorded into the dolomite matrix. The subtraction (A-B) is made to produce a residual spectrum C, corresponding to the Raman signature of the aqueous inclusion free of mineral fluorescence contribution. On the example of the figure 3.24, the spectral subtraction clearly reveals the presence of dissolved gas into water (CH_4) and allows chlorinity estimate by the measurement of the I(3425)/I(3260) band intensity ratio.

Fourier transform infrared microspectroscopy (FT-IR) has been developed in the nineties for the analysis of petroleum into oil inclusions that cannot be analysed by Raman. Spectral acquisition is based on the principle of absorption: the infrared beam goes through the sample and is collected by the detector. By consequence, the infrared collected spectrum is the summation of the inclusion spectrum, the host mineral spectrum and the ambient air spectrum. Subtraction of atmospheric water vapour and CO_2 from independently recorded spectra allows the subtraction of the ambient air contribution. The residual spectrum is therefore the signature of the sample preparation, mixing the inclusion and matrix fingerprints (spectrum A in figure 3.25). In order to decompose the signal, a spectrum of the host mineral (spectrum B) is recorded in the crystal in the neighbourhood of the analysed inclusion. Absence of impurities (solid or liquid inclusions) or contaminants (residual glue, bitumen impregnation) is checked before area selection. Subtraction of spectrum B from spectrum A gives the spectrum of the inclusion free of mineral contribution (spectrum C in figure 3.25). In the example of the figure 3.25, a petroleum inclusion in calcite has been analysed. Subtraction reveals the presence of dominant hydrocarbons with traces of water and dissolved CO_2. This example clearly demonstrates the limitation of the FT-IR analysis in carbonates: a broad contribution assigned to $–CO_3$ of calcite is superimposed to

the hydrocarbon contribution between 2800 and 3000 cm^{-1}. It must be removed before any calculation or assignment.

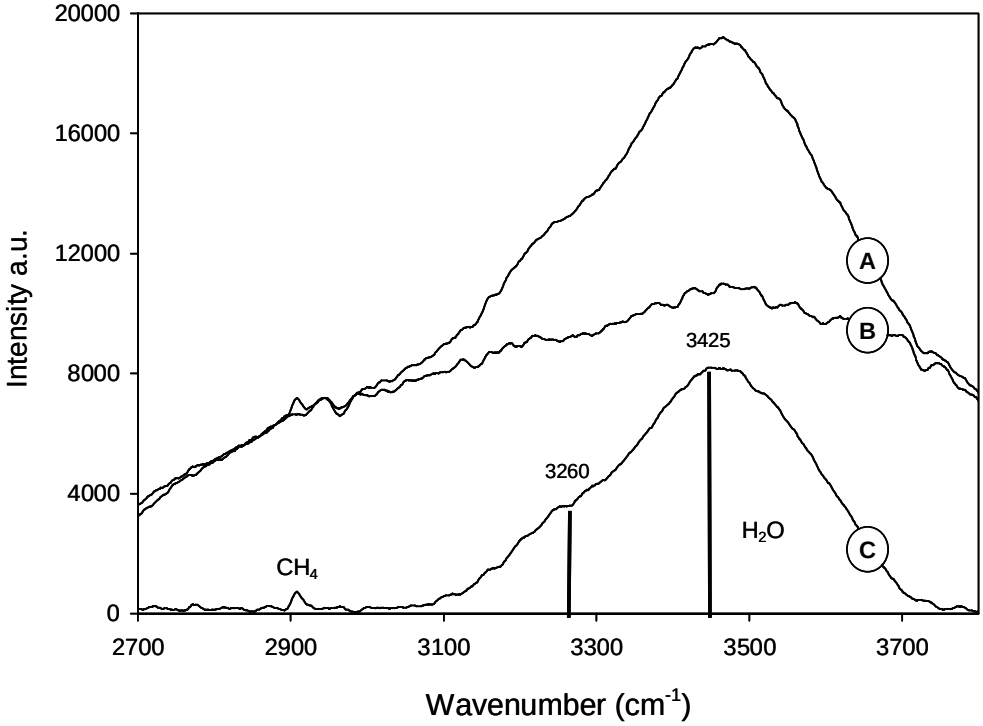


Figure 3.24. Raman spectrum C represents the subtraction of the Raman spectrum of the matrix (B) from the bulk Raman spectrum of the inclusion (A). (A: aqueous inclusion, B: dolomite, C=A-B)

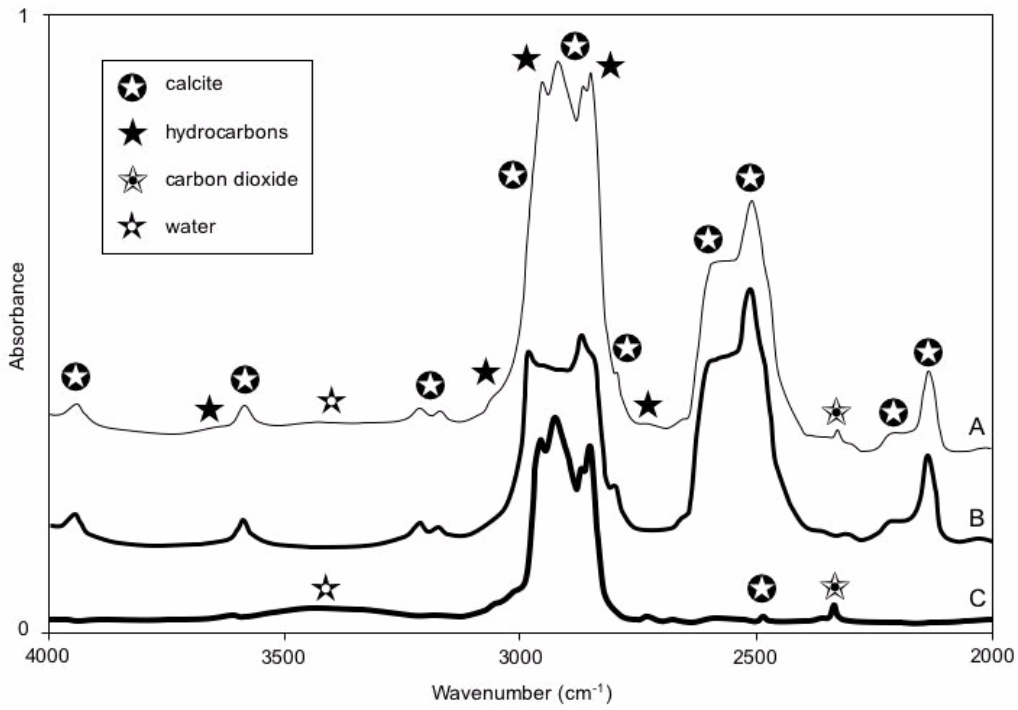


Figure 3.25. FT-IR spectrum C represents the subtraction of the FT-IR spectrum of the matrix (B) from the bulk FT-IR spectrum of the inclusion (A). (A: petroleum inclusion, B: calcite, C=A-B)

3.5.7. Conclusion

Individual inclusion analysis in fragile minerals shows several limitations of conventional techniques. The objective of this work is also to propose solutions in order to facilitate acquisition and interpretation of data. Sample preparation is the first essential step and is the *sine qua none* condition for a high level of data acquisition. Inclusions in fragile minerals are highly sensitive to internal pressure modification. Internal pressure increase is the consequence of thermal variations during analysis.

Histograms of T_h can be affected by stretching, induced by freezing during microthermometry measurements. In this case, the lowest T_h will be considered as the original T_h preserved into tough inclusions. By consequence the use of a freezing stage for melting temperature measurements will not be recommended. Raman microspectrometry will be preferred to determine chlorinity by the I(3425)/I(3260) band intensity ratio or by the calculation established by Dubessy *et al.* (2002). Experiments of sample overheating during data acquisition by microthermometry have shown a shift of T_h towards high temperatures and the best T_h preservation for the smallest inclusions in calcite. It is recommended to limit overheating of the sample preparation or to apply microthermometry at the end of the analytical procedure.

Stretching of inclusions has been also detected by CSLM and confirms the use of the lowest T_h and φ_{vap} to recognise volume-unchanged inclusions. Applications of molecular spectroscopies (FT-IR and Raman) need to apply spectral subtraction of the independently recorded spectrum of the host mineral in order to delete mineral contribution in the form of superimposed absorption bands in FT-IR or in the form of fluorescence spectrum in Raman. Raman microspectrometry has been used also to demonstrate that preferential gas leakage can occur in fragile inclusions.

Double refraction in carbonate is avoided by the use of a polarizer that is also highly recommended for the acquisition of 3-D images of petroleum inclusions by CSLM.

Fragility of host mineral seems to limit the use of the fluid inclusion technique. However, we demonstrate that these inclusions are able to record reequilibration occurring during post-trapping events (burial, uplift, magma intrusion, diapirism, depletion, …). In conclusion, fragile inclusions will be more informative than tough inclusions, in condition to be able to decipher the recording of a complex geological history. Therefore, the fossil oil composition and *PT* conditions of oil migration and tectonic events can be established by the use of fragile inclusions; the timing of reservoir filling can be estimated by coupling with basin modelling.

3.5.8. Acknowledgements:

The authors wish to thank PEMEX for providing samples from the carbonate reservoir of the Gulf of Mexico. This work was partly supported by ANR grant n°05-CO2-007-05 for the synthesis of carbonic fluid inclusions.

CHAPITRE 4

EXPERIMENTATIONS SUR LE COMPORTEMENT DES INCLUSIONS FLUIDES PIEGEES A HAUTE PRESSION ET SOUMISES Á UNE CHUTE DE LA PRESSION DE CONFINEMENT

4. Expérimentations sur le comportement des inclusions fluides piégées à haute pression et soumises à une chute de la pression de confinement

L'étude *PVTX*, appliquée aux problématiques pétrolières, pratiquée à partir des inclusions fluides piégées dans les minéraux de la diagenèse, est mieux contrainte dans les roches silico-clastiques que dans les carbonates. L'utilisation des informations physico-chimiques acquises par l'étude des inclusions fluides contenues dans les carbonates m'a conduit à effectuer deux expérimentations afin de tester les modalités de leur préservation et de leur rééquilibrage. Au sein des réservoirs très enfouis mexicains, les conditions de pression sont caractérisées par d'importantes variations de pression et par la possibilité de rencontrer des surpressions pouvant être supérieures à 1 kbar. Ce Chapitre présente, sous forme d'articles soumis, ces deux expérimentations. La première vise à mimer le piégeage et le rééquilibrage des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées à hautes pressions et hautes températures. La seconde expérimentation a pour objectif de mimer une série de chutes de pressions isothermes et de retrouver, à travers la pétrographie des inclusions fluides et de leurs reconstructions PVTX, les indices de leur préservation ou de leur rééquilibrage.

4.1. Petroleum and aqueous inclusions from deeply buried reservoirs: experimental simulations and consequences for overpressure estimates

Article 3.

Des inclusions synthétiques d'hydrocarbures et aqueuses ont été créées en laboratoire en autoclave de façon à mimer la formation ou le rééquilibrage des inclusions fluides dans les réservoirs très enfouis. De l'eau pure avec des huiles mortes mexicaines ou du *n*-tetradecane ($C_{14}H_{30}$) ont été utilisés pour synthétiser des inclusions à 150°C et 1 kbar dans le quartz et la calcite. Des inclusions hydrocarbonées monophasiques sont fréquemment observées en condition de laboratoire montrant des températures d'homogénéisation situées entre 0 et 60°C. Les teintes en épifluorescence UV des huiles mexicaines dans les inclusions ne sont pas uniformes; des inclusions de couleurs bleu-vert coexistent avec des inclusions de couleur jaune. Toutefois, aucune preuve de variations de la chimie des fluides à la suite des expérimentations n'a été remarquée. Les températures d'homogénéisation ont été mesurées et les maxima de T_h sur les histogrammes sont en bon accord avec les T_h attendues dans une fourchette de 6°C. De

larges histogrammes de T_h sont reconstruits avec des distributions principalement non symétriques, centrées sur les T_h attendues dans une fourchette de température de ± 20°C. Cet élargissement des histogrammes est dû à la fragilité des inclusions fluides créées par re-remplissage de microcavités préexistantes. Les résultats confirment la capacité des inclusions fluides contenant deux fluides immiscibles à proposer de bonnes reconstructions *PT*, même dans les environnements de surpression.

Petroleum and aqueous inclusions from deeply buried reservoirs: experimental simulations and consequences for overpressure estimates

Jacques PIRONON and Julien BOURDET

G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, BP 239, 54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

Accepted to Geochimica et Cosmochimica Acta

Abstract

Synthetic hydrocarbon and aqueous inclusions have been created in laboratory batch reactors in order to mimic inclusion formation or reequilibration in deeply buried reservoirs. Pure water with Mexican dead-oil or n-tetradecane ($C_{14}H_{30}$) have been used to synthesize inclusions at 150°C and 1 kbar in quartz and calcite. One-phase hydrocarbon inclusions are frequently observed at room conditions leading to homogenization temperatures between 0 and 60°C. UV epifluorescence of Mexican oil inclusions is not uniform; blue and green-yellow colored inclusions coexist. However, no clear evidence of variations of fluid chemistry after experiment has been noticed. Homogenization temperatures have been recorded and the maxima of T_h on histograms are in good agreement with expected T_h in a range of 6°C. Broad histograms are reconstructed with non symmetrical T_h distribution mainly in a ±20°C temperature range centered on the expected T_h. This histogram broadening is due to the fragility of the fluid inclusions that were created by re-filling of pre-existent microcavities. The results confirm the ability of fluid inclusions containing two immiscible fluids to lead to *PT* reconstructions, even in overpressure environments.

Keywords: Fluid inclusions; Petroleum inclusions; Overpressure; Carbonate reservoir; Homogenisation temperature; *PVTX* reconstruction.

4.1.1. Introduction

The decrease of conventional hydrocarbon resources leads to new fields of research and development for petroleum industry. Reserves in extreme conditions put far away the frontiers of petroleum geology. Recovery of oils and gases at great depths is a new challenge for engineers and geologists. The engineering objective is to develop technologies to drill potential reservoirs up to 8,000 m in depth, reaching more than 200°C. Deeply buried reservoirs (DBR) are sometimes also located beneath a great water column, up to 3.000 meters (Fletcher, 2007). Several locations have been recognized for their deep reservoir potential: North Sea, Gulf of Mexico, Gulf of Guinea, South China Sea. High variety of hydrocarbon are met in deep reservoirs such as gas and gas condensates in the high temperature fields of the North Sea (Hinton *et al.*, 1998) or light oils in the low temperature fields of the Southeastern part of Gulf of Mexico (Bourdet *et al.*, 2007). Elgin and Franklin areas from the North Sea basin produce gas condensate and gas respectively from reservoir fluids at 1.1 kbar and 190°C, whereas light oils are produced from deeply buried Cretaceous and Jurassic reservoirs at 150°C in Gulf of Mexico. Preservation of porosity of deeply buried reservoirs is linked to diagenesis inhibition (Wilson, 2005). Three main causes of anomalously high porosity and permeability are considered: grain coats and grain rims, early oil charging, shallow development of fluid overpressures (Bloch *et al.*, 2002). The early emplacement of oil in isolated preserved porous rock compartments is pointed out to reconsider the paradigm of catagenic generation and migration of oil. Wilson (2005) emitted the hypothesis that no evolved hydrocarbon later-expulsed from oil kitchens could reach the early-formed oil accumulations, but he explained that in situ cracking during burial could generate some light oil accumulations. This hypothesis is in a good accordance with the study of Wilkinson *et al.* (2006) applied to the Fulmar formation of the North Sea basin, same reservoir formation than for Elgin and Franklin fields. The authors describe two stages of hydrocarbon filling, an early stage during Late Cretaceous at shallow burial depths (1.5 km) and a later second stage around 10 Ma marked by gas condensate filling at around 4 km depth. The two oil episodes are concluded by leakages and oil replacements by water.

After Murray (1957), Roedder (1962, 1976, 1979) was one of the first geologists who described oil inclusions in MVT deposits, considering that care must be taken in interpretation because major chemical reorganization can occur after trapping. He concluded to possible conditions of oil trapping in MVT deposits at depth of 2 km. This assumption was confirmed later by pressure estimate around 200 bar for a wide range of MVT deposits (Grimmer *et al.*, 2003, Gonzales-Partida, 2003, Tritlla *et al.*, 2004). In case of petroleum reservoir rocks, Roedder (1979) considered that isochemical changes are rare and oil inclusions can be useful tools for *PT* deciphering. He pointed out the possible hydrocarbon dissolution in water and the interest to determine organic compounds in aqueous inclusions. Presence of dissolved methane and light

alkanes was later confirmed (Guillaume *et al.*, 2003, Thiéry, 2006). Roedder and Bodnar (1980) suggested that fluid inclusions from petroleum reservoirs could be efficient geobarometers trapping two immiscible phases in separate inclusions. The intersect of isochores should give the true *PT* conditions of trapping (Pagel *et al.*, 1986). This approach was developed by several research teams allowing *PT* reconstructions from single inclusions in diagenetic minerals, overgrowths or healed microcracks (Aplin *et al.*, 1999, Pironon, 2004). Some synthetic petroleum inclusions have been created in lab, in salt and quartz (Pironon, 1990, Vityk *et al.*, 2001, Teinturier & Pironon, 2004). Synthesis at high temperature (350°C) from dead oils induces oil cracking with gas and light alkanes generation and precipitation of solid residues (Teinturier *et al.*, 2003).

Several experiments have been made to check how representative fluid inclusion data are. *PVT* reconstructions on natural samples are generally made considering fluid inclusions having constant composition and volume (i.e. constant bulk density or specific volume). Two main mechanisms are responsible for the loss of the isochoric properties of the inclusions: stretching or volume reduction and homogeneous or heterogeneous leakage of fluids (density decrease). Pressure/temperature decrease due to geological processes in time or sampling from deep formations induces variations between internal and external fluid pressure of the inclusion (ΔP). This ΔP will be responsible for *PVT* property loss, considering the nature of the host mineral, the nature of the fluid trapped into the inclusion and the physical and chemical properties of minerals and fluids. Fragility, compressibility, solubility, and thermal expansion of minerals can affect the inclusion volume. In the same time, compressibility or dilatancy of fluids can accompany or counterbalance the mineral modification. This effect is complex in the case of multiphase inclusions.

Bodnar & Sterner (1985) concluded that fluid inclusions were suitable for acquisition of *PVT* data. They created inclusions in quartz by hydrothermal synthesis at high temperatures (between 300 and 700°C) and high pressures (1 to 3 kbar) with homogenization temperatures varying in the range of 3°C, giving around 1% of deviation on the specific volume by comparison to conventional data acquisition. The quartz samples were recovered after isochoric cooling. Statistical approaches from synthetic inclusions created in quartz in metamorphic equivalent conditions mimicking decompression showed that microthermometric data are significant, allowing tectonic reconstruction for a given *PT* history (Vityk & Bodnar, 1998). Some inclusions preserved their original density, characteristic of the peak of metamorphism (Vityk and Bodnar, 1995). Rare experiments under deviatoric stress, taking into account not only hydrostatic reequilibrations but also plastic deformations, have shown intense shape, density and composition changes (Tarantola *et al.*, 2007). Vityk *et al.* (1994) conducted experiments of reequilibration of natural inclusions in quartz by increase of confining pressure up to 5 kbar. They observed reequilibration patterns marked by inclusion wall dissolution, cracks and halos of tiny inclusions around the parent inclusion. Intensity of reequilibration is inversely proportional to

the inclusion size. Effect of overheating at atmospheric confining pressure on the homogenization data depends on the nature of the host crystal. It increases with the mineral fragility following the quartz-sphalerite-fluorite-barite series (Ulrich & Bodnar, 1988).

Several authors described preferential water leakage from H_2O-CO_2 inclusions after reequilibration under hydrothermal conditions with pure water (Hollister, 1990, Bakker & Jansen, 1990, 1991). Transport of water occurs along mobile dislocation lines, nanocracks or channels. When the confining pressure is atmospheric pressure, the fluid content can leave the inclusion microcavity that remains “empty” (i.e. decrepitation). Bourdet and Pironon (2007) conducted pressure drop experiments for synthetic CH_4-rich inclusions in calcite. They described preferential leakage of methane for the main part of inclusions, however some inclusion gas contents remained constant. Experiment was conducted in a gas pressure autoclave, methane degassing creating pressure drops.

For deep drillings, samples are removed from high pressure-high temperature environments. First they are affected by a fast pressure drop and then by cooling up to surface conditions. The risk of alteration of the *PVT* properties of fluid inclusions is high and we decided to check and to quantify the level of *PVT* alteration for aqueous and petroleum inclusions from deeply buried reservoirs using synthetic inclusions in quartz and calcite.

4.1.2. Experimental procedures

Two different minerals and two different fluid mixtures have been used to create synthetic inclusions. The followed experimental procedures have been described in Pironon *et al.* (2007). Experiment conditions are summarized Table 4.1.

Table 4.1. Experimental conditions for the synthesis of fluid inclusions in quartz and calcite.

Composition	*T* (°C)	*P* (bar)	Host mineral	Duration (days)
Dead oil + pure water	150	1000	Calcite	15
	150	1000	Quartz	15
n-Tetradecane + pure water	150	1000	Calcite	15
	150	1000	Quartz	15

Calcite and quartz have different chemical and physical properties and are the most frequent diagenetic minerals in petroleum reservoirs. Natural quartz and calcite have been chosen to be natural inclusion-rich and not fluorescent. Quartz from Mont-Blanc granite (France) and calcite from Mexico were selected and heated at 700°C and 450°C respectively to decrepitate the inclusions. Observations with optical microscope confirm that all inclusions are empty. Minerals are then rinsed in pure water several times in ultrasonic tanks to dissolve and eliminate solids

formed by precipitation after the decrepitation of aqueous inclusions. The use of pre-existing inclusions allows us to conduct experiment at relatively low temperature in quartz. Fluids invade the nanocracks of the sample, fill the inclusion microcavities, then the nanocracks are sealed.

Two different fluid mixtures have been used: natural oil from Mexico with pure water and *n*-tetradecane ($C_{14}H_{30}$) with pure water. Natural oil from Mexico is a paraffinic dead oil, black coloured in a test tube, liquid at room conditions, but highly viscous around 0°C. *n*-Tetradecane is a good analogue of the natural Mexican oil with a triple point at 5.9°C, and critical temperature and pressure of 420°C and 15 bar respectively.

Fluid mixtures are collected after experiment. They are characterized before and after experiment by FT-IR and solvent extraction and weighing.

Quartz and calcite are put together into a gold tube with an internal volume of around 2 cm^3. The extremities of the tube are welded, whereas freezing with liquid nitrogen preserves the integrity of the fluids. The gold capsules are placed into an autoclave, connected to a pressure line (figure 4.1).

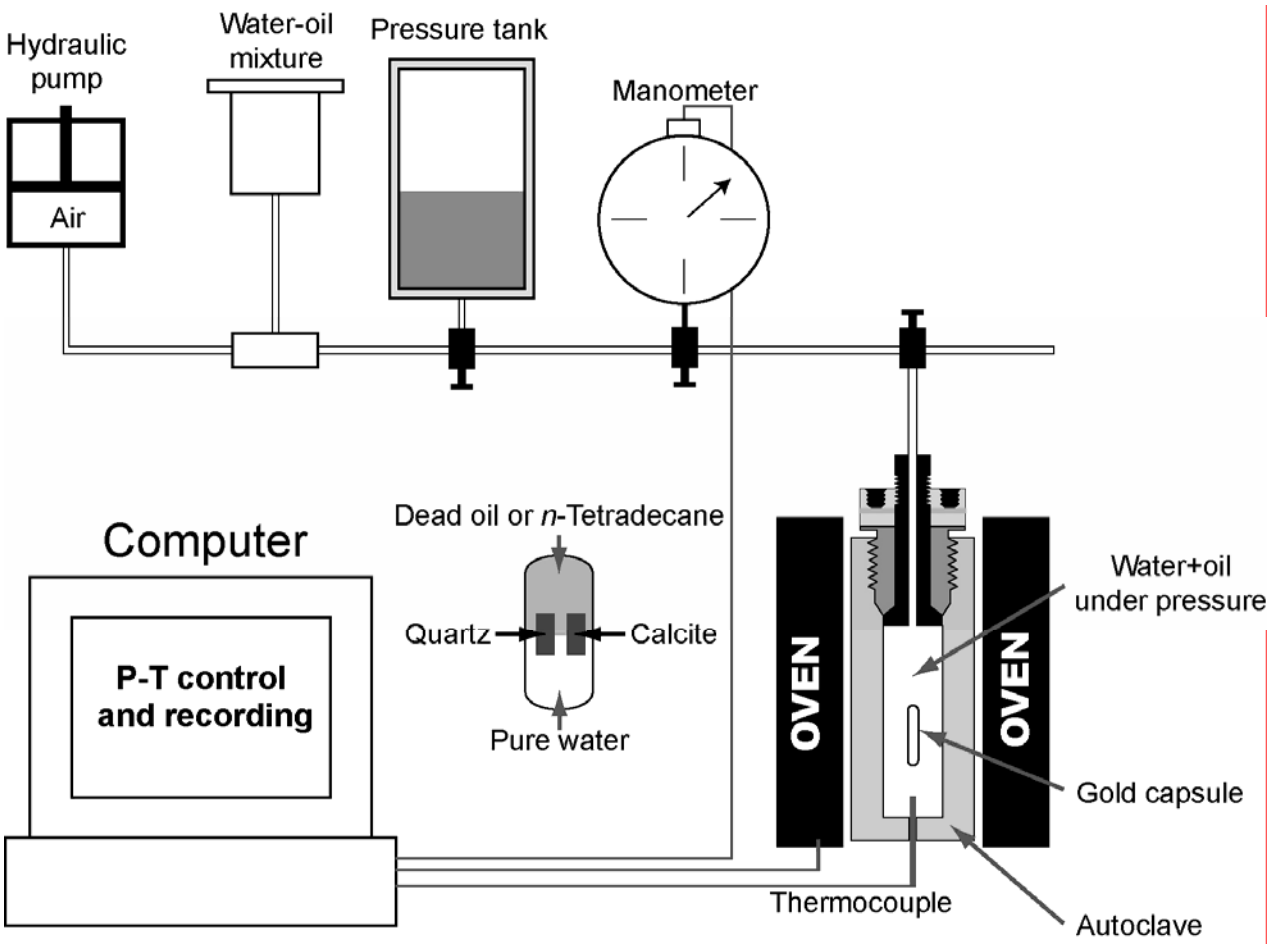


Figure 4.1. Experimental scheme of the device used for hydrothermal synthesis of fluid inclusions in quartz and calcite

Hydraulic pressure is generated by a pump and transmitted to the reactants into the gold capsule. One set of *PT* data has been applied (150°C and 1 kbar) for 15 days. Temperature is

regulated between 148 and 152°C, pressure fluctuation is around 1%. The pressure is first adjusted to 600 bar, then temperature of 150°C is imposed and pressure is corrected to reach an equilibrium at 1000 bar. At the end of the experiment, *PT* return to room conditions is imposed to mimic sampling from drilling: a rapid quenching to room temperature follows a fast pressure drop down to atmospheric pressure. Reproducibility of data is checked by the use of several sets of gold capsules. Calcite and quartz fragments are put together into the gold capsules.

4.1.3. Analytical techniques

The phase transitions of the fluid inclusions have been observed at temperatures between –193 to +600°C using a Linkam MDS 600 stage. The stage is mounted on an Olympus BX 50 microscope equipped with a 50x Olympus long-working distance objective lenses for visible light. The stage has been calibrated using synthetic reference inclusions and the results are given with an accuracy of +/- 0.1°C. A UV light filtered at 365 nm is coupled to the microscope and epifluorescence of petroleum inclusions is collected through a long pass filter at 400 nm. In order to preserve fluid inclusion integrity, freezing of aqueous inclusions is avoided and the highest T_h (> 150°C) are not measured.

Confocal Scanning Laser Microscopy (CSLM) has been applied to inclusions filled by Mexican oil. This technique is a high resolution imaging technique with an x-y resolution near 0.1 µm and a z resolution near 0.3 µm. The principle is based on the rejection of the fluorescence emitted by planes out of the focus plane by a confocal hole placed before the photomultiplier. CSLM images acquisition has been made at CREGU-G2R laboratory on a Biorad Rainbow system adapted to a Nikon inverted microscope. A polarizer has been placed into the confocal head in order to avoid the birefringence effect on the emission of fluorescence for calcites. An Argon laser at 488 nm has been chosen to generate the incident radiation. The fluorescence is collected at wavelengths higher than 500 nm to produce the x-y fluorescence image. The objective (60x at oil immersion) moves along the z-axis in order to obtain a series of x-y 8 bit images. The Igor software (©Wavemetrics) is then applied to threshold the images, reconstruct the voxels and then to calculate the volume of the fluorescent liquid oil inside the inclusion. The volume of the gas bubble is approximated to a sphere, and its diameter is measured from the CSLM image recorded by transmission. The gas percentage at room conditions is calculated.

We used a Raman microspectrometer to control that no gases were produced during experiment and to confirm that aqueous inclusions have really trapped pure water. Gas control is realized by the analysis of the gas phase at room condition and the salinity is checked by the method developed by Dubessy *et al.* (2002). The Raman microprobe is a Labram type (®Horiba-Jobin-Yvon) with ®Edge filters. A grating of 1800 grooves per mm is used. The detector is a CCD cooled at the temperature of liquid nitrogen. The exciting radiation at 514 nm is provided

by an Ar^+ laser (type 2020, ®Spectraphysics). Spectral resolution is around 2 cm^{-1}. Raman was also used to detect the presence of dissolved water in liquid *n*-tetradecane.

FT-IR spectra are recorded on petroleum inclusions using a ®Bruker Equinox 55 spectrometer, coupled with a Bruker microscope, which collects the infrared beam with cassegrain objectives (x15), at the LEM laboratory in Nancy, France. The spectral range corresponds to the mid-infrared range; the spectral resolution is fixed at 4 cm^{-1}. FT-IR was also used to compare Mexican oil before and after experiment. Oils were put on a ZnSe slide as a thin film and the IR spectra were recorded by transmission.

Modeling of hydrocarbon inclusions has been acquired using PIT software for the inclusions synthesized with the Mexican oil, and using *PVT* data of Khasanshin and Shchemelev (2002) for the inclusions synthesized with *n*-tetradecane. PIT software (Petroleum Inclusion Thermodynamics) is based on Peng-Robinson equation of state. It requires T_h and vapour volume fraction (φ_{vap}) as input data and allows the *PT* diagram reconstruction with isopleths and isochores (Thiéry *et al.*, 2000, 2002).

4.1.4. Results

After recovering, quartz and calcite fragments have been polished for optical examination. Residual Mexican oil and *n*-tetradecane have been analyzed and compared to initial values. *n*-tetradecane remains unchanged for all the experiments. No clear evidence of transformation is observed for the Mexican oil (Table 4.2). A slight decrease of the CH_2/CH_3 ratio can be suspected by FT-IR; it evolves from 5.8 to 5.3. The average chain length of the Mexican oil moves from C_{14} to C_{13} with the experiment. No compound formation and/or disappearance are observed on the IR spectrum recorded in the mid-infrared range. After solvent extraction and weighing, the aliphatic, aromatic and polar mass balances are similar before and after experiment.

Table 4.2: Chemical composition of the Mexican oil before and after experiment at 150°C, 1 kbar, 15 days. *FT-IR data.

Composition	Aliphatic (W%)	Aromatic (W%)	Polar (W%)	CH_2/CH_3 *
Initial Mexican oil	81	15	4	5.8
Residual Mexican oil	80	15	5	5.3

Synthetic inclusions are present in the quartz and calcite crystals (figure 4.2). Aqueous and hydrocarbon inclusions have been trapped together at the experiment conditions. Some residual empty inclusions are also observed. Numerous one-phase liquid inclusions filled with Mexican oil or *n*-tetradecane are detected (figure 4.2, A, D, F). Aqueous inclusions are two-phase inclusions, filled with liquid water and a vapor bubble at room conditions (figure 4.2, C, I).

Inclusions with the presence of two immiscible fluids (liquid water + liquid Mexican oil or *n*-tetradecane) are also observed. The presence of a vapor phase into the liquid hydrocarbon leads to the formation of two- and three-phase inclusions (figure 4.2, E, G, I). Two or three-phase inclusions with co-existence of liquid water and hydrocarbon are frequently encountered in planes between hydrocarbon and aqueous inclusion populations (figure 4.2, I). UV-fluorescence of Mexican oil inclusions is mainly green to yellowish. Blue and blue-green fluorescences are also detected for some Mexican oil inclusions. The bluish color is frequently observed for two- or three-phase inclusions containing liquid water. There is no evidence of mineral dependency on the fluorescence color.

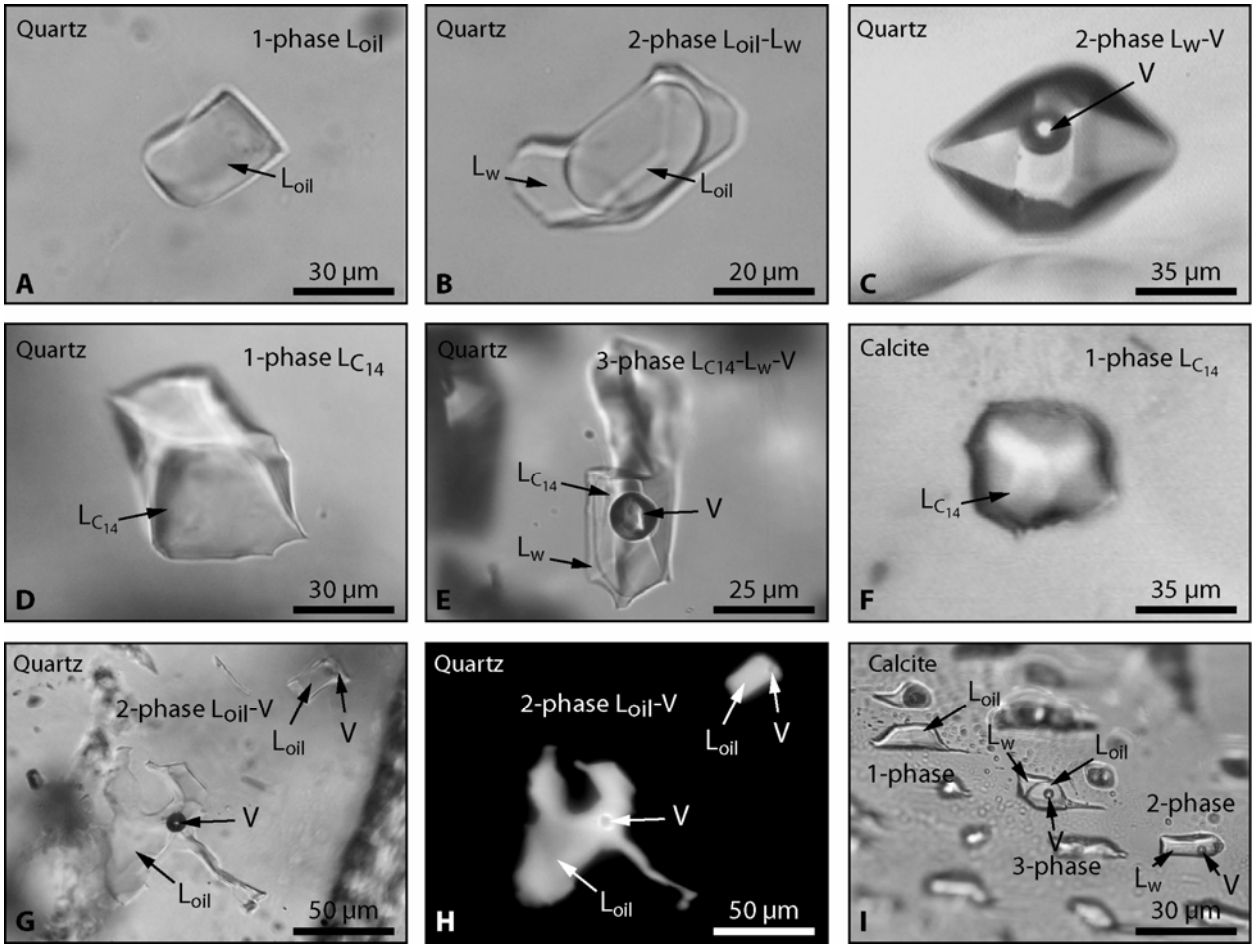


Figure 4.2. Synthetic fluid inclusions created at 150°C and 1 kbar in quartz and calcite with Mexican oil and n-tetradecane. A: one-phase oil inclusion in quartz, B: two-phase oil inclusion with liquid water in quartz, C: two-phase aqueous inclusion in quartz, D: one-phase inclusion with n-tetradecane, E: three-phase inclusion in quartz filled with liquid n-tetradecane, liquid water and a vapor phase, F: one-phase n-tetradecane inclusion in calcite, G: two-phase oil inclusions in quartz, H: same inclusions than G observed under UV-fluorescence, I: plane of aqueous and oil inclusions in calcite.

Homogenization temperatures (T_h) for Mexican oil inclusions lie between 0 and 56°C with a maximum located between 18 and 28°C (Figure 4.3, A). There is no clear difference between inclusions trapped in calcite or in quartz. The inclusions containing liquid water have T_h at higher temperatures (26 to 42°C). The shape of the histogram is not unimodal and sharp; it is broad,

more or less symmetrical with T_h values below and above the maximum. There is no relation between T_h and fluorescence color. No correlation has been observed between T_h and inclusion size.

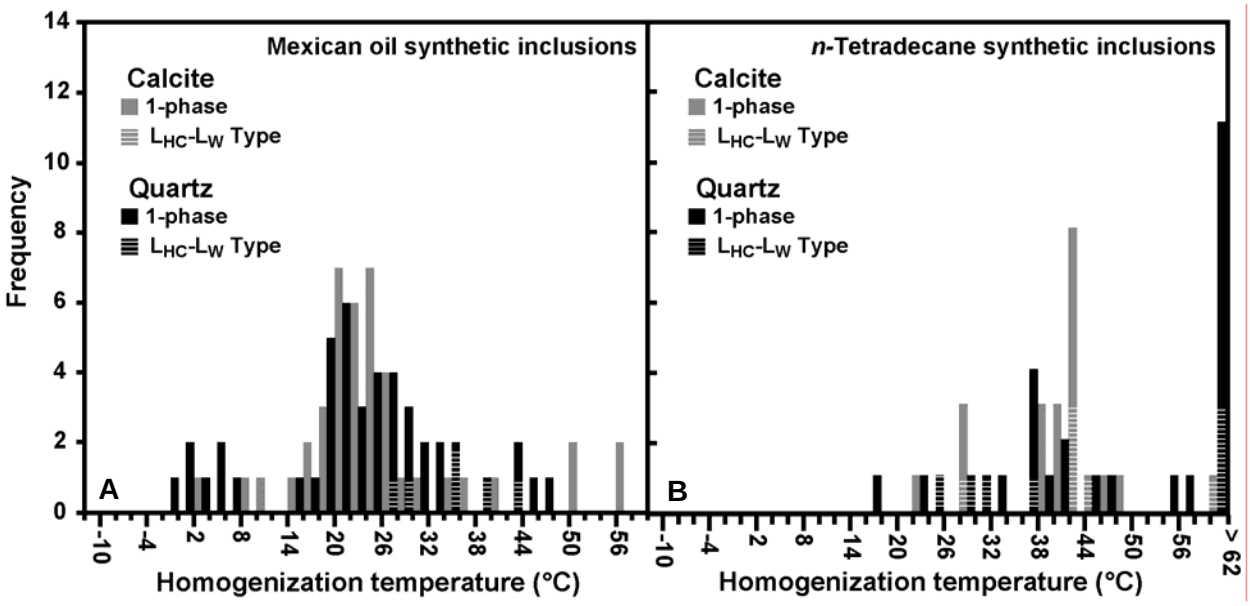


Figure 4.3. Histogram of homogenization temperatures for Mexican oil inclusions (A) and *n*-tetradecane inclusions (B).

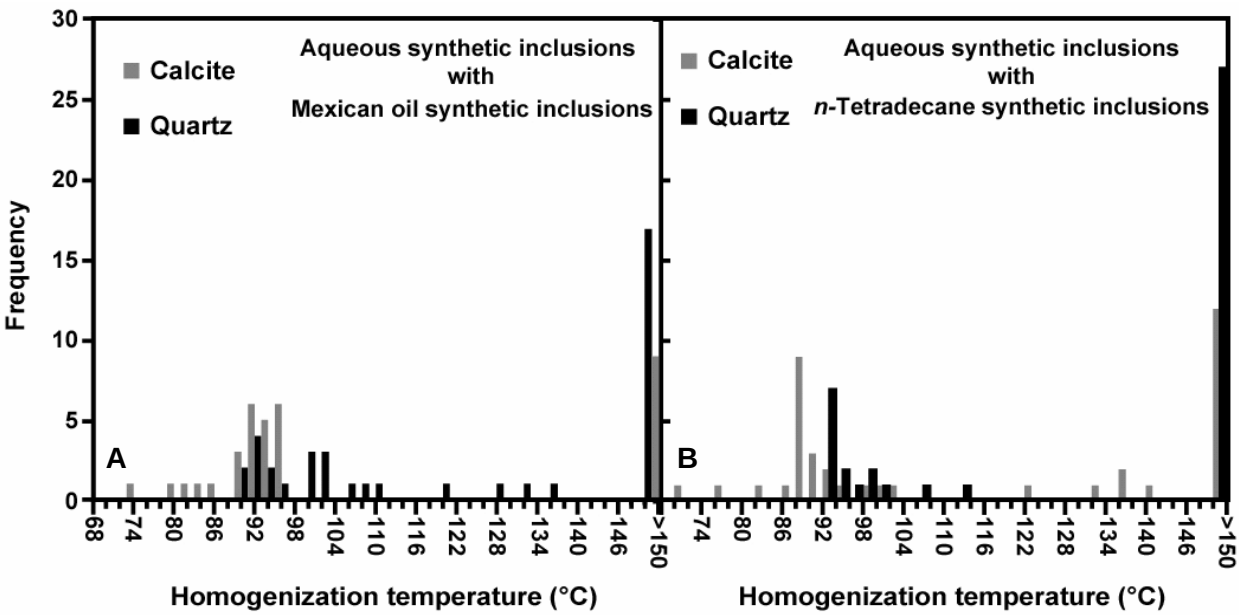


Figure 4.4. Histogram of homogenization temperatures for aqueous inclusions coeval with Mexican oil inclusions (A) and *n*-tetradecane inclusions (B).

Homogenization temperatures for *n*-tetradecane inclusions is broad from 16.9°C to T_h values higher than 62°C (Figure 4.3, B). No T_h measurement has been acquired at high temperatures in order to avoid stretching and decrepitation. There are some differences for inclusions created in quartz or in calcite: T_h histogram modes are not located at the same temperatures, the extremes temperatures are mainly observed in quartz. T_h of inclusions containing liquid water are located

all along the histogram. One mode could be suspected between 36 and 42°C. It is noticed that several inclusions in quartz show a disappearance of the vapor phase before the melting temperature of *n*-tetradecane is reached (5.9°C). These inclusions are not plotted into the T_h diagram. There is no relation between T_h and the inclusion size.

Aqueous inclusions created in presence of Mexican oil show different histogram shapes for calcite and quartz samples (figure 4.4, A). The two histograms are not symmetrical showing the same maximum located between 88 and 94°C. Inclusions in calcite have lower T_h down to 72°C, whereas a lot of T_h in quartz are measured at high temperatures. No measurement has been acquired at temperature above the experiment temperature (150°C). Numerous inclusions in quartz and in calcite do not show homogenization before 150°C.

Aqueous inclusions created in presence of *n*-tetradecane in quartz show non-symmetrical histogram of T_h with a maximum corresponding to the lowest T_h at 92°C (figure 4.4, B). A lot of inclusions do not homogenize before the experiment temperature is reached. In the case of aqueous inclusions trapped with *n*-tetradecane in calcite the T_h maximum is located at 88°C. Some inclusions homogenize below the T_h maximum, down to 70°C, and many at higher temperatures than 150°C.

As many hydrocarbon inclusions homogenize at low temperatures, sometimes below the room temperature, it is necessary to cool down the sample (-10°C) in order to nucleate a vapor phase before T_h measurements. Temperatures of nucleation, which are reproducible in a ±2°C range, have been recorded and plotted in a T_{nuc} vs. T_h diagram (figure 4.5). The majority of nucleation temperatures appears at temperatures lower than 20°C for hydrocarbon inclusions. A main trend is observed showing a positive correlation between T_h and T_{nuc} whatever the host crystal and the fluid composition are. However, careful observation seems to show superimposed correlations for each fluid-crystal system. Hydrocarbon inclusions containing liquid water show the lowest nucleation temperatures below 20°C. Rare aqueous inclusions (one-phase at room conditions) show nucleation temperatures below 20°C.

Volume properties of Mexican oil inclusions, homogenizing between 21.8 and 53.7°C, have been determined using confocal scanning laser microscopy (Table 4.3). The biggest analyzed inclusions are located in calcite and the bulk volume of the inclusions varies from 379 to 320,437 μm^3. The gas percentage at 20°C is weak, varying between 0 and 1.5.

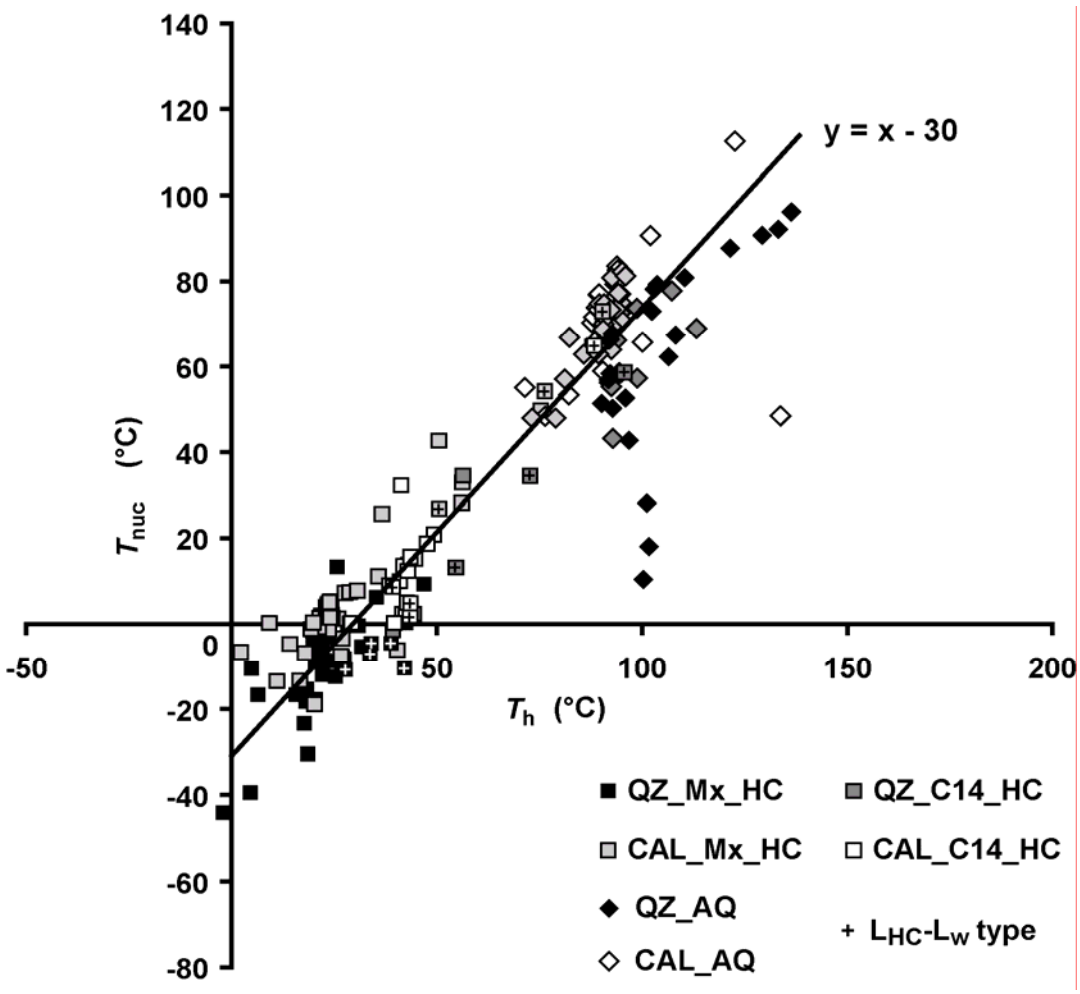


Figure 4.5. Homogenization temperature vs. nucleation temperature for synthetic hydrocarbon and aqueous inclusions.

Table 4.3. T_h, fluorescence colors and volumetric properties of Mexican oil inclusions in quartz and calcite synthesized at 150°C and 1 kbar.

Mineralogy of the host crystal	Inclusion	Type at 20°C	UV color	T_h (°C)	Bubble radius at 20°C (µm)	Volume (µm^3)	φvap (20°C) (%)
Quartz	1	2-phase (Loil-Lw)	Blue-green	23.2	1.0	9769	0.042
	2	1-phase (Loil)	Green-yellow	21.8	0.2	1483	0.002
	3	1-phase (Loil)	Green-yellow	28.7	0.75	379	0.466
	4	1-phase (Loil)	Green-yellow	32,0	2.31	6846	0.749
	5	2-phase (Loil-Lw)	Blue-green	40.4	3.3	9554	1.561
	6	1-phase (Loil)	Green-yellow	22.8	2.5	65365	0.100
Calcite	7	1-phase (Loil)	Green-b-yellow	23.4	1.8	320437	0.007
	8	1-phase (Loil)	Green-b-yellow	24.8	2.1	248765	0.015
	9	1-phase (Loil)	Green-b-yellow	22.1	1.3	121527	0.008
	10	1-phase (Loil)	Green-yellow	24.5	1.5	3259	0.469
	11	1-phase (Loil)	Green-yellow	24.8	0.8	2009	0.104
	12	1-phase (Loil)	Blue	53.7	2.2	3881	1.178
	13	3-phase (Loil-Lw-V)	Blue	52.8	1.2	852	0.762

4.1.5. Discussion

First synthesis of hydrocarbon inclusions in calcite has been realized and first pure *n*-alkane synthetic inclusions have been created in quartz. The use of pre-existing decrepitated inclusions confirms its ability to seal microcavities at low temperature. No salt contamination has been detected in aqueous inclusions in good accordance with the use of pure water for the experiments. Raman analysis has been acquired at 150°C on *n*-tetradecane + liquid water two-phase inclusion in quartz. Pure *n*-alkanes do not fluorescence under the laser beam, and Raman has been used to detect the presence of dissolved water in the hydrocarbon phase. A very weak water contribution was detected at 3630 cm^{-1} corresponding to “free” water molecules that are not involved in hydrogen bonding. The intensity ratio between CH and OH stretching vibrations is similar to the ratio measured by Pironon *et al.* (2000), corresponding to a water solubility in hydrocarbon around 1wt% at 150°C. For the following discussion we will neglect the presence of soluble water in *n*-tetradecane and Mexican oil, considering that it will not really impact the *PVT* properties of hydrocarbons.

The presence of numerous one-phase hydrocarbon inclusions in quartz or calcite, with *n*-tetradecane or Mexican oil is in good accordance with the predictions of Burruss (2003) and the data of Bourdet *et al.* (2007). One-phase liquid oil inclusions observed in natural samples cannot be considered as inclusions trapped at low temperature in subsurface environment, as it is frequently invoked for one-phase liquid aqueous inclusions. They can be considered as good indicators of high-pressure systems. Homogenization measurement requires cooling down to gas bubble nucleation. However, it is recommended not to reach the temperature of ice formation for associated aqueous inclusions. The volume increase produced during liquid water-ice transition frequently induces the inclusion stretching and/or leakage, preventing T_h measurements in carbonates.

Observation of the experimentally formed Mexican oil inclusions with a microscope equipped with a UV light shows various fluorescence colors from blue to green-yellow. FT-IR analyses of different UV colored inclusions do not reveal difference of chemical compositions. No variation in gas content is detected. FT-IR is however not enough sensitive to detect slight chemical variations, especially for fluorochromes (aromatic and polar molecules) that are responsible for the fluorescence. We will first conclude that blue color is not always the evidence of light oils or gas condensate but can be generated by heavy aliphatic dead oils. The co-existence of green-yellow and blue colored inclusions in the same fluid inclusion assemblage could be explained by the role of the nanocracks that can act as micro-capillary tubes responsible for fluorochrome segregation. This segregation is related to the wetting properties of the mineral-water-hydrocarbon systems.

The analysis of the Mexican oil before and after experiment does not show clear evidence of chemical transformation. No gas is generated, *n*-alkane shortening is however suspected by FT-IR analysis. This could be the beginning of a possible “secondary-equivalent” cracking.

Experiments with longer duration should confirm or invalidate this hypothesis. *n*-tetradecane is not modified after experiment; no other organic products are detected in the *n*-tetradecane-water system into the residual liquids like the fluid inclusions.

T_h distribution in histograms is not sharp and unimodal as suspected for synthetic inclusions, whatever the mineral-fluid system is. For this reason, isochores cannot be drawn directly from the histogram, but have been reconstructed from the experiment *PT* conditions. For the *n*-tetradecane-water system, the isochore for *n*-tetradecane inclusions is reconstructed from the data of Khasanshin & Shchemelev (2002) and the isochore of pure water from Zhang & Frantz (1987). The isochores crossing the experiment *PT* conditions (150°C-1 kbar) correspond to a density of 0.75 g/cm^3 for *n*-tetradecane and 0.965 g/cm^3 for pure water. The corresponding T_h temperatures are 39°C for *n*-tetradecane inclusions and 94°C for aqueous inclusions (figure 4.6). These expected T_h are in good accordance with the maximum of T_h for quartz samples. For calcite samples the expected T_h for *n*-tetradecane inclusions and aqueous inclusions are under- and overestimated respectively compared to measured T_h. T_h maxima are not superimposed for *n*-tetradecane and aqueous inclusions trapped in quartz and calcite.

For the Mexican oil-water system the isochore of oil inclusions is reconstructed using PIT software from inclusion n°6 in quartz (Table 4.3). This inclusion is probably one of the most representative inclusions because of its important volume (i.e. good accuracy for volume estimate), its UV color (green-yellow) and its gas volume percentage of 0.1 at 20°C. The corresponding modeled composition (Table 4.4) is dominated by heavy *n*-alkane fraction (C10+) in good accordance with FT-IR data of initial oil.

Table 4.4. Composition of Mexican oil inclusions deduced from PIT modeling. Cn1: nC11 to nC19, Cn2: nC20+.

Compounds	mol%	Compounds	mol%
CO_2	0.0	*nC5*	1.2
H_2S	0.0	*nC6*	3.5
C1	3.9	*nC7*	3.7
C2	0.5	*nC8*	3.9
C3	1.1	*nC9*	4.0
iC4	0.4	*nC10*	4.0
nC4	0.9	*Cn1*	32.6
iC5	0.7	*Cn2*	39.5

Dissolved gases are present as traces. The API gravity is low, estimated around 3. This composition is used to draw the isopleth of the Mexican oil inclusions. An isochore crossing *PT* experiment conditions (150°C-1 kbar) is presented (figure 4.7) and gives an expected T_h of 15°C. The isochore for aqueous inclusions is similar than the isochore reconstructed for the *n*-tetradecane-water system and gives the expected T_h of 94°C. The expected T_h are in good

agreement with the measured data, located just below the maximum T_h for oil inclusions in quartz and in calcite and located just above the maximum T_h for aqueous inclusions.

The broad T_h histograms can be divided in four inclusion populations:

Inclusions with T_h at temperatures higher than the experiment temperature.

These inclusions were not perfectly healed during the experiment. Leakages have occurred during pressure drop by pressure re-equilibration with confining atmospheric pressure.

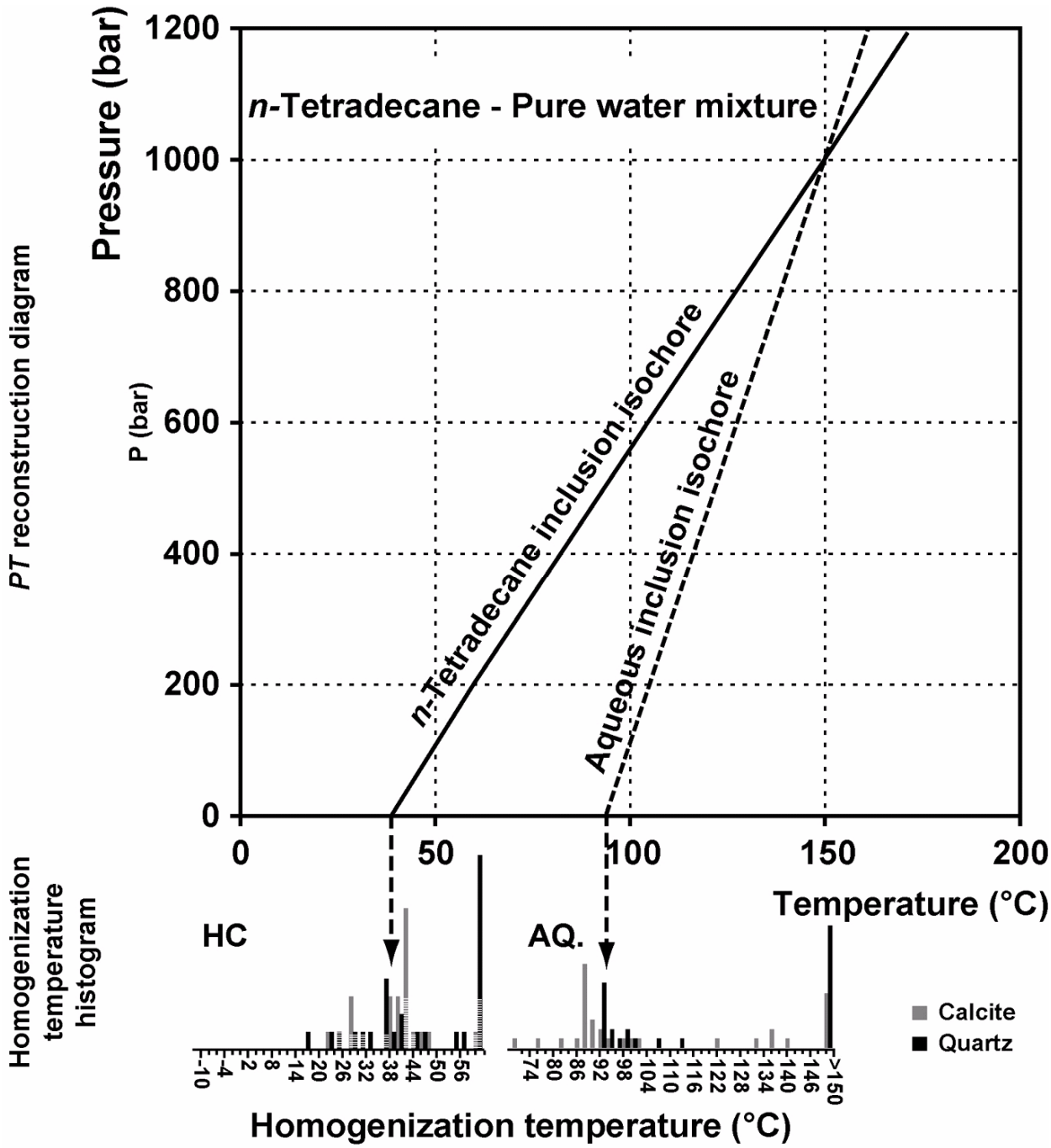


Figure 4.6. *PT* reconstruction diagram for *n*-tetradecane and aqueous inclusions with corresponding measured T_h histograms. See figures 4.3 and 4.4 for the legend of T_h histograms.

Inclusions with T_h equivalent or near the expected T_h.

These inclusions have preserved the *PVT* properties acquired during experiment. Cooling and pressure drop did not affect the inclusion volume and density.

Inclusions with T_h located between the expected T_h and the experiment temperature.

These fragile inclusions probably suffered from pressure drop. Bulk density of the inclusion decreased by leakage and/or stretching. The difference between internal fluid pressure of the inclusion and the confining atmospheric pressure after experiment created the conditions for fluid leakage or volumetric changes.

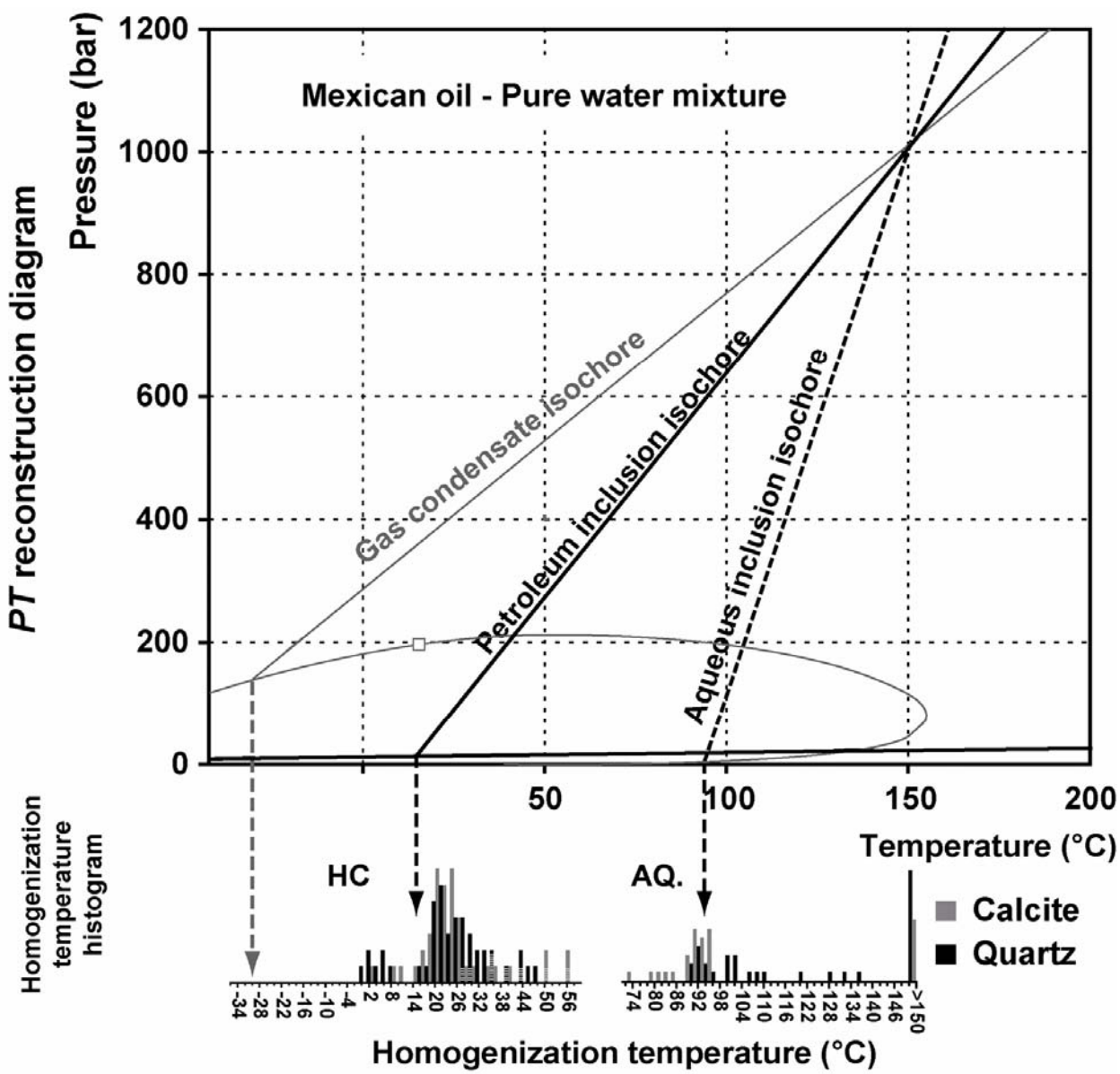


Figure 4.7. *PT* reconstruction diagram for Mexican oil and aqueous inclusions with corresponding measured T_h histograms. Two-phase boundary and isochore for theoretical gas condensate is reported. See figures 4.3 and 4.4 for the legend of T_h histograms.

Inclusions with T_h below the expected T_h.

These inclusions show exotic behavior, not in accordance with fluid inclusion theory. T_h below the expected T_h have several hypothetical origins: i) some inclusions are trapped early during temperature and pressure increase into the autoclave. However this kind of inclusions was never described in literature in case of hydrothermal synthesis. Dating of fluid inclusion creation has shown that inclusions in natural fluorite and quartz were sealed more than three days after experiment *PT* conditions were reached (Teinturier & Pironon, 2003). ii) such inclusions are residual non-decrepitated inclusions. However water salinity has been controlled and is in good accordance with the pure water put into the gold capsule. iii) the density of the bulk inclusion has increased during cooling and pressure drop. By consequence the volume of the inclusion should decrease by plastic deformation of the host mineral. This inclusion population is observed for all the inclusions except for aqueous inclusions in quartz. These inclusions show T_h in a temperature range of 20°C below the expected T_h. One could imagine a competition between mineral and fluid compressibility and/or thermal expansion or contraction. When pressure and temperature return to room conditions after experiment, the fluid phase in inclusion contracts and is accompanied by mineral relaxation. The mineral relaxation should create the conditions of volume reduction (i.e. contraction). Such behavior would be favored in the case of hydrocarbon inclusions having gas bubble nucleation at low temperature (T_{nuc}<20°C). In the case of aqueous inclusions (T_{nuc}>50°C), inclusions in quartz are marked by stretching, whereas inclusions in calcite seem to be marked by contraction. iv) such inclusions are an experimental artifact. Natural samples from carbonate reservoirs in the Southeastern Gulf of Mexico show similar T_h histograms for oil inclusions as for aqueous inclusions with non-expectable low T_h values (Bourdet *et al.*, 2007).

The behavior of synthetic aqueous and hydrocarbon inclusions shows similarities. For instance figure 4.5 shows a relation between T_h and T_{nuc} marked by a good correlation. Gas bubble nucleates around 30°C below the homogenization temperature whatever the fluid composition is. Hydrocarbon inclusions with visible liquid water phase seem to show lower T_{nuc} than “pure” hydrocarbon inclusions. However, the presence of two non-miscible fluids inside an inclusion does not affect T_h measurement. There is no relation between T_h and the presence of liquid water in hydrocarbon inclusions.

PT reconstruction diagram (figure 4.7) for Mexican oil inclusions shows oil inclusion isochore is perfectly superimposed to a lithostatic gradient of 35°C/km. This peculiarity can help to the good preservation of oil inclusions filled with heavy aliphatic and gas-poor oils in natural conditions. The *PT* natural variations along the lithostatic gradient will not create pressure differential (ΔP) between internal pressure in inclusion and confining pore pressure in the reservoir. Consequently no re-equilibration should occur and T_h should be representative of inclusion formation.

If heavy oil inclusions are detected in deeply buried reservoir (Wilkinson *et al.*, 2006, Bourdet *et al.*, 2007), let us see how light oil inclusions should react in such conditions. In order to illustrate this hypothesis, the two-phase boundary and the isochore of a theoretical gas condensate inclusion were drawn using PIT modeling (figure 4.7). The isochore intersects the experimental conditions at 150°C and 1 kbar. The critical point is located around 15°C. The homogenization pressure is higher than the homogenization pressure of Mexican dead oil inclusions. The expected homogenization temperature is around –30°C. No equivalent T_h data are described in literature till now. The experimental simulation of light oil or gas condensate inclusion formation at high *PT* conditions should confirm these hypothetical T_h. Nevertheless, the use of non-degassed oil for experiment in gold capsule is not trivial.

The presence of heavy oils in inclusions at high temperature and pressure in natural reservoir should be the relict of early oil charge. The presence of oil is suspected to inhibit diagenesis and to preserve porosity. Inclusion formation should appear early, and re-equilibration could affect them especially in conditions of deeply buried reservoirs. Experimentally created inclusions at 1 kbar and 150°C show that inclusions can record extreme *PT* conditions. Heavy oil inclusions are stable at high temperature and pressure and can be considered as good indicators of initial oil compositions in reservoir and as good markers of *PT* extreme conditions.

4.1.6. Conclusions

Roedder (1979) pointed out some limitations to the use of natural oil inclusions as geothermobarometers. Focusing his attention on MVT deposits with inclusion-rich fluorites, he observed composition variations marked by different solid/liquid ratio inside oil inclusions. However, he considered that geological environments having trapped two immiscible fluids could give the opportunity to reconstruct paleopressures. Experimentally formed inclusions at high *PT* conditions show that combination of aqueous and hydrocarbon inclusions well works in order to determine paleo-pressure and temperature. Some compositional variations are suspected from UV-fluorescence analysis. Epifluorescence color varies from one inclusion to another probably by aromatic and polar compounds segregation through nanocracks connecting the microcavities with the confining fluid. However, these variations do not affect aliphatic content, which was used for *PVT* modeling.

We demonstrate that T_h measurements of aqueous inclusions are not strictly similar for quartz and calcite host-minerals. Aqueous inclusions in quartz are frequently marked by volume increase and leakage, whereas some aqueous inclusions in calcite are marked by volume reduction. These peculiar behaviors lead to non-symmetrical T_h histograms towards high T_h for quartz and low T_h for calcite. In the case of hydrocarbon inclusions, behaviors are similar for inclusions in quartz and calcite leading to broad T_h histograms with a maximum of temperatures corresponding to the conditions of trapping.

Fluid trapping in diagenetic inclusions is less representative than fluid trapping in metamorphic conditions as Bodnar & Sterner (1985) concluded. Temperature difference between expected T_h and measured T_h (maximum of the T_h histogram) can reach 6°C for aqueous and hydrocarbon inclusions. This T_h range cannot be explained by compositional variations. The use of *n*-tetradecane, unchanged after experiment, does not give sharper histograms but equivalent T_h broad distribution than for Mexican oil inclusions. In experiment as in nature, diagenetic minerals are fragile and the inclusions can be easily reequilibrated.

The inclusion synthesis at high pressure, mimicking fluid trapping or inclusion reequilibration in deeply buried reservoirs, shows the presence of one-phase liquid hydrocarbon inclusions at room conditions. The presence of such inclusions is due to the slope of the isochore, reaching the bubble point curve at low temperature. Such inclusions should not be neglected during thin rock section examination but could be considered as good indicators of high-pressure regimes. The bubble nucleation is obtained by cooling around 30°C below T_h.

Fluid inclusions in diagenetic quartz and calcite are informative tools for *PT* reconstruction even in over pressurized reservoirs. The experimental T_h histograms must become useful helps for interpretation of microthermometric data on natural samples.

Acknowledgements

This work was supported by CREGU. The authors want to thank A. Randi and F. Lannuzel for their help during experimental works and L. Jeanneau for his help during oil analysis.

4.2. Reequilibration of CH_4-rich synthetic aqueous fluid inclusions in calcite during pressure drops

Article 4.

Les fluides aqueux circulant dans les bassins sédimentaires, et plus particulièrement dans les milieux pétroliers, contiennent dans la plupart des cas des gaz dissous tel que le méthane. Les reconstructions *PVTX* réalisées à l'aide des données d'inclusions fluides sont fondées sur l'hypothèse d'inclusions préservées depuis le piégeage et jusqu'à l'heure actuelle. Cependant, de nombreux auteurs estiment que des inclusions fluides peuvent subir un rééquilibrage, en particulier dans les minéraux fragiles comme la calcite. Un grand nombre d'expériences a été effectué sous de hautes conditions *PT* visant à comprendre le phénomène de rééquilibrage des inclusions fluides dans le domaine métamorphique. Cependant, peu d'entres elles ont été réalisées à basse à moyenne pression et température simulant les conditions sédimentaires de la diagenèse d'enfouissement, et aucune n'utilise de fluide aqueux riche en méthane dans leurs expérimentations de rééquilibrage d'inclusions dans la calcite. Une eau saturée en méthane piégée dans des inclusions synthétiques au sein de cristaux de calcite a été utilisée pour tester l'impact de la décompression isotherme sur la préservation des inclusions fluides. Un classement des motifs pétrographiques de rééquilibrage dans le domaine de la diagenèse d'enfouissement a été réalisé. Un autoclave à prélèvement de gaz a permis d'être en condition de saturation dans le système CH_4 - H_2O, c'est-à-dire à l'équilibre entre une phase liquide et une phase vapeur, avec un contrôle précis des conditions *PT*. Quatre étapes de conditions *PTX* ont été atteintes d'une durée d'une semaine chacune, à 276 ± 10 bars / 180 ± 7°C et 176 ± 10 bars / 180 ± 7°C, 76 ± 10 bars / 180 ± 7°C et 10 ± 3 bars / 180 ± 15°C, pour simuler une chute de pression isotherme. À la fin de notre expérience, les fragments de calcite ont été recueillis et analysés par microthermométrie et microspectroscopie Raman afin de réaliser les reconstructions *PVTX* individuelles des inclusions. Des procédures précautionneuses ont été adoptées pour limiter les phénomènes de rééquilibrage des inclusions au cours des analyses. Quatre types de formes d'inclusion et quatre types de motifs de rééquilibrage ont été différenciés. Les motifs de rééquilibrages observés ont été associés soit aux phénomènes de stretching ou de fuite en fonction du contenu en méthane, de la T_h et de la P_h au regard des conditions expérimentales. Les facteurs de contrôle de la préservation ou du rééquilibrage des inclusions sont la forme, la taille des inclusions et la pression différentielle (ΔP) entre la pression de confinement (P_{conf}) et la pression interne (P_i) des inclusions. La plupart des inclusions fluides ont été piégées au cours de la première semaine de l'expérimentation, peu d'entre elles (4%) ont préservé les conditions *PT* initiales alors que 8% d'entres elles ont préservé la deuxième ou la troisième étape de conditions *PT*. Les autres inclusions (88%) se sont de nouveau rééquilibrées et ne reflètent plus de conditions *PTX* de piégeage. Un guide pétrographique permet de différencier les inclusions préservées de celles qui se sont rééquilibrées dans la

perspective de réaliser des reconstructions *PVTX* à partir d'inclusions fluides. Les preuves de fuite préférentielle de gaz et la présence de motifs de rééquilibrage des inclusions aqueuses dans la calcite devraient donner des arguments lors de la recherche de l'histoire post-piégeage.

Reequilibration of CH_4-rich synthetic aqueous fluid inclusions in calcite during pressure drops

Julien BOURDET and Jacques PIRONON

Nancy-Université, UMR G2R CNRS-CREGU, B. P. 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Accepted to Geochimica et Cosmochimica Acta

4.2.1. Abstract

Aqueous fluids in sedimentary basin contain in most cases dissolved gas as methane, and more especially in petroleum environments. *PVTX* reconstructions performed using fluid inclusions data are based on the assumption of preserved inclusions from the time of trapping until the present. However, many authors consider that fluid inclusions can re-equilibrate, particularly in fragile minerals like calcite. A large number of experiments were performed under high P-T conditions to understand the re-equilibration phenomenona in the metamorphic domain. However, a few runs were performed at low to medium pressure and temperature mimicking sedimentary burial diagenesis conditions, avoiding the use of methane bearing aqueous inclusions in calcite. CH_4-rich fluid trapped in synthetic inclusions in calcite minerals has been used to test the impact of isothermal decompression on the preservation of fluid inclusion and to classify petrographic re-equilibration patterns in sedimentary burial diagenesis conditions. A gas sampling autoclave allows being at saturation in the CH_4-H_2O system, i.e. at equilibrium between a liquid phase and a vapour phase, with accurate *PT* control. Four stages of *PTX* conditions were reached during one week each at 276 ± 10 bar / 180 ± 7 °C, 176 ± 10 bar / 180 ± 7 °C, 76 ± 10 bar / 180 ± 7 °C and 10 ± 3 bar / 180 ± 15 °C to simulate an isothermal pressure drop. At the end of our experiment, calcite fragments were collected and analyzed by microthermometry and Raman microspectroscopy for P-T-X reconstruction. Careful procedures were adopted to limit re-equilibration of inclusions during analytical procedures. Four types of inclusion shapes and four types of re-equilibration patterns were differentiated. Re-equilibration patterns were associated with stretching or leakage as a function of CH_4 content, T_h and P_h regarding experiment conditions. Controlling factors in preservation or re-equilibration patterns acquisition are initial shape, size and pressure differential (ΔP) between confinement pressure (P_c) and internal pressure (P_i) in inclusion. Fluid inclusions were mostly trapped during the first week of experiment, few (4%) of them preserved the initial *PT* conditions whereas 8%

preserved second or third run of *PT* conditions. Other inclusions (88%) are re-equilibrated and don't reflect anymore *PTX* trapping conditions. A petrographic guide of inclusions allows to differentiate preserved from re-equilibrated inclusions in *PVTX* reconstruction perspective. Evidence of preferential gas leakage and presence of re-equilibration patterns of aqueous inclusions in calcite should give arguments for the reconstruction of post trapping events.

Keywords: Carbonate; Fluid inclusions; *PVTX* reconstruction; re-equilibration.

4.2.2. Introduction

Aqueous fluid inclusions are the essential companions of petroleum inclusions in *PVTX* reconstruction of petroleum charge history in reservoirs (Roedder and Bodnar, 1980; Munz, 2001; Pironon, 2004). In most cases, dissolved methane, associated with low concentrations of light alkanes (Thiéry, 2006), is present in aqueous fluid inclusions. The presence of dissolved gases has a strong impact on the *PVTX* properties of the fluid (Hanor, 1980; Dubessy *et al.*, 2001). In fact, the internal pressure at a given homogenisation temperature in a methane-rich aqueous inclusion is much higher than in a methane depleted aqueous inclusion. The presence of gas is responsible for the existence of a two phase domain (coexistence of liquid and gas); the size of the two phase domain increases with the gas content.

Many applications of PV_mTx (Pressure-molar Volume-Temperature-Composition) reconstructions from fluid inclusion data in carbonate cements show thermal anomalies (Nahnybida *et al.*, 1982; Visser, 1982; Aulstead & Spencer, 1985; Tsui & Jordan, 1985; Aulstead *et al.*, 1988; Parnell *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2003). Larson *et al.* (1973) firstly, and many other authors later (Leroy, 1979; Swanenberg, 1980; Pêcher, 1981; Lawler & Crawford, 1983; Bodnar & Bethke, 1984; Gratier & Jenatton, 1984; Guilhaumou *et al.* 1987; Prezbindowski and Larese, 1987; Bodnar *et al.*, 1989; Meunier, 1989) demonstrated that this thermal disequilibrium between "hot" fluids and "cold" rock were most probably due to misinterpretation. They concluded that the homogenisation temperature, which is overestimated for aqueous inclusions in calcite is due to re-equilibration phenomena. Irreversible changes of fluid inclusions can occur such as volume change and/or composition change.

Stretching is an irreversible volume expansion of a fluid inclusion upon heating. It is caused by deformation of the inclusion walls due to fluid expansion (Diamond, 2003). No loss of chemical constituent is implied. The fluid expansion implies a bulk density decrease. Leakage involves loss of constituents directly through crystal structure or via various small imperfections in the crystal like dislocation or larger imperfections such as fractures (Roedder, 1984). For multi-components such as CH_4-H_2O-NaCl or CO_2-H_2O-NaCl aqueous fluid inclusions, leakage can be preferential for one component (Bakker & Jansen, 1990, 1991, 1994; Hall and Sterner, 1993). Erroneous trapping P-T reconstructions are due to three main reasons: (i) dissolved gases in

water are not taken into account; (ii) inclusions have lost some fluid with respect to their original vapour volume fraction; (iii) the inclusion volume has changed.

In calcite, it is well known that fluid inclusions can, more easily than in quartz, be affected by re-equilibration during post-trapping history (Bodnar & Bethke, 1984; Comings & Cercone, 1986; Prezbindowski & Larese, 1987; Lacazette, 1990). But hitherto, only the thermal impact on the re-equilibration of aqueous inclusions in calcite has been investigated (Gratier & Jenatton, 1984; Prezbindowski & Larese, 1987; Meunier, 1989), whereas isothermal decompression was investigated only in the case of inclusions in quartz (Pécher & Boullier, 1984; Sterner & Bodnar, 1989; Bakker & Jansen, 1991; Vityk & Bodnar, 1995, 1998; Vityk *et al.*, 2000; Ayllón *et al.*, 2003). Moreover, the gas content was never taken into account. Work on petroleum carbonate reservoirs (Liu *et al.*, 2003; Martinez-Ibarra *et al.*, 2003; Hood *et al.*, 2003; Lüders *et al.*, 2005; Katz *et al.*, 2006) revealing petrographic evidence of fracturing led us to carry out an experiment on the impact of pressure drop on the re-equilibration patterns of methane-rich aqueous fluid inclusions, from the petrographic and compositional points of view.

We performed an experiment simulating an isothermal pressure drop (isothermal decompression) inside a reactor in which the *PTX* conditions are controlled. In this experiment, methane-rich fluids are trapped in synthetic fluid inclusions in calcite. The aims of this paper are to describe the petrographic re-equilibration patterns of CH_4-rich aqueous inclusions in calcite induced by pressure drop, to observe the impact of pressure drops on the homogenisation temperature and the composition and to reconstruct the *PT* conditions of trapping. A quantification of the proportion of re-equilibrated fluid inclusions after pressure drop will be proposed. Finally, we will evaluate the ability of calcite to record a post-trapping event; we also analyse possible implications for application of the technique in natural samples.

4.2.3. Experimental procedure

4.2.3.1 Procedure

The experiment was carried out in a gas-pressure sampling autoclave (Parr Instrument), while maintaining equilibrium between liquid and vapour under the selected experimental conditions. The vapour phase was composed of a mixture of water vapour and concentrated CH_4 vapour. Under these conditions, water is saturated with gas and therefore the homogenisation temperatures (T_h) of inclusions created are equal to the trapping temperatures (T_t) of the fluids inside the inclusions (figure 4.8). For the same reason, the homogenisation pressures (P_h) are equal to the trapping pressures (P_t) of the fluids inside the inclusions.

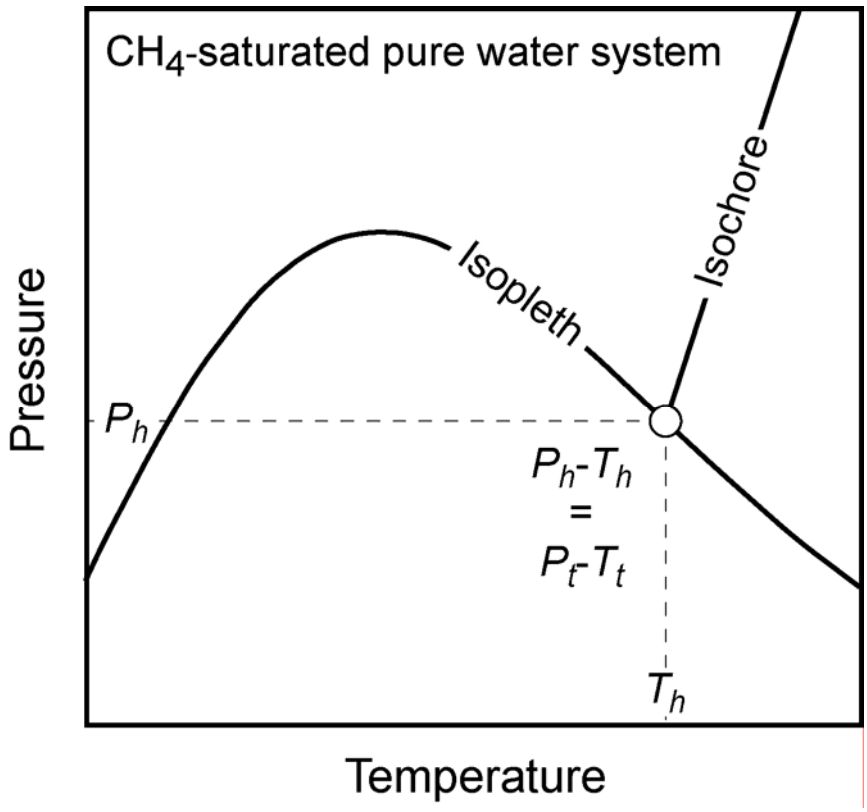


Figure 4.8. isopleth and isochore projections in a *PT* plane for gas-saturated aqueous inclusions. P_h: homogenisation pressure; T_h: homogenisation temperature; P_t: trapping pressure; T_t: trapping temperature.

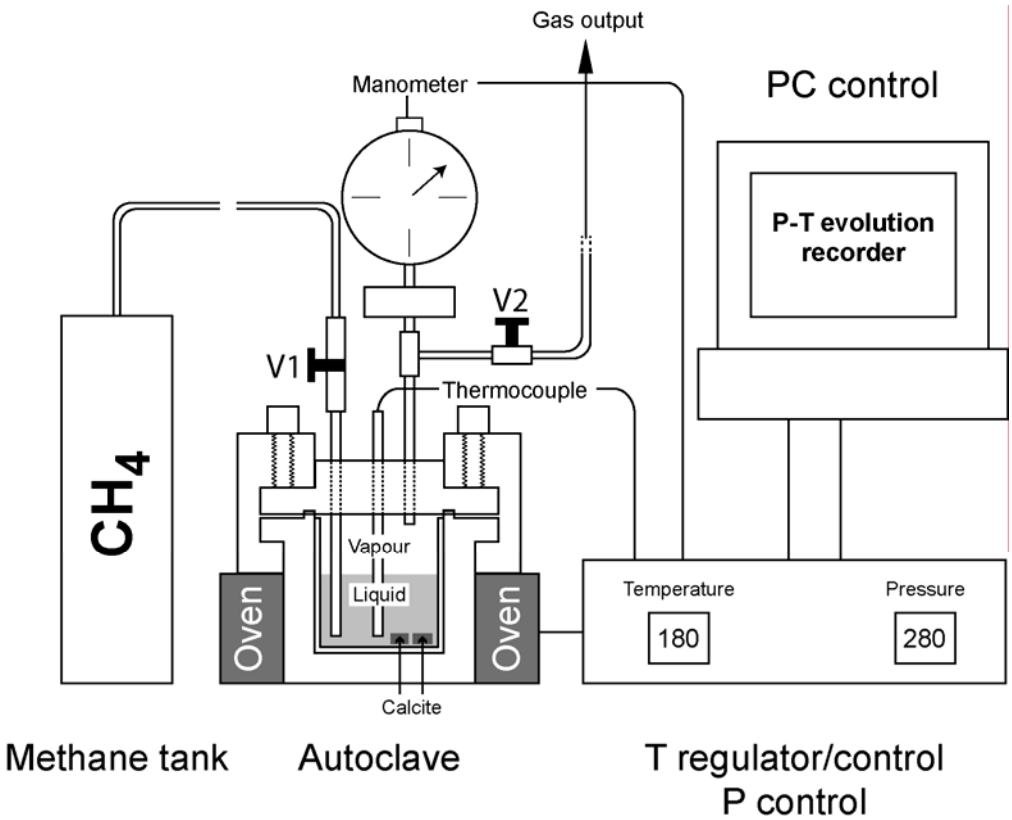


Figure 4.9. Experimental device; calcite fragments are located in the liquid water phase inside a gas sampling autoclave. The autoclave is pressurized from a methane tank, by opening the valve 1 (V_1) through an injection tube. Valve 2 allows gas to exit causing a drop of pressure.

In preliminary exploratory experiment using liquid-vapour equilibrium data, pure water was enclosed in the autoclave to calibrate the pressure rise during heating to 200°C. A good correlation was obtained between pressure recorded during heating and expected pressure. Pressure measurements acquired from the experimental device did not need correction.

In a second experiment, the calcite crystals and the aqueous solution (distilled water, no salt) placed in a Teflon bowl (figure 4.9) were enclosed in the autoclave. For 24 hours, the autoclave was maintained at room conditions in an open system (V_1 and V_2 open, figure. 4.9) to create a flow of methane through the water in order to remove partial O_2 and N_2 from the atmosphere and to saturate the water with CH_4. Then, in the closed system (V_1 opened and V_2 closed, figure 4.9), the autoclave was pressurized with methane by equilibration with tank pressure of up to 180 bar. V_1 was closed, and the autoclave in a circular oven was heated to 180 ± 7°C. Under these conditions, the autoclave reached 276 ± 10 bar. The *PT* profile was recorded by computer through pressure and temperature gauges. During seven days (168 hours), the autoclave was maintained under these conditions ("stage 1" *PT* conditions). Then, V_2 was opened to release 100 bar of vapour pressure, the temperature remaining unchanged. The autoclave was maintained at 176 ± 10 bar / 180 ± 7°C during seven days, ("stage 2" *PT* conditions). This operation was repeated to obtain "stage 3" *PT* conditions at 76 ± 10 bar / 180 ± 7°C, and "stage 4" *PT* conditions at 10 ± 3 bar / 180 ± 15°C. Each pressure stage was maintained for 168 hours. Finally, the autoclave was cooled at 20°C and 1 bar and could be opened. The complete duration of the experiment was 696 hours. Table 4.5 resumes the experimental conditions.

Table 4.5. Pressure and temperature conditions and compositions of the confinement fluid during each stage of the experiment. $\Delta P = (P_i - P_c)$; P_i: internal pressure; P_{conf}: confinement pressure; (#): inclusion trapped or re-equilibrated during "stage #".

Stage	P_c (bar)	T (°C)	ΔP (bar)	Methane concentration of the confinement fluid (molal)
1	276 ± 10	180 ± 7	0 (1)	$0.244 \leq X \leq 0.294$
2	176 ± 10	180 ± 7	0 (2) 100 (1)	$0.177 \leq X \leq 0.207$
3	76 ± 10	180 ± 7	0 (3) 100 (2) 200 (1)	$0.088 \leq X \leq 0.103$
4	10 ± 3	180 ± 15	0 (4) 66 (3) 166 (2) 266 (1)	$X < 0.002$

In each case the pressure drop can be considered as isothermal. In fact, stages occur in the same window of temperature. Inclusions can be trapped or re-equilibrated during each stage. At each new stage, the internal pressure (P_i) of inclusions was overpressured to 100 bar compared

to the confinement pressure (P_{conf}), except for the last pressure drop which was 66 bar. The maximum pressure differential ($\Delta P = P_i - P_{conf}$) was 266 ± 13 bar.

4.2.4. Analytical techniques

Microthermometric data were acquired at the G2R-CREGU laboratory (Nancy, France) on a Linkam MDS 600 stage adapted on an ®Olympus BX-50 microscope. This equipment permits the observation of phase transitions for the fluid inclusions between -193 to +600°C, with an accuracy of 0.1°C. It was calibrated at high temperature by reference natural petroleum inclusions, by synthetic inclusions of pure heptane and pentadecane at low temperature and by solids of known melting point at 135°C (Merck), 260°C (Omega Engineering Inc.) and 306.8°C (Merck). Phase transitions of inclusions were observed with a x50 objective. Homogenisation data are presented as T_h histograms, with a 2.5°C interval of classes in order to emphasise the T_h variations.

Raman quantitative analyses were performed at G2R-CREGU laboratory (Nancy, France) on a ®Labram Jobin Yvon spectrometer using a 514.5 nm radiation produced by an Argon laser. A Linkam heating stage was coupled to an ®Olympus microscope equipped with x80 objectives. Accumulation time, laser power and confocal aperture were adapted for each inclusion measurement to obtain the best signal/background ratio. The methane concentration in the liquid phase at homogenisation temperature was determined using the calibration of Dubessy *et al.* (2001) and Guillaume *et al.* (2002). Chlorinity control was made using the method of Dubessy *et al.* (2002).

For *PT* reconstruction, isopleths were calculated using the model of Duan *et al.* (1992). Isochores were calculated using the principle of Pironon (2004) based on the Zhang and Frantz (1987) equation of state.

4.2.5. Sample

The calcite experiment was conducted using natural Mexican calcite fragments (<1cm) which were cut following cleavage planes. Prior to the experiment, samples were heated to 450°C to decrepitate and empty pre-existing inclusions. Samples were selected using a UV-epifluorescence light source. Fragments showing no natural luminescence were preferentially chosen to avoid light contamination, which can mask the Raman signal of methane and water. At the end of our experiment, the recovered fragments of calcite were washed. They showed irregular surfaces probably due to dissolution/precipitation of calcite. For clear observation gentle polishing was performed.

4.2.6. Results

4.2.6.1 Petrography

Observations under the microscope reveal 2-phase inclusion-rich fragments, with a vapour volume fraction of around 0.1. The vapour phase, often a stationary bubble, always adheres to the wall of the inclusion. The shapes and sizes of the inclusions vary. Four main types are observed:

Type 1: very frequent small pseudo spherical inclusions (figure 4.10, A and B);

Type 2: regular small orthogonal inclusions (figure 4.10, C, D and E);

Type 3: irregular elongated orthogonal inclusions with various sizes (figure 4.10, F, G and H);

Type 4: large flat inclusions (figure 4.10, H).

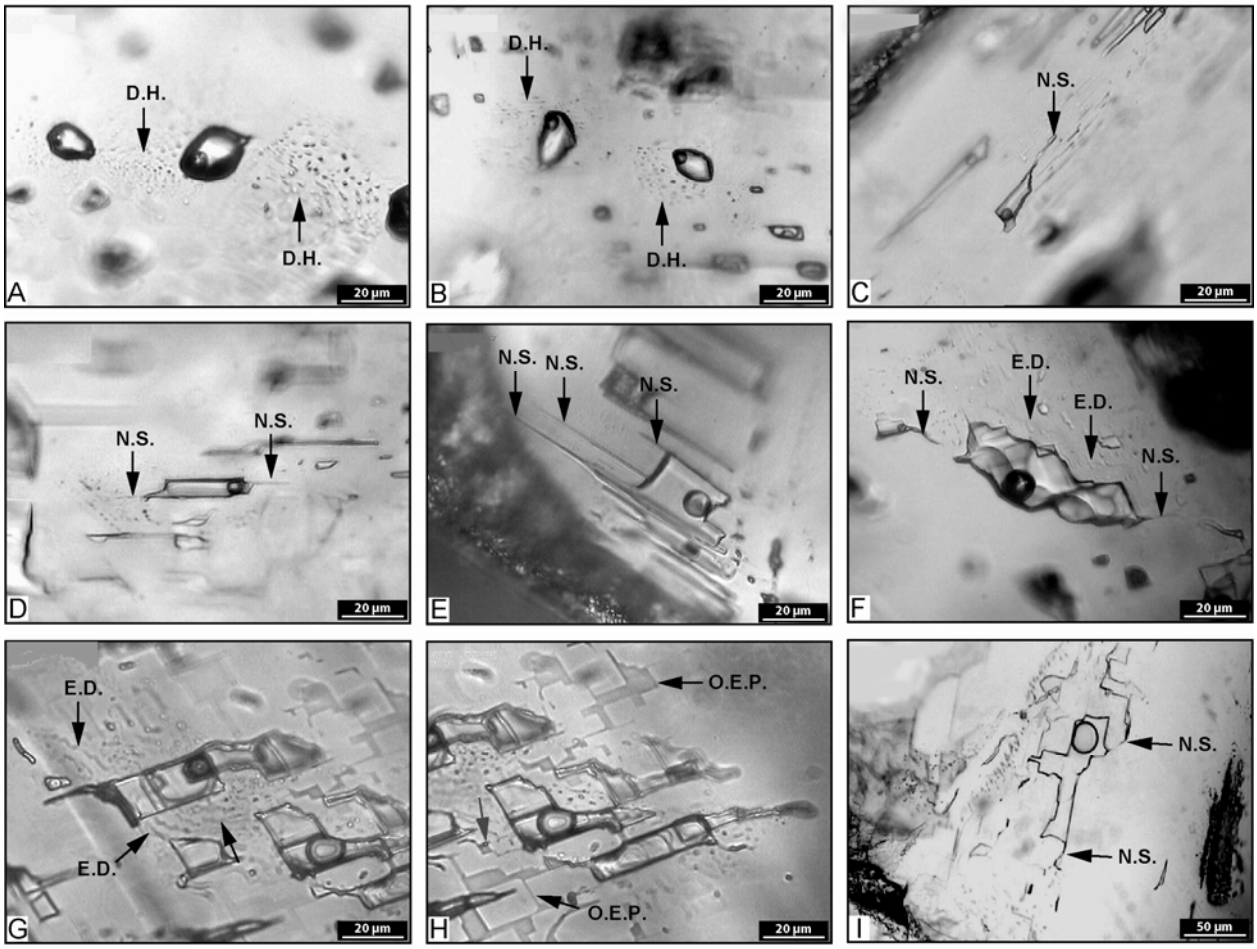


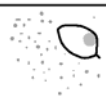
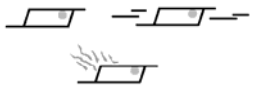
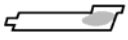
Figure 4.10. Photomicrographs showing the different synthetic aqueous inclusion types found in calcite after an experiment associated with re-equilibration patterns: small pseudo spherical inclusions (A and B); small orthogonal regular inclusions (C, D and E); elongated orthogonal irregular inclusions (F, G and H); large flat inclusions (I). O.E.P. orthogonal exudation plane pattern; D.H.: decrepitation haloes pattern; N.S.: needle-shape pattern; E.D.: exudation droplets pattern.

Type 2 inclusions are similar to negative crystal shaped inclusions. Type 3 inclusions are very common and large with complex shapes and with smooth or sharp contours. Type 4 inclusions frequently show non spherical gas bubbles.

However, re-equilibration patterns are observed for each of the inclusion types. Petrographic re-equilibration patterns are indexed (Table 4.6) and can be summarized by the following four patterns:

- Needle-shape pattern. It is the most common post-entrapment inclusion deformation. It consists of an increase of the inclusion volume by creation of sharp outgrowths resembling needles or blunts (Prezbindowski & Tapp, 1991), connected to the inclusion (figure 4.10, C to F and I). The needle morphology goes from sharp straight to curvilinear. Inclusions can show these outgrowths in one direction or two or three with respect to the cleavage planes of calcite. This pattern is associated with all types of inclusion morphology but is more developed with type 3 and 4.
- Exudation droplets pattern. This consists of planes of droplets exuded from an inclusion (figure 4.10, F and G). Droplets can be oriented towards the inclusion and can have an elongated shape. Droplets seem to be very thin films of monophasic liquid but in rare cases a small bubble of gas is visible. The pattern is mostly associated with inclusion type 2 and 3. This pattern could represent the incompletely sealed “butterfly wings” crack of Pécher and Boullier (1984).

Table 4.6. Recapitulative table of inclusion types, size range and frequency found after an experiment in calcite with the currently associated re-equilibration patterns.

Inclusion type	Typical shape	Size range (µm)	Frequency	Re-equilibration patterns	Corresponding pictures in figure 3
1		<4 - 25	+++		A - B
2		<4 - 25	++		C - D - E
		<4 - 25	+		
3		20 - 50	++		F - G
		20 - 50	+++		H
4		50 - 300	+		I

- Orthogonal exudation plane pattern. Matter exuded from an inclusion (figure 4.10, H) is distributed following a plane and forms an orthogonal pattern around inclusions. Like the exudation droplets pattern, the material seems to be a monophasic liquid and, in rare cases, a diphasic liquid-vapour (figure 4.10, H, grey arrow).
- Decrepitation haloes pattern. It consists of small daughter 2-phase inclusions following a fracturing plane around a larger central relatively spherical inclusion. Daughter inclusions are located on one or several fracturing planes around the central inclusions with angular relation of 78.5° and 101.5° typical of the calcite cleavage belonging to the rhombohedral system angles.

Table 4.6 summarizes the four main types of inclusions observed with the size range, the frequency and the re-equilibration patterns mostly present.

4.2.6.2 Microthermometry-Raman microspectroscopy

Careful microthermometric procedures are necessary when treating such inclusion types in order to limit the generation of artefacts (stretching and leakage) caused by excessive heating (Larson *et al.*, 1973; Bodnar & Bethke, 1984). The maximum temperature was fixed at 200°C, and T_h measurements were carried out systematically, step by step from the lowest to the highest T_h in one sample. This procedure does not avoid stretching and leakage occurring but it does allow true T_h measurements to be made. Inclusions with true T_h values >200°C were not measured. However, inclusions showing a vapour phase close to homogenisation at 200°C were included in the T_h histogram as a class of homogenisation temperature named “>200”.

Microthermometric study was performed on 68 inclusions. Homogenisation temperatures, summarised in the histogram in figure 4.11, vary from 122.0°C to >200.0°C. The frequency of T_h in each class in figure 5 reflects approximately the proportion of each class of T_h of inclusions present in fragments of the host mineral (calcite). This histogram has more than one peak, it is multimodal with a main peak in the 187.5°C-190.0°C range and minor peaks in the 182.5°C-185.0°C and 177.5-180.0°C ranges. Most of inclusions have T_h in the experimental temperature range but some inclusions show lower or upper T_h.

Raman microspectrometry was carried out on 50 inclusions. All the inclusions show no salinity as expected. Methane concentrations in the liquid phase at homogenisation show a variation ranging from 0.008 to 0.292 molal.

Table 4.7 summarises petrographic, microthermometric and spectroscopic results obtained from inclusion analyses. The pressure and temperature inside the reactor during the experiment are known and saturation of methane in water is assumed. The Duan equation of state (1992) allows calculation of the CH_4 concentration in liquid water at homogenisation. The methane concentration vs. T_h diagram is shown in figure 4.12 for the analysed inclusions. The extreme expected methane concentrations versus extreme expected temperature conditions for each stage are plotted in figure 4.12.

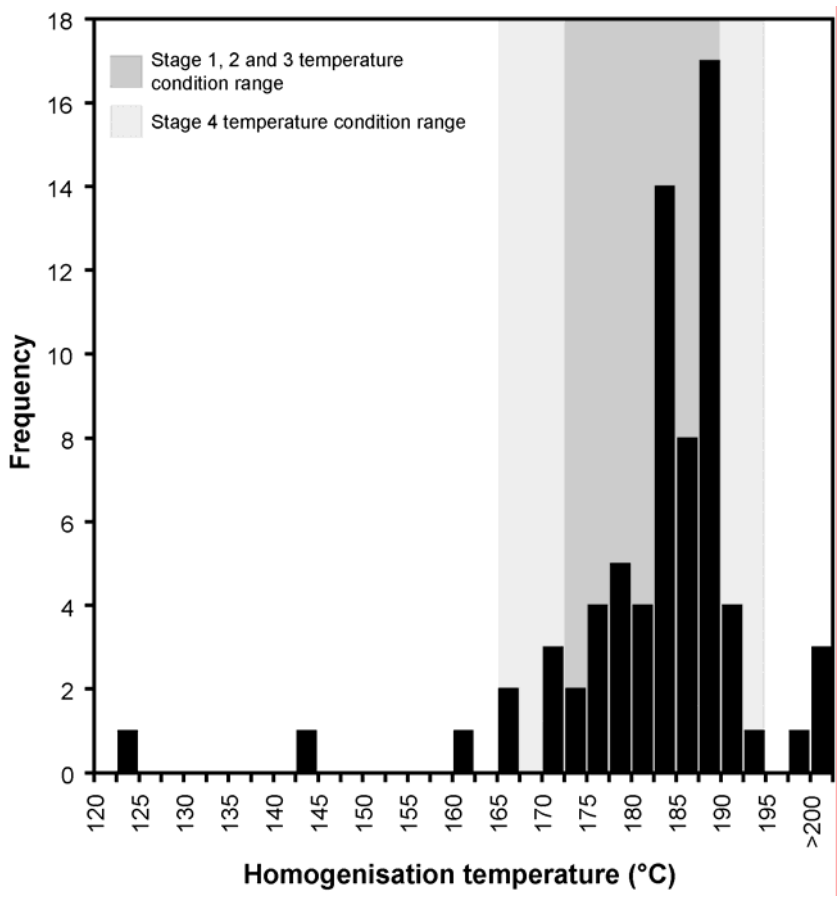


Figure 4.11. Homogenisation temperature histogram of 68 synthetic fluid inclusions trapped during a pressure drop experiment in calcite fragments.

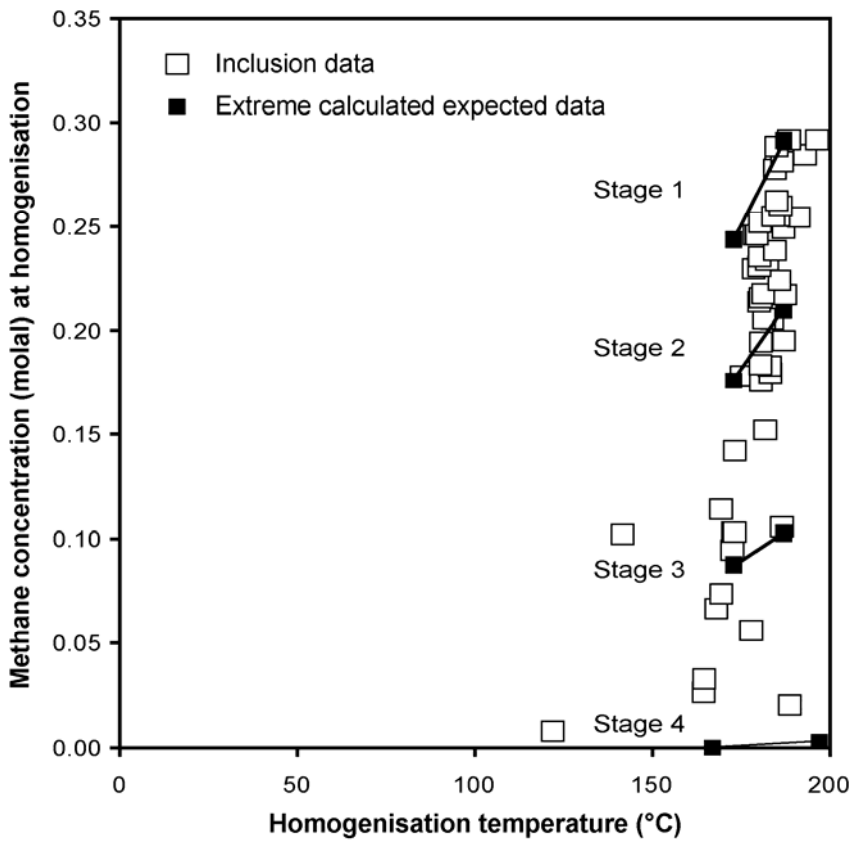


Figure 4.12. Methane concentration at homogenisation vs. homogenisation temperature of 50 synthetic fluid inclusions trapped during a pressure drop experiment in calcite.

Table 4.7. Petrographic, Microthermometric and Raman microspectrometric data of 50 synthetic fluid inclusions trapped during a drop of pressure experiment in calcite fragments. Homogenisation pressures (Ph) are calculated using the Duan model (1992).
Un.: Unchanged; D.H.: Decrepitation haloes; N.S.: Needle-shape; E.D.: Exudation droplets; O.E.P.: Orthogonal exudation plane.

Inclusion	T_h (°C)	[CH_4] (molal)	P_h (bar)	Inclusion projected area (µm^2)	mNaCl	Petrographical re-equilibration pattern
1	196.4	0.292	252	433	0	Un.
2	184.5	0.238	225	85	0	Un.
3	180.6	0.194	183	31	0	Un.
4	180.5	0.216	207	24	0	Un.
5	168.7	0.067	66	100	0	D.H.
6	180.2	0.235	232	83	0	N.S.
7	187.1	0.195	173	113	0	N.S.
8	185.1	0.262	251	83	0	N.S.
9	187.0	0.249	230	144	0	N.S.
10	185.8	0.224	205	152	0	D.H.
11	178.6	0.229	229	744	0	D.H.+ N.S.
12	179.5	0.246	247	607	0	N.S.
13	178.9	0.246	249	394	0	N.S.
14	181.8	0.152	138	106	0	Un.
15	173.3	0.142	138	544	0	D.H.
16	181.2	0.218	208	344	0	Un.
17	187.4	0.217	191	881	0	E.D.+ N.S.
18	180.4	0.183	172	324	0	D.H. + N.S.
19	180.3	0.252	252	1027	0	N.S.
20	185.6	0.255	241	497	0	N.S.
21	172.5	0.095	90	453	0	D.H. + N.S.
22	188.6	0.292	278	269	0	Un.
23	180.0	0.214	206	250	0	D.H. + N.S.
24	180.6	0.176	163	120	0	D.H.
25	122.0	0.008	11	618	0	N.S.
26	141.6	0.102	123	43	0	N.S.
27	175.2	0.178	175	88	0	N.S.
28	183.2	0.180	163	163	0	N.S.
29	184.1	0.255	245	1515	0	Un.
30	169.3	0.114	112	779	0	Un.
31	185.0	0.287	283	979	0	Un.
32	186.6	0.281	270	235	0	Un.
33	169.4	0.074	72	776	0	E.D.+ N.S.
34	177.9	0.056	54	579	0	O.E.P.
35	186.1	0.260	246	419	0	N.S.
36	181.5	0.206	194	200	0	D.H. + N.S.
37	180.1	0.230	226	151	0	D.H. + N.S.
38	182.3	0.234	225	240	0	N.S.
39	191.2	0.254	225	816	0	N.S.
40	193.0	0.285	253	75	0	Un.
41	185.0	0.289	285	47	0	Un.
42	186.5	0.106	91	86	0	N.S.
43	164.5	0.026	30	282	0	D.H.
44	164.6	0.033	35	234	0	D.H.
45	172.7	0.103	98	504	0	D.H. + N.S.
46	173.2	0.103	98	602	0	D.H. + N.S.
47	183.1	0.183	167	1232	0	N.S.
48	183.8	0.206	190	1095	0	N.S.
49	184.5	0.278	272	1729	0	Un.
50	188.8	0.020	26	420	0	D.H.

The inclusion data are distributed between the extremes of the theoretical data. Rare inclusion data are superimposed to the calculated *PT* conditions. This observation indicates that inclusions evolved during post-trapping modifications. If all the inclusions were not re-equilibrated and truly preserve the initial trapping conditions, all the inclusions should be

superimposed on the interval for each stage. This is rarely the case; inclusions show in most cases higher T_h values than expected and lower methane concentrations. Some unexpected T_h and methane concentration were also detected.

4.2.6.3 PT reconstruction

Homogenisation temperature and methane content measurements allow individual isopleth and isochore calculation for each synthetic methane-rich aqueous inclusion. These isopleths and isochores are shown in the *PT* diagram in figure 4.13. Each P_h-T_h points is characterised by the re-equilibration pattern of the corresponding inclusion. We differentiate inclusions with no petrographic re-equilibration pattern, inclusions with a needle-shape pattern, inclusions with a decrepitation haloes pattern, inclusions with combinations of decrepitation haloes and needle-shape patterns, inclusions with exudation droplets or orthogonal exudation plane pattern. The small dark squares in figure 4.13 are *PT* conditions recorded in the autoclave during experiment, there are four sets of dark squares, corresponding to the four stages of *PT* conditions.

Only two inclusions show P_h-T_h compatible with stage 1 *PT* conditions. These inclusions do not show a petrographical pattern indicating re-equilibration. Within the interval corresponding to stage 1 *PT* conditions, the preserved inclusions reflect the higher temperature and no inclusion preserved the lower temperature. However, fourteen inclusions have isopleths intersecting the stage 1 *PT* condition interval, but with a displacement of their P_h-T_h points towards the higher temperature and lower pressure along the isopleths. This means that these inclusions show compatible compositions with stage 1 fluid composition, but with lower densities. Eight inclusions in this group show a needle-shape re-equilibration pattern.

Twelve inclusions show a higher P_h than the pressure interval of stage 2 with methane concentrations too low to be compatible with the stage 1 composition interval. In this group, five inclusions show the decrepitation haloes pattern mostly associated with the needle-shape pattern, one inclusion shows the exudation droplets pattern, four inclusions show only the needle-shape pattern and two inclusions even seem to be unchanged.

Three inclusions show P_h-T_h and composition compatible with stage 2 *PT* conditions. In this group, one inclusion does not show the re-equilibration petrographical pattern and two inclusions show only the needle-shape pattern. The P_h-T_h points of these stage 2 compatible inclusions are distributed on the entire range of stage 2 *PT* interval. Five inclusions show compatible composition with stage 2 *PT* conditions but with lower density (higher T_h, lower P_h), Four of these inclusions show a needle-shape pattern and two inclusions show a decrepitation haloes pattern.

Seven inclusions show higher P_h values than the pressure interval of stage 3 and their methane concentrations are too low to be compatible with the stage 2 composition interval. In this group,

two inclusions do not show re-equilibration petrographical pattern; four inclusions show the decrepitation haloes pattern, and two inclusions show the needle-shape pattern.

Only one inclusion has P_h-T_h and composition compatible with stage 3 *PT* conditions. It shows the needle-shape pattern. Seven inclusions show higher P_h than pressure interval of stage 4 and have too low concentrations of methane to be compatible with the stage 3 composition interval. They show re-equilibration pattern as decrepitation haloes, exudation droplets or orthogonal exudation plane pattern. Three inclusions show T_h lower than the experimental temperature interval.

Finally, no inclusion shows a P_h-T_h compatible with stage 4 *PT* conditions.

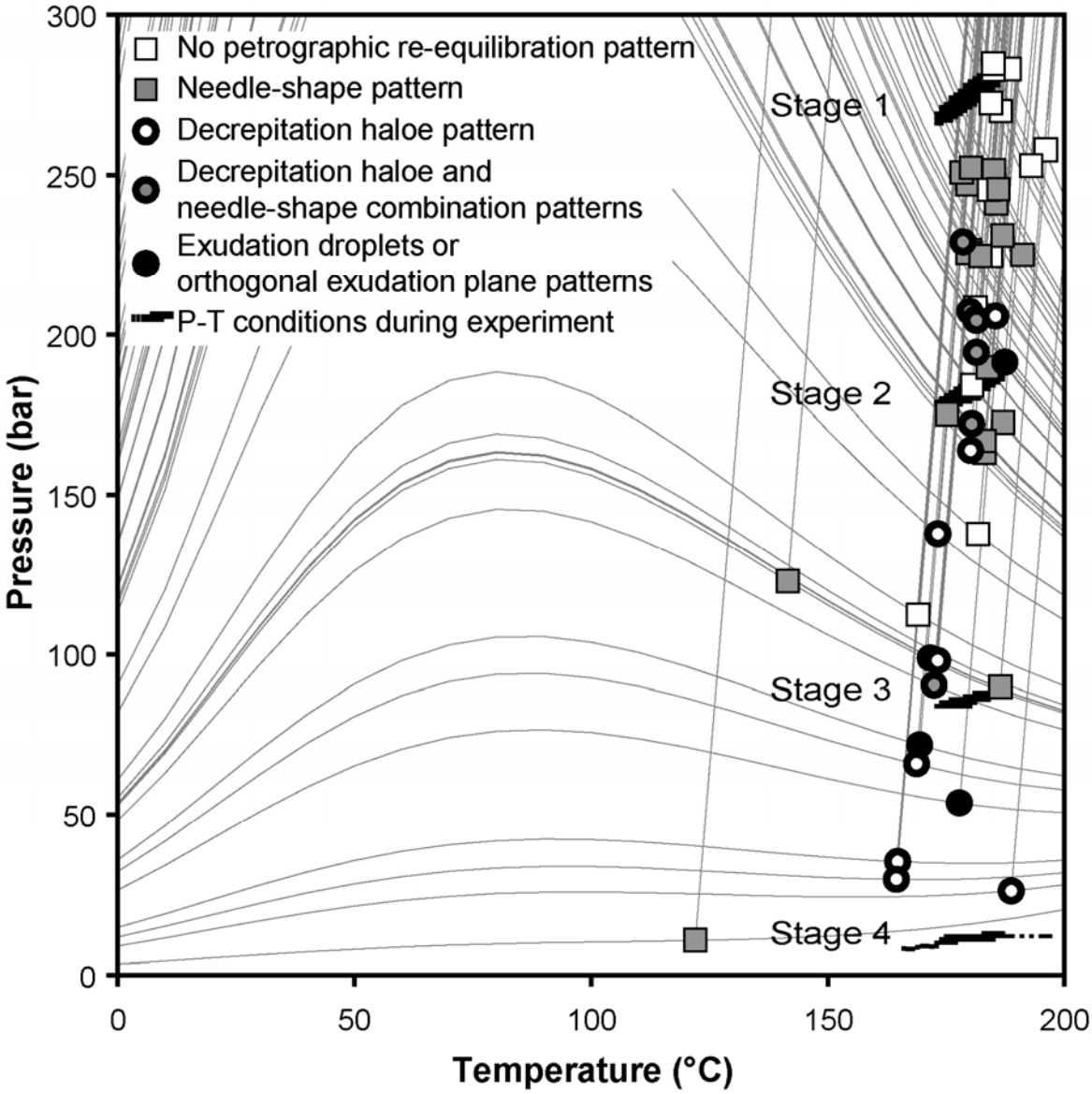


Figure 4.13. *PT* reconstruction diagram drawing calculated isopleths and isochores from microthermometric and Raman microspectrometric data. Each white square located at the isochore foot represent T_h and P_h conditions of each fluid inclusion measured. Small dark squares are *PT* conditions recorded in the autoclave during the experiment.

4.2.7. Discussion

The objective of the pressure drops experiment with calcite was to quantify the preservation rate of synthetic CH_4-rich aqueous inclusion and to characterize re-equilibration patterns. Petrographic patterns of re-equilibration have been assigned; they must be connected with stretching or leakage phenomena. The goal of the experiment is to provide extrapolations to natural systems.

4.2.7.1 Petrographic implications

Synthetic methane-rich aqueous fluid inclusions have been created in calcite at T≤187°C and P≤286 bar. After several successive pressure drops of 100 bar in the sampling autoclave, inclusions can acquire variable petrographic re-equilibration patterns. Petrographical analysis shows that the decrepitation haloes patterns are more frequently met for small pseudo spherical-shaped inclusions (type 1). Needle-shape patterns are often met for angular inclusions. Orthogonal exudation plan patterns are met only with elongated orthogonal irregular inclusions (type 3). Exudation droplets patterns are met with inclusions having a complex shape. Inclusions of simple shape are mostly unchanged, i.e. unaffected by re-equilibration. The needle-shape pattern reflects a volume increase without petrographical leakage. It can be associated with the stretching phenomenon (Bodnar & Bethke, 1984; Prezbindowski & Tapp, 1991). Decrepitation haloes, exudation droplets or orthogonal exudation plane can correspond to leakage of matter outside inclusions. Matter contained in inclusion haloes or in droplets or planes of these leakage patterns could not be analysed because of their tiny sizes (thickness <1µm).

Observation of the distribution of re-equilibration patterns in the *PT* diagram of figure 4.13 allows the following conclusions:

- needle-shape patterns are mainly observed at high P_h,
- unchanged inclusions are predominant at high P_h-T_h,
- decrepitation haloes with needle-shape patterns are mostly observed between stages 1 and 2,
- decrepitation patterns are the dominant pattern at weak P_h.

These distributions lead us to conclude that the pressure differential ($\Delta P = P_i - P_c$) is a controlling factor in re-equilibration pattern acquisition by inclusions. When ΔP is low, needle-shape patterns are dominant and there is no loss of CH_4. When ΔP is in the middle range, needle-shape and decrepitation halo patterns are dominant and there is variable loss of CH_4. When ΔP is high, decrepitation halo patterns are dominant and are associated with a large loss of CH_4.

Figure 4.14 presents four diagrams constructed from the measured data summarised in Table 4.7. In these diagrams, petrographic re-equilibration patterns have been classified as unchanged, stretched or leaked. The T_h histogram of figure 4.14 shows that leakage features

are mostly associated with low T_h whereas stretching features are rather associated with middle to high T_h. Unchanged inclusions are mostly associated with a middle to high T_h range. Histograms B and C, of homogenisation pressure and methane concentration at homogenisation temperature respectively, show that the leakage feature is mostly associated with average to weak P_h and methane concentration. On the contrary, unchanged and stretched features are mostly associated with high P_h and methane contents. These data seem to demonstrate that leakage features are the most important phenomenon in re-equilibration due to pressure drop in calcite. Needle-shape, associated with stretching, seems to be rather controlled by small temperature variations in the experimental device generating internal overpressure in inclusions.

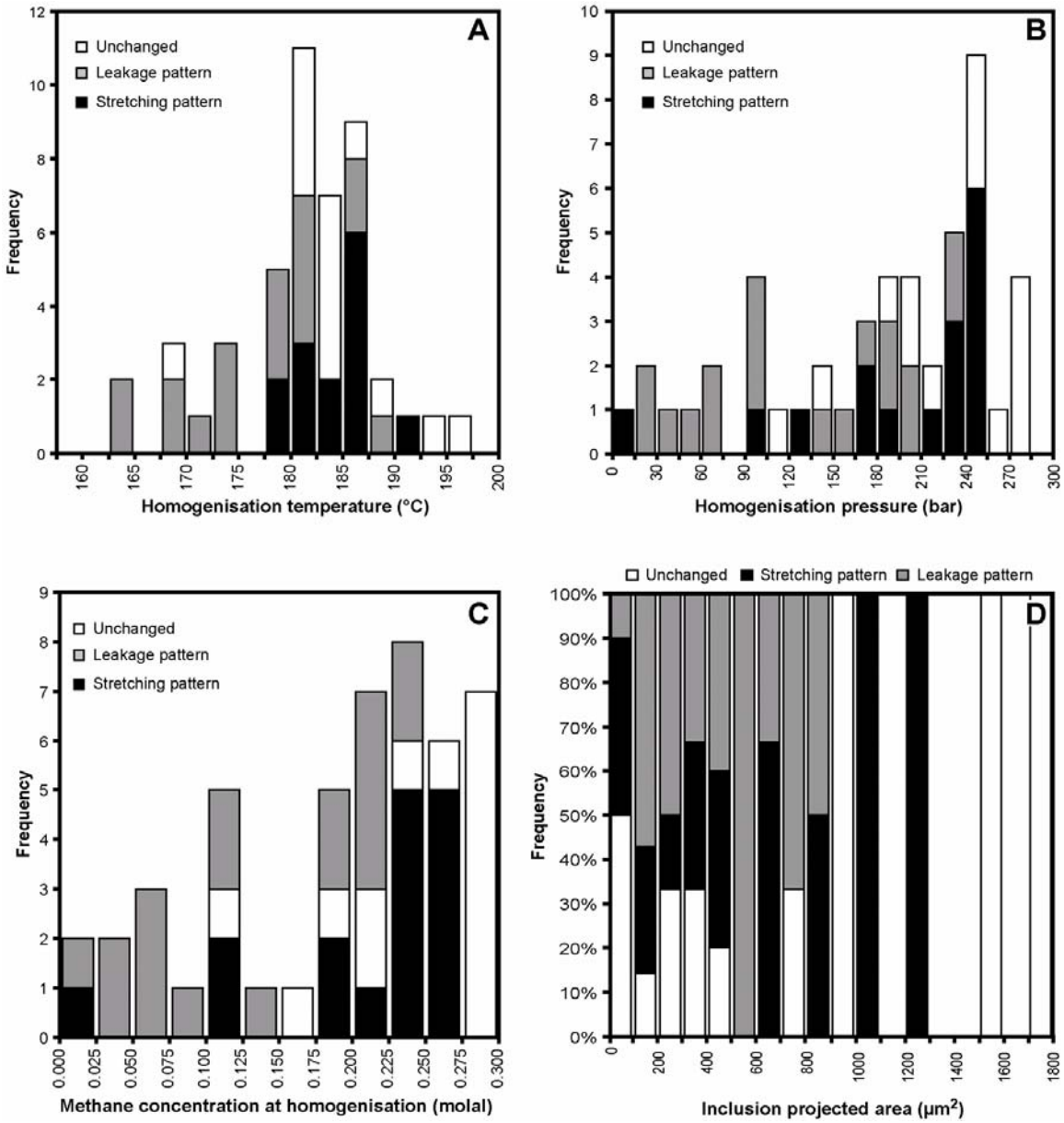


Figure 4.14. Histograms of homogenisation temperature (A), homogenisation pressure (B), methane concentration at homogenisation (C) and inclusion projection area (D) for the synthetic inclusions trapped during the experiment with or without petrographic evidence of stretching or leakage.

The histogram of the inclusion projected area (figure 4.14, D) reveals that leakage features are met only for small to average sized inclusions. Stretched features and unchanged inclusions are met for all inclusion size classes. CH_4 loss could be inversely proportional to inclusion size. This result is not in accordance with the work of Vityk & Bodnar (1995) on isothermal decompression in quartz and with experiments conducted at 1 atm indicating large inclusions decrepitated at lower effective pressure than smaller inclusions (Leroy, 1979; Bodnar & Bethke 1984; Bodnar *et al.*, 1989) in quartz and fluorite. For experiments conducted at 1 atm, this disagreement can be explained by the fact that internal overpressure was generated by overheating of inclusions. In our experiments, internal overpressure is generated by an external decompression by pressure drop in the autoclave. The inclusion behaviour could not be the same. In the decompression experiments in quartz carried out by Vityk & Bodnar (1995), the internal overpressure is generated by a similar mechanism as in our experiment. In this case, the cause of the opposite result on inclusion size relation might be due to a mineral difference. In fact, hardness and inclusion shapes in calcite are very different to the quartz case. Thus, carbonate could react in a different manner to pressure stress. Moreover, the ranges of pressure and temperature in our calcite experiment are not comparable with high *PT* ranging applicable to quartz experiments.

4.2.7.2 PT reconstruction implications

Microthermometric and compositional data allow the reconstruction of isopleths and isochores for each inclusion in a *PT* diagram (figure 4.13). Each P_h-T_h point of inclusion was characterised by the petrographical re-equilibration pattern of the corresponding inclusion in figure 4.6. Using a gas-pressure sampling autoclave, with equilibrium between liquid and vapour under all experimental conditions, inclusions created at the different stages were initially trapped at methane saturation (see Table 4.5 for initial composition).

Inclusions with P_h-T_h-X compatible with experimental conditions

Only six inclusions (12%) show compatible P_h-T_h with the *PT* intervals of experiment. For stage 1, unchanged petrographical aspects tend to prove that inclusions are preserved. They were trapped during the first week of the experiment. Inclusions compatible with stage 2 and 3 conditions show unchanged aspects or needle-shape patterns. Unchanged petrographical aspects tend to prove that inclusions are preserved and then trapped during the second week. A needle-shaped aspect implies a volume increase but no leakage. Thus inclusions could be trapped equally during the second week and the third week. For the rest of inclusions, the P_h-T_h point is not in compatibility with the *PT* conditions of the experiment. Most of P_h-T_h points lie between the stage 1 and stage 2 intervals. These positions demonstrate that inclusions were mostly initially trapped during the first week of experiment.

Inclusions with compatible X but non compatible P_h-T_h with experimental conditions

Inclusions having a compatible composition with fluid composition during successive pressure steps of the experiment are identified by their isopleths crossing the *PT* intervals of the different stages (figure 4.6), but with lower density than the fluid density in the autoclave. For stage 1, these inclusions show higher T_h and, in most cases, needle-shaped patterns. We can conclude that the stretching of inclusions by internal overpressuring is produced by a confinement pressure drop or thermal overheating impact. For stage 2, these inclusions show higher T_h and, in most cases, needle-shaped patterns and/or decrepitation halo patterns. We can conclude that the stretching of inclusions trapped during stage 2 occurs. Others result from leakage of inclusions trapped during stage 1 produced by internal overpressure due to confinement pressure drop.

Inclusions with non compatible P_h-T_h-X with experimental conditions

These inclusions can be identified by isopleths not crossing the appropriate *PT* intervals of the experiment and isopleths crossing *PT* interval of stages of experiments but with higher density than the fluid density in the autoclave. Twenty five measured inclusions (50%) belong to this category. Sixteen inclusions show the decrepitation haloes pattern, exudation droplets or orthogonal exudation planes pattern, five show needle-shape patterns and thirteen show combinations. Only three inclusions do not show any evidence of re-equilibration. However, all these twenty five inclusions have lost variable quantities of CH_4.

In case of leakage, fluid composition is always marked by a decrease of methane concentration. Two hypotheses may explain this leakage:

(1) A leakage by opening; the fluid inside the inclusion equilibrates with the external fluid under the new *PT* conditions. In this hypothesis, the new P_h-T_h of inclusions is compatible with the *PT* conditions in the autoclave.

(2) A leakage without opening. Methane preferentially leaks towards the external fluid having a lower CH_4-concentration. Preferential water leakage was shown (Bakker & Jansen; 1990, 1991, 1994) from CO_2-H_2O inclusions in natural quartz by diffusion along mobile dislocation lines. Diffusion of water was described by Hall & Sterner (1993) in case of increase of salinity in a H_2O-Salt system in quartz in experiments of similar duration but at higher *PT* conditions. Here, in case of methane-rich aqueous inclusions, methane leaks preferentially compared to water. Some inclusions seem to be unchanged in shape, but show compositional evidence of leakage probably due to diffusion of CH_4, with loss of CH_4 without brittle deformation. A decrease in CH_4 concentration in our synthetic methane-rich inclusions with petrographical unchanged aspect is also possible; it requires preferential diffusion of CH_4, maybe by diffusion along mobile dislocation lines.

P_h-T_h-*X* behaviour incompatible with reactor conditions can be explained by this preferential diffusion of methane with or without brittle deformation. But the unchanged aspect of inclusions

can be concluded from 2D microscope observations. However, microscopy does not allow 3D microstructural observation of the inclusions and the possible observation of needles along the z-axis.

Inclusions with lower T_h than experimental temperatures

Two inclusions show T_h lower than the experiment temperature interval, at 122.0°C and 141.6°C. These inclusions show type 2 and type 3 inclusion shapes respectively. They show needle-shape patterns. During microthermometric study they present an irregular behaviour with a non-systematic homogenisation temperature. Sometimes, the gas bubble does not nucleate at 20°C. Methane contents of 0.008 mol% and 0.102 mol% are detected. These methane concentrations are not compatible with trapping during temperature decrease at the end of the experiment. Such inclusions are probably re-equilibrated during temperature decrease at the end of the experiment without petrographic evidence of leakage.

4.2.7.3 The ability of calcite to record decompression

Four inclusions (8%) preserved the initial trapping conditions and consequently initial methane-rich fluid composition even with a pressure differential of 280 bar between internal pressure and confinement pressure. In contrast to Ulrich & Bodnar (1988) this study demonstrates the ability of calcite to preserve initial trapping conditions even in the case of a dissolved gas-rich fluid.

Four inclusions (8%) showed P_h-T_h behaviour compatible with stage 2 or stage 3 *PT* conditions, with or without petrographic re-equilibration patterns. Inclusions with re-equilibration patterns demonstrate the ability of calcite to record post-trapping conditions even with only 100 bar of pressure drop.

Only 12% of inclusions preserved real *PT* conditions.

4.2.8. Conclusion

Our gas sampling autoclave allowed trapping of synthetic methane-rich aqueous fluid in inclusions in calcite mineral at 280 bar / 180°C. Isothermal pressure drop was used to characterise the behaviour of CH_4-rich aqueous inclusions and their ability to preserve initial *PTX* conditions. Petrographic patterns of re-equilibrated inclusions were recognised and assigned to stretching features (needle-shape patterns) or to leakage features (decrepitation haloes, exudation droplets and orthogonal exudation plane patterns). Measurements of compositional at homogenisation by Raman microspectroscopy allowed reconstructions of isopleths and isochores. Petrographic re-equilibration patterns are confirmed by *PTX* reconstruction and lead to the following conclusions:

- The majority of inclusions were trapped during the first week of the experiment but only 4% of studied inclusions preserved these initial trapping conditions. Others were re-equilibrated by stretching or leakage.
- Stretching is linked with a slight reduction of the differential pressure whereas leakage results from its strong reduction.
- Some patterns are preferentially linked to initial inclusion shapes and sizes. Leakage features are preferentially observed for small size inclusions and decrepitation haloes are characteristic of small pseudo-spherical inclusions. Needle-shape patterns are characteristic of angular inclusions.
- The leakage phenomenon leads to *PT* reequilibrated conditions in equilibrium with the confining *PTX* if opening of the inclusions occurs. Leakage can also occur without opening of the inclusion, by preferential diffusion of CH_4 compared to water. In this case, new *PT* conditions can not be in equilibrium with confining *PTX* conditions. This last case of leakage is the most frequent in calcite.
- Most of reequilibrated inclusions with the decrepitation haloes pattern, exudation droplets or orthogonal exudation plane patterns do not allow reconstruction of initial *PT* conditions of trapping.
- Inclusions having the lowest concentration of methane are the most reequilibrated. A major result is that decrepitation haloes seem to be the most characteristic petrographical pattern of pressure drop impact and is particularly developed from 200 bar of differential pressure.
- Reequilibrated inclusions of decrepitation haloes patterns show the lowest concentrations of methane at homogenisation and can result in lower T_h than the initial T_h.
- 12% of the CH_4-rich inclusions trapped in calcite preserved the initial trapping conditions, or real post-trapping conditions.

In any *PTX* reconstruction of initial trapping conditions in natural samples containing carbonate, some conclusions developed in this paper need to be considered in order to obtain real *PTX* conditions. The number of studied inclusions needs to be about fifty or more. Simple petrographical shapes of inclusions must be preferentially chosen with preserved aspect. But reequilibration patterns also contain information about the post-trapping history and must be considered. In case of quick uplift or reservoir depletion, isothermal decompression occurs and can lead to the development of leakage feature like the decrepitation haloes pattern which is a marker of around 200 bar of pressure drop.

Acknowledgements

This work was supported by CREGU, in cooperation with UNAM (University of Mexico at Querétaro). The authors wish to thank Thérèse Lhomme for the acquisition of the Raman data.

CHAPITRE 5

RESULTATS DE L'ETUDE DE PUITS DU BASSIN DU SUD-EST MEXICAIN

5. Résultats de l'étude de puits du Bassin du Sud-Est mexicain

Les résultats des analyses pétrographiques et géochimiques des échantillons naturels, récoltés au niveau de 17 puits pétroliers répartis sur l'ensemble onshore et offshore du horst de Reforma-Akal, sont présentés dans ce chapitre. Les puits étudiés ont été regroupés en zone, la zone marine et la zone terrestre. Les puits de la zone terrestre sont répartis dans les parties nord, médiane et sud regroupant plusieurs grandes structures pétrolières. Je présenterai tout d'abord les résultats obtenus dans la zone marine puis, dans une seonde partie, la zone terrestre.

5.1. Zone Marine

La zone marine regroupant un nombre important de champs pétroliers sera étudiée au travers de trois cas : les puits de Chuc, Tumut et Pokoch. Le champ Chuc est développé à part au sein d'un article en préparation pour la revue AAPG *Bulletin* intitulée : *Heating and overpressuring of an oil field driven by a salt piercing: The case of Chuc oil field, southern Gulf of Mexico*.
Les champs de Tumut et Pokoch sont groupés et sont étudiés ensemble dans la partie suivante.

5.1.1. Effet thermique et barométrique du perçage d'un diapir de sel, le cas du champ pétrolier Chuc au Sud du Golfe du Mexique, Mexique

Résumé

Le champ pétrolier Chuc est situé dans la Baie de Campeche, appartenant à partie offshore du bassin du Sud-Est mexicain (sud du Golfe du Mexique). Les champs pétrolifères de la Baie de Campeche (Cantarell, Pol, Chuc ...) sont rassemblés sur un même bloc tectonique, connu sous le nom de horst de Reforma-Akal, orienté NE-SO, que ceux appartenant à l'aire de Chiapas-Tabasco. Ce bloc est limité par les sous-bassins de Comalcalco à l'ouest et Macuspana à l'est, par la plate-forme du Yucatan au Nord et par la ceinture plissée du Chiapas au sud. La structuration de ce secteur est principalement contrôlée par la tectonique compressive et le diapirisme salifère pendant le Néogène. Le champ pétrolier Chuc consiste en une structure anticlinale percée par un diapir de sel du Nord au Sud. Le réservoir contenant des huiles lourdes est constitué par des carbonates fracturés et dolomitisés d'âge Crétacé. La partie supérieure du réservoir est constituée par des brèches carbonatées semblant s'être déposées à

la suite de l'impact météoritique de Chicxulub. L'étude pétrographique révèle une dolomitization partielle à totale de la roche réservoir, et plusieurs épisodes de fracturation/cimentation. Un épisode de fracturation hydraulique est comblé par un ciment dolomitique à texture Planar-S et le dernier épisode de fracturation est rempli par un ciment dolomitique à texture Planar-E ou par un ciment de calcite ou de quartz.

Des mesures du rapport isotopique du carbone et de l'oxygène dans la dolomite de remplacement et dans les ciments dolomitiques révèlent des valeurs de $\delta^{13}C$ positives suggérant que les fluides responsables de la dolomitisation et des ciments ne sont pas contemporains des hydrocarbures. Les valeurs de $\delta^{18}O$ sont négatives et montrent une tendance à diminuer. Cette tendance suggère une augmentation des températures de précipitation au cours de l'enfouissement. Trois successions diagénétiques ont été différenciées par rapport à la nature du dernier ciment : (i) la succession diagénétique à ciment dolomitique (DPD), (ii) la succession diagénétique à ciment calcitique (DPC) et (iii) la succession diagénétique à ciment de quartz (DPQ). Dans chaque cas, des hydrocarbures et des liquides aqueux ont été piégés au sein d'inclusions fluides dans le dernier ciment. Des minéralisations de pyrite sont associées aux ciments de quartz dans DPQ. Des inclusions aqueuses biphasées (L_{AQ}-V), hydrocarbonées biphasées (L_{HC}-V); et multiphasées (L_{AQ}-L_{HC}-V-$S_{calcite}$) ont été observées. Les mesures microthermométriques montrent deux principales gammes de températures d'homogénéisation autour de 25-30°C à 140°C pour les inclusions hydrocarbonées et autour de 65°C à 140°C pour les inclusions aqueuses. Au sien des calcites (DPC), les inclusions aqueuses présentent les plus faibles T_h, dans le quartz (DPQ) on rencontre les T_h les plus élevées, tandis que dans la dolomite (DPD) montrent des T_h intermédiaires. DPC et DPD contiennent des inclusions hydrocarbonées à faibles T_h de 25-30°C qui sont absentes dans DPQ. Les microspectrométries Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et Raman ont été utilisées pour caractériser les compositions des phases vapeurs à 20°C des inclusions hydrocarbonées et aqueuses. Les hydrocarbures piégés contiennent environ 30 mole% de méthane et environ 1 mole% de CO_2; ils appartiennent à la famille des huiles lourdes. La majeure partie des inclusions aqueuses semble être dépourvue de méthane, sauf celles des ciments de calcite. Aucune évidence de sursaturation de sel n'a été détectée. La microscopie confocale à balayage au laser (CLSM) a été utilisée pour déterminer les fractions volumiques vapeur à 20°C des inclusions hydrocarbonées. Celles-ci se situent entre 2 et 11%. Dans le cas des inclusions hydrocarbonées piégées dans le quartz (DPQ), les analyses FT-IR révèlent la présence de composés azotés associés aux molécules d'hydrocarbures et de composés aromatiques. L'étude des inclusions fluides a permis de reconstruire leurs conditions *PT* de piégeage. La modélisation 1D de l'enfouissement, réalisée à l'aide de PetroMod® 1D, a permis la reconstruction des températures et des gradients hydrostatiques et lithostatiques dans le réservoir avec le temps. Ces reconstructions ont permis de contraindre le *timing* de piégeage des inclusions fluides. Les huiles lourdes ont été piégées vers 3,5 m.a. en conditions

initiales hydrostatiques suivie par une augmentation de la pression dans le réservoir jusqu'aux conditions lithostatiques. Les saumures contemporaines montrent des teneurs en méthane et en sel variables. Les surpressions enregistrées par les inclusions fluides sont marquées par une anomalie barométrique élevée au-delà des conditions lithostatiques suivie d'une chute de pression dans le réservoir à 1,75 m.a. marquant le retour à des conditions hydrostatiques. Les derniers fluides pétroliers piégés dans les inclusions du quartz sont riches en composées aromatiques et en azote suggérant un lien entre la migration d'huile et le percement du sel. Ce scénario *PTX-t* est compatible avec un chargement et un perçage tardif du champ au cours du Pliocène et du Pléistocène. Le perçage de sel semble avoir influencé le régime thermique et barométrique dans le réservoir et avoir induit une fuite de la charge initiale.

Heating and overpressuring of an oil field driven by a salt piercing: The case of Chuc oil field, southern Gulf of Mexico.

Bourdet, J.[1], Pironon, J.[1], Levresse, G.[2], Tritlla, J.[2]

[1] Nancy-Université, CNRS, CREGU, BP 239, 54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

[2] Geofluidos, Centro de Geociencias, UNAM Campus Juriquilla, A. P. 15, Juriquilla, Querétaro 76230, México

En préparation pour *AAPG Bulletin*

Abstract

The Chuc oil field is located in Campeche Bay, which constitutes offshore part of the Southeast Mexican Basin (southern Gulf of Mexico). The Campeche Bay oil fields (Cantarell, Pol, Chuc…) are found on same tectonic bloc, NE-SW, than Chiapas-Tabasco oil fields, known as the Reforma-Akal horst. This bloc is located between the Comalcalco and Mascupana basins east to west, Yucatan platform to the North and Chiapas folded belt to the South. Structuring of this area is principally driven by tectonics and salt diapirism during Neogene. Chuc oil field is anticline structures crosscutted by a salt diapir from North to South. The oil reservoir consists of Cretaceous dolomitized and fractured carbonate. The upper part of the reservoir is formed by carbonate breccias thought to be formed by Chicxulub impact. Petrography reveals a partial to total dolomitization of the reservoir rock and several fracturing episodes. Hydraulic fracturing is filled by Planar-S dolomite cements and the last fracturing episode is filled by Planar-E dolomite, calcite or quartz cements.

Carbon and Oxygen isotopic ratio measurements in replacement dolomite and in dolomite cements reveals positive $\delta^{13}C$ values suggesting that dolomitic fluids associated to replacement dolomite and dolomite cements are not contemporaneous with hydrocarbon charging. $\delta^{18}O$ values are negative and show a trend towards more negative values. This trend is in accordance with burial dolomitisation model.

Three diagenetical parasequences were differenciated with regards to the last cement: (i) diagenetical parasequence with a last dolomite cement (DPD), (ii) diagenetical parasequence with a last calcite cement (DPC) and (iii) diagenetical parasequence with a last quartz cement (DPQ). In each case, petroleum and aqueous fluids have been trapped as fluid inclusions in the last cements. We found two-phase brine-bearing (L_{AQ}-V), two-phase oil-bearing (L_{HC}-V); and poly-phase (L_{AQ}-L_{HC}-V-$S_{calcite}$) fluid inclusions. Microthermometric data show two main ranges of homogenisation temperatures around 25-30°C to 140°C for hydrocarbon inclusions and around 100°C-140°C for aqueous inclusions. DPC contain aqueous inclusions with the lowest T_h, DPQ

the higher, whereas DPD show intermediate T_h. DPC and DPD contain petroleum inclusions with low T_h around 25-30°C, not present in DPQ. Fourier transform infrared (FT-IR) and Raman microspectroscopies have been used to characterize the gas composition of both petroleum and brine. The petroleum inclusions contain around 30 mole% of methane and around 1 mole% of CO_2; they belong to the “black oil” family. The most part of the aqueous inclusions seems to be methane-depleted, except in calcite cements. No evidence of salt over-saturation has been detected. Confocal scanning laser microscopy has been used to determine the vapor volume fractions (φ_{vap}) at 20°C of petroleum inclusions that lie between below 2 and 11%. In case of petroleum inclusions trapped in quartz (DPQ), FT-IR reveals nitrogen compounds associated with hydrocarbon molecules and aromatics compounds. Pyrite mineralizations are associated with quartz cements in DPQ.

Well cores study of Chuc field allowed petrography and fluid inclusions analysis and permitted to characterize fluid composition and *PT* reconstruction of reservoir. 1D burial modelling, performed using PetroMod® 1D Software, constrained the timing of fluid inclusions trapping and then allowed the reconstruction of hydrostatic and lithostatic gradients in the reservoir with time. Black oil trapping is around 3.5 m.y. and indicates initial hydrostatic conditions. It is followed by an increase of pressure in reservoir up to lithostatic conditions. Contemporaneous brines are methane and salt content variable. Lithostatic conditions were concluded by a final anomalous high overpressure beyond lithostatic conditions followed by a pressure drop in reservoir at 1.75 m.y. to hydrostatic conditions. Last oil trapped in quartz inclusions is aromatic and nitrogen-rich and marks the return to hydrostatic conditions. The chemistry confirms a link between oil migration and salt piercing. This *PTX-t* scenario is consistent with a late charging and piercing of the Chuc field during Pliocene and Pleistocene. Salt piercing influenced thermal and pressure regime in reservoir and induced a leakage of the initial charging.

5.1.1.1 Introduction

The Campeche Bay area, located on offshore southern (SE) Gulf of Mexico and belonging to the Pimienta-Tamabra supercharged petroleum system (Magoon, 2001), is by far the most prolific petroleum province in Mexico. It includes the supergiant Cantarell oil field, the seventh larger and the largest offshore field in the world. This offshore setting concentrates many oil fields with different trap styles, like anticline structures, faulted anticlines, domes and domes crosscutted by salt diapirs. In fact, compressional structuring and salt tectonics are the main causes for trap formation in the region (Mitra *et al.*, 2005). Reservoir of Chuc field is mostly located in a high porosity and high permeability brecciated level known as the K/T breccia. This unit is also called Cantarell Formation (Cantú-Chapa & Landeros-Flores; 2001) and was observed in many petroleum reservoirs in this region (Cantarell, Pol, Chac, Caan, Abkatun, Ek, Pich...). Stratigraphic and sedimentologic caracteristics of this special catastrophic deposit were

studied by Grajales-Nishimura *et al.* (2000) and Murillo-Muñeton *et al.* (2002). They concluded that this breccia is related to the meteorite event known as the Chicxulub impact. It resulted a peculiar succession consisting of a major graded carbonate deposited topped by an ejecta-rich horizon. They equally described intense diagenetic processes like dolomitization, fracturing and dissolution resulting in a complex network of vugs, fractures and matrix porosity.

Despite the economical importance of this area, the timing of migration and oil filling history is still poorly constrained. Chuc oil field is a dome structure crosscutted by a salt diapir. Salt has a thermal conductivity three to four times greater than that of other sedimentary rocks. This special setting put the questions of (i) the chronology of filling history and piercing of the reservoir and of (ii) the possibility of petroleum leakage. The question of the thermal and barometric influence of a salt diapir on a petroleum reservoir is also raised.

Fluid inclusions are mineral microcavities which trapped fossil fluids. Their study is the only direct mean of examining the fluids present in ancient diagenetic environment (Goldstein & Reynolds, 1994). If petroleum and aqueous fluid inclusions coexist and are contemporaneous, Pressure (P) and temperature (T) of trapping, molar volume (V_m) and composition (X) of the fluids can be reconstructed from their accurate studies (Roedder & Bodnar, 1980; Narr & Burruss, 1984) using microthermometry, infrared and Raman microspectrometries, confocal laser scanning microscopy (CLSM) coupled with thermodynamic modelling (Thiéry *et al.*, 2000; 2002; Pironon, 2004). Petroleum charging, fluid history and pressure and temperature reconstructions were study by fluid inclusions technics. This approach was tested to petroleum reservoirs in a lot of geologic cases, but the integration of fluid inclusions study to 1D burial modelling permitting the reconstruction of timing of charging history is rarer (Karlsen *et al.*, 1993, Bhullar *et al.*, 1999; Parnell *et al*., 2001; Tseng & Pottorf, 2002; Munz *et al.*, 2004). A case of carbonate reservoir was examinated by Bourdet *et al.* (submitted) which underlined a large pressure variation with time. The *PVTX* procedure used in this paper was established by Pironon (2004) and adapted to fragile minerals like carbonates by Bourdet *et al.* (submitted). Conclusions of experimentations leaded by Pironon & Bourdet (submitted) and Bourdet & Pironon (submitted) about petroleum and methane-rich fluids trapped in fluid inclusions hosted in carbonate were taken into account to discriminate and use information brought by reequilibrated inclusions. Accurate petrography and individual characterisations of petroleum and aqueous fluid inclusions are performed from Chuc reservoir to examine the potential thermal and baromatric stresses induced by the salt diapir ascension and piercing. Possible leakage of petroleum can be underlined too (Bourdet *et al.*, submitted). This study aims to give an example of salt piercing through an oil field context and tends to a better comprehension of the reservoir filling history and of poorly known mechanisms of pressure and temperature evolution in time in relation with salt piercing.

5.1.1.2 Regional geological setting

5.1.1.2.1 Structural framework

The SE Mexican Basin (figure 5.1) is divided into five major structural sectors: (1) Salina del Istmo sub-basin; (2) Comalcalco sub-basin; (3) the Reforma-Akal horst; (4) Mascupana sub-basin; and (5) the Chiapas fold and thrust belt. The Reforma-Akal horst has an onshore part known as the Chiapas-Tabasco area and an offshore part named Campeche Bay area, concentrating many oil fields. This horst is limited to the west by the Comalcalco Fault and to the east by the Frontera Fault. The Chuc oil field is located in Campeche Bay, few kilometres to the south-west of Cantarell oil field.

The basement is metamorphic and Paleozoic in age, with a horst and graben basement paleotopography due to Permo-Triasic tectonic events (Santiago, 1984). The onshore and offshore parts of the Mesozoic-Cenozoic horsts show, on seismic profiles, salt diapirs and salt inherited structures. The salt is Callovian in age, but the age of the salt tectonics is not well constrained at this time. Comalcalco and Mascupana sub-basins are Tertiary in age and consist on extensive structures, associated with large-scale rollovers triggered by the Early Neogene thrusting (Ambrose *et al.*, 2003).

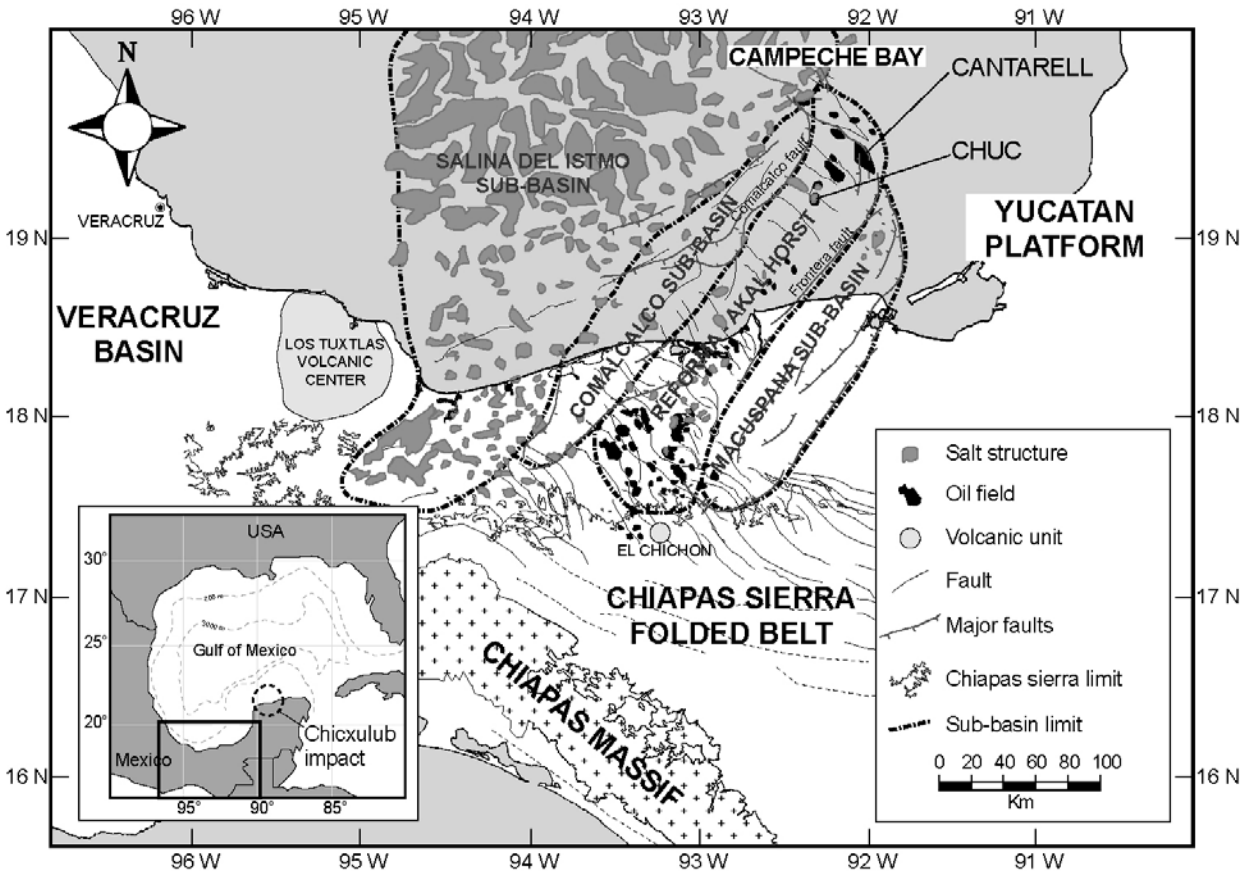


Figure 5.1. Structural elements of southern Gulf of Mexico with location of the Chuc and Cantarell fields.

Mitra *et al.* (2005, 2006) showed that the major tectonic events controlling the structuring of this area are: (i) a Jurassic to Early Cretaceous extension (rifting phase), resulting in the formation of normal faults that displace the Tithonian, Kimmeridgian and the Lower Cretaceous units and terminate in the Lower Cretaceous units; (ii) a Miocene compression (Chiapas orogen) during which the anticline structures formed (Cantarell, Sihil); (iii) a Pliocene-Holocene extension, during which several of the pre-existing Jurassic normal faults were reactivated.

5.1.1.2.2 Stratigraphic framework

The stratigraphic section of the Chuc area is presented in figure 5.2. The oldest sedimentary units known to appear in Campeche bay area are continental evaporites, of Callovian age. The presence of pre-Callovian continental deposits is possible but have never been drilled, basement has never been reached too. Upper Jurassic deposits were described in Angeles-Aquino & Cantú-Chapa (2001) and named as Ek-Balam Group for the Oxfordian deposits, Akimpech Formation for the Kimmeridgian and Edzna Formation for Tithonian sediments. The Ek-Balam Group, ranging from 57 m to 440 m in thickness in exploratory wells, consists on three members from bottom to top: (1) lumpy peloidal limestone; (2) massive sand, mudstone and bentonitic shales with organic materials; (3) calcareous sandstone with anhydrite, the top of this unit is marked by anhydrite layers that range from 5 to 200 m. Oxfordian rocks have been described only in the eastern portion of the area; it is inferred that this group extends towards the west with a change of facies into lumpy peloidal limestones. The Akimpech Formation of Kimmeridgian age, ranging from 63 m to 1272 m in thickness, consists on four members from bottom to top: (1) mudstones and bentonitic sandy shales; (2) dolomitized limestones; (3) algal shales; (4) oolitic limestones. The Tithonian Edzna Formation, ranging from 62 m to 393 m (Cantú-Chapa & Ortuño-Maldonado, 2003), consists on shales and clayey limestones with abundant organic material. It is divided into three members from bottom to top: (1) clayey mudstone, with abundant organic material and occasional thin intervals of drak-gray or black shale; (2) black calcareous sandy shale interspersed with dark-colored clayey limestones; (3) clayey and bentonitic lime mudstones. Cretaceous deposits are poorly detailed due to dolomitization processes affecting these units. The entire Cretaceous column ranges from 250 m to 500 m in thickness, the Cantarell Formation corresponding to the K/T breccia is not taken into account in this measure. In Campeche bay, Cretaceous consists on, from bottom to top: (1) pelagic lime mudstones intercaled with claystone; (2) mudstone and wackestone; (3) undolomitized or dolomitized hemipelagic limestones. The Cretaceous carbonate platform is overlain by the Cantarell Formation, ranging from 0 to 270 m of thickness, identified as the K/T breccia, consisting on dolomitized calcareous angular fragments of diverse sizes, contained in a micritic matrix (Cantú-Chapa & Landeros-Flores, 2001). Lower Paleocene deposits are known in the Bay of Campeche area as Abkatum Formation. It consists of 30 m to 60 m thick of

interbedded shale and shaly limestones (Cantú-Chapa & Landeros-Flores, 2001). This Formation is missing in the Chuc field. Upper Paleocene consists of 50 m to 450 m of bentonitic laminated shale. Eocene, Oligocene, Miocene and Pliocene-Pleistocene are constituted by siliciclastic deposits (lutite and arenite), with exception of calcarenite in Eocene units. A general unconformity limits Oligocene and Miocene.

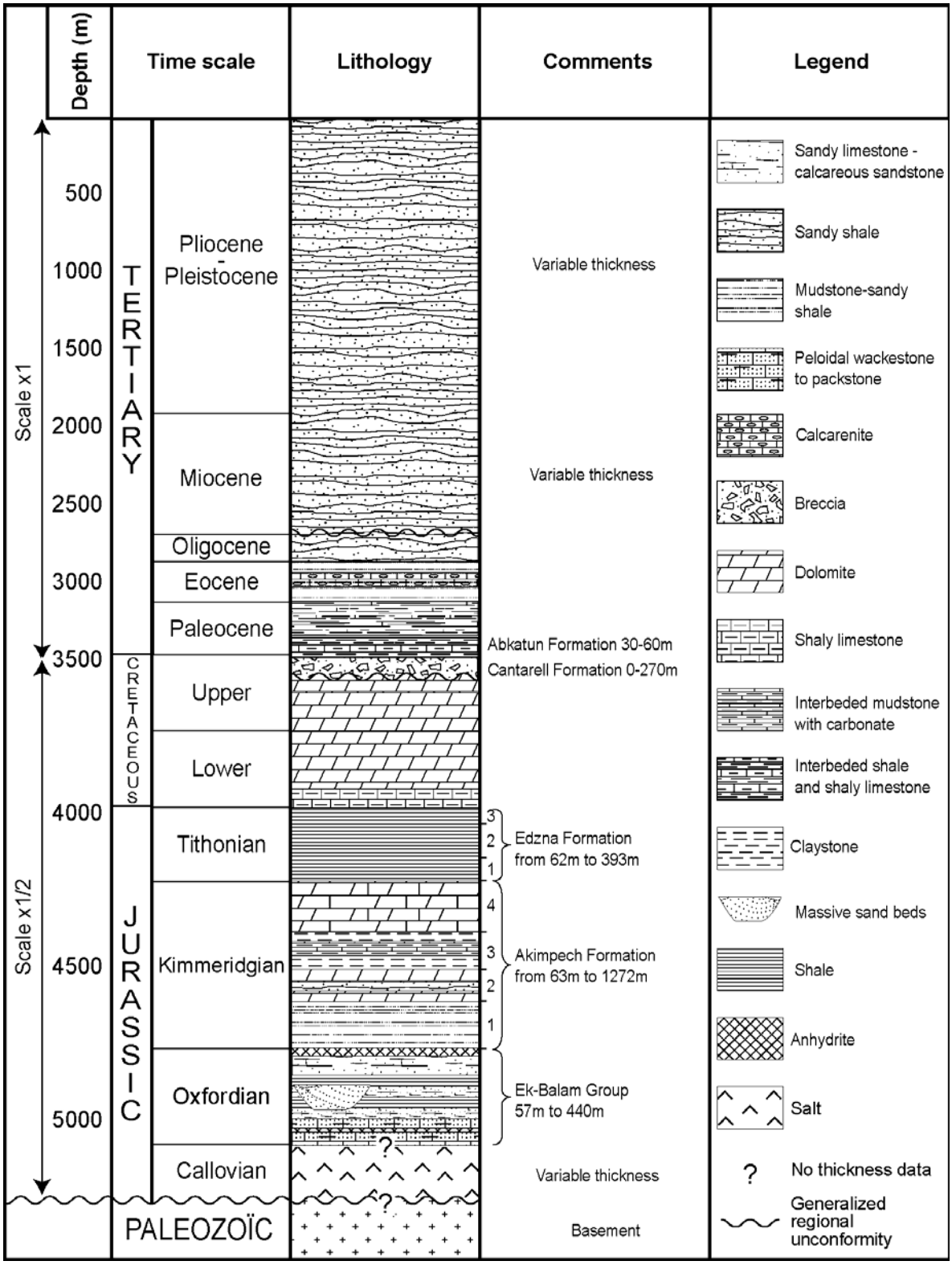


Figure 5.2. Stratigraphic section of the Chuc oil field.

5.1.1.2.3 Petroleum systems

5.1.1.2.3.1 Source rocks

In the Campeche Bay area, source rocks deposited during the Upper Jurassic. Several of these units contain organic mater and are possible source rocks. The Ek-Balam Group (Oxfordian) contains type-II (Guzman-Vega *et al.*, 2001) and type-III organic mater with TOC values lower than 0.5% (Sosa & Valdes, 2001). The algal shales of the Akimpech Formation (Kimmeridgian) are possible source rocks containing type-II organic mater with TOC values lower than 1.5%. The Tithonian Carbonaceous shales of Edzna Formation are known as the main source rock in this region (Santiago *et al.*, 1984; Aquino, 2001) containing type-II kerogen with TOC values ranging from 0.5% to 5% (Guzman-Vega *et al.* 1999, 2001; Sosa & Valdes, 2001; Aquino *et al.*, 2003).

5.1.1.2.3.2 Trap, reservoirs and seal

First extensional emphasis affecting Jurassic and Cenozoic rocks, controls normal faulting with vertical displacement of 250 m in the north-east part of Campeche bay, and 750 m in the south-west. Miocene compression leads to the formation of anticlines and faulted anticline structures (Mitra *et al.* 2005) constituting most of the traps in the Campeche area (Magoon *et al.*, 2001). These anticlines can be found crosscutted by salt diapirs as in the Chuc field (figure 5.3).

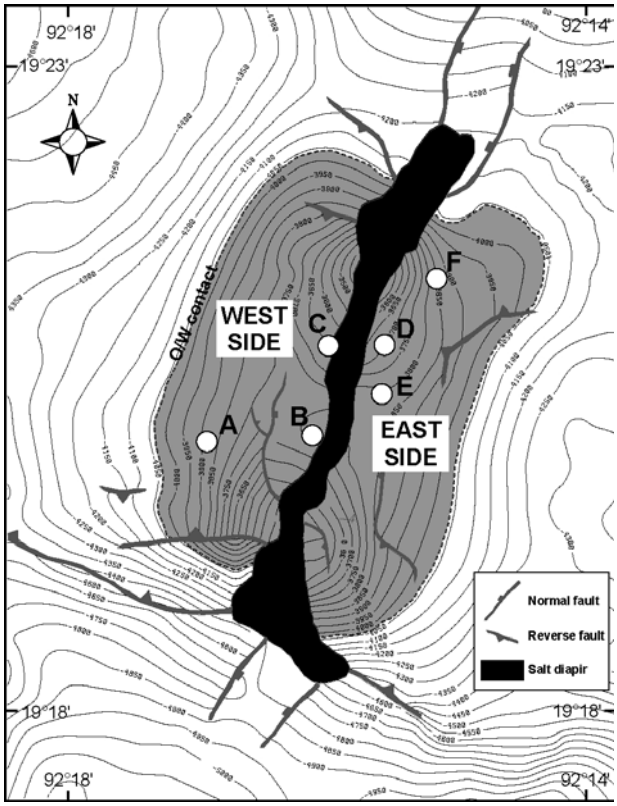


Figure 5.3. Depth map of the top Cretaceous layer in the Chuc field area and location of the studied wells. The field is cross cut by a SSW-NNE oriented salt diapir. O/W: oil/Water contact.

Campeche shelf produces from the sandy member of the Ek-Balam Group (Aquino, 2004). Average porosity of these costal dune quartzose arenites is near 22% with a permeability of 400 mD (Murillo-Muñetón *et al.*, 2002). The oolitic and dolomitized limestones of Akimpech Formation are important reservoir rocks of the Upper Jurassic of the region. Average porosity is near 5% with a permeability of 800 mD (Murillo-Muñetón *et al.*, 2002). Dolomitized and fractured limestones of Lower and Middle Cretaceous act as oil reservoirs. The K/T breccia of the Cantarell Formation is the main oil-producing reservoir. Average porosity varies from 8% to 12% and permeability ranges from 3000 mD to 5000 mD (Murillo-Muñetón *et al.*, 2002). Upper Cretaceous K/T breccia reservoirs are sealed by either Lower Paleocene shale (Abkatum Formation) or Upper Paleocene shales. Eocene calcarenitic turbidite facies also can be reservoir. Finally, Tertiary clastic units contain some siliciclastic turbidite facies reservoirs (Aquino, 2004).

5.1.1.2.4 Chuc field and sample location

The Chuc oil field is NNE-SSW ovoid shaped anticline structure, cut in the central part by a salt diapir, with a rectilinear NNE-SSW trend morphology. Two families of faults can be distinguished: (1) NNE-SSW normal faults and (2) WNW-ESE reverse faults.

Studied samples come from nine well cores corresponding to six wells drilled through the Chuc oil field. Wells A, B and C are located west while wells D, E and F are located east in respect to the Chuc anticline structure. Figure 5.3 shows the positions of the wells in the Chuc field; figure 5.4 shows well cores depth and unit source. Samples 2, 3, 5, 6, 8 and 9 are from K/T breccia; samples 1 and 7 are from Lower Cretaceous; sample 4 is from Upper Cretaceous.

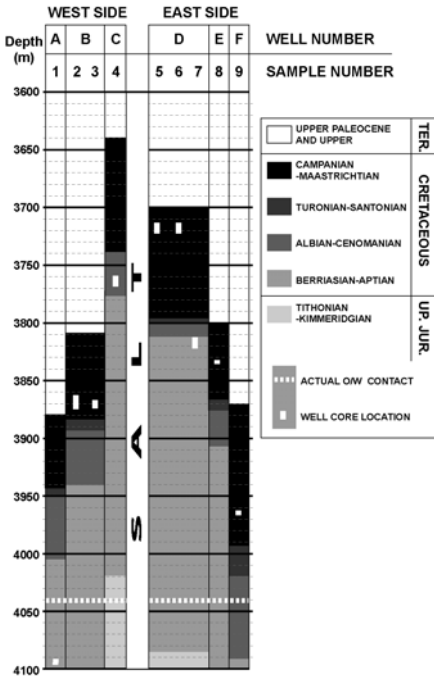


Figure 5.4. Depth location of the studied sample in the west and the east sides of the salt diapir from the Chuc oil field.

5.1.1.3 Analytical procedure

All samples were inspected under Olympus® BX-50 optical transmitted and reflected microscope for petrography and to establish diagenetical sequence. Observation of zoning in overgrowths of carbonate cements was performed using a CITL® cold cathode cathodoluminescence stage adapted to an Olympus® BX-50 microscope. The acceleration voltage of the electron beam was 15 kV and a the probe current 500 µA. Thin sections were also stained using alizarin red S and potassium ferricyanide mixture in acidified solution. This staining technic is based on Dickson method (1965) distinguishing red-stained calcite, non red-stained dolomite and quartz and differentiating between ferroan phase in calcite and dolomite by a blue-staining contribution.

Measurements of punctual in-situ isotopic values of $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ stable isotopes were acquired on dolomite crystals of D1, D2 and D3 generations. At the beginning and at the end of measurements sessions, the instrumental mass fractionation was corrected by isotopic values of dolomite standard (DPA). Analyses were performed at CRPG laboratory (Nancy, France) using a CAMECA® IMS 1270 ion microprobe. Methodology and procedures used for analysis was the same than Rollion-Bard (2003). Important points of this methodology are that sample was sputtered with a 10 kV Cs+ primary beam of 5 (for oxygen) to 30 (for carbon) nA intensity focused to 30x15 µm spots. Measurements of C and O isotopes were conducted in multicollection mode using two off-axis Faraday cups for O analysis and one off- axis Faraday cup and the central electron multiplier for C isotope measurements. The measurements were performed with ion intensities of about $5x10^6$ counts/s on the ^{18}O peak and $3x10^5$ counts/s on the ^{13}C peak.

Mineral compositional information were acquired using Electron microprobe analyses (EMPA) at Nancy University (France) with a CAMECA® SX50. Analyses were performed to determine Mg, Ca, Mn, Fe, Sr, Pb, Zn zoning in dolomite crystals.

All samples were inspected under a standard polarizing microscope. The microscope is also equipped with a UV-light source (λ=365 nm) allowing the recognition of fluorescent petroleum-bearing inclusions and fluorescent oils color determination using a U-MNU2 exciting filter (straight band, 360-370 nm) and a LP400 longpass emission filter (>400 nm).

Microthermometric data were acquired on a Linkam® MDS 600 stage adapted on an Olympus® BX-50 microscope. This stage permits the observation of the phase transitions of the fluid inclusions between -193 to +600°C, with an accuracy of ±0.1°C. Stage was calibrated using natural North Sea petroleum-bearing fluid inclusions as well as pure C7 and C15 synthetic fluid inclusions at low temperature. Phase transitions of oil and aqueous inclusions were observed with a long working distance x50 objective. Homogenization data are presented as T_h histograms, with a 5°C interval of classes in order to emphasise the T_h variations and populations.

Raman quantitative analyses of aqueous inclusions were performed on a ®Labram Jobin Yvon spectrometer, using a 514.5 nm radiation produced by an Argon laser. A Linkam heating stage was coupled to an ®Olympus microscope, equipped with x80 objectives. Accumulation time, laser power and confocal aperture were adapted for each inclusion measurement to obtain the best signal/background ratios. Methane concentration in the liquid phase at homogenization temperature was determined using the calibration of Dubessy *et al.* (2001) and Guillaume *et al.* (2003). Chlorinities of aqueous phases were obtained using the method of Dubessy *et al.* (2002).

Infrared spectra of petroleum inclusions were recorded using a Bruker® Equinox 55 Fourier transform infrared spectrometer equipped with a Bruker® microscope at the Nancy University (LEM-ENSG laboratory, France). The infrared beam was narrowed to the bulk inclusion size with a diaphragm in the image plane. The minimum aperture was 20 µm using x15 objective and 8 µm using x36 objective. The accumulation time was around 4 minutes with a spectral resolution of 4 cm^{-1}. Before each inclusion measurement, a reference spectrum was recorded in the air. The host mineral contribution, in case of carbonate (calcite, dolomite), was partially removed by subtraction of its FT-IR spectrum, recorded in an area neighbouring the inclusions, free of contaminants (solid, fluid inclusions and glu). Analyses were made in transmission, non-polarized mode. The contribution of atmospheric H_2O and CO_2 was removed by subtraction of their independently recorded characteristic spectra. The contents of methane, CO_2 and alkanes in inclusions were obtained using the method of Pironon *et al.* (2001): CO_2 is detected at 2340 cm^{-1}, CH_4 at 2960, 3006 and 3050 cm^{-1}, alkanes (CH_2 and CH_3) at 2860, 2877, 2930 and 2960 cm^{-1}. The analytical procedure for quantitative analysis is based on the measurement of CH_4/alkane and CH_4/CO_2 band area ratios. This procedure leads to the CH_4, CO_2 and Alkane molar concentrations in individual inclusions (Pironon *et al.*, 2001).

Vapor volume fraction (φ_{vap}) at 20°C in petroleum-bearing fluid inclusions were calculated from confocal laser scanning microscopy (CLSM) volumetric 3D reconstruction measurements, acquired on a ®Biorad Rainbow system linked to a ®Nikon inverted microscope. A polarizer was located in the confocal head in order to avoid the double refraction effect of carbonate host minerals that creates two superimposed fluorescence images. Incident radiations were an Argon laser at 488 nm and a diode laser at 405 nm in the case of deep blue UV-color inclusions. The objective used was an 60x oil immersion. This method allows volume estimate of the cavity of a petroleum inclusion with an accuracy better than 95%. The x-y resolution is 0.2 µm and the resolution along the z-axis is 0.5 µm (Pironon *et al.,* 1998). During the CLSM study, thick polished sections of rocks were fixed on a glass plate with paraffin in order to keep them immobile during image acquisition. The detailed principles and procedures to acquire CLSM images are described in Pironon *et al.* (1998). As the authors suggested, the volume of the spherical vapour bubbles was calculated from its diameter measured in the image recorded by

transmission. Image processing was performed using the Igor software (Pironon *et al.,* 1998) for 3D reconstruction and volume calculations.

The modelling of the CH_4-H_2O-Salt system is based on the Duan equation of state (Duan *et al.*, 1992), which allows drawing the isopleth (bubble point curve) on a *P-T* diagram. The isochore of a fluid inclusion above the homogenization temperature in the CH_4-H_2O-NaCl system is calculated using the method of Pironon (2004) for aqueous-rich fluids with methane concentrations below 1 molal and NaCl concentrations (mNaCl) determined by Dubessy method (2002) using Raman microspectrometry. CLSM, Microthermometry and Raman microspectrometry data were acquired at Nancy University (CREGU-G2R laboratory, France).

Modelling of petroleum inclusions is performed using Petroleum Inclusions thermodynamics (PIT) software (Thiéry *et al.*, 2000, 2002), based on the Peng-Robinson equation of state (1976). It requires T_h and φ_{vap} (20°C) of petroleum-bearing fluid inclusions as input data. PIT software produces a *P-T* diagram with isopleth and isochore and gives a composition estimate with physical properties of the oil (API gravity, GOR).

PT trapping pressure reconstruction was described in Pironon (2004) and can be used in a sample when petroleum inclusions are located together with aqueous fluid inclusions indicating that these paleofluids were trapped at the same time. Therefore, the petroleum fluid and aqueous fluid are interpreted as two non-miscible fluids at equilibrium. An approximation of the *P-T* conditions of trapping of the two immiscible fluids can be estimated by the intersecting isochore principle (Roedder & Bodnar, 1980), then at the intersection of the petroleum fluid inclusion isochore with the contemporaneous aqueous inclusion isochore.

Generally, the first homogenization of the petroleum inclusions occurs before the homogenization of the aqueous inclusions. This is due to the slope of the isochores which is steeper for aqueous fluid inclusions than for the petroleum-bearing fluid inclusions. Vapor volume fraction at 20°C, measured by CLSM, of a petroleum-bearing fluid inclusion is characteristic, for a given T_h, of a unique hydrocarbon composition (Pironon, 1998). It constrains the shape of the bubble-point curve and the dew-point curve of the petroleum system. Similarly, the methane content and the chlorinity of aqueous inclusions constrain the shape of their bubble-point curves.

This methodology considers that the preservation of the initial physical and chemical properties of the fluid trapped in fluid inclusions occured. But, the fragility of some host minerals, especially carbonates, can induce modifications of the initial physical and chemical properties recorded in the fluid inclusions, by brittle deformations induced by thermal or barometric stress. Some inclusions reequilibrate with external conditions induced by thermal shock and/or local or regional stress (Larson *et al.*, 1973; Bodnar & Bethke, 1984; Prezbindowski & Larese, 1987). This phenomenon of reequilibration is reflected by a stretching of the inclusion (i.e. bulk volume increase after fluid trapping) and by leakage if deformation proceeds with partial loss of matter. Some authors tried to use information on reequilibrated fluid inclusions to characterise post-

trapping events like maximum burial (Prezbindowski & Larese, 1987; Vityk & Bodnar, 1995; Tobin & Claxton, 2000).

One-dimensional burial reconstruction model was obtained by using the PetroMod® 1D software (IES Gmbh). Classical heat-flow values were used in function of geodynamical basin context (Allen & Allen, 1990). Actual sedimentary log was constructed from published data of Chuc-101 well (Angeles-Aquino & Cantú-Chapa, 2001; Cantú-Chapa & Landeros-Flores, 2001) and stratigraphic data from PEMEX compagny. Bottom-Hole Temperatures (BHT) and reservoir *PT* measurements, given by PEMEX compagny, were used to calibrate actual *PT* conditions in the reservoir and temperatures in the sedimentary column. Surface temperature history is calculated by Wygrala model (1989). Paleobathymetry is given by PEMEX microfossils analysis. The absence of vitrinite reflectance data and organic matter characterisation drove us to consider the maximum fluid inclusions trapping temperature reconstructed from the fluid inclusions analysis as maximum reached temperature.

5.1.1.4 Results

5.1.1.4.1 Petrography

All samples from Chuc field coming from Cretaceous to K/T breccia consist of dolostones showing vuggy dissolution and several episodes of fracturing. The nine samples show an intense partial to complete dolomitization of the rock organised with two zones of dolomite.

D1 is a brown colored replacement dolomite (Figure 5.5, A) with a typical “dirty core” dolomite aspect showing a nonplanar texture (Sibley & Gregg, 1987). Under cold CL, D1 shows a typical cloudy dull luminescence (Figure 5.5, B) except for external band of crystals showing a clearer aspect with a dull-brown luminescence. Often, nonplanar texture evolves toward a planar-s texture.

D2 is constituted by a dolomite cement growing in optical continuity from D1 crystals, filling hydraulic fracture-porosity (Figure 5.5, A) and vuggy porosity. D2 is characterized by a planar-S texture of clear crystals. Under CL, D2 shows a zonation of cement organized by inner dull-orange luminescent bands, and outer bright-orange luminescent bands. Close to inter-crystal porosity, D2 assumes a planar-E texture (Figure 5.5, B).

Between samples, three different diagenetical parasequences can be distinguished on the basis of the last cement mineralogical composition which is in each case different. Figure 5.6 resumes both diagenetical parasequences reconstructed for each samples.

Diagenetical parasequence with dolomite (DPD)

DPD is the most current diagenetical succession. It is found in samples 2, 3, 4, 7, 8 and 9 which represent all samples extracted between 3760 and 3965 m depth interval. It is characterised by a last dolomitic cement (D3). D3 overgrowths D2, with a planar-E texture of euhedral big crystal

shape. D3 main difference with D2 is the important concentration of aqueous and petroleum fluid inclusions and under CL, D3 is bright-red (Figure 5.5, B and C).

A hydraulic fracturing stage occurs between D1 and D2 dolomite generation. Corrosion figures exist in D2 and D1 filled by D3, testifying a dissolution episode prior of D3 generation. In samples 2 and 3, D3 fill new fractures, crossing D1 and D2 (Figure 5.5, D). In these samples, two bands of overgrowth cement precede D3 generation with a bright-red and dull-yellow luminescence but fluid inclusions depleted. Pyrobitumen and anhydrite crystal partially fill actual pores.

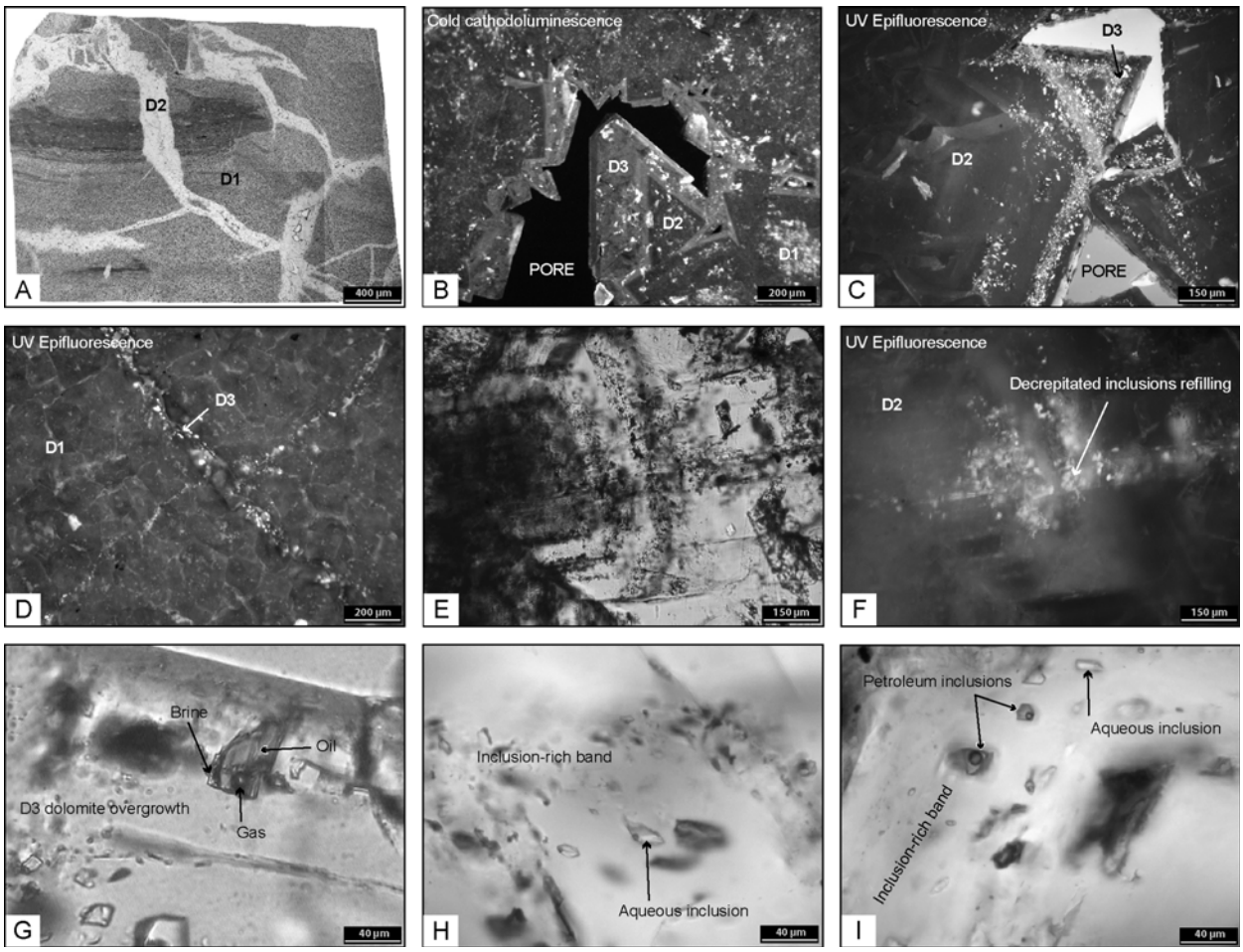


Figure 5.5. Photomicrographs of samples with DPD succession by transmitted optical microscopy (A, E, G, H and I), UV-epifluorescence (C, D and F) and cold cathode luminescence (B).

Diagenetical parasequence with quartz (DPQ)

DPQ is found in samples 5 and 6 representing the shallower well-cores. It is characterised by a complete dolomitization of the rock and by a late quartz cementation. A second fracturing stage is contemporaneous with quartz cementation, which is revealed by the presence of small fractures filled up by quartz and crossing D_1 and D_2 (Figure 5.7, A). The remaining porosity is partially filled up by euhedral quartz cement, containing petroleum and aqueous fluid inclusions (figure 5.7, B to F) and brown matter. Automorphe pyrites are also found in association with quartz crystals.

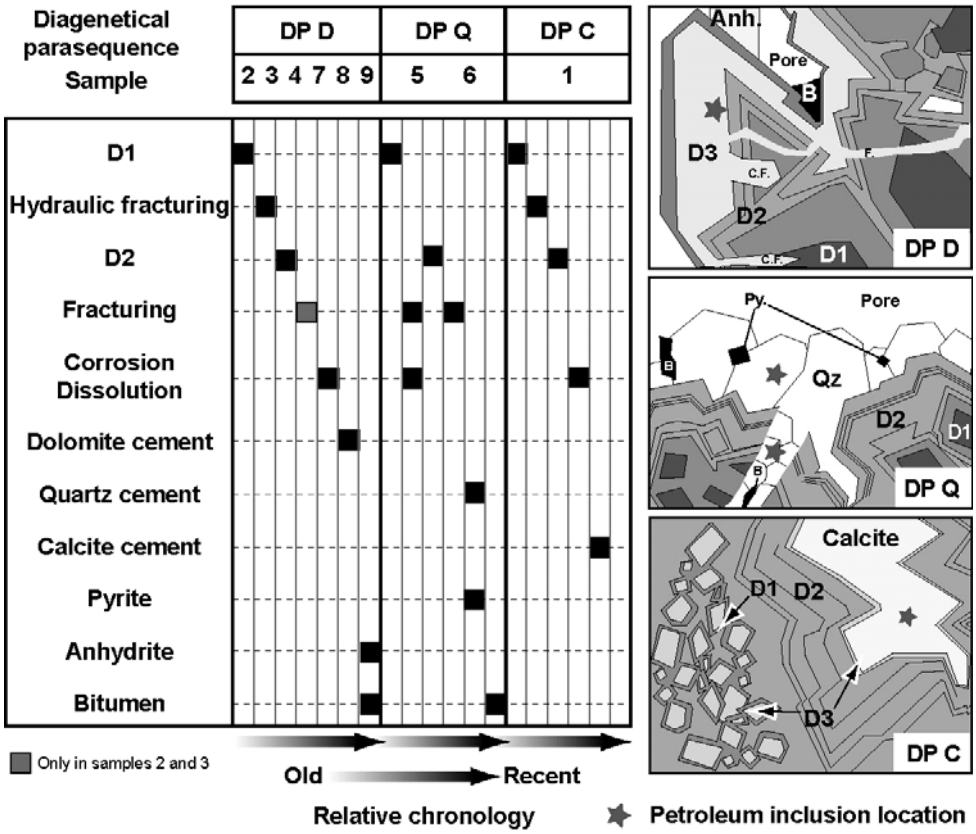


Figure 5.6. Relative chronology of diagenetical events recorded in studied samples. Py: Pyrite; B: Pyrobitumen; Qz: Quartz; Anh: anhydrite; F: Fracture; C.F.: Corosion figure.

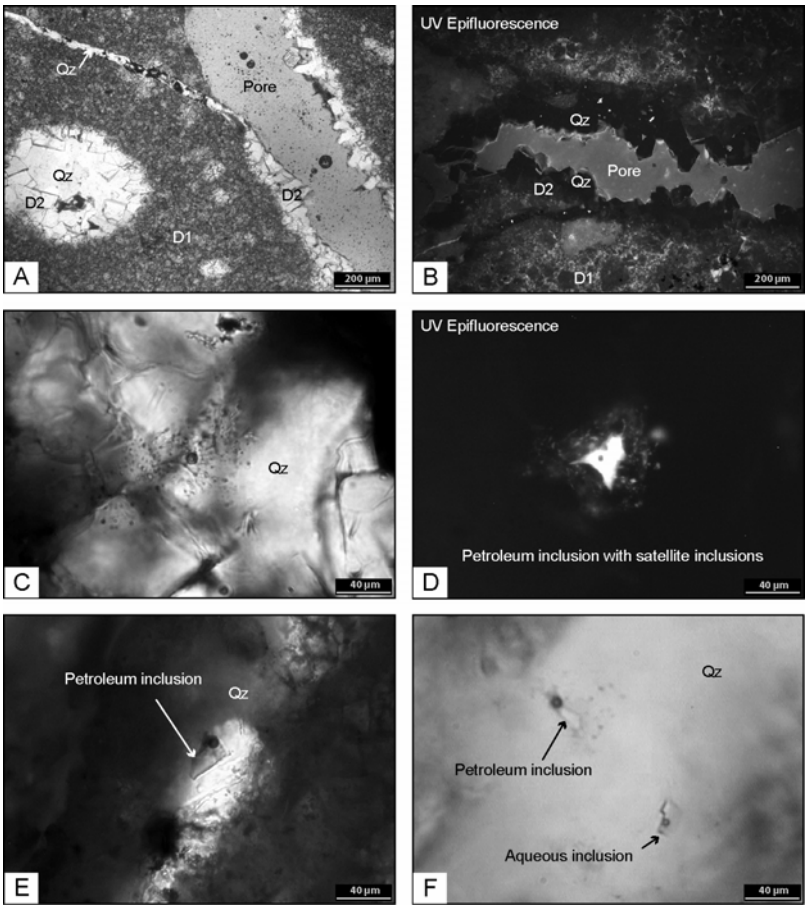


Figure 5.7. Microphotographs of samples with DPQ succession by transmitted optical microscopy (A, C, E and F) and UV-epifluorescence (B and D).

Diagenetical Parasequence with calcite (DPC)

DPC is found in sample 1, representing the deeper well-core below the actual oil-water contact. It is characterised by a total dolomitization of the host rock and by a final calcite cementation.

D3 is also present as thin overgrowths on D2, with a planar-E texture. D3 is differentiable of D2 under CL by a bright-red luminescence, but inclusion depleted.

D1 shows hydraulic fracturing. Fracture porosity is partially filled by D2, D3 and by calcite cement (figure 5.8, A and B). The latter cement presents abundant petroleum fluid inclusions and aqueous fluid inclusions (figure 5.8, C to H). We can find in actual porosity some anhydrite crystal which does not contain petroleum inclusion. A dedolomitisation dissolved selectively cores of D1 generation finally filled by D3 generation. This dedolomitisation phenomenon takes place before D3 cementation.

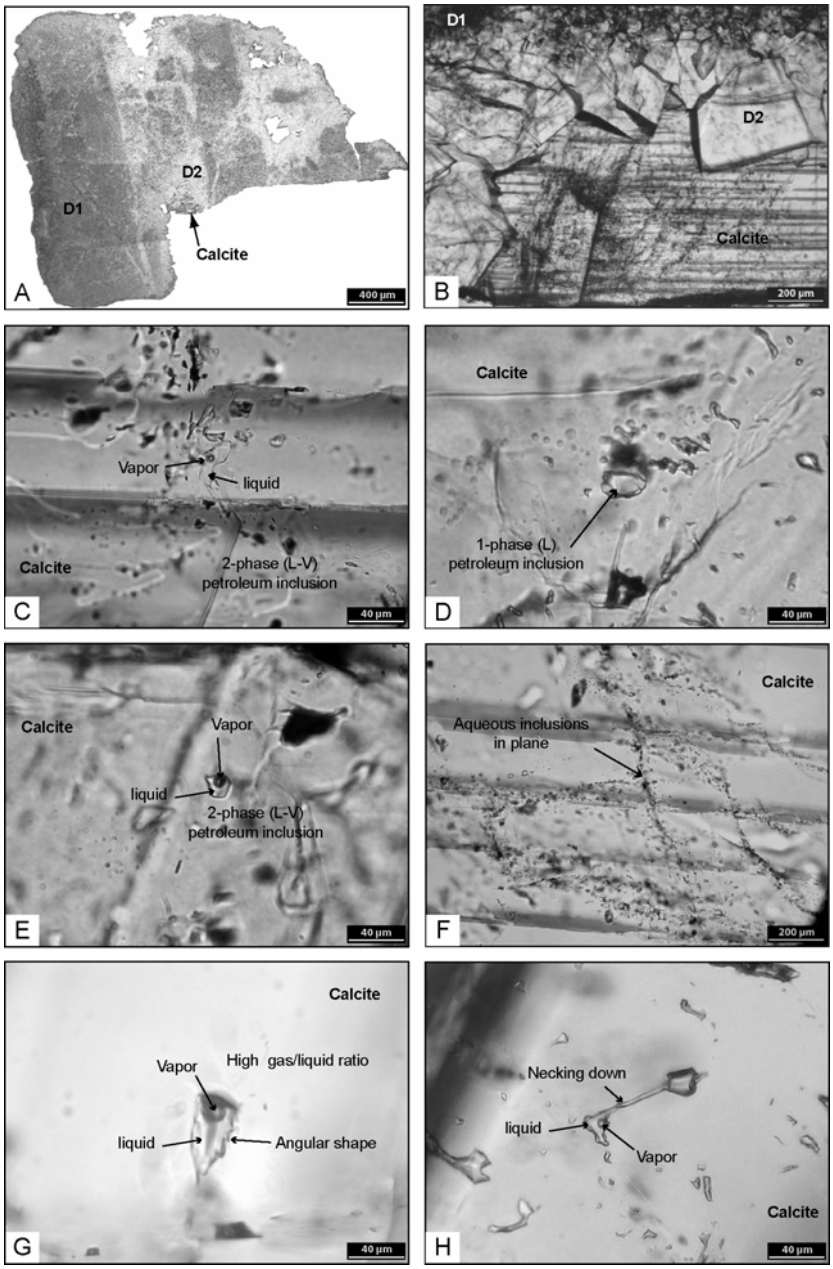


Figure 5.8. Photomicrographs of samples with DPC succession by transmitted optical microscopy. Qz: Quartz.

5.1.1.4.2 Chemistry and C-O stable isotopes

Chemistry and C-O stable isotopes of replacement dolomite and of dolomite cements present in sample 2 were analysed using electron microprobe (EMPA) and ion microprobe (SIMS) respectively. This sample was chosen in order to characterise the more complete dolomite series. Results are compiled in Table 5.1, *in-situ* points are localised in figure 5.9 and $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ measurements are plotted in figure 5.10. Electron microprobe analysis reveals close to stoichiometric dolomites for both replacement and cements dolomite with a slight depletion in Mg ranging between 49.8 and 48.0 mol%. Mn content is under the detection limit of the technique excepted for points 2 to 5, ranging between 120 to 169 ppm, which can be correlated with the brightest luminescent bands of dolomite generations. However, points 6 and 10 show bright luminescence but too low Mn content to be measured using EMPA. Fe, Zn, Sr and Pb contents in dolomite generations are too low to be quantified using EMPA. These measurements are consistent with staining of thin sections with red-S alizarine and potassium ferricyanide staining methods suggesting that all dolomite generation cement are non-ferroan. The iron concentration is below the detection limit of the technique (<0.5% Fe, Lindholm & Finkelman, 1972) in all the carbonated minerals of the samples.

Table 5.1. Results of electronic and ionic microprobes acquired from replacive dolomite and dolomite-fill cements of fractured dolostone of Chuc field. Each position of points is reported in figure 5.9, CL column inform about luminescence response of concerned zone under CL. Dl: detection limite

N° of point	Dolomite zone	CL color	Ca (mol%)	Mg (mol%)	Mn (ppm)	$\delta^{13}C$ (‰ PDB)	$\delta^{18}O$ (‰ PDB)	Standard deviation $\delta^{13}C$ (‰ PDB)	Standard deviation $\delta^{18}O$ (‰ PDB)
1	D3	Dull	50.4	49.6	<dl	2.6	-13.6	0.13	0.08
2	D3	Dull/red	50.3	49.7	133	2.7	-12.6	0.18	0.09
3	D3	Bright	51.2	48.7	169	3.1	-11.9	0.15	0.10
4	D2	Bright	51.2	48.8	120	3.3	-10.0	0.13	0.10
5	D2	Bright	52.0	48.0	159	3.7	-11.0	0.18	0.11
6	D2	Bright	51.9	48.1	<dl	3.6	-10.5	0.17	0.12
7	D2	Dull	50.8	49.2	<dl	3.3	-7.6	0.17	0.13
8	D2	Dull	50.2	49.8	<dl	3.2	-10.7	0.17	0.19
9	D2	Dull	50.8	49.2	<dl	3.3	-7.9	0.17	0.15
10	D2	Bright	51.6	48.4	<dl	2.9	-8.3	0.17	0.16
11	D1	Dull/cloudy	51.0	49.0	<dl	2.9	-8.2	0.19	0.16

Replacement dolomite (D_1) and dolomite cements (D_2, D_3) have negative oxygen isotope ratios and positive carbon isotope ratios (Table 5.1). $\delta^{18}O$ values range from -13.6‰ to -7.6‰ (PDB) and $\delta^{13}C$ values range between +2.6‰ and +3.7‰ (PDB). D_1, D_2 and D_3 dolomite generations show a more or less constant value of $\delta^{13}C$ of around +3.2‰. A larger variation in $\delta^{18}O$, with a decreasing trend (figure 5.10), is remarkable between the different dolomite generations and even between bands into D_2. In fact, the first overgrowths, showing dull or slight bright (point 10)

luminescence under CL, range between -7.9‰ and -7.6‰ (PDB), whereas, the last bands, showing bright luminescence under CL, range between -11.0‰ and -10.0‰. D_3 has $\delta^{18}O$ values ranging from -13.6‰ to -11.9‰.

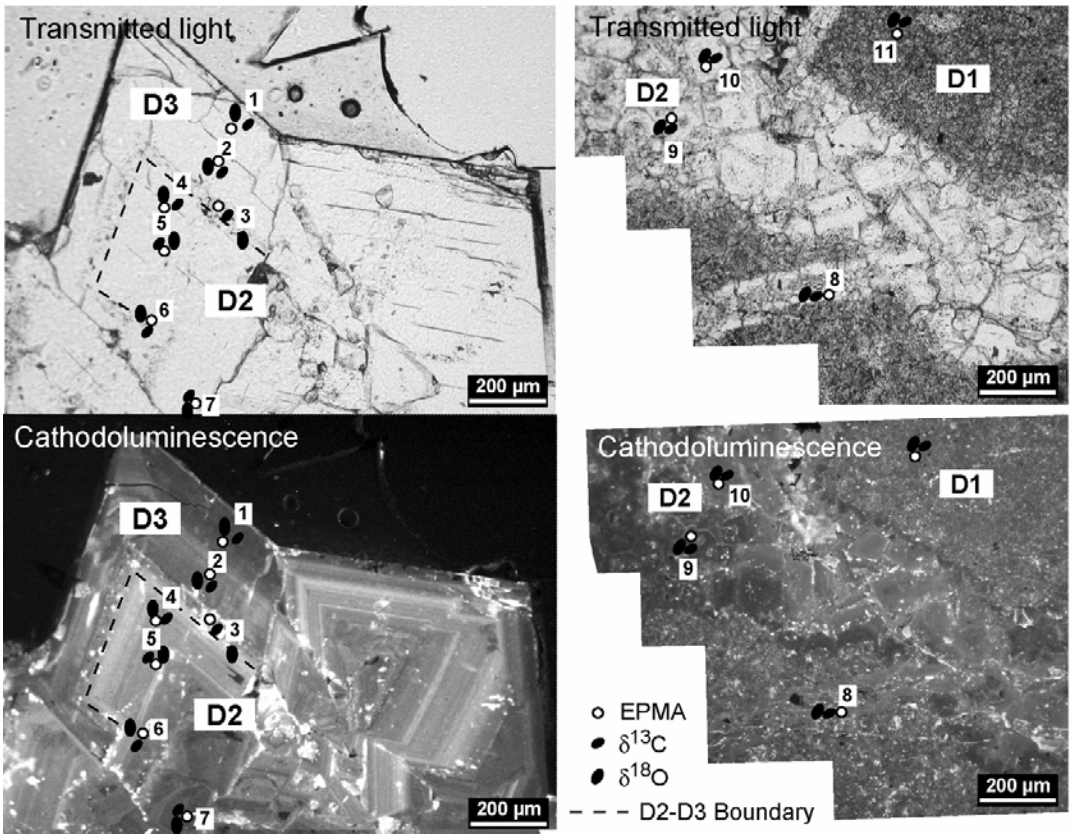


Figure 5.9. Paired transmitted light and cathodoluminescent photomicrographs showing locations of measurement points of ion microprobe (SIMS) and electron microprobe (EMPA) analysis. A. Locations of measurement points in D_2 and D_3 dolomite generations. B. Locations of measurement points in D_1 and D_2.

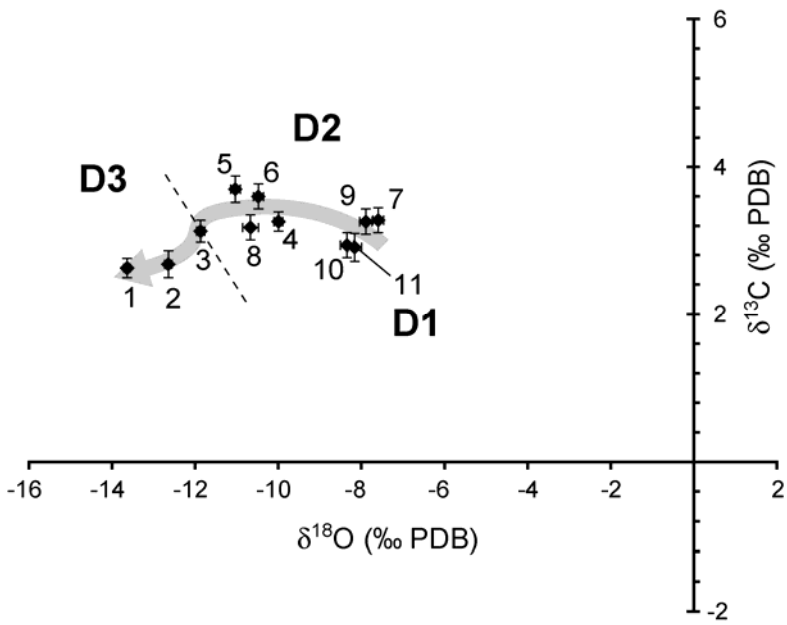


Figure 5.10. Cross-plot of O and C stable isotopic composition in replacement dolomite (D1) and dolomite cements (D_2 and D_3).

5.1.1.4.3 Fluid inclusion description

5.1.1.4.3.1 DPD

Aqueous and petroleum fluid inclusions are only present in D_3 cement generation (figure 5.5, C) in sample 2, 3, 4, 7, 8 and 9. Petroleum and aqueous fluid inclusions are trapped together in D_3 dolomite cement in well crystallised overgrowths, but even in fracture-fill cement (Figure 5.5, D). Microphotographs E and F of Figure 5.5 show D_2 dolomite cement overgrowth containing decrepited inclusions rich band cross cut by an healed fracture associated with D_3. We can see on UV-epifluorescence microphotograph that petroleum refills decrepitated inclusions in the vicinity to a sealed fracturing plane.

Aqueous inclusions are two-phase (L_w-V) and three-phase (L_w-$S_{calcite}$-V). Fluid inclusion shapes vary from regular small to very irregular big inclusions. Sizes range from few micrometers to up to 50 µm. When aqueous and petroleum inclusions are found together, aqueous inclusions are fewer and often smaller. Aqueous inclusions are found in D_2 too.

Most petroleum-bearing fluid inclusions are two-phase (L_{oil}-V) with dominant liquid, but fewer inclusions are one-phase (L_{oil}). Some petroleum-bearing fluid inclusions are three-phase either with liquid water (L_{oil}-L_w-V) or with crystal of calcite (L_{oil}-$S_{calcite}$-V), whereas few inclusions are multi-phase with both liquid water and crystal of calcite (L_{oil}-L_w-$S_{calcite}$-V). Water represents, then, a thin film limited to the edges of inclusions. Oil trapped in inclusions is usually yellow to brown in color, but some petroleum inclusions show colorless oil. The oil UV-epifluorescence color is usually yellow-green, in rare cases, blue or orange. Sizes of petroleum inclusions range from few micrometers up to around 50 µm.

5.1.1.4.3.2 DPQ

Aqueous and petroleum inclusions are found together in quartz cement of sample 5 and 6 (Figure 5.7, F) in lining cement of open pore, in vugg-fill cement and in fracture-fill cement.

Aqueous inclusions are two-phase (L_w-V). Shapes are regular small inclusion of around 10 µm in size. In quartz cement aqueous inclusions are rare. D2 dolomite cement does not show any aqueous inclusion, whereas D1 shows tiny aqueous inclusions.

Petroleum inclusions are two-phase (L_{oil}-V) with dominant liquid fill. Oil trapped in inclusions is yellow, and yellow-green in color under UV-epifluorescence. Shapes are regular angular and small, ranging from few micrometers to 20 µm. Some petroleum inclusions show around them many very small satellite inclusions (Figure 5.7, C and D).

5.1.1.4.3.3 DPC

Aqueous and petroleum inclusions are found together in calcite cement of sample 1. In this sample, D3 does not contain petroleum inclusions. The dominant fluid inclusion population in

calcite is aqueous inclusions organised in planes of fractures, curvilinear alignments (figure 5.8, F) or in local concentrations. Most of inclusions have complex shapes (Figure 5.8, G) with few micrometers up to 40 µm length. Some inclusions are decrepitated or show necking-down phenomenon (figure 5.8, H). All inclusions are two-phase (L_w-V), with variable gas/liquid ratio. Petroleum inclusions are two-phase (L_{oil}-V) or one-phase (L_{oil}) with dominant liquid colorless oil. UV-epifluorescence oil color vary from intense pale-blue to yellow-green. Petroleum inclusions present random distribution in calcite crystals. Shapes of petroleum inclusions are simpler than in case of aqueous inclusions.

5.1.1.4.4 Microthermometry

The microthermometric study was performed on doubly polished thick sections of samples with distinction between diagenetical parasequence types (DPD, DPQ or DPC). Distinction between wells from east side and west side of the field was also made. Results of homogenization temperature (T_h) measurements are compiled as histograms in Figure 5.11. There are four histograms, a petroleum inclusions related histogram and an aqueous inclusions related histogram, for each side of the field.

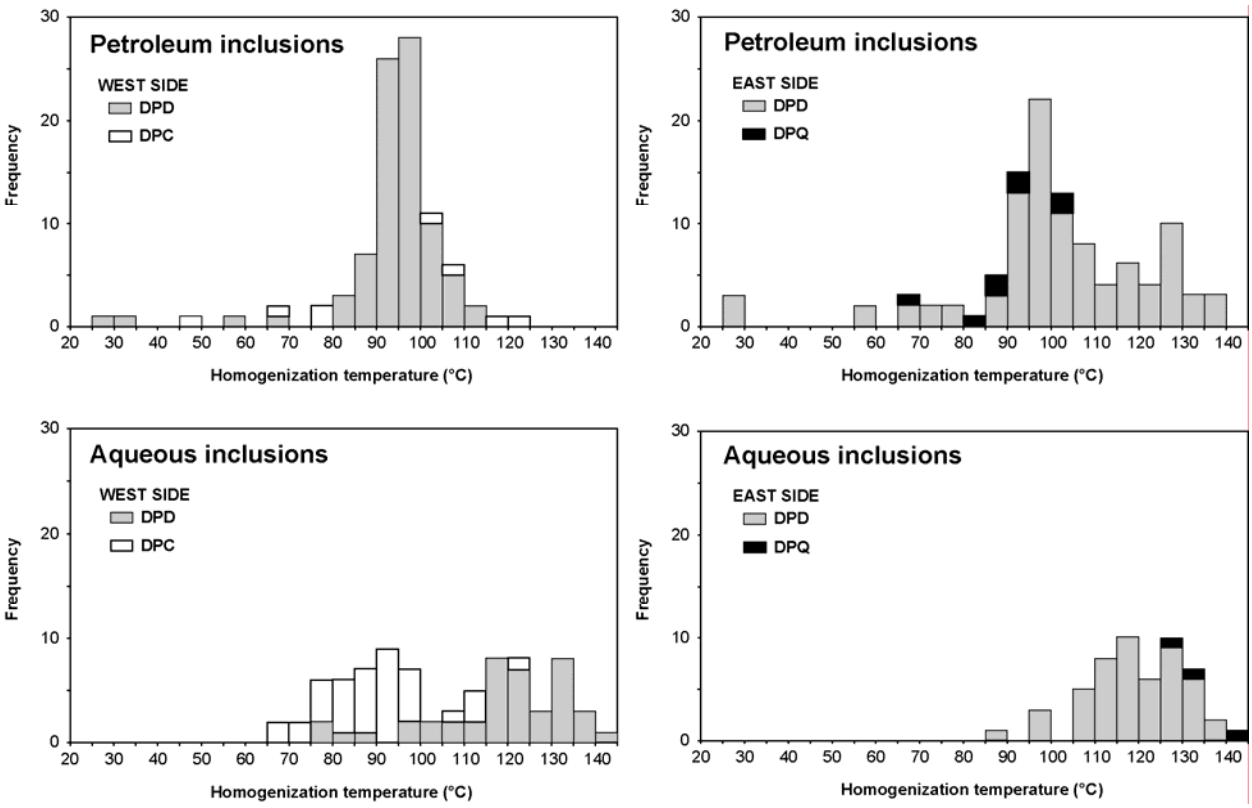


Figure 5.11. Histograms of homogenization temperatures for petroleum inclusions and aqueous inclusions from west side and east side samples.

In the west side of the field, petroleum inclusions were found in D3 dolomite cement of DPD and in calcite cements of DPC parasequences. Homogenization temperature measurements show

T_h of petroleum inclusions contained in D3 of DPD parasequence ranging from 25.9°C and 114.8°C with a mode between 90°C and 100°C. Few inclusions have T_h lower than 80°C. T_h of petroleum inclusions contained in calcite of DPC parasequence range from 46.9°C and 122.5°C without real mode. Aqueous fluid inclusions contained in D3 of DPD parasequences show T_h between 76.6°C and 141.2°C with two modes, a first between 115°C and 120°C and a second between 130°C and 135°C. In calcite of DPC parasequence, aqueous inclusions show lower T_h ranging from 68.6°C to 114.3°C with a mode between 90°C and 95°C. Only three inclusions in calcite show higher T_h than 145°C, which ranges between 173.0°C and 191.5°C.

In the east side of the field, petroleum inclusions were found in D3 dolomite cement of DPD and in quartz cements of DPQ parasequences. Homogenization temperature measurements show T_h of inclusions in D3 ranging from 25.3°C and 139.5°C with a mode between 95°C and 100°C. Only few inclusions have T_h lower than 85°C. T_h of inclusions in quartz range from 66.7°C and 100.7°C without real mode. Aqueous inclusions in D3 dolomite have T_h between 88.7°C and 139.3°C with two modes, a first between 115°C and 120°C and a second between 125°C and 130°C. In quartz, aqueous inclusions show higher T_h ranging from 128.7°C to 141.2°C.

In DPD samples from west and east side of the field, T_h of petroleum and aqueous inclusions are similar. East side inclusions seem to be a bit higher. On the other hand, aqueous inclusions in calcite show lower T_h than aqueous inclusions in dolomite whereas aqueous inclusions in quartz show higher T_h than in dolomite.

5.1.1.4.5 FT-IR microspectroscopy

Systematic analyses of biggest petroleum inclusions were performed using FT-IR microspectroscopy. Figure 5.12 shows representative spectra for inclusions contained in dolomite (DPD), quartz (DPQ) and calcite (DPC) and Table 5.2 resumes quantitative acquired data. Quantitative analyses show that petroleum inclusions in dolomite in west side samples contain between 22.0 mol% and 39.6 mol% of CH_4, 0.0 mol% and 2.3 mol% of CO_2 and a mean CH_2/CH_3 alkane ratio around 3.1. In east side wells, petroleum inclusions contain between 18.0 mol% and 41.0 mol% of CH_4, 0.1 mol% and 1.3 mol% of CO_2 and a mean CH_2/CH_3 alkane ratio around 2.8. In quartz, petroleum inclusions contain between 16.6 mol% and 29.7 mol% of CH_4, a mean CH_2/CH_3 alkane ratio around 4.1 and no or very few CO_2. Moreover, C-H vibrations in aromatic ring are visible at 3050 and 3030 cm^{-1}, NH_2-CH_2-R vibration are recorded at 2830 cm^{-1} and N-H vibrations are visible around 3380 cm^{-1}. In calcite, petroleum inclusions contain between 23.7 mol% and 31.4 mol% of CH_4, a mean CH_2/CH_3 alkane ratio around 5.2 and no CO_2.

Table 5.2. Results of FT-IR measurements acquired on petroleum inclusions contained in D_3 dolomite cements (DPD), in quartz (DPQ) and in calcite (DPC) from west side and east side of the Chuc field.

Sample	Inclusion	$[CH_4]$ (mol%)	$[CO_2]$ (mol%)	[Alk]m (mol%)	CH_2/CH_3m	T_h (°C)	Depth (m)
DPD West side	1	26.9	0.1	73.0	5.7	103.8	4130
	2	22.0	1.7	76.2	3.2	91.0	4250
	3	27.1	2.3	70.6	2.6	98.0	4250
	4	32.5	1.8	65.7	2.8	96.2	4250
	5	34.0	1.6	64.5	2.6	100.2	4250
	6	26.7	1.4	71.8	3.2	94.2	4250
	7	33.7	0.6	65.7	2.6	100.8	4250
	8	30.4	0.0	69.6	3.8	110.0	4250
	9	29.6	1.0	69.4	3.2	95.0	4250
	10	35.8	1.2	63.0	2.3	96.0	4250
	11	37.6	0.6	61.9	2.2	97.0	4250
	12	29.4	0.4	70.2	3.5	25.9	4250
	13	30.9	1.2	68.0	2.4	96.2	4250
	14	39.6	0.5	59.9	3.2	93.6	4250
DPD East side	15	29.7	0.8	69.6	2.4	142.0	3960
	16	32.5	0.6	66.8	2.5	108.4	3960
	17	41.0	0.9	58.1	2.7	96.0	3960
	18	37.6	0.8	61.6	2.3	97.9	3960
	19	36.8	1.1	62.1	3.2	133.2	3960
	20	28.9	0.8	70.3	2.4	105.0	3960
	21	19.6	1.3	79.1	2.8	97.0	3920
	22	27.9	0.6	71.5	2.4	98.0	3920
	23	36.2	1.3	62.5	3.8	99.0	3920
	24	35.0	0.5	64.5	1.4	97.2	3920
	25	32.2	0.3	67.5	3.6	98.7	4180
	26	35.0	0.4	64.6	2.4	102.0	4180
	27	32.1	0.7	67.2	2.4	105.0	4180
	28	36.2	0.1	63.7	2.8	115.4	4180
	29	35.4	0.1	64.5	4.1	126.9	4180
	30	18.0	0.1	82.0	4.1	28.0	4180
DPQ East side	32	29.7	0.0	69.4	3.5	87.0	3920
	33	16.6	0.0	83.4	4.7	92.0	3920
DPC West side	34	29.5	0.0	70.5	3.7	71.3	4350
	35	23.7	0.0	76.3	5.2	119.5	4350
	36	31.4	0.0	68.6	6.7	47.7	4350

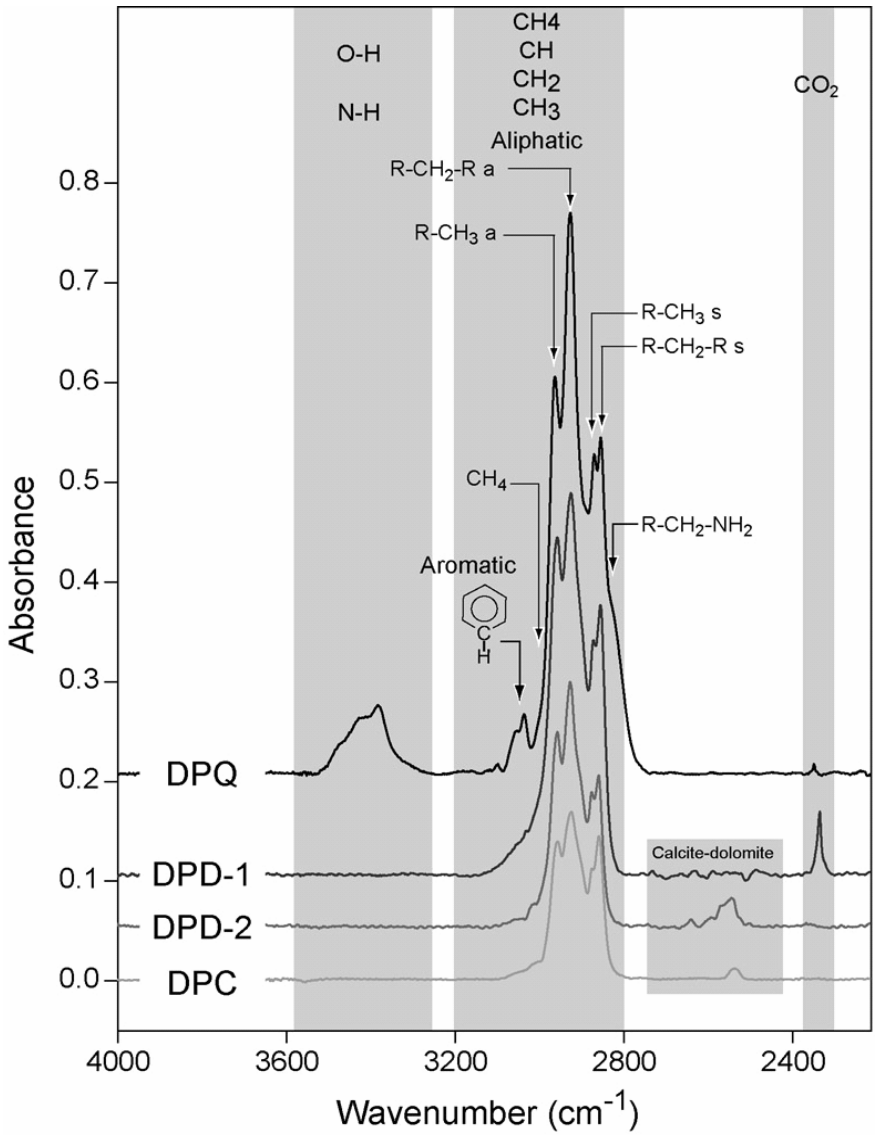


Figure 5.12. FT-IR spectra of petroleum inclusions trapped in quartz (DPQ), dolomite (DPD) or calcite (DPC) cements.

5.1.1.4.6 Raman microspectroscopy

Table 5.3 resumes acquired data from Raman microspectrometric analysis on aqueous inclusions of Chuc samples. Figure 5.13 (A) is a [NaCl] vs CH_4 (at T_h) projection plotting Raman results, figure 5.13 (B) plots [NaCl] vs T_h Raman results. At room conditions, Raman microspectrometry analysis show that chlorinities of aqueous inclusions are highly variable. In west side samples, dolomite cements and calcite cements contain inclusions with chlorinities ranging from 2.5 m (12.6 %pds) to 6.0 m (24.2 %pds) equivalent NaCl. In east side samples, dolomite and quartz cements show chlorinities of aqueous inclusions ranging from 0.6 m (3.4 %pds) to 3.8 m (17.8 %pds) equivalent NaCl. At homogenization temperature, CH_4 contents are high with inclusions showing low to medium salinities whereas it is lower for the high salinity inclusions. In west side samples, CH_4 content varies from 0.0 molal to 0.11 molal. In east side samples, CH_4 content varies from 0.0 molal to 0.12 molal.

Table 5.3. Results of Raman microspectrometry measurements acquired on aqueous inclusions contained in D3 dolomite cements (DPD), in quartz (DPQ) and in calcite (DPC) from west side and east side of the Chuc field.

Sample	inclusion	phase	T_h°(C)	mNaCl	m(CH_4)	Depth
DPD East side	1	L(v)	132.2	1.7	0.03	3920
	2	L(v)	125.5	3.0	0.03	3920
	3	L(v)	116.9	3.8	0.00	3920
	4	L(v)	135.1	2.6	0.02	3920
	5	L(v)	113.2	3.0	0.00	3960
	6	L(v)	128.0	0.8	0.09	4180
	7	L(v)	120.3	0.6	0.01	4180
	8	L(v)	120.5	0.6	0.02	4180
	9	L(v)	135.1	0.9	0.12	4180
	10	L(v)	130.0	0.8	0.04	4180
DPQ East side	11	L(v)	145.1	2.5	0.10	3920
DPD West side	12	L(v)	145.2	4.7	0.01	4250
	13	L(v)	125.7	5.8	0.00	4250
	14	L(v)	132.3	4.3	0.00	4250
	15	L(v)	140.1	6.0	0.01	4250
	16	L(v)	130.0	5.5	0.01	4250
	17	L(v)	145.2	6.0	0.04	4250
	18	L(v)	125.8	3.6	0.02	4250
	19	L(v)	97.5	2.5	0.00	4130
	20	L(v)	119.4	4.0	0.00	4130
	21	L(v)	120.6	4.5	0.03	4130
	22	L(v)	110.2	3.5	0.01	4250
	23	L(v)	120.1	4.0	0.02	4250
	24	L(v)	124.0	6.0	0.00	4250
DPC West side	25	L(v)	94.0	4.5	0.03	4350
	26	L(v)	98.2	3.1	0.04	4350
	27	L(v)	116.0	3.1	0.05	4350
	28	L(v)	119.4	2.6	0.03	4350
	29	L(v)	96.1	2.5	0.03	4350
	30	L(v)	78.9	5.9	0.01	4350
	31	L(v)	191.5	3.8	0.11	4350
	32	L(v)	191.0	4.2	0.09	4350
	33	L(v)	122.5	3.8	0.08	4350
	34	L(v)	173.0	4.0	0.06	4350

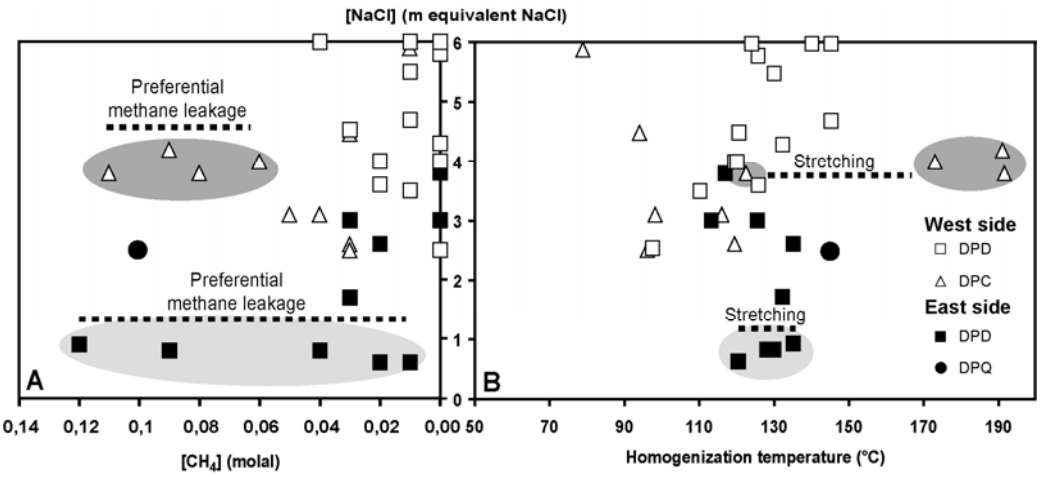


Figure 5.13. Projections of Raman measurements acquired on aqueous inclusions contained in D_3 dolomite cements (DPD), in quartz (DPQ) and in calcite (DPC) from west side and east side of the Chuc field. A. [NaCl] vs. CH_4 diagram; B. [NaCl] vs. T_h diagram.

In quartz, only one aqueous inclusion was studied due to the scarcity and small size of these inclusions.This inclusion shows a medium salinity of 2.5 m equivalent NaCl and a CH_4 content of 0.10 molal. Aqueous H_2S was never detected.

Some aqueous inclusions in calcite and in dolomite show a same salinity but with variable T_h or methane contents (grey area in figure 5.13, A and B). The T_h increase in carbonate is known to be produce by overheating of inclusions during burial (Prezbindowski & Larese; 1987; Tobin & Claxton, 2000) or during microthermometric measurements (Leroy, 1979; Bodnar & Bethke, 1984; Meunier, 1989). Preferential methane leakage was demonstrated by Bourdet *et al.* (2007) in case methane-rich aqueous inclusions during a pressure drop. Also, initiale T_h can be found considering the lowest T_h of the inclusion population and initial composition can be reconstructed from the methane richest inclusions. For the two aqueous populations considered in the figure 5.13, a representative inclusion in dolomite could be reconstructed with a T_h of 120.3°C, with 0.12 molal of methane and a salinity of 0.7 m. In calcite, a representative inclusion could be reconstructed with a T_h of 122.5°C, with 0.11 molal of methane and a salinity of 3.8 m.

5.1.1.4.7 Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM)

The vapor volume fraction (φ_{vap}) at 20°C of petroleum inclusions in dolomite, quartz and calcite were calculated using CLSM volumetric reconstruction. A total of 34 petroleum inclusions were analysed. In each sample, representative inclusions of each T_h group were analysed. Sample number 9 contains too small and complex shape inclusions and did not permit vapor volume fraction calculations of petroleum inclusions. Figure 5.14 shows a φ_{vap} (20°C) vs. T_h diagram. It resumes results acquired using CLSM reconstruction and microthermometry measurements. Samples of west and east sides were differentiated. The highest φ_{vap} (20°C) calculated is 11.5% and the lowest is 1.4%. All the φ_{vap} (20°C) vs. T_h points seems to be aligned, particularly in quartz and calcite cements, which show good correlations between points. In dolomite cements, φ_{vap} (20°C) vs. T_h points show a cloud of points distribution around the point (95°C; 4%).

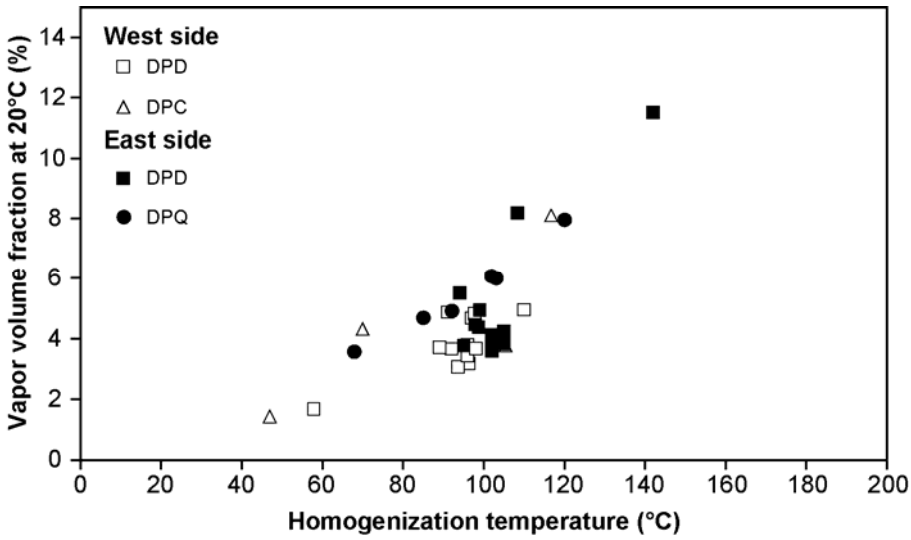


Figure 5.14. Vapor volume fraction at 20°C vs. homogenization temperature diagram of petroleum inclusions contained in dolomite, quartz and calcite cements.

5.1.1.4.8 P-V-T-X and burial reconstruction modelling

5.1.1.4.8.1 Burial modelling

Petromod® lithological properties database were used to construct a burial model. Heat flow was adapted in function of geodynamical context in accordance with Allen & Allen (1990), 80 mW/m^2, in rifting phase followed by decay to 55 mW/m^2 in actual basin context. In absence of vitrinite refectance and organic matter solid data, burial model was calibrated using actual bottom-hole temperatures. Maximum paleotemperature reached were deduced from fluid inclusions maximum trapping temperature. In the case of DPQ, PVT reconstruction show maximum entrapment at 156°C, higher than actual reservoir temperature condition. This temperature can not be reached in K/T breccia layer using conventional heat flow around 60 mW/m^2. For this reason, we choose to adapt a higher heat flow of 90 mW/m^2 taking place during Pliocene maximum sediment load. In fact, it is commonly assumed that the timing of episode of salt movement coincides with the timing of periods of vigorous regional sedimentation (Vendeville, 2005). This anomalous high heat flow aims to simulate vertical salt ascension thermal influence like Nagihara *et al.* (1992) and Nagihara (2003) suggested at this salt crest localisation. Salt diapirism is known to generate high temperature anomalies caused by the “chimney effect” (Bartenstein & Teichmüller, 1974; Robert, 1985; Nagihara *et al.*, 1992; Delisle, 1998; Nagihara, 2003). Moreover, PetroMod® 1D allows salt piercing and salt movement. We choose a Callovian salt thickness evolution from 1100 m to 500 m between 151 m.y. to present and a salt piercing during Pliocene. Temperature evolution, hydrostatic and lithostatic gradient evolutions with time were calculated in K/T breccia layer. Hydrostatic and lithostatic gradients were drawn and report in figure 5.15, in each cases of *PT* fluid inclusions reconstruction diagrams.

5.1.1.4.8.2 PVTX modelling

CLSM, FT-IR microspectrometry and microthermometric measurements made on petroleum inclusions were used to model thermobarometric behaviours of petroleum trapped in inclusions using PIT software. It permits to draw isochores and bubble point curves of each petroleum inclusions. Raman microspectrometry and microthermometry measurements were used to model thermobarometric behaviours of each aqueous inclusion and to obtain isochores and bubble point curves of each aqueous inclusion. Reconstructions of *PT* diagrams were made with distinction between diagenetical parasequence type and between east side and west side wells. Figure 5.15 resumes each case of *PT* reconstructions. Burial reconstruction modelling results of CHUC-101 well is also plotted in each *PT* diagram.

The *PT* diagram constructed with petroleum and aqueous inclusions found in calcite is shown in figure 5.15 (A) (DPC, west side). Bubble point curves and isochores of each population of petroleum and aqueous inclusions were drawn. Isochors of petroleum ans aqueous inclusions cross at multiple locations. Considering intersections of isochores between lithostatic and hydrostatic gradient curves, three main positions of crossing can be find, marked by grey circles on figure 5.15 (A). The first position corresponds to hydrostatic conditions 85°C / 160 bar. The second position corresponds to 102°C / 280 bar, a medium pressure conditions between hydrostatic and lithostatic conditions and an overpressure of 100 bar. The third position corresponds to 138°C / 680 bar, a lithostatic pressure condition, and then an overpressure of 360bar. These trapping conditions are compatible with around 3.5 m.y. and 1.9 m.y. *PT* modelled conditions.

PT diagram constructed from petroleum and aqueous inclusions find in quartz is shown in Figure 5.15 (B) (DPQ, east side). Isopleths and isochors of each population of petroleum and aqueous inclusions were drawn. Isochors cross at multiple positions. If we search to find crossing between lithostatic and hydrostatic pressure curves, two positions of crossing can be find, marked by grey circles on figure 5.15 (B). The first position corresponds to 150°C / 605 bar, a medium pressure conditions between hydrostatic and lithostatic conditions and an overpressure of 314 bar. The second position corresponds to 156°C / 430 bar, close to hydrostatic conditions, corresponding to around 70 bar of overpressure.

Calcite like quartz populations of petroleum inclusions show inclusions with high T_h around 120°C. Their isochors are compatible with maximum temperature of hydrostatic pressure curve obtain at 1.6 m.y.. In calcite, they can be interpreted like re-equilibration of trapped petroleum inclusions. In quartz, they can be interpreted as primary petroleum inclusions in equilibrium with hydrostatic conditions obtain at 1.6 m.y..

A *PT* diagram is constructed with petroleum and aqueous inclusions find in dolomite cements from west side wells (figure 5.15, C) and from east side wells (figure 5.15, D). Isopleths and isochors of each population of petroleum and aqueous inclusions were drawn. Isochors show multiple positions of crossing. Most of petroleum inclusions isochors are focused in a same

beam which crosses actual *PT* conditions of the field. *PT* conditions recorded in calcite and quartz cements are compatible with isochores crossing positions recorded in dolomite cements. Moreover, two others isochores crossing position can be determined in dolomite cements, at 120°C / 510 bar, on lithostatic pressure history curve, and around 150°C / 1 kbar. This last *PT* conditions is not contained between hydrostatic and lithostatic pressure history curve, and represent a strong overpressure of 700 bar.

5.1.1.5 Discussion

The accumulation of solid bitumen, pyrite and anhydrite presences, corrosion of carbonate, dolomite and calcite cementations strongly suggest that thermochemichal sulphate reduction (TSR) is an important process affecting the reservoir. Part of the H_2S implied in sulphate reduction may derive from washing of evaporite-rich formations. However fluid inclusions in calcite, dolomite and quartz are H_2S depleted. Moreover, carbonate cements at Chuc field do not show coloration by potassium ferricyanide staining which is revealing of Fe absence in carbonate minerals. This observation is confirmed by *in-situ* electronic microprobe measurements. Samples with DPQ show important corrosion of carbonate rock and pyrite presence. These observations could mean that all the hydrogen sulphide and iron are fixed as pyrite and the corrosions are due to acidic fluid released by H_2S consumption during pyrite formation. This could be the reason why carbonate cements are non ferroan and fluid are H_2S depleted. Furthermore, anhydrite precipitation is a marker of sulphate oxidation which is also probably implied in carbonate corrosion by sulphuric acid release. Even if TSR could be suspected, this phenomenon is not dominant in the main part of reservoir. In fact, isotopic measurements acquired on dolomite from DPD diagenetical parasequences did not show very negative $\delta^{18}O$ suggesting high temperature as it could be the case with dominant TSR phenomenon. TSR can be more associated to pyrite presence and vuggy porosity in DPQ in the upper part of the reservoir. Sulphate reduction is very complex, dynamic, chain-reaction opens to various types of fluid/rock interactions and were not developed in this paper.

In spite of petroleum inclusions trapped in the D_3 dolomite cement, isotopic measurements of carbon in dolomite cements did not show very negative values which are a marker of precipitation from water associated with hydrocarbon fluids. This observation means that all petroleum-bearing fluid inclusions was probably not trapped during precipitation of cements but are secondary inclusions. Petroleum fluids refill old decreapited inclusions in dolomite cements or are trapped in fracture plane cavities created during fracturing episode and sealed.

PT trapping conditions revealed from fluid inclusions analysis in dolomite, calcite and quartz cements drive us to conclude to filling and piercing scenario resumes by figure 5.15.

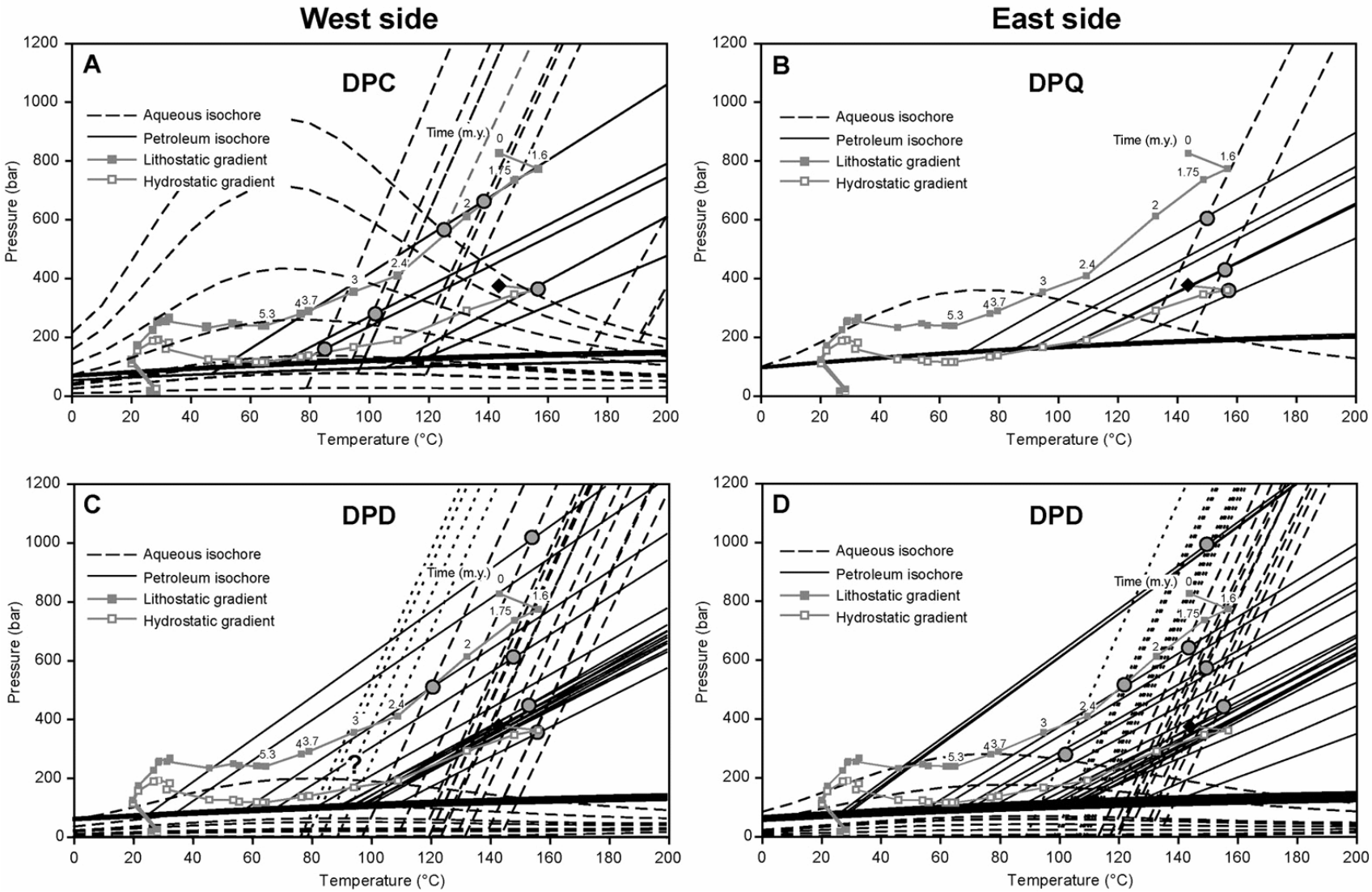


Figure 5.15. Pressure vs. temperature diagrams showing bubble point curves and isochores reconstructions for petroleum and aqueous inclusions found in DPD, DPC and DPQ sucessions of the east and west sides of the Chuc field. Hydrostatic and lithostatic gradients with time are acquired from 1D burial modelling and plotted with indication of age (m.y.).

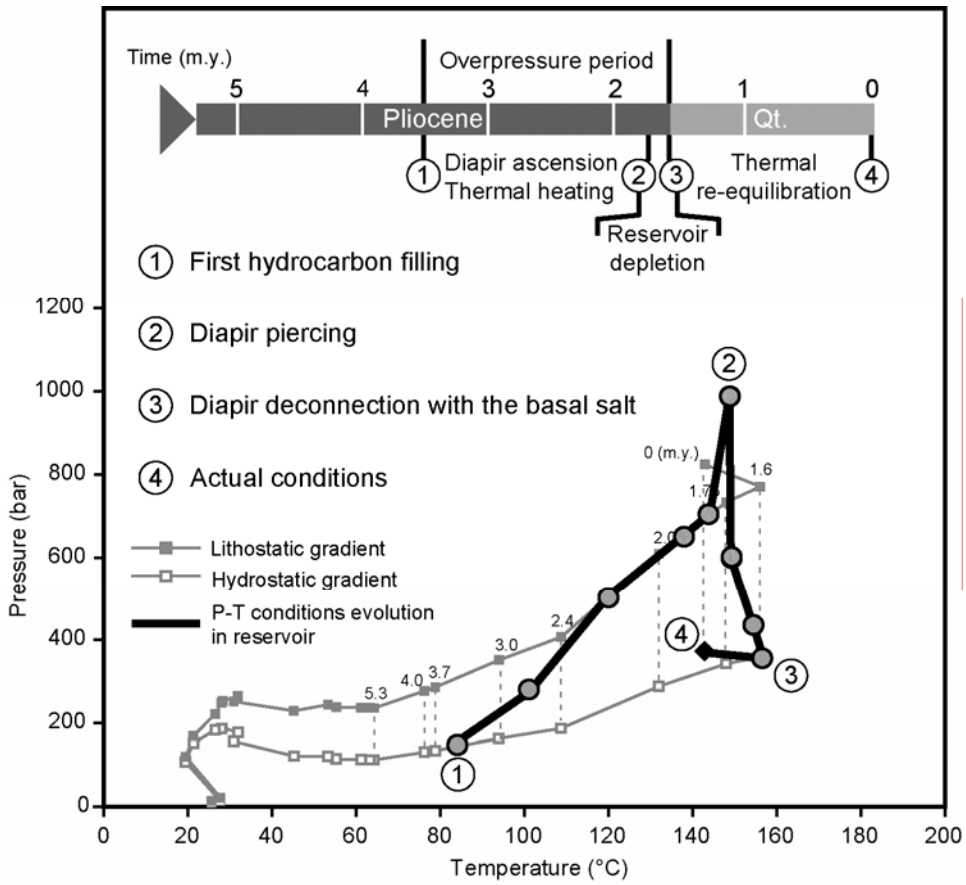


Figure 5.16. *PT* path for Chuc oil field with superimposition of hydrostatic and lithostatic gradients. Location of the main events of the petroleum history

Calcite cement seems to be the first to trap hydrocarbon fluid. Petroleum fluid contained in inclusions belongs to the black oil family, with methane content around 30% or less and is CO_2 depleted. Aqueous fluid seems have to be more and more methane rich and from salinity saturation to an average salinity. Aqueous inclusions showing high T_h around 180-190°C are re-equilibrated inclusions which have stretched or leaked. They can show relative high methane content and a medium chlorinity. Calcite fluid inclusions *PT* trapping conditions reveal a rise of the pressure in reservoir from hydrostatic to lithostatic conditions during Pliocene between around 3.5 m.y. and 1.9 m.y..

Quartz cement seems to be the last cement to trap petroleum fluid. Petroleum fluid contained in inclusions belongs to the black oil family too, with methane content around 30% or less and is CO_2 poor but no depleted. FT-IR observations of petroleum inclusions in quartz show presence of aromatic and nitrogen compounds. This observation seems differentiate petroleum in quartz fluid inclusions and petroleum in calcite and in dolomite fluid inclusions. Nitrogen, CO_2 presence and aromatic compounds are typically linked to salt presence (Pironon *et al.*, 1995a, 1995b; Grishina *et al.*, 1998).

Furthermore, CLSM imaging and 3-D reconstruction of few petroleum inclusions surrounded by small satellite inclusions contain in quartz cement in sample 6 showed that satellite inclusions were distributed in 3-Dimenssional array around a bigger central inclusion (Figure 5.16).

This re-equilibration morphology is identical to presence of halo of satellite inclusions surrounding a central inclusions produced by internal pressure (P_i) and confining pressure (P_{cf}) differential, as $P_i<P_{cf}$, during experiments of Sterner & Bodnar (1989). This 3-Dimensional pattern is in contrast to the decrepitation cluster which comprises numerous small inclusions lying along 2-D fracture plane either resulting from partial decrepitation of parent inclusion under condition of internal overpressure. This fluid inclusion re-equilibration texture seems to be due to internal underpressure produce by pressure rise of reservoir or thermal cooling (Vityk & Bodnar; 1995). Pressure rise is more adapted in our case because of petroleum fluid implied. In fact, petroleum isochore has weak slop, consequently, necessary thermal cooling to produce internal underpressure up to make a brittle deformation in quartz is much more important than in case of aqueous inclusion.

Then, fluid inclusions in quartz would show a strong pressure shift toward high overpressure beyond classical lithostatic conditions. Even it wakes up mistrust, presence of such implosed inclusions in quartz reveal high pressure differential between internal pressure and confinement pressure of petroleum inclusions.

A high heat flow of 90 mW/m^2 was necessary to fit fluid inclusions data with burial modelling. This high heat flow is in accordance with Nagihara *et al.* (1992) heat flow anomalies over salt structures. Actual *P-T* conditions of the reservoir thermally lower than past thermal conditions recorded in quartz show that there was a thermal re-equilibration of the reservoir and then of the salt diapir. Quartz fluid inclusions *PT* trapping conditions reveal a passage from overpressure to hydrostatic conditions and a thermal influence. This pressure drop recorded by fluid inclusions in quartz would show reservoir depletion by salt piercing. The thermal re-equilibration should be consistent with a salt diapir disconnection with the basal salt or a lowering of the basal heat flow.

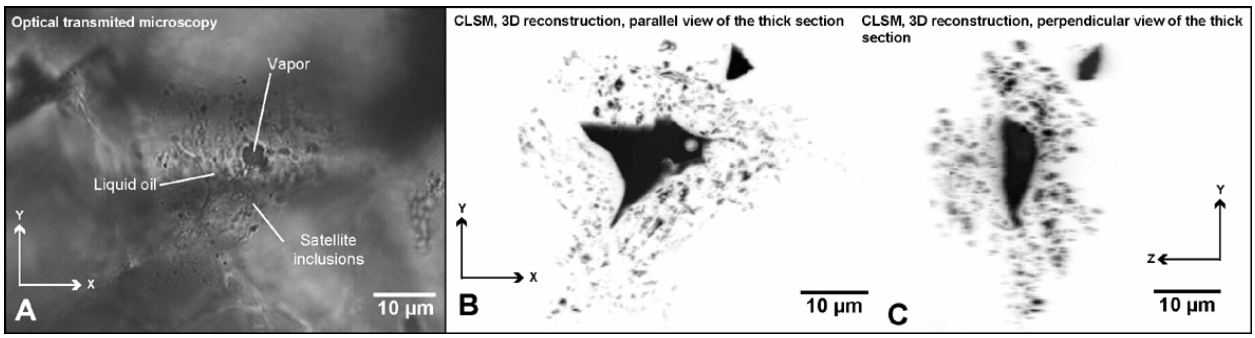


Figure 5.17. CLSM projection of a petroleum inclusion trapped in quartz showing tiny satellite inclusions. A. along x-y plane in transmission; B. along x-y plane in fluorescence; C. along z-y plane in fluorescence.

D3 dolomite cements of DPD diagenetical parasquence is hydrocarbon and aqueous fluid inclusions rich. Petroleum fluid contained in inclusions belongs to the black oil family, with methane content around 30% or less and between 0.1 and 2% of CO_2. Calcite and quartz *PT* trapping conditions were also partially recorded in D3 dolomite cements. This observation tends

to prove that D3 dolomite cements is partially contemporaneous with calcite and quartz cementation. Very high pressure was reconstructed from petroleum inclusions with low T_h, around 25°C in D3 dolomite cement from east side and west side samples. But the preservation of such high internal overpressured petroleum inclusions in dolomite is enigmatic. Their is two other possibility to form petroleum inclusions with low T_h. (1) these petroleum inclusions could have been trapped very early during Lower Miocene between 23 and 18 m.y.. (2) They could have been re-equilibrated and have obtained a low T_h.

Expected temperature at the crossing of low T_h petroleum isochore and hydrostatic pressure curve of figure 5.14 (C) and 5.14 (D) are around 30°C and 40°C. An early trapping seems to not be possible at this too weak temperature of petroleum reservoir.

Okubo (2005) carried out an experimental evaluation of T_h change after thermal cracking of petroleum trapped in inclusions in quartz. He concluded that T_h can decrease after cracking of hydrocarbon molecules. These experiments were performed using petroleum inclusions trapped in quartz host mineral to allow high temperature heating between 348°C and 385°C. In other hand, Dominé *et al.* (2002) investigated the thermal stability of petroleum and concluded that mature oils will be stable up to 240-260°C, and that thermal cracking of oil is not possible under reasonable basin conditions. At temperatures higher than 200°C, fluid inclusions in fragile minerals should show first pressure re-equilibration before chemical cracking.

Quartz and dolomite inclusions seem to record anomalous high pressure followed by pressure drop and fracturing episode. Nitrogen compounds in petroleum trapped in quartz inclusions would be linked to salt diapir piercing. Stover *et al.* (2001) illustrates the salt influence on oil generation patterns migration paths using 2D megaregional profile in the northern Gulf of Mexico. They showed that the evolution of allochthonous salt and the formation of high excess pressures, coeval with the development of listric and normal faults, strongly impacted the oil migration patterns. This high excess pressure is remarkable in our fluid inclusions study of cross-cut oil reservoir. Thermal influence, strong overpressure and salt piercing seems to be linked leading to partial leakage of the reservoir.

5.1.1.6 Conclusions

Well cores study of Chuc field allowed petrography and fluid inclusions analysis and permitted to characterise fluid composition and *PT* reconstruction of reservoir. 1D burial modelling made with PetroMod® constrained the timing of inclusions trapping and then allowed the reconstruction of hydrostatic and lithostatic pressure conditions in the reservoir with temperature and time. In context of oil field cross cut by a salt diapir, it allowed comprehensives of salt piercing mechanisms and relation with hydrocarbon content charging history. Several points are revealed:

Total dolomitisation process precedes oil charging favouring porosity enlargement. Hydraulic fracturing take place before oil charging filled by dolomite cements. First corrosive fluids released vuggy porosity in previous replacement or cement dolomite filled by calcite, dolomite or quartz cements containing oil and brine fluid inclusions.

Petroleum inclusions are not contemporaneous with dolomite cements precipitations, but are posterior.

First oil trapping are around 3.5 m.y. and indicate initial hydrostatic conditions followed by an increase of pressure in reservoir up to lithostatic conditions.

- Hydrocarbon content belongs to black oil family with around 30% of methane and H_2S and CO_2 depleted. Contemporaneous brines are methane and salt content variable.

Lithostatic conditions were concluded by a final anomalous high overpressure beyond lithostatic conditions followed by a pressure drop in reservoir at 1.75 m.y. to hydrostatic conditions.

Last oil trapped in quartz inclusions are aromatic and nitrogen richer and mark a drop of pressure in reservoir.

Sulphate reduction petrographic markers are present with quartz cementation and consistent with salt diapir environment. Oil trapped in quartz cements with nitrogen and aromatic compounds confirm a link between oil migration and salt piercing.

These *P*-*T*-X-t results are consistent with a late charging and piercing of the Chuc field during Pliocene and Pleistocene. Salt piercing seems to be influencing on thermal and pressure regime in reservoir.

Acknowledgements

Authors would like to thank PEMEX to their provisions of well cores and well data. A special thanks to Joerg Grimmer from IES for his help.

5.1.2. Tumut et Pokoch

5.1.2.1 Présentation des champs

Les champs pétroliers de Tumut et Pokoch se situent au sud du champ super-géant de Cantarell, dans la partie offshore du horst de Reforma-Akal, sous de faibles profondeurs d'eau dans la baie de Campeche. La majeure partie des structures pétrolières est constituée par des anticlinaux orientés NO-SE limités par des failles inverses bordières de la même direction (Pol, Tumut, Pockoch, Taratunich, Kax, Uech...) dessinant des séries de champs pétroliers alignés. Certains champs, comme à Chuc et Tumut, sont découpés par des diapirs de sel en deux blocs séparés. Les roches réservoirs de ces champs sont situées dans les niveaux mésozoïques, soit dans les brèches Crétacé/Tertiaire, soit dans les niveaux jurassiques et crétacés présentant une dolomitisation importante à totale. Les huiles produites de ces puits sont des huiles lourdes à légères (API°=35).

5.1.2.2 Pétrographie

Les carottes de forage des puits Tumut-1 de Pokoch-1 proviennent des niveaux kimméridgiens se situant autour de 4300 m de profondeur. Leurs pétrographies sont très similaires. Les échantillons de carottes sont des dolostones de couleur beige montrant une faible porosité et une faible fracturation (figure 5.18, A et B). Quelques accumulations brunes suggèrent une étape de pression/dissolution mais cette observation n'est pas visible sur les échantillons étudiés. En microscopie, des fantômes d'oolithes indiquent un précurseur de grainstone oolitique (figure 5.18, C et D). La roche est entièrement dolomitisée par une dolomite de remplacement, à texture planaire subhédrale de cristaux moyens à grossiers. Les cristaux remplaçant les oolithes sont beiges, non translucides. En CL, ils possèdent une luminescence faible nuageuse (figure 5.18, G et J). Les cristaux de dolomite remplaçant le ciment initial possèdent une luminescence faible homogène. Des pyrites framboïdales peu nombreuses sont associées à la dolomite. Un ciment dolomitique (D2) a précipité en surcroissance autour des cristaux de dolomite de remplacement (D1). En CL, ces cristaux sont zonés, une première bande très peu luminescente est suivie par une deuxième bande moyennement luminescente. Des figures de corrosions affectent la dolomite de remplacement et dans une moindre mesure le ciment dolomitique. Les golfes de corrosions sont parfois comblés par un ciment à luminescence forte accompagné de bitumes (figure 5.18, F et I). Un ciment de célestite est présent à Tumut et semble être la dernière phase minérale (figure 5.18, E). Ce ciment est absent à Pokoch (figure 5.18, H).

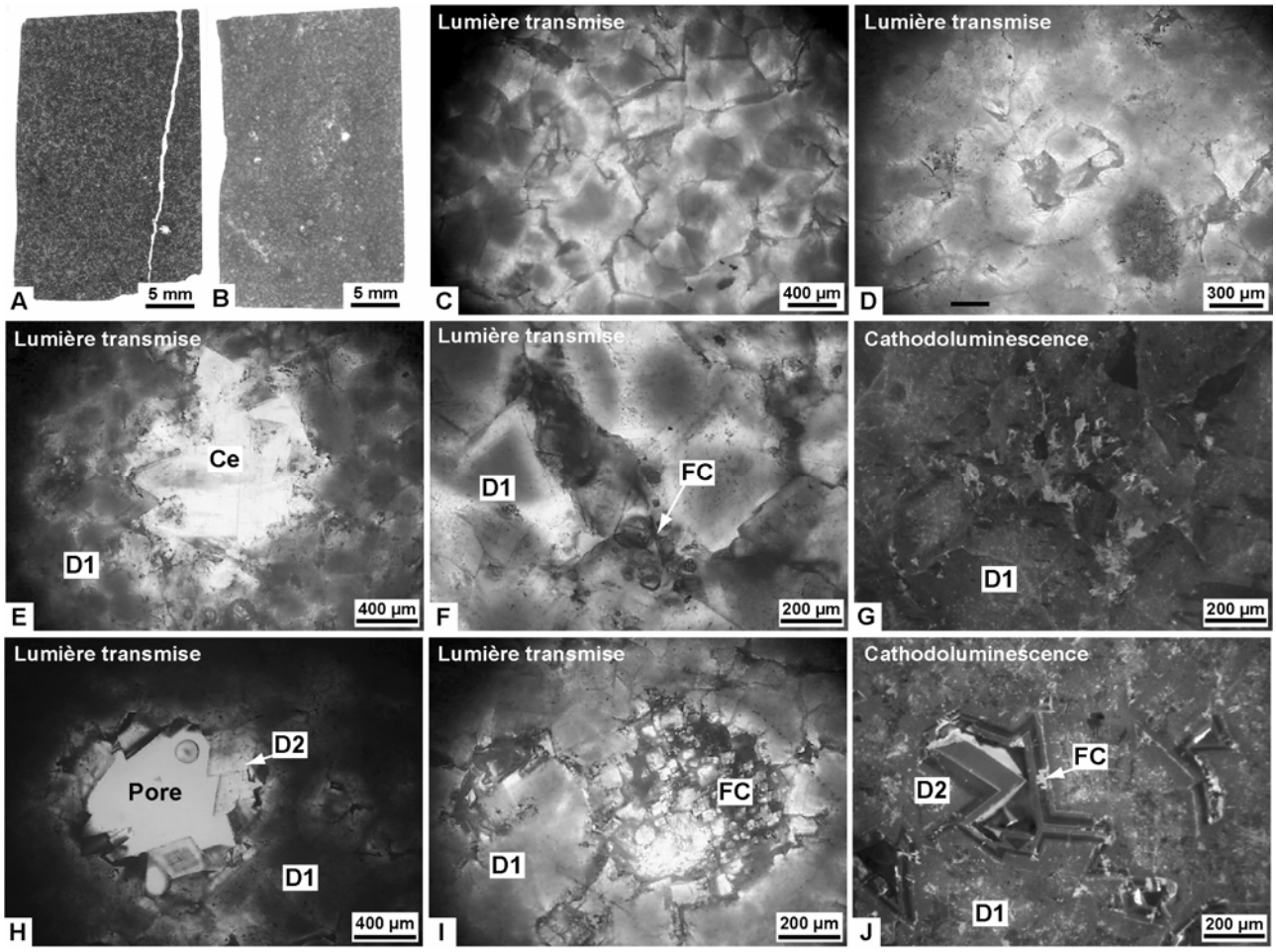


Figure 5.18. Photographies en macroscopie et microscopie optique à transmission et en cathodoluminescence de lames épaisses des puits Tumut (A, C, E-G) et Pokoch (B, D, H-J). Ce : célestite ; D(1, 2) :dolomite, FC : figure de corrosion. A noter que la fracture observée en A a été acquise lors de la confection de la lame.

5.1.2.3 Etude des inclusions fluides

Les inclusions à hydrocarbures à Tumut sont présentes dans le ciment dolomitique et dans la célestite, tandis qu'à Pokoch, les inclusions à hydrocarbures sont uniquement localisées dans les bandes de ciment dolomitique. A Tumut, elles consistent en majorité en inclusions biphasées (L_{huile}-V) à huile translucide et à huile jaune. Dans la célestite, les inclusions hydrocarbonées sont petites et allongées contenant des huiles translucides (figure 5.19, A) de couleur jaune-vert peu intense sous fluorescence UV. Les valeurs de T_h sont comprises entre 87,9°C et 98,8°C. Plusieurs inclusions sont monophasées à 20°C (L_{huile}), une phase vapeur apparaît lors du refroidissement de l'échantillon autour de -15°C. Les mesures de T_h indiquent des valeurs comprises entre 34,7°C et 39,7°C (figure 5.21). L'étude en microspectrométrie infrarouge d'une inclusion montre la présence de CO_2 à hauteur de 0,5 mol% et de méthane autour de 28 mol%. Le rapport CH_2/CH_{3m} est égal ici à 4,2 (annexe 2). Une inclusion triphasée (L_{huile}-L_{aq}-V) a été observée à T_h élevée. Dans les ciments dolomitiques, les inclusions à hydrocarbures sont majoritairement de type biphasé de taille moyenne à importante, contenant une huile translucide à jaune (figure 5.19, B et C), de couleur jaune-vert sous fluorescence UV.

Les mesures microthermométriques indiquent des valeurs de T_h comprises entre 68,7°C et 102,6°C. L'histogramme de T_h (figure 5.21) présente un mode à 92,5°C Cependant, plusieurs grosses inclusions n'homogénéisent pas avant 160°C. Quelques inclusions monophasées nucléent une phase vapeur lors du refroidissement de l'échantillon autour de -5°C. Leurs valeurs de T_h sont comprises entre 33,4°C et 44,8°C.

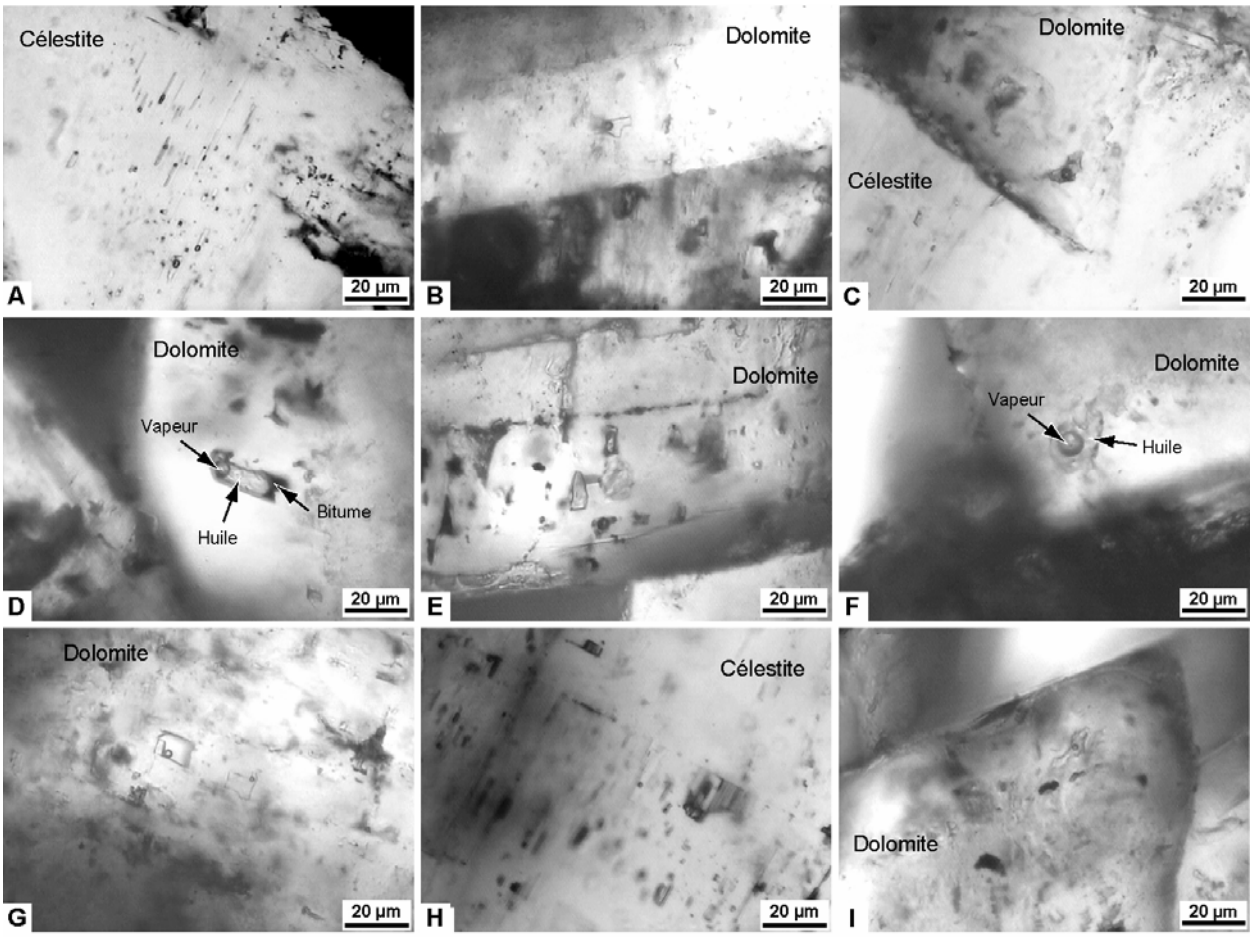


Figure 5.19. Photographies en microscopie optique des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées contenues dans les ciments dolomitiques et la célestite des champs Tumut (A-C, G et H) et Pokoch (D-F, I) localisés dans le secteur offshore.

Les quantifications des fractions volumiques vapeur à 20°C contenues dans les inclusions hydrocarbonées piégées dans la célestite et la dolomite, réalisées par CLSM, indiquent des valeurs faibles comprises entre 0,3% et 4,0% (annexe 3). Projetées dans un diagramme φ_{vap} vs. T_h, elles indiquent des compositions d'huile de type huile très lourdes (figure 5.20).

Les inclusions aqueuses piégées dans la célestite de l'échantillon du puits Tumut-1 sont petites, biphasées (L_{aq}-V), de forme allongée et plate (figure 5.19, H). Leurs T_h sont élevées, comprises entre 123,0°C et 146,1°C. Les mesures de salinité réalisées en spectrométrie Raman indiquent des valeurs élevées entre 4,5 et 5,3, ainsi que des concentrations en méthane à l'homogénéisation nulles à 0,088 molal (annexe 1). Les inclusions aqueuses contenues dans les cristaux de dolomite de remplacement sont biphasées (L_{aq}-V) de forme simple. Les

quantifications en gaz et sels dissous n'ont pu être déterminées en microspectrométrie Raman en raison de la forte luminescence des cristaux de dolomite. Les T_h de ces inclusions varient entre 77,2°C et 131,5°C (figure 5.21). Les inclusions aqueuses de forme simple contenues dans les ciments dolomitiques sont biphasées (L_{aq}-V) à triphasées (L_{aq}-V-S) contenant un solide minéral (figure 5.19, G) dont la nature n'a pu être déterminée comme précédement. Les quantifications en gaz et sels dissous n'ont pu être mesurées par microspectrométrie Raman en raison de la forte luminescence des cristaux de dolomite. Les T_h de ces inclusions varient entre 111,3°C et 134,5°C.

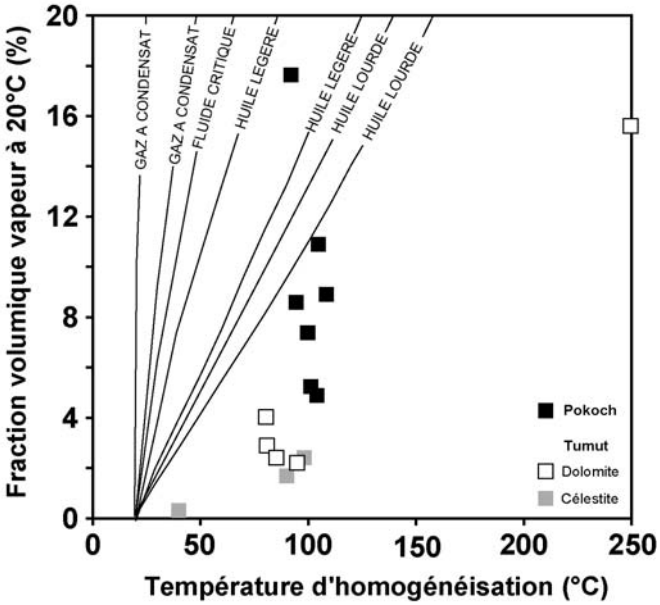


Figure 5.20. Diagramme des fractions volumiques vapeur à 20°C en fonction des températures d'homogénéisation des inclusions hydrocarbonées mesurées dans les échantillons Tumut-1 et Pokoch-1.

A Pokoch, les inclusions à hydrocarbures sont majoritairement biphasées (L_{huile}-V) ou triphasées (L_{huile}-V-S_{bitume}) contenant une huile jaune à translucide et parfois un bitume brun (figure 5.19, D). Aucune inclusion monophasée n'est présente dans cet échantillon. Les inclusions biphasées piègent préférentiellement une huile translucide à jaune qui présente à 20°C une fraction vapeur importante (figure 5.19, F). Les T_h de ces inclusions sont comprises entre 82,4°C et 102,2°C (figure 5.22). En revanche, les inclusions triphasées (L_{huile}-V-S_{bitume}) piègent préférentiellement une huile jaune présentant à 20°C une fraction vapeur moins importante. Les T_h de ces inclusions sont comprises entre 86,2°C et 105,8°C. Quelques inclusions à T_h d'homogénéisations supérieures à 160°C sont présentent. Les spectres FT-IR réalisés sur les inclusions à huile jaune et translucide sont peu différents et montrent la présence d'eau et de composées aromatiques. La teneur en CO_2 est estimée à 2% et celle de méthane autour de 25%. Le rapport CH_2/CH_{3m} est compris entre 2,3 et 2,4 (annexe 2). Les quantifications des fractions volumiques vapeur à 20°C contenues dans les inclusions hydrocarbonées piégées dans la dolomite, réalisées par CLSM, indiquent des valeurs

comprises entre 4,9% et 17,6% (annexe 3). Projetées dans un diagramme φ_{vap} vs. T_h, elles indiquent des compositions d'huile de type huile légère à huile très lourde (figure 5.20).

Les inclusions aqueuses contenues dans les ciments dolomitiques de l'échantillon du puits Pokoch-1 sont rares et petites, biphasées (L_{aq}-V), de forme allongée, parfois plates ou complexes. Leurs T_h sont comprises entre 107,5°C et 140,3°C. Les mesures de salinité réalisées en spectrométrie Raman sur des inclusions à T_h élevées, indiquent des molalités élevées entre 4,4 et 5,1 eq. NaCl, ainsi que des concentrations en méthane à l'homogénéisation de 0,065 à 0,072 molal (annexe 1).

5.1.2.4 Reconstruction PVTX

Les modélisations des fluides aqueux et des pétroles piégés dans les inclusions fluides ont été réalisées à partir des données issues de microthermométrie, microspectrométrie Raman et infrarouge et CLSM. Le but de ces modélisations est de tracer les isoplèthes et les isochores, dans un diagramme *PT*, des inclusions des différentes phases minéralogiques présentes dans cet échantillon. Les résultats ont été compilés dans les figures 5.21 et 5.22.

5.1.2.4.1 Tumut

Dans les surcroissances de ciment dolomitique, les inclusions aqueuses représentatives possèdent les T_h les plus faibles (111,4°C). Considérant ces inclusions comme dépourvues de méthane, leurs isochores croisent les isochores des inclusions hydrocarbonées à T_h de 80°C, contenues dans les mêmes surcroissances, aux conditions *PT* de 200 bar / 120°C. Ces conditions sont en accord avec un régime hydrostatique autour de 3 m.a.. Pour les inclusions contenues dans la célestite, différents croisements d'isochores des inclusions hydrocarbonées et des inclusions aqueuses associées sont possibles. Une isochore d'une inclusion à hydrocarbures à T_h de 98,8°C croise une isochore d'une inclusion aqueuse au niveau du pied de l'isochore. Cette position de croisement se confond avec la courbe d'évolution *PT* des conditions hydrostatiques dans le réservoir vers 2,6 m.a.. Les isochores des inclusions à hydrocarbures à faibles T_h (35°C) et les isochores des inclusions aqueuses les plus riches en méthane, à T_h comprises entre 140°C et 150°C se croisent à 1050 bar / 175°C. Ces conditions *PT* sont proches des conditions lithostatiques dans le réservoir entre 1,6 m.a. et actuellement. Dans la dolomite, certaines inclusions hydrocarbonées montrent également des T_h faibles, typiques de fluides piégés à haute pression. Cependant, la quantification de la teneur en méthane des inclusions aqueuses à été impossible compte tenu de la forte luminescence des cristaux de dolomite. Ainsi, les conditions de piégeage ne sont pas clairement définies. En revanche, les faibles T_h des inclusions aqueuses contenues dans la dolomite de remplacement peuvent être interprétées comme des températures minimales de la dolomitisation, estimées à

85°C. Le scénario suivant peut être proposé : mise en charge vers 3 m.a., forte surpression à partir de 2,6 m.a. jusqu'à 1 m.a., chute de pression et vidange jusqu'aux conditions actuelles en cohérence avec le perçage du diapir de sel et son impact thermique.

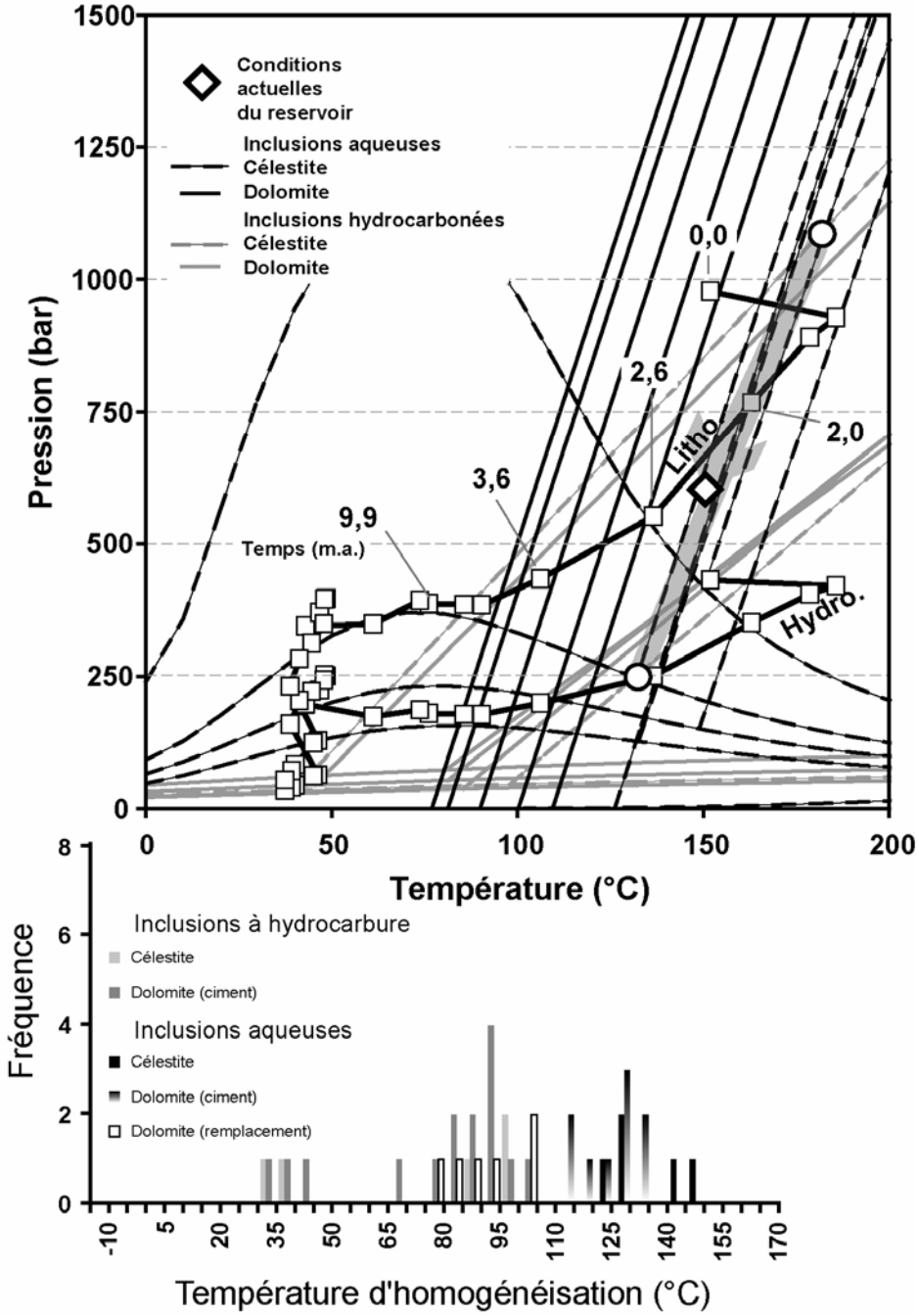


Figure 5.21. Reconstruction PVTX du puits offshore Tumut.

5.1.2.4.2 Pokoch

Les inclusions à hydrocarbures ainsi que les inclusions aqueuses sont contenues dans les surcroissances dolomitiques, précédées par une dissolution d'une partie des cristaux de dolomite. Les inclusions à hydrocarbures piègent des huiles légères à lourdes. Les huiles lourdes, possédant des domaines diphasiques à basses pressions, ont des isochores qui

croisent les inclusions aqueuses à méthane à T_h élevées. Ce croisement se situe à 250 bar / 140°C, en conditions hydrostatiques vers 2,6 m.a.. Les inclusions aqueuses possédant des T_h plus faibles existent mais n'ont pu être examinées par microspectrométrie Raman (forte luminescence des cristaux de dolomite). Deux hypothèses peuvent être faites quant à leurs teneurs en méthane, soit elles en sont dépourvues (figure 5.22, isochores en traits discontinus longs), soit elles en contiennent à hauteur des teneurs en méthane des inclusions aqueuses à T_h plus élevées (figure 5.22, isochores en traits discontinus courts). Leurs croisements avec les isochores des inclusions à hydrocarbures délimitent une fenêtre de conditions *PT* potentielles.

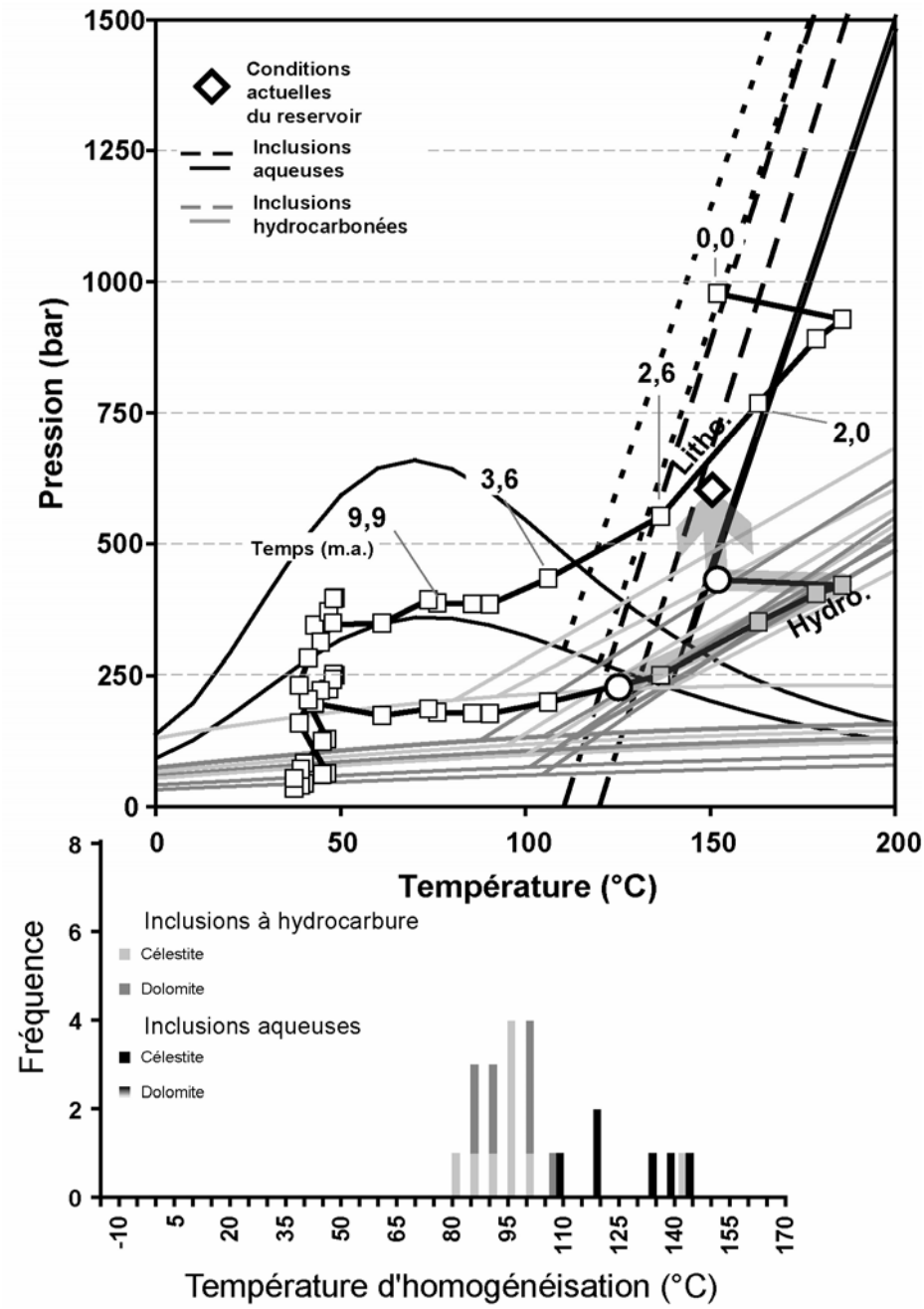


Figure 5.22. Reconstruction PVTX du puits offshore Pokoch.

L'intervalle de température de piégeage est situé entre 110°C et 140°C. L'intervalle de pression est situé entre 200 bar et 400 bar. La présence dans l'échantillon d'inclusions à huile lourde renfermant des bitumes solides piégés dans les mêmes surcroissances que des inclusions à huiles légères suggère un craquage thermique de l'huile dans les inclusions due au fort impact thermique du diapir de sel. Un chemin *PT* est proposé en figure 5.22, proposant une interprétation suivant le scénario suivant : mise en charge à partir de 2,6 m.a., montée en température du réservoir provoquée par l'arrivée du diapir de sel, craquage thermique de l'huile à 185°C et monté en surpression du champ jusqu'à sa pression actuelle.

5.2. Zone terrestre

5.2.1. Secteur nord, Caparroso

5.2.1.1 Présentation du champ

Le champ Caparroso appartient à un ensemble de champs pétroliers mésozoïques constitué par Musgo-Sen-Escarbado-Escuintle-Caparroso-Pijuje-Luna. Cet ensemble se situe sur la bordure maritime onshore du horst de Reforma–Akal (figure 5.23). Ces champs consistent en une série NO-SE de chevauchements à transport SE pouvant créer localement une morphologie en horst et graben des séries mésozoïques. Le champ de Caparroso est un de ces horsts, dont le toit du Crétacé se situe aux alentours de 4500m de profondeur (figure 5.23). Deux failles inverses NO-SE forment les bordures Est-Ouest du champ, tandis que celui-ci est découpé en marche d'escalier par une série NE-SO de failles normales. Le centre du champ est traversé, sur la bordure Est, par un diapir de sel. Le puits Caparroso 1 est positionné en crête du champ. Les hydrocarbures exploités à Caparroso sont des huiles volatiles et le contact eau-huile se situe à 5600 m.

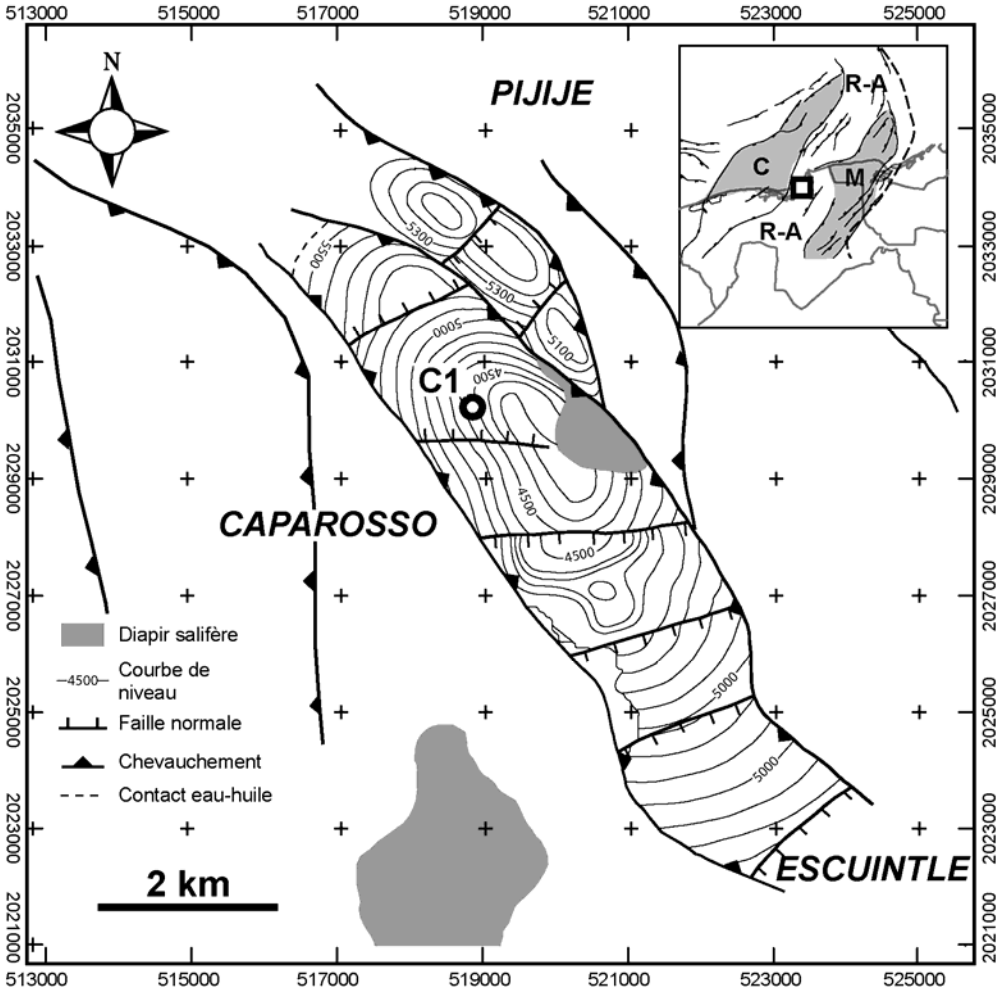


Figure 5.23. Carte du Champ Caparroso et position du puits Caparroso 1.

5.2.1.2 Pétrographie

5.2.1.2.1 Microscopie

L'échantillon de carotte du puits Caparroso 1, provient de niveaux tithoniens, extrait d'une profondeur comprise entre 5114 et 5116 m. Les niveaux tithoniens sont considérés comme les meilleures roche-mères potentielles du bassin du SE. En macroscopie, cet échantillon consiste en un calcaire fin compact gris-marron sombre (Figure 5.24, A), à texture wackestone, riche en matière organique. Il présente une fracturation comblée par un ciment calcitique accompagné de bitumes entre les cristaux. En microscopie, la matrice est entièrement recristallisée par une microsparite (Ms). Des fantômes de bioclastes, de bivalves et lamellibranches, des débris alguaires (figure 5.24, E), ainsi qu'un faible pourcentage de grains sub-anguleux de quartz constituent les éléments figurés. La matière organique, présente dans les espaces intercristallins de la matrice et sous la forme de débris organiques, est associée à de petits grains de pyrite framboïdale ou cubique. Deux types de fractures ont été observés :

- le premier type montre un faisceau de fines fractures escortant une large fracture (figure 5.24, A). L'espace créé par la fracture la plus large a presque entièrement été comblé par un ciment calcitique. Les cristaux de calcite de petites tailles aux épontes, montrent une texture drusique (Zone 1, figure 5.24, B), puis, évoluent en plus gros cristaux sub-automorphes à automorphes (Zone 2, figure 5.24, D). Quelques cristaux de célestite fibreuse sont associés à la calcite. Des bitumes moulent les cristaux de calcite et de célestite et comblent la porosité.
- Le second type correspond à une seule fracture large, aux bordures franches. Des cristaux de calcite automorphes (zone 2), à croissance centripète, témoignent d'une croissance géodique. De rares cristaux de célestite fibreuse et de quartz ont précipité avec les dernières générations de calcite (figure 5.24, C, D, F, H et I). Des bitumes solides viennent mouler les cristaux.

Les minéralisations de célestite sont associées à des minéralisations de barytine au sein de mêmes cristaux (figure 5.24, H). La contemporanéité locale des dernières surcroissances calcitiques (zone 2), du quartz et de la célestite est suggérée par une croissance en compétition spatiale (figure 5.24, H). L'aspect invaginant au contact calcite-quartz évoque une figure de golfes de corrosions. Cependant cet aspect n'est visible qu'au niveau de cette zone ; dans le cas de golfes de corrosions, leurs présences devraient être significatives sur l'ensemble de la lame.

Les cristaux de calcite sont translucides et bien cristallisés. En cathodoluminescence, outre les cristaux microsparitiques (C1) peu luminescent de la matrice, les ciments calcitiques (zones 1 et 2) présentent des zonations. On distingue :

- 1. une première génération de petits cristaux equigranulaires (zone 1) constitués par des cristaux fortement luminescents orange, suivie par une bande peu luminescente brune (figure 5.25, A et B).

- 2. une deuxième génération de gros cristaux automorphes de calcite (zone 2) avec une première bande à forte luminescence orange puis une large bande peu luminescente brune, et enfin une dernière bande fortement luminescente orange (figure 5.25, A à D).

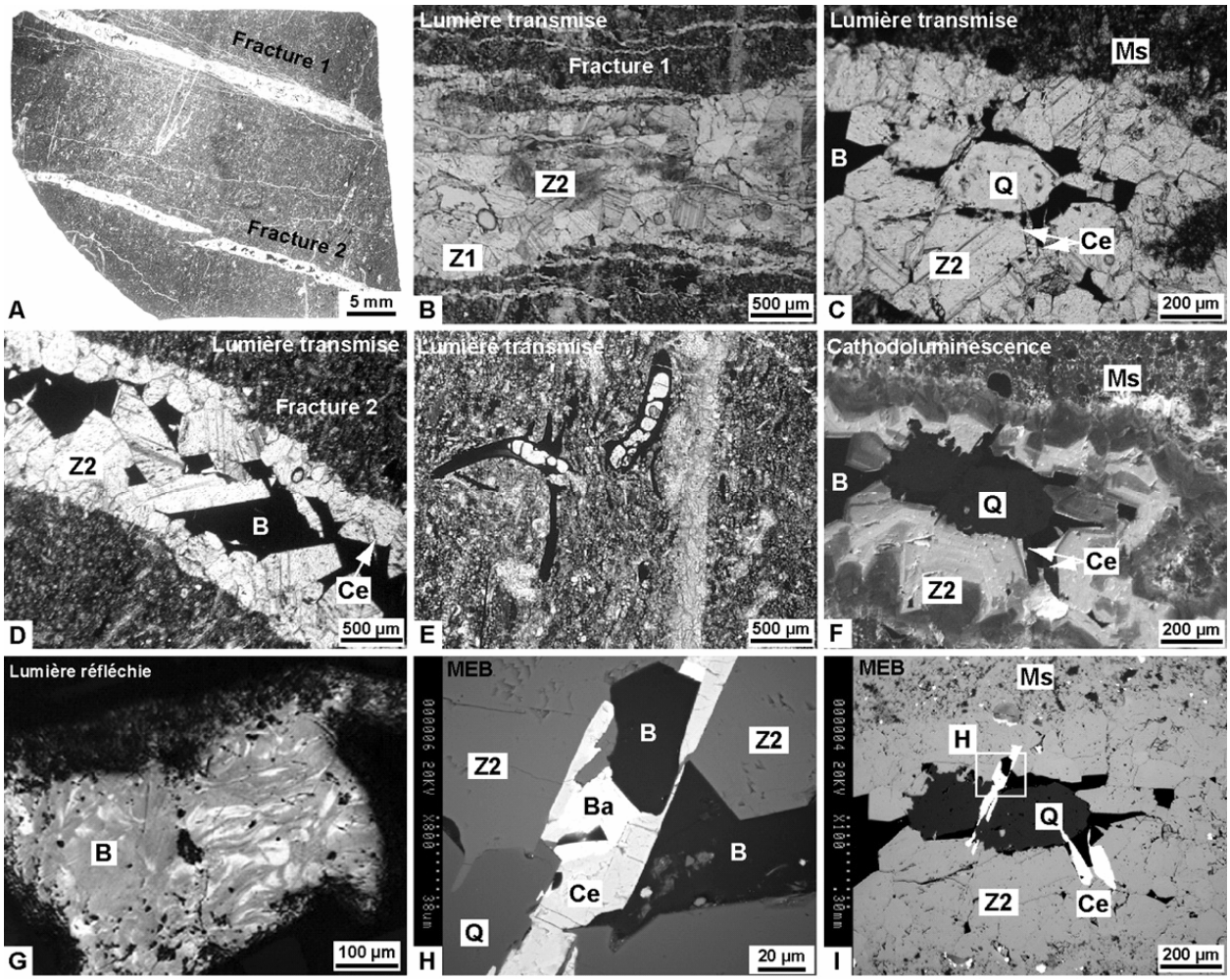


Figure 5.24. Photographies de l'échantillon du puit Caparroso 1, en macroscopie (A) en microscopie optique à transmission (B-E), à réflexion (G), en CL (F) et en MEB, mode électron rétrodiffusé (H et I). L'encarre blanc visible sur l'image I correspond au cadre de l'image H.

La comparaison des cristaux de calcite en CL (figure 5.23) des deux larges fractures montre que la fracture de type 2 ne présente pas la première génération de petits cristaux (zone 1). Ainsi, la fracture de type 1 correspond à un premier épisode de fracturation progressive, cimenté la première zone de ciment calcitique, puis un deuxième épisode de fracturation, brusque, ouvre de nouvelles fractures cimentées par la seconde zone de ciment calcitique. Les fractures précédentes (type 1) sont réouvertes et son également cimentées par la zone 2. La célestite, la barytine et le quartz, non luminescents en CL, accompagnent la seconde zone calcitique. Les bitumes sont présents en grande quantité dans la porosité de fracture et viennent mouler les cristaux (figure 5.22, E). Ils consistent en une matière solide noire, occupant la quasi totalité de la porosité de fracture. Leur observation après polissage en lumière réfléchie révèle une texture anisotrope montrant des micro-structures filamentaires

larges (figure 5.22, G) ainsi que des vacuoles de dégazification. Une mesure de réflectance de bitume (BRr) a été réalisée sur ces bitumes à l'institut National du Carbone (INCAR) en Espagne. Ceux-ci possèdent une réflectance de BRr = 1,39%.

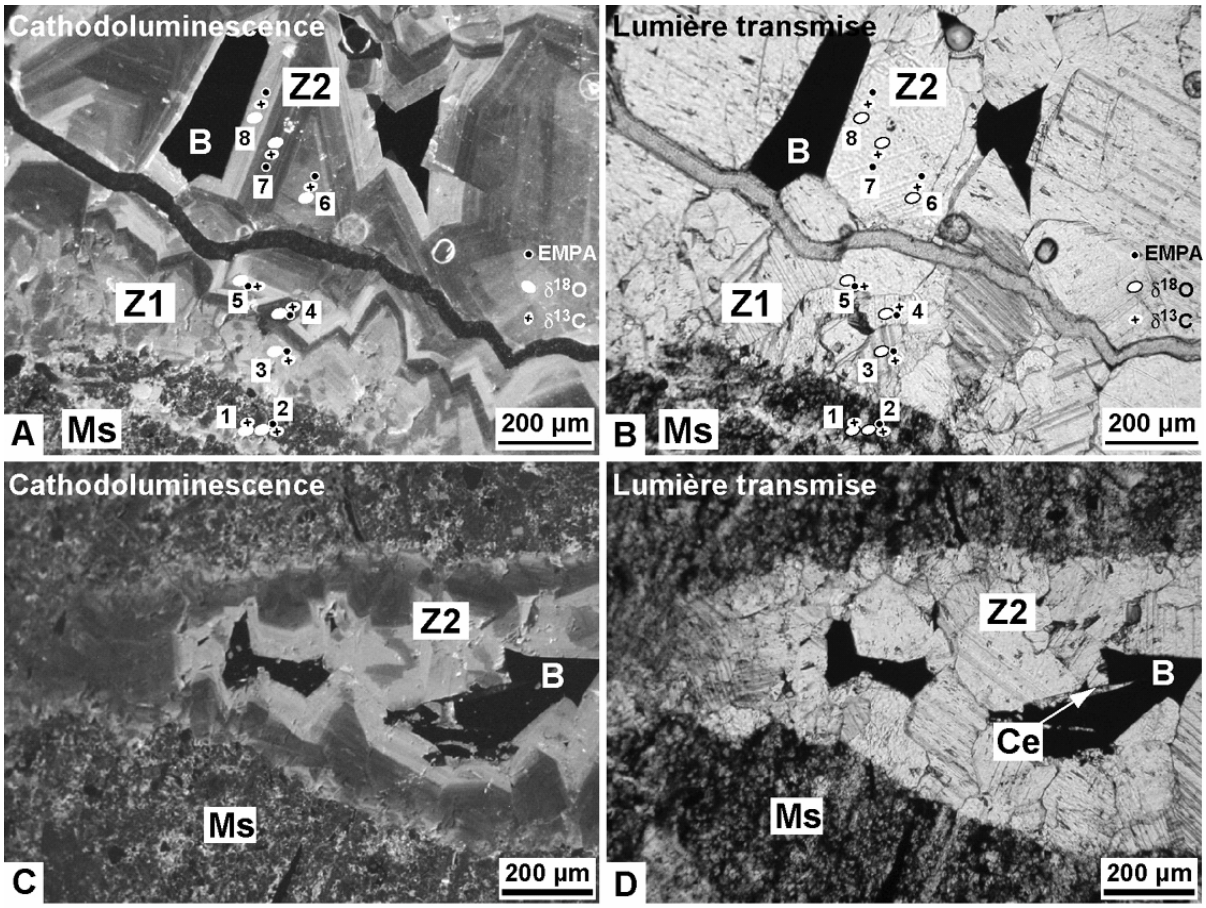


Figure 5.25. Photographies en microscopie cathodoluminescence et en lumière naturelle de l'échantillon Caparroso 1 montrant la microsparite (Ms), et les ciments calcitiques (Zone 1 et 2). A-B : fracture de première génération comblée par les ciments calcitique montrant les deux zones Z1 et Z2, localisant les points de mesures de microsondes électronique (EMPA) et ionique. C-D : fracture de seconde génération comblée par la zonz 2 de ciment calcitique. Ce : Célestite ; B : Bitume ; Z1 : Zone 1 de ciment calcitique ; Z2 : Zone 2 de ciment calcitique.

5.2.1.2.2 Compositions chimiques et isotopiques des calcites.

Huit points de mesures *in-situ* par sondes électronique et ionique ont été obtenus afin de caractériser les différentes générations de calcite : La microsparite (points 1 et 2), le ciment calcitique (Z1) remplissant les fractures de première génération (points 3 et 4) et le ciment calcitique Z2 remplissant les fractures de seconde génération (points 5 à 8). Les éléments dosés par la microsonde électronique sont Mg, Ca, Mn, Fe, Sr, Zn et Pb. La microsonde ionique mesure les concentrations en ^{12}C, ^{13}C, ^{16}O, ^{18}O permettant de calculer les rapports isotopiques en carbone et en oxygène. La figure 5.23 (A et B) présente une photographie en CL et son équivalent en lumière transmise permettant de replacer les points de mesures des microsondes. Les résultats sont compilés dans le Tableau 5.4.

L'ensemble des points de mesures dans les calcites (microsparite et ciments) présente des teneurs en Mg comprises entre 1,8 et 1,0 mol% (calculé à partir de pourcentages atomiques avec Mg+Ca+Mn+Fe+Sr=100), caractéristiques des calcites faiblement magnésiennes (LMC). Les teneurs en éléments traces Mn et Fe sont globalement inférieures à la limite de détection de la technique. Seule la microsparite montre une teneur mesurable en fer de 701 ppm, soit 0,14 mol%. Ces mesures sont cohérentes avec l'absence de coloration au ferricyanure de potassium suivant la méthode Dickson (1965), indiquant des teneurs en fer inférieures à 0,5% (Lindholm & Finkelman, 1972). La première bande de ciment de deuxième génération (Z2), fortement luminescente en CL montre, quant à elle, une valeur de teneur en Mn mesurable de 115 ppm.

Tableau 5.4. Résultats des points de mesures *in-situ* de microsondes électroniques et ioniques réalisés sur les calcites de l'échantillon du puits Caparroso 1. ld : limite de détection.

Minéral	Point	Mg (mol%)	Ca (mol%)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	$\delta^{18}O$ (SMOW)	$\delta^{18}O$ (PDB)	$\delta^{13}C$ (PDB)	Erreur $\delta^{18}O$	Erreur $\delta^{13}C$	CL
Calcite Ms	1	-	-	-	-	-	20,7	-9,9	-4,1	0,2	0,6	Non
Calcite Ms	2	1,4	98,5	<ld	701	<ld	30,2	-0,7	-0,3	0,3	0,6	Non
Calcite Z1	3	1,4	98,6	<ld	<ld	<ld	25,7	-5,0	0,8	0,3	0,6	Forte
Calcite Z1	4	1,0	98,8	<ld	<ld	567	24,1	-6,6	1,1	0,3	0,6	Non
Calcite Z2	5	1,5	98,5	115	<ld	<ld	23,6	-7,1	3,1	0,2	0,6	Forte
Calcite Z2	6	1,2	98,7	<ld	<ld	207	24,2	-6,5	3,1	0,2	0,6	Faible
Calcite Z2	7	1,8	98,2	<ld	<ld	107	23,9	-6,8	3,6	0,3	0,6	Faible
Calcite Z2	8	1,8	98,2	<ld	<ld	122	23,9	-6,8	3,0	0,3	0,6	Forte

Les zonations dans les ciments sparitiques (Z1 et Z2), suggèrent des variations des teneurs en Mn-Fe, principal couple d'éléments activateur/inhibiteur de luminescence en CL (Machel, 1985; Savard *et al.*,1995). Les zonations des ciments sont possibles lorsque la composition et/ou les conditions Eh-pH du fluide de précipitation changent (Meyers, 1974; Meyers & Lohmann, 1985). Cependant, la résolution insuffisante de la microsonde électronique vis-à-vis de ces éléments traces ne permet pas leur quantification précise. Seul le strontium est significativement présent au sein des ciments calcitique. Le ciment calcitique de première génération (Z1) présente une bande non luminescente en CL (point 4), incorporant la teneur la plus élevée en Sr. Le ciment calcitique de seconde génération (Z2) présente des teneurs en Sr plus faibles au sein de ses trois dernières bandes de luminescence en CL (points 6 à 8). Ces compositions traduisent un des conditions physico-chimiques variable du fluide de précipitation. La présence de strontium dans les ciments peut traduire l'arrivée de fluides en relation avec des niveaux évaporitques, cependant les teneurs en Sr ne sont pas très élevés. La présence de célestite et de barite semble cohérent avec la présence de fluides évaporitiques.

Les résultats de microsonde ionique mesurant les rapports en isotopes stables du carbone et de l'oxygène, suivant le transect de points localisés sur la figure 5.25 (A et B), sont projetés

dans le diagramme $\delta^{18}O$ en fonction de $\delta^{13}C$ de la figure 5.26. Les valeurs de $\delta^{18}O$ (PDB) sont toutes négatives et montrent, dans le cas des ciments, une évolution vers des valeurs de plus en plus négatives. Cette tendance est en accord avec un effet thermique lié à l'enfouissement ou à une augmentation du flux de chaleur pour une profondeur constante.

Au sein de la microsparite, la calcite semble montrer des hétérogénéités. En effet les points 1 et 2 présentent des valeurs respectivement de -9,9 à -0,7‰. La valeur la plus négative, plus négative que les ciments à priori postérieurs, va à l'encontre d'une logique d'enfouissement classique allant de paire avec une élévation de la température. Trois hypothèses sont envisageables : (i) cette valeur autour de -10‰ (PDB) est produite lors d'une précipiation de la microsparite à température plus élevée que la température de précipitation des ciments de fracture. (ii) la microsparite a recristallisé postérieurement aux épisodes de fracturation/cimentation à température plus élevée ; (iii) cette valeur est un artefact de mesure et ne signifie rien. La première hypothèse induit une baisse de la température par exhumation ou par une diminution du flux de chaleur au cours du temps antérieure aux épisodes de fracturation/cimentation. Mais la présence d'un diapir de sel, source potentielle de chaleur n'est pas en accord avec cette hypothèse. En revanche la seconde hypothèse parait plus cohérente avec la tendance enregistrée par les ciments calcitiques et la présence d'un diapir de sel.

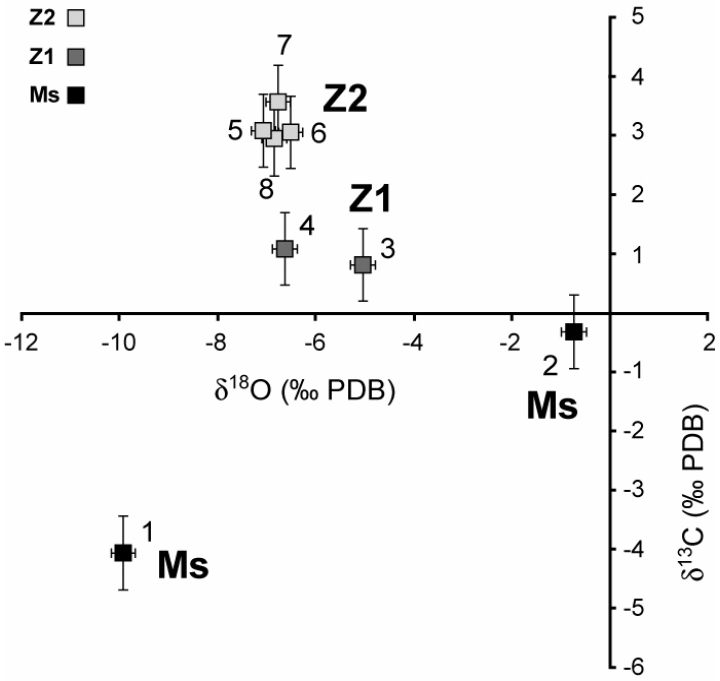


Figure 5.26. Diagramme $\delta^{18}O$ en fonction de $\delta^{13}C$ rassemblant l'ensemble des points de mesures réalisés à la sonde ionique sur la microspartite et les ciments calcitiques de l'échantillon du puits Caparroso 1. Les positions des points sont localisées sur la figure 5.25 (A et B).

Les valeurs de $\delta^{13}C$ montrent une évolution depuis la microsparite jusqu'aux derniers ciments sparitiques de valeurs négatives vers des valeurs positives autour de +3,5‰. Cette tendance

suggère une précipitation sous influence de moins en moins grande de fluides associés aux hydrocarbures.

5.2.1.3 Etude des inclusions fluides :

5.2.1.3.1 Distribution et description

La localisation et la répartition des inclusions hydrocarbonées dans les minéraux de la diagenèse, au sein de cet échantillon, sont étudiées par épi-fluorescence UV (figure 5.27, A-B). Les inclusions hydrocarbonées se répartissent de manière diffuse dans la calcite de remplissage des fractures. La célestite montre de rares et petites inclusions à hydrocarbures. Enfin, le quartz renferme également des inclusions réparties de manière diffuse au cœur des cristaux (figure 5.27, B). La calcite renferme des inclusions à hydrocarbures de type monophasé L_{Hc} (figure 5.27, C), biphasé (L_{Hc}-V) (figure 5.27, D) et triphasé (L_{Hc}-L_{Aq}-V et L_{Hc}-V-S_{bitume}) (figure 5.27, E). Le type biphasé représente la grande majorité des inclusions présentes dans la calcite, tandis que dans le quartz, les inclusions à hydrocarbures sont majoritairement de type triphasé (L_{Hc}-V-S_{bitume}) (Figure 5.27, G et H). Le quartz présente deux inclusions triphasées (L_{Hc}-S_{Bitume}-V) bleues en UV, à huile translucide (figure 5.27, G).

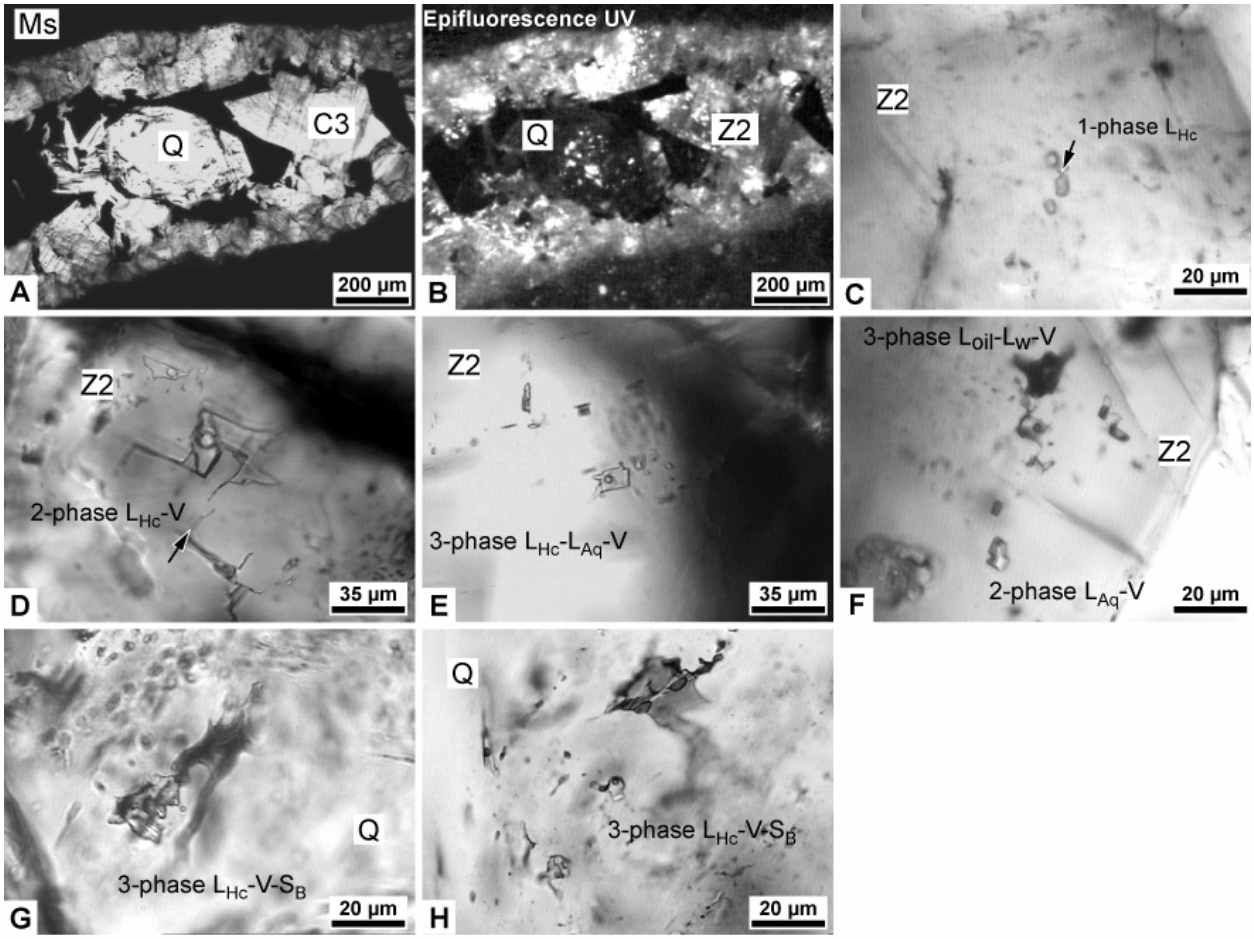


Figure 5.27. Photographies en microscopie optique à épi-fluorescence-UV et en lumière transmise montrant la distribution des inclusions hydrocarbonées dans les minéraux de la diagenèse de l'échantillon Caparroso 1, ainsi que plusieurs exemples d'inclusions fluides.

Le reste des inclusions à hydrocarbure est de type triphasé L_{Hc}-S_{Bitume}-V, bleu-vert en UV, à huile translucide à jaune clair (figure 5.27, H).

Les bitumes possèdent systématiquement une couleur brune. Les huiles montrent des teintes translucides, jaune-claire ou brunes. Les formes des inclusions sont généralement simples, ovoïdes ou allongées. On rencontre également des inclusions plates et de forme complexe à bords découpés. La couleur des inclusions en épi-fluorescence UV est bleu-vert à l'exception de quelques inclusions translucides à huile bleue en UV. La célestite contient des inclusions à hydrocarbures de taille très réduite, biphasée L_{Hc}-V. La couleur de l'huile est incertaine en lumière naturelle, bleu-vert en épi-fuorescence UV. Les inclusions aqueuses dans la calcite et le quartz sont rares, petites, de type biphasé L_{Aq}-V et de forme simple anguleuse (figure 5.27, F).

L'étude de la transition de phase liquide-vapeur à la température d'homogénéisation (T_h) a été pratiquée sur 96 inclusions fluides, dont 80 dans la calcite, 14 dans le quartz et 2 dans la célestite. La distinction a été faite entre inclusions aqueuses et inclusions à hydrocarbures. La distinction entre huile jaune-claire et huile translucide étant liée à la fois à l'épaisseur de l'inclusion et à sa composition n'a pas été systématisée. L'ensemble des mesures est compilé dans les histogrammes de T_h de la figure 5.28.

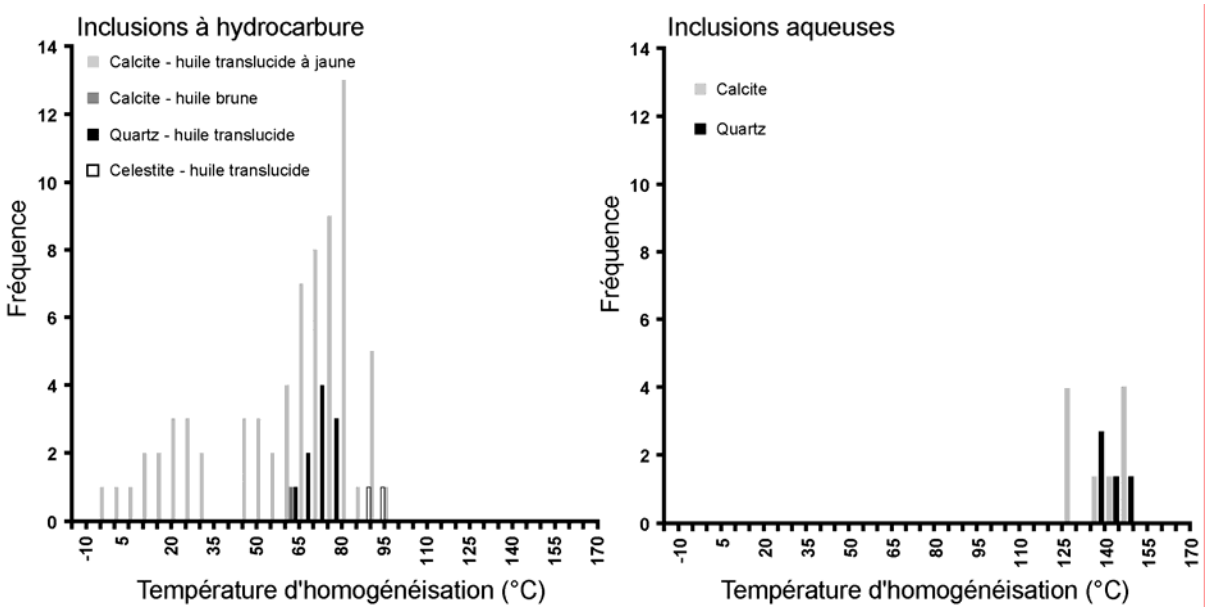


Figure 5.28. Histogrammes de T_h des inclusions hydrocarbonées et aqueuses, mesurées dans l'échantillon Caparroso 1 N3 F9.

La figure 5.28 compile les résultats des mesures de températures d'homogénéisation des inclusions à hydrocarbures (figure 5.28, A) et aqueuses (figure 5.28, B) effectuées dans les ciments calcitiques, le quartz et la célestite. Dans la calcite, les inclusions à hydrocarbures à huile jaune clair et translucide présentent une répartition des T_h entre -4,7°C et 94,5°C avec deux modes se situant à 25,0°C et 82,5°C. L'inclusion à huile brune présente une T_h de 62,8°C. Dans la célestite, les inclusions à hydrocarbures possèdent des T_h de 85,2°C et 90,1°C. Dans le

quartz, les inclusions à hydrocarbures présentent une gamme de T_h réduite entre 60,0°C et 78,4°C avec un mode à 72,5°C.

Les inclusions aqueuses présentent une répartition des T_h à des températures plus élevées. La calcite contient des inclusions aqueuses possédant une large répartition des T_h entre 125,8°C et 147,5°C. Le quartz révèle des inclusions aqueuses possédant une répartition des T_h plus étroite entre 136,4°C et 146,1°C.

5.2.1.3.2 Microspectrométries Raman et Infrarouge

L'étude en microspectrométrie Raman a été pratiquée sur seulement 3 inclusions aqueuses, dont 2 dans la calcite et une dans le quartz. Les résultats sont compilés dans le Tableau 5.5. Le faible nombre de mesures est du à la taille réduite des inclusions aqueuses, à leur rareté ainsi qu'à la fluorescence importante des ciments calcitiques. Cette fluorescence se superpose au spectre Raman de l'eau et du méthane, rendant difficile les quantifications.

Tableau 5.5. Mesures de chlorinités et quantification des gaz dissous obtenu par spectrométrie Raman sur les inclusions aqueuses de l'échantillon Caparroso 1.

Echantillon	Minéral	Inclusion	Spectre	T_h (°C)	Chlorinité NaCl eq. (molal)	$[CH_4]$ (molal)	Type
Caparroso 1	Quartz	1	s370	150,0	1,1	0,213	2-phase L_{Aq}-V
	Calcite	2	s488	148,9	1,5	0,289	2-phase L_{Aq}-V
		3	s486	129,1	1	-	2-phase L_{Aq}-V

Dans la calcite, les inclusions aqueuses mesurées montrent des salinités faibles, entre 1,0 et 1,5 molal (équivalent NaCl). La teneur en méthane mesurée à l'homogénéisation, dans l'inclusion 2, est de 0,289 mol%. Le bruit de fond et la qualité médiocre du spectre à l'homogénéisation de l'inclusion 3 n'ont pas permis de mesure de la teneur en méthane. Cependant un spectre réalisé à 20°C dans la phase vapeur a montré sa présence. Dans le quartz, une inclusion a été mesurée, de salinité 1,1 molal (équivalent NaCl) et de concentration en méthane à l'homogénéisation de 0,213 mol%.

Des mesures en microspectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) ont été pratiquées sur plusieurs inclusions à hydrocarbures de taille importante. Cinq inclusions hydrocarbonées ont été étudiées, dont une dans la calcite, à huile translucide et 4 dans le quartz. Les résultats sont compilés dans le Tableau 5.6. L'analyse FT-IR d'une inclusion à hydrocarbures (inclusion D) biphasée à huile translucide dans la calcite, montre la présence de CO_2 à hauteur de 0,8%, de méthane autour de 30,9% et de composés aliphatiques. Le rapport CH_2/CH_3 qui correspond à l'estimation de la longueur des chaînes aliphatiques (Cf. Chapitre 3 § 2.2.4.), est égal ici à 2,6 indiquant une longueur moyenne des chaînes aliphatiques d'environ sept atomes de carbone. Dans le quartz, la composition de l'huile montrant une luminescence

dans les teintes bleues en épi-fluorescence UV a été estimée à partir de mesures réalisées sur l'inclusion A (figure 5.27, G), d'un coté (A) puis de l'autre (A') de la lame épaisse. La concentration en CO_2 est de 1%, celle de méthane varie de 26,7% à 30,0%. Le rapport CH_2/CH_3 est compris entre 1,3 et 1,4, indiquant une longueur moyenne des chaînes aliphatiques d'environ cinq atomes de carbone. L'inclusion B à huile bleu-vert en épi-fluorescence UV présente une concentration en CO_2 de 1,2%, en méthane autour de 33,8% et un rapport CH_2/CH_3 de 1,9 indiquant une longueur moyenne des chaînes aliphatiques d'environ six atomes de carbone. L'inclusion C à huile bleu-vert en épi-fluorescence UV présente une concentration en CO_2 de 2,1%, en méthane autour de 17,5% et un rapport CH_2/CH_3 de 1,7.

On remarque que les inclusions à T_h basses et à fluorescence bleue ont une longueur de chaîne aliphatique courte alors que les inclusions à T_h voisines de 75°C et de fluorescence bleue-verte ont une longueur de chaîne aliphatique plus importante. Il n'y a pas de différence notable en teneur de gaz (CH_4 et CO_2).

Tableau 5.6. Résultats des mesures réalisées en microspectrométrie infrarouge sur les inclusions à hydrocarbures de l'échantillon Caparroso 1.

Echantillon	N° inclusion	Type	[CH_4] (mol%)	[CO_2] (mol%)	[Alk]m	CH_2/CH_3m	T_h (°C)	Minéral	Couleur UV
Caparroso 1	A	3-phase L-S-V	26,7	1,0	72,3	1,3	61,1	Quartz	Bleue
	A'	3-phase L-S-V	30,0	1,0	69,0	1,4	61,1	Quartz	Bleue
	B	2-phase L-V	33,8	1,2	65,0	1,9	74,7	Quartz	Bleue-Verte
	C	3-phase L-S-V	17,5	2,1	80,4	1,7	77,2	Quartz	Bleue-Verte
	D	2-phase L-V	30,9	0,8	68,3	2,6	75	Calcite	Bleue-Verte

5.2.1.3.3 Microscopie Confocale à Balayage Laser (CLSM)

L'étude CLSM a été pratiquée sur des inclusions hydrocarbonées dans la calcite et dans le quartz. Les résultats sont reportés dans le Tableau 5.7 et en représentation graphique dans la figure 5.29.

Dans le diagramme de la figure 5.29, on distingue deux alignements de points, contenant chacun des inclusions à hydrocarbures piégées dans le quartz et dans la calcite. L'alignement des points témoigne d'une même composition d'huile mais avec des densités différentes (Cf. Chapitre 3 § 4.5.2). Cette variation de densité est expliquée par le phénomène de stretching des inclusions. Les points 1, 2, 8 et 9 se situent dans le domaine des huiles lourdes à légères. Les autres inclusions s'alignent sur une droite de pente plus faible typique d'une composition d'huile très lourde à extra-lourde. L'étude CLSM révèle donc le piégeage dans la calcite et dans le quartz de deux compositions différentes d'huile, une huile lourde à légère et une huile très lourde. Les inclusions contenues dans le quartz comme dans la calcite semblent avoir subi du stretching. Les inclusions les mieux préservées seraient celles qui montreraient, au sein de

chaque population, les T_h les plus basses, suivant les conclusions élaborées au chapitre 3 § 4.7.1. Nous retiendrons donc ici, pour les modélisations de fluides, les inclusions 7, 13 et 9 pour la calcite et les inclusions 5 et 2 pour le quartz.

Tableau 5.7. Résultats des mesures réalisées en CLSM à partir des inclusions à hydrocarbures piégées dans la calcite et le quartz de l'échantillon Caparroso 1.

Inclusion	Minéral	Type	Couleur de l'huile	Couleur UV	Volume total (μm^3)	Volume vapeur (μm^3)	φ_{vap} à 20°C (%)	T_h (°C)
1	Quartz	3-phase	Translucide	Bleu	400	40,76	9,2	72,2
2/A		3-phase	Translucide	Bleu	875	61,19	7,0	61,1
3		3-phase	Translucide	Bleu-vert	269	8,78	3,3	74,7
4		2-phase	Translucide	Bleu-vert	15	0,52	3,5	77,2
5/C		3-phase	Translucide	Bleu-vert	183,5	4,78	2,6	66,9
6	Calcite	1-phase	Jaune clair	Bleu-vert	83	0,25	0,3	28
7		1-phase	Jaune clair	Bleu-vert	28,95	0,01	0,0	24
8		2-phase	Translucide	Bleu	286,8	30,75	9,7	92,1
9		2-phase	Translucide	Bleu	100,88	1,66	1,6	29,5
10		2-phase	Translucide	Bleu-vert	113,9	4,92	4,3	93,2
11		2-phase	Translucide	Bleu-vert	72,53	3,21	4,2	94,2
12		2-phase	Translucide	Bleu-vert	254	7,60	2,9	83,5
13		2-phase	brun	non	16,22	0,33	2,1	64

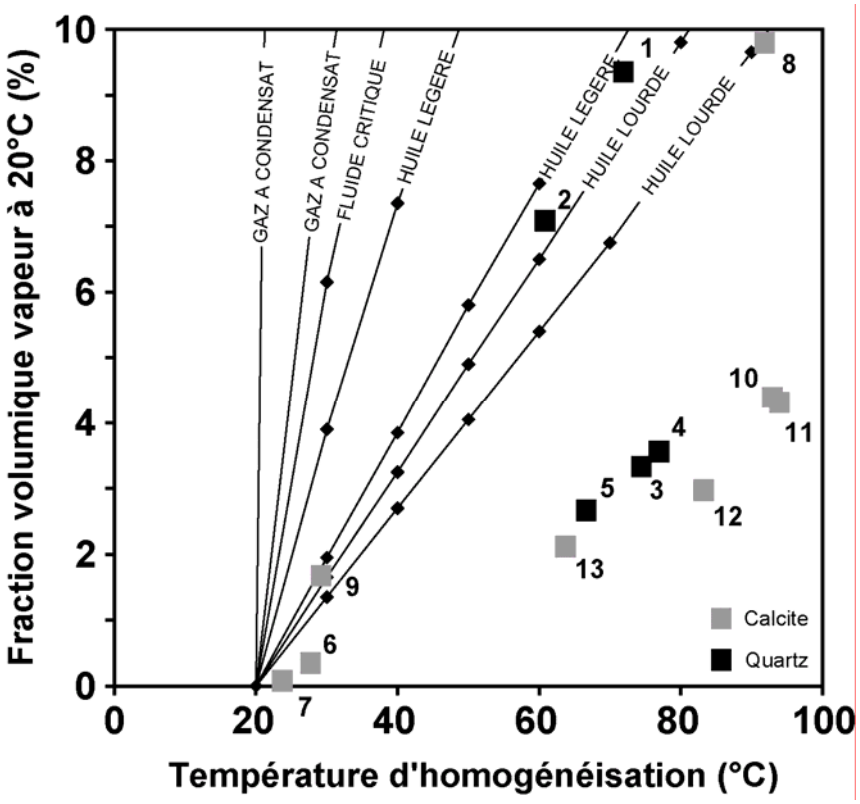


Figure 5.29. Diagramme des fractions volumiques vapeur (φ_{vap}) à 20°C en fonction des températures d'homogénéisation des inclusions hydrocarbonées mesurées dans les échantillons Caparroso 1.

5.2.1.4 Modellisation d'enfouissement 1D

Les flux de chaleur au cours de l'histoire thermique du bassin sont callés en accord avec la synthèse faite par Allen & Allen (1989) et par Nagihara *et al.* (1992) et Nagihara (2003) dans le cas d'ascension diapirique salifère dans le Golfe du Mexique. En effet, le champ de Caparroso se situe en position de crête de diapir de sel. Les paléo-bathymétries ont été fournies par PEMEX grâce à l'analyse paléontologique des microfossiles, et les températures de surface sont calculées suivant le modèle de Wygrala (1989).

Les paramètres nous ayant permis de calibrer le modèle 1D sont la température actuelle du champ et le pouvoir réflecteur des bitumes. En effet, les carbonates qui ne contiennent pas de particules de vitrinite sont riches en migrabitumes dispersés. Il existe un rapport stochastique entre la réflectivité de la vitrinite (VR_r) et des migrabitumes (BR_r). De cette façon, la réflectivité des migrabitumes peut être employée comme paramètre de maturité thermique (Jacob, 1989 ; Landis & Castaño, 1995). Schoenherr *et al.* (2007) proposent une équation de transfert entre VR_r et BR_r en combinant les données de Jacob (1989) et de Landis & Castaño (1995) exprimée par :

$$VR_r = \frac{(BR_r + 0.2443)}{1{,}0495}$$

Cette équation a permis de calculer une valeur de VR_r équivalent à 1,56%. Cette donnée est en accord avec la valeur de Easy%Ro (Burnham & Sweeney, 1990) calculée par PetroMod® 1D (Tableau 5.8).

Tableau 5.8. Paramètrages du modèle 1D et résultats de valeurs de VR_r obtenus a posteriori.

Age (m.a.)	Flux de chaleur ($mW.m^{-2}$)	Phases Tectoniques	Bibliographie	EASY%Ro (Sweeney & Burnham, 1990)	Paléo-bathimétrie (m)	Température de surface (°C)
150,7	80	Rifting	Allen & Allen (1989)	-	1000	15
150,0	80			-	-	-
144,0	50	Subsidence thermique	Allen & Allen (1989)	0,22	-	25
130,0	50			0,26	200	-
98,0	50			0,28	-	-
66,5	70	Phase compressive Laramienne	Allen & Allen (1989)	0,29	500	25
64,8	75			0,29	-	17
62,2	75			0,3	-	14
59,6	75			0,3	750	14
48,6	70			0,35	-	13
34,8	60			0,38	1000	9
26,6	60			0,41	-	8
23,3	55			0,41	750	7
18,5	55	Marge passive	Allen & Allen (1989)	0,43	0	16
9,9	60			0,45	400	20
3,0	60			0,68	100	-
2,5	90	Diapirisme salifère	Nagihara et al. (1992); Nagihara (2003)	0,95	80	-
2,1	90			1,38	-	-
2,0	60	Marge passive	Allen & Allen (1989)	1,40	-	-
0,0	60			1,57	0	20

Les valeurs de température actuelle du champ et de VR_r calculée nous permettent de valider les flux de chaleur choisis et le modèle 1D. Les courbes d'évolutions des conditions *PT* à la profondeur de prélèvement de l'échantillon en régime hydrostatique et lithostatique, calculées par PetroMod® 1D, sont projetées dans le diagramme *PT* de la figure 5.28.

5.2.1.5 Reconstruction PVTX

Les modélisations des fluides aqueux et des pétroles piégés dans les inclusions fluides ont été réalisées à partir des données issues de microthermométrie, microspectrométrie Raman et infrarouge et CLSM. Le but de ces modélisations est de tracer les isoplèthes et les isochores, dans un diagramme *PT*, des inclusions des différentes phases minéralogiques présentes dans cet échantillon. Les résultats ont été compilés dans la figure 5.30. Les compositions des pétroles calculées par le logiciel PIT sont compilées dans le Tableau 5.9.

Tableau 5.9. Résultats de modélisation de composition des pétroles contenus dans les inclusions fluides du quartz et de la calcite à partir des mesures de microthermométrie, de microspectrométrie infrarouge et de CLSM. La dernière ligne du tableau présente le rapport CH_2/CH_3 pour chaque composition modélisée. Les numéros d'inclusions font référence à la numérotation du tableau 5.7. *i*C_4: iso-butane; *n*C_4: normal-butane; C*n*$_1$: C_{11} to C_{15}; C*n*$_2$: C_{15} to C_∞

Composants	Composition des pétroles (mol%)					
	Calcite				Quartz	
	7	8	9	13	2	5
N_2	0	0	0	0	0	0
CO_2	0	0,8	0	0	1	2,1
H_2S	0	0	0	0	0	0
C_1	13,0	30,0	34,5	11,4	33,8	17,2
C_2	1,6	6,2	7,5	1,3	7,6	2,6
C_3	2,4	6,4	7,1	2,1	7,3	3,5
iC_4	0,6	1,5	1,6	0,5	1,7	0,9
nC_4	1,4	3,4	3,6	1,2	3,8	2,0
iC_5	1,0	2,3	2,4	0,9	2,6	1,5
nC_5	1,7	3,8	3,9	1,5	4,1	2,3
C_6	3,0	4,8	4,9	2,8	5,3	3,6
C_7	3,2	5,2	5,3	3,0	5,7	3,9
C_8	3,1	4,7	4,7	3,0	4,9	3,8
C_9	3,1	4,3	4,1	2,9	4,3	3,7
C_{10}	3,0	3,9	3,6	2,9	3,7	3,6
Cn_1	24,6	19,3	14,8	24,0	13,9	26,5
Cn_2	38,2	4,4	1,9	42,4	1,3	25,0
CH_2/CH_3m	5	2	1,5	5,5	1,5	4

Il ressort globalement de ces modélisations deux compositions de pétrole différentes présentes dans le quartz et dans la calcite : (i) Une composition d'huile très lourde avec une longueur moyenne des chaînes aliphatiques d'environ une dizaine d'atomes de carbones et (ii) une composition d'huile lourde plus typique, avec une longueur moyenne des chaînes aliphatiques

d'environ cinq à six atomes de carbones. Cette dernière composition est en accord avec les données de microspectrométrie infrarouge.

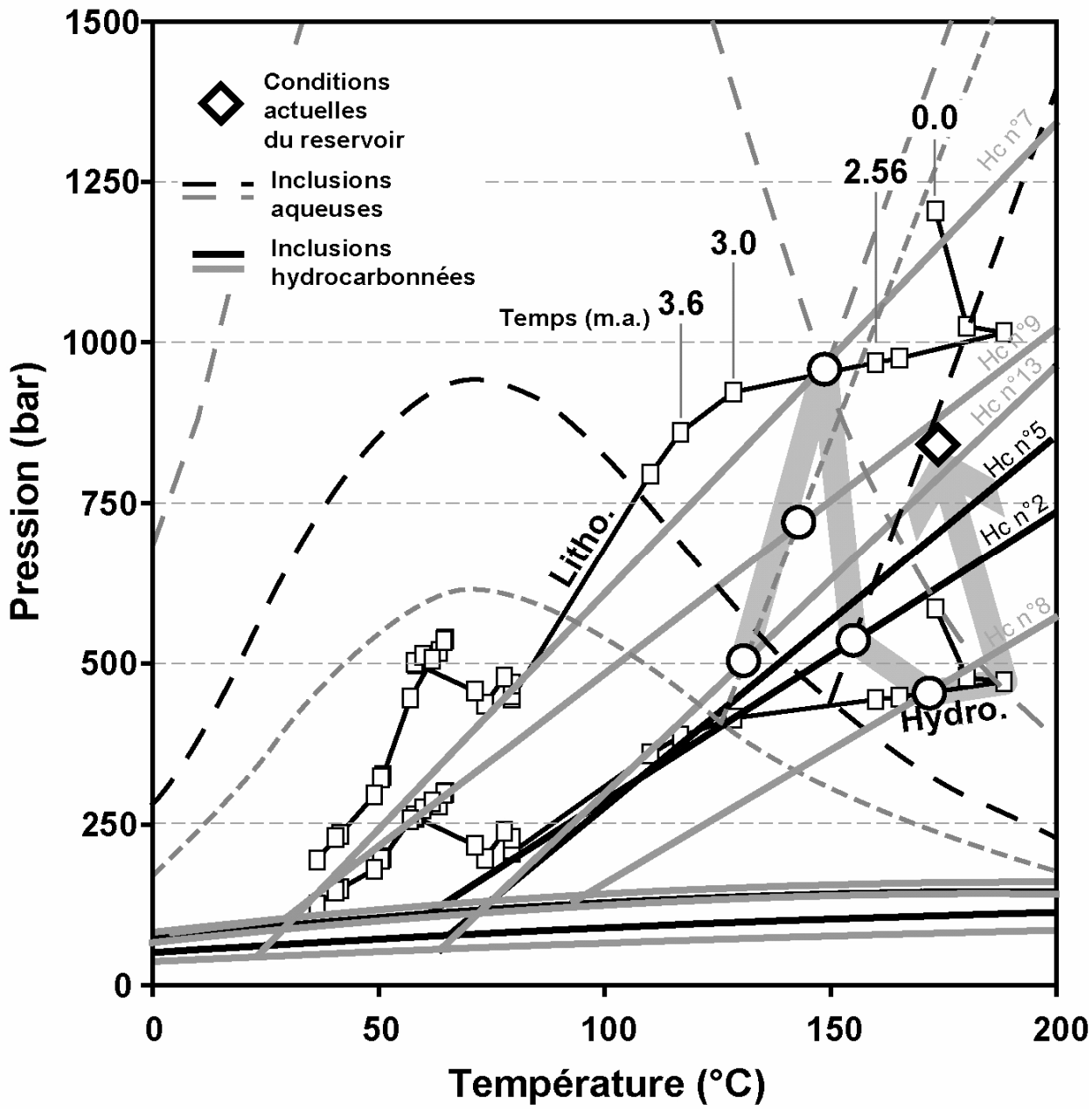


Figure 5.30. Diagramme *PT* rassemblant les isoplethes et isochores obtenues après modélisation des fluides aqueux et pétroliers issues de l'étude des inclusions fluides de l'échantillon Caparroso 1. Les isochores en traits pleins et discontinus larges ont été calculées à partir de données de modélisation. En traits discontinus sérrés apparaît une isoplèthe et une isochore placées au regard des données de microthermométrie et des compositions estimées par analogie aux modélisations.

Les fluides aqueux faiblement salés mais riches en méthane ont été modélisés par l'équation d'état de Duan (1992). Les inclusions aqueuses à T_h comprises entre 125°C et 130°C dans la calcite n'ont pas pu bénéficier de quantification des teneurs en méthane à cause de la trop forte luminescence intrinsèque de la calcite. Cependant, en considérant un fluide aqueux en condition de saturation en gaz (figure 5.30, isoplèthe à trait discontinu serré), le croisement

avec l'isochore de l'inclusion à hydrocarbures n°13 se situe à proximité du gradient hydrostatique. Ce croisement témoignerait du remplissage à basse pression atteinte vers 3,0 m.a du réservoir par des huiles très lourdes L'isoplèthe de l'inclusion aqueuse 2, présente dans la calcite, possède un important domaine diphasique ; le pied de l'isochore se situe à T_h=148,9°C. Son isochore croise uniquement l'isochore de l'inclusion à hydrocarbures n°7 à 145°C – 950 bar, dans des conditions proches de la saturation en méthane du fluide aqueux. Ce croisement se situe au niveau de la courbe d'évolution *PT* du champ au cours du temps en régime lithostatique. Ce croisement semble témoigner de conditions de surpression maximale entre 2,6 et 3,0 m.a.. Pour les inclusions fluides contenues dans le quartz, le croisement entre inclusions aqueuses et inclusions à hydrocarbures (figure 5.30, inclusion Hc n°2 et n°5) se fait à basse pression. Ce croisement se situe à proximité du pied de l'isochore du fluide aqueux, donc proche de conditions de saturation en méthane du fluide aqueux. Il semble témoigner de conditions de basse pression autour de 2,6 m.a.. L'isochore de l'inclusion hydrocarbonée n°8 contenue dans la calcite est située à de plus hautes températures que les autres isochores. Elle ne croise pas d'isochore aqueuse mais rencontre le gradient hydrostatique à haute température (170°C). A partir des conditions actuelles du réservoir, ainsi que des conditions *PT* enregistrées par les inclusions fluides, un chemin *PT* au cours du temps peut-être tracé, figuré par une flèche grise en figure 5.30. Ce scénario induit un remplissage du réservoir autour de 3,0 m.a. en conditions hydrostatiques, évoluant rapidement vers des conditions lithostatiques vers 2,6 m.a. Une chute importante de la pression de près de 500 bar, accompagnée par la précipitation de quartz, implique une vidange du réservoir lors d'un probable épisode de fracturation. Le quartz piègerait alors des inclusions fluides témoignant de conditions hydrostatiques aux alentours de 2,6 m.a. Les microstructures visibles dans les bitumes solides remplissant les fractures sont en accord avec un tel scénario. Les figures en filaments des bitumes, ainsi que les bulles de dégazification suggèrent un épisode de craquage de l'huile en place. Cet épisode de craquage prendrait place lors de l'impact thermique engendré par la mise en place du diapir de sel. L'accumulation de ces gaz pourrait être responsable de la surpression actuelle du champ. La fracturation de la roche réservoir et *à fortiori* de la roche couverture induite par la chute de pression est un argument en faveur du départ des gaz vers d'autres pièges contenus dans les niveaux mésozoïques et cénozoïques.

5.2.2. Secteur nord, Luna et Musgo

5.2.2.1 Présentation des champs

Les champs Musgo et Luna appartiennent à un ensemble de champs pétroliers mésozoïques constitués par Musgo-Sen-Escarbado-Escuintle-Caparroso-Pijuje-Luna. Cet ensemble se situe sur la bordure maritime onshore du horst de Reforma–Akal. Les champs consistent en une série NO-SE de chevauchement à transport SE pouvant créer localement une morphologie en horst et graben des séries mésozoïques. Musgo et Luna représentent les extrémités, NO et SE respectivement, de la série de champs et Caparroso le centre. Les hydrocarbures exploités sont des gaz et des condensats à Luna et des huiles volatiles à Musgo. Le contact eau-huile se situe à 5600 m à Sen, Musgo, Caparroso et Pijije. A Luna, il se situe à 5900 m. Dans le niveau à huile, l'échantillon de carotte du puits Luna-15, provient des niveaux d'âge Crétacé moyen entre 5227 m et 5232 m. Celui de Musgo-101 provient des niveaux d'âge Jurassique supérieur (Kimméridgien) à une profondeur de 5978 m et 5987 m, dans le niveau à eau.

5.2.2.2 Pétrographie

5.2.2.2.1 Luna-15

L'étude en macroscopie révèle un calcaire fin, à texture mudstone de couleur gris clair à moyen à foraminifères présentant une importante fracturation. Deux générations de fractures ont été observées (figure 5.31, A), toutes deux antérieures à une étape de stylolitisation (figure 5.31, F). En microscopie, le premier épisode de fracturation crée des faisceaux de fines fractures incorporant les épontes dans le ciment de remplissage (figure 5.31, C). Ceci témoigne d'une ouverture progressive et de faible transfert au sein de la fracture. Un ciment calcitique poikilotopique (C1, figure 5.31, C-F) comble l'espace créé par les fractures. Le second épisode est marqué par une fracture unique et large témoignant d'un épisode de fracturation brutal. Le ciment calcitique (C2, figure 5.31, D-F) de remplissage présente des cristaux déformés, très clivés, indiquant un continuum de la déformation post-fracturation. En épi-fluorescence UV, ces cristaux présentent une luminescence importante.

En CL, les ciments calcitiques des deux générations de fractures se distinguent :

- par une luminescence homogène moyenne au niveau des fines fractures (figure 5.31, E et F),
- par une luminescence faible aux niveaux des larges fractures (figure 5.31, E et F).

Enfin, des quartz automorphes prennent place au cœur des larges fractures (figure 5.31, A), comblent des fines fractures.

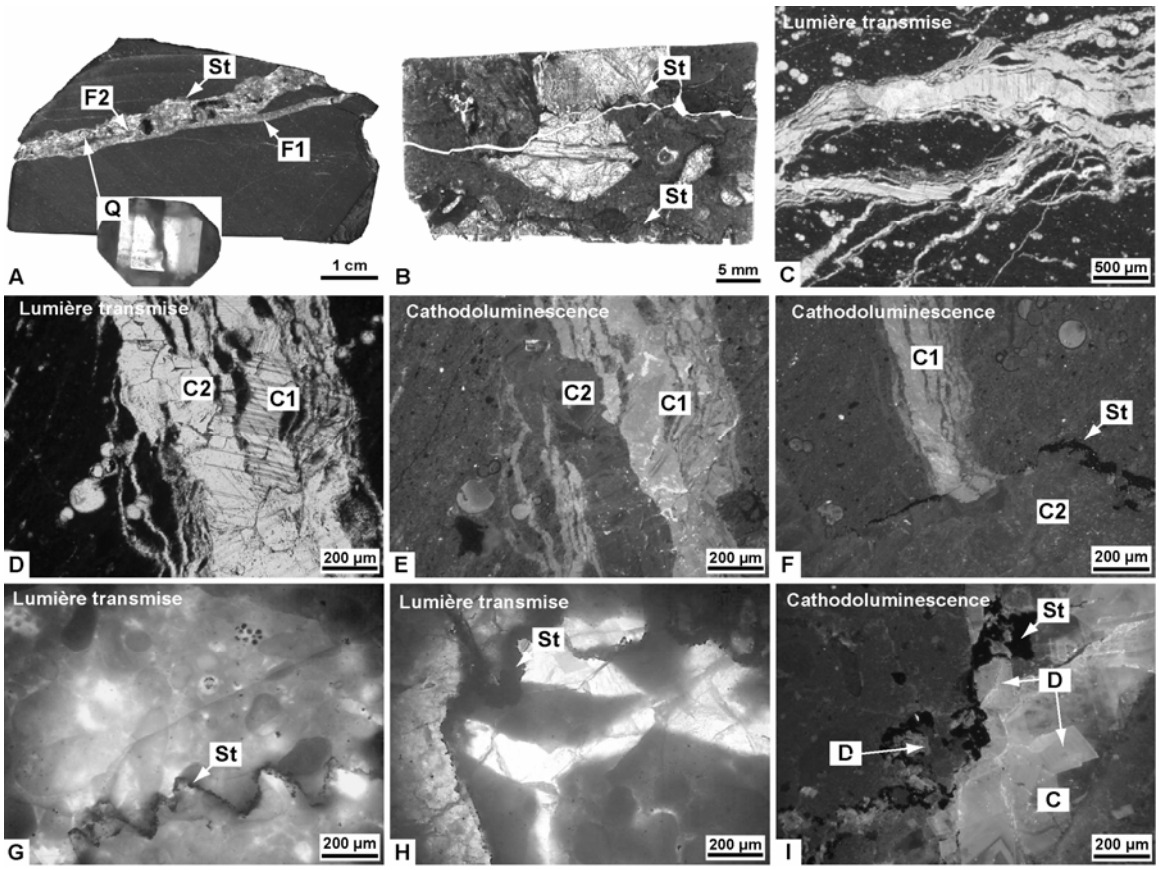


Figure 5.31. Photographies des échantillons des puits Musgo 101 et Luna 15, en macroscopie (A), en microscopie optique à transmission (B-D, G et H), en CL (E, F et I).

5.2.2.2.2 Musgo-101

L'échantillon de Musgo-101 consiste en un packstone bioclastique fracturé. Les bioclastes ont été dissous et un ciment calcitique a précipité dans les vides. De nombreux stylolites recoupent les fractures et les ciments de remplissage des fantômes de bioclastes. En CL, les ciments calcitiques de remplissage des bioclastes présentent une zonation de faible à moyenne luminescence. Les ciments calcitiques remplissant les fractures possèdent une faible luminescence peu différente de celle de la matrice carbonatée. A proximité des stylolites, ou en contact avec ceux-ci, des rhomboèdres automorphes moyens à grossiers de dolomite, rouge en CL, remplacent la matrice ou les ciments (figure 5.31, I). Ces rhomboèdres présentent parfois des faces courbes typiques de la dolomite baroque (également nommée dolomite encapuchonnée ou en selle).

5.2.2.3 Etude des inclusions fluides

5.2.2.3.1 Luna-15

La localisation et la répartition des inclusions hydrocarbonées dans les minéraux de la diagenèse au sein de cet échantillon sont étudiées par épi-fluorescence UV. La calcite

remplissant les fractures de première génération (C1, figure 5.31, D-F) montre la présence d'inclusions hydrocarbonées se répartissant suivant des plans dans les cristaux (figure 5.32, A). Cette disposition renseigne sur le caractère postérieur du piégeage des inclusions à hydrocarbures par rapport à la précipitation du minéral. Les cristaux de calcite remplissant les fractures de deuxième génération (C2, figure 5.31, D-F) sont très clivés et déformés. Ils piègent un grand nombre de très petites inclusions hydrocarbonées distribuées de manière diffuse dans les cristaux. Enfin, le quartz renferme des inclusions isolées (figure 5.32, D) et de très petites inclusions sur un plan de fractures. La répartition dans la calcite C2 et dans le quartz d'inclusions hydrocarbonées isolées ou diffuses semble indiquer une possible contemporanéité de la précipitation des minéraux et de la venue des hydrocarbures.

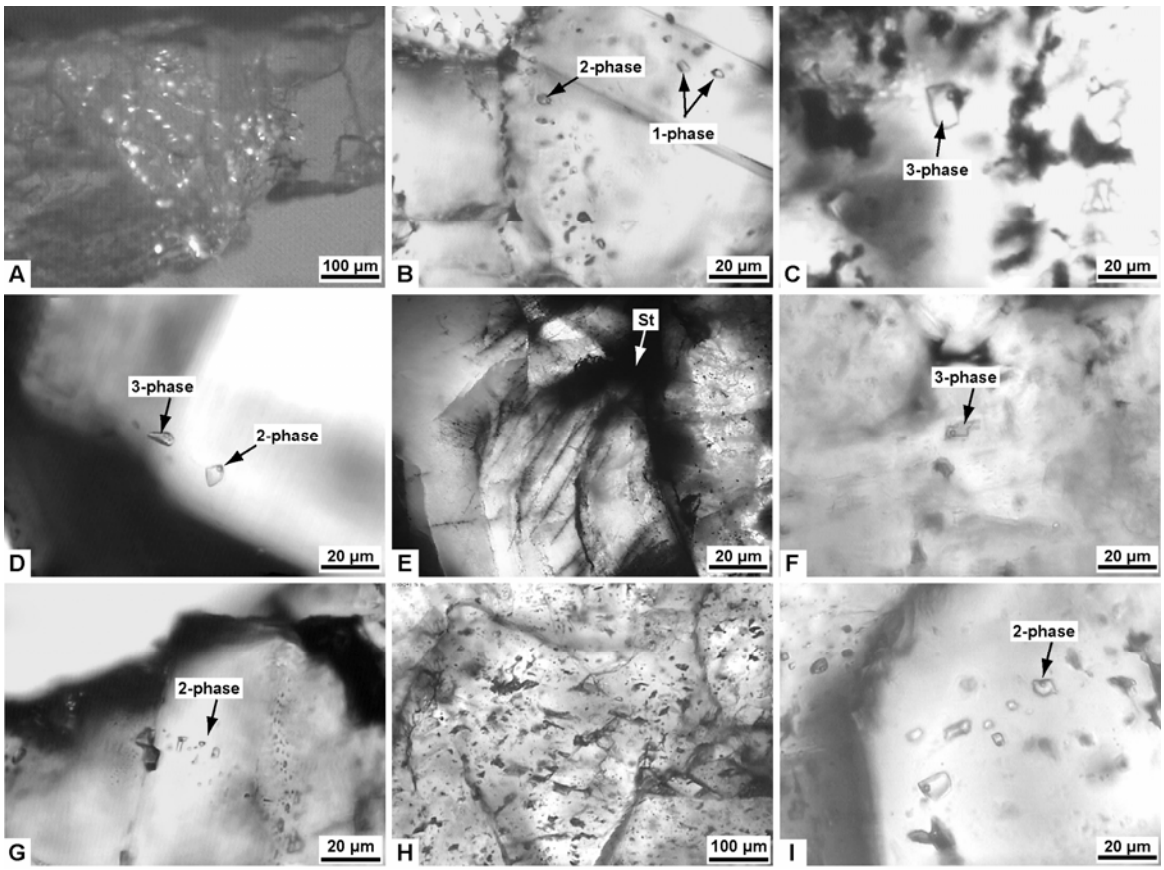


Figure 5.32. Photographies en microscopie optique à épi-fluorescence-UV et en lumière transmise montrant la distribution des inclusions hydrocarbonées dans les minéraux de la diagenèse de l'échantillon Luna 15 et Musgo 101, ainsi que plusieurs exemples d'inclusions fluides.

La calcite C1 renferme des inclusions à hydrocarbures de type monophasé (L_{huile}), biphasé (L_{huile}-V) et souvent triphasé (L_{huile}-V-S_{bitume}) (figure 5.32, B et C). Les solides possèdent une couleur brune caractéristique des bitumes. Les huiles présentent des teintes translucides ou jaune clair. Toutes les huiles ont une teinte bleu-vert en épi-fluorescence, à l'exception de quelques inclusions à huile jaune claire possédant une couleur bleue. Seule une inclusion monophasée à huile jaune a été trouvée, de couleur bleu-vert en épi-fluorescence UV. Les formes des inclusions sont généralement simples, ovoïdes, plates ou allongées. Les T_h des

inclusions hydrocarbonées piégées dans la calcite varient entre 22,2°C et 116,3°C. Dans un histogramme de fréquence, les T_h présentent un mode à 62,5°C. Le quartz contient des inclusions à hydrocarbures biphasées (L_{huile}-V) et triphasées (L_{huile}-V-S_{bitume}), à huile jaune, de couleur bleu-vert en épi-fluorescence UV. Les T_h des inclusions à hydrocarbures contenues dans le quartz sont de 62,3°C pour les inclusions isolées, et varient entre 69,0 et 77,0°C pour les inclusions distribuées sur un plan d'inclusions. Une mesure FT-IR d'une inclusion biphasée isolée dans le quartz indique une teneur en méthane de 30 mole%, une teneur en CO_2 de 1,2 mole% et un rapport CH_2/CH_3m de 1,6 (annexe 2). Les quantifications des fractions volumiques vapeur à 20°C des inclusions piégées dans la calcite C1 et dans le quartz de manière isolée, ont été mesurées en CLSM. Projetées dans un diagramme φ_{vap} vs. T_h, (figure 5.33) ces fractions vapeur indiquent deux types de composition : une composition d'huile lourde piégées dans la calcite et le quartz et une composition d'huile très lourde piégées dans la calcite.

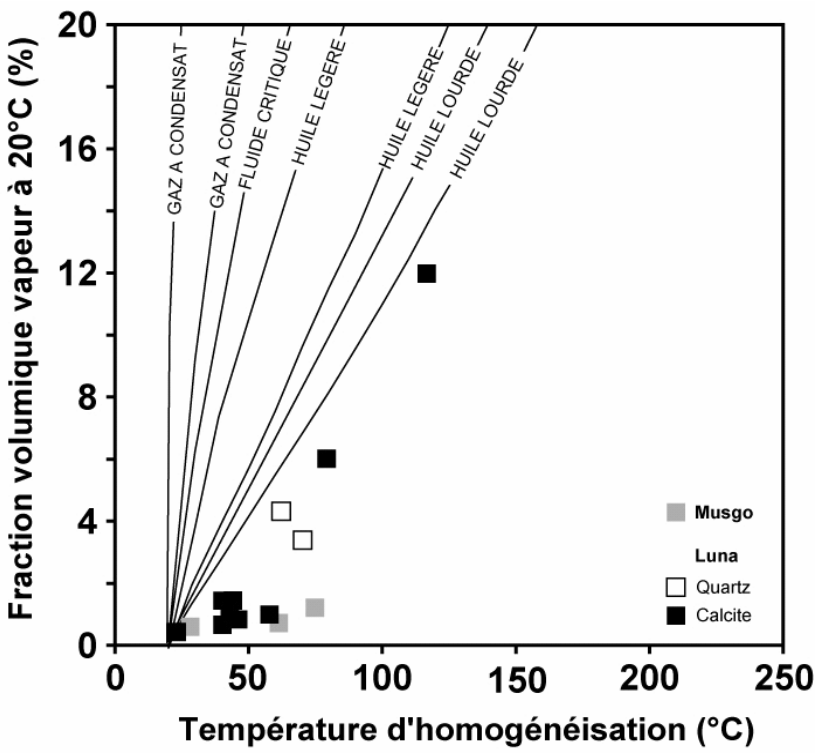


Figure 5.33. Diagramme des fractions volumiques vapeur (φ_{vap}) à 20°C en fonction des températures d'homogénéisation des inclusions hydrocarbonées mesurées dans les échantillons Luna-15 et Musgo-101.

Les inclusions aqueuses, contenues dans la calcite, sont de type biphasé ($L_{aq.}$-V), accompagnant les inclusions à hydrocarbures. Leurs formes sont allongées à globuleuses (figure 5.30, G). Leurs T_h varient entre 112,0°C et 134,5°C. Les mesures de salinité effectuées par microspectrométrie Raman suivant la méthode de Dubessy *et al.* (2002) indiquent des valeurs moyennes se situant entre 1,3 à 3,0 m eq. NaCl (annexe 1). Les teneurs en méthane à l'homogénéisation de ces inclusions varient entre 0,09 et 0,1 molal (annexe 1). Aucune corrélation entre la T_h, la salinité et la teneur en méthane des inclusions aqueuses n'est

observée. Aucun autre gaz n'a été détecté. Le quartz, réparti ponctuellement (un seul cristal automorphe observé), ne présente pas d'inclusion aqueuse.

5.2.2.3.2 Musgo-101

Les inclusions hydrocarbonées sont rares, elles se répartissent suivant des alignements à proximité des stylolites (figure 5.30, E) et semblent remplir des inclusions décrépitées préexistantes. Elles sont également présentes en concentrations locales au sein de cristaux dolomitiques en contact avec les stylolites. Elles sont de type triphasé (L_{huile}-V-S_{bitume}) où le bitume est collé aux parois des inclusions contenant une huile jaune de couleur bleu-vert en épi-fluorescence UV. Leurs T_h varient entre 27,8°C et 97,5°C suivant une répartition multimodale (37,5°C ; 47,5°C ; 57,5°C). Leur taille souvent inférieure ou égale à 10 µm, n'a pas permis de réaliser des mesures FT-IR. En revanche, les mesures des fractions volumiques vapeur à 20°C, réalisées en CLSM, projetées en fonction de la T_h des inclusions témoignent de compositions d'huiles très lourdes.

Les inclusions aqueuses dans les ciments calcitiques et dans les cristaux de dolomite sont nombreuses. Des inclusions biphasées (L_{aq}-V) et triphasées (L_{aq}-V-$S_{dolomite}$) ont été observées. Leurs T_h varient entre 98,4°C et 159,5°C. Les inclusions aqueuses à faibles T_h sont caractéristiques des ciments calcitiques, tandis que dans la dolomite, les inclusions aqueuses ont des T_h élevées, supérieures à 135°C. Les mesures de salinité effectuées par microspectrométrie Raman suivant la méthode de Dubessy *et al.* (2002) indiquent des valeurs supérieures ou égales à 6 m eq. NaCl (annexe 1). Les teneurs en méthane à l'homogénéisation de ces inclusions varient entre 0,0 et 0,2 molal (annexe 2). Aucune corrélation entre la T_h, la salinité et la teneur en méthane des inclusions aqueuses n'est observée.

5.2.2.4 Reconstructions PVTX

Les modélisations thermobarométriques des inclusions hydrocarbonées, réalisées avec le logiciel PIT, et des inclusions aqueuses ont été pratiquées afin de tracer les isoplèthes et les isochores des inclusions des différentes phases minéralogiques présentes dans ces échantillons. Les résultats ont été compilés dans les figures 5.34 pour Luna-15 et 5.35 pour Musgo-101. La modélisation 1D d'enfouissement reconstruit sous PetroMod® avec les données de puits nous permet de tracer les courbes d'évolution des régimes hydrostatiques et lithostatiques avec la température, au cours du temps. A Luna-15, (figure 5.34), les isochores des inclusions hydrocarbonées définissent deux faisceaux dont un, de plus basses pressions, est associé aux inclusions piégées dans le quartz. Le faisceau d'isochores de hautes pressions (T_h faibles), uniquement présent dans la calcite, croisent les isochores des inclusions aqueuses à T_h basses aux alentours de 760 bar / 145°C. La stylolitisation de la roche marque un épisode

de relâchement de la pression du réservoir. Le quartz, pétrographiquement contemporain à postérieur aux stylolites, piège des inclusions primaires. Une partie des inclusions hydrocarbonées secondaires piégées dans la calcite et les inclusions primaires du quartz définissent un deuxième stade de pressions plus basses. Le croisement de ces isochores avec les inclusions aqueuses de plus hautes T_h se situe à 520 bar / 145°C et s'accorde bien avec un relâchement de pression isotherme post stylolitisation. Les conditions *PT* actuelles du champ se situent aux alentours de 800 bar / 160°C. Ainsi, ces conditions traduisent une remontée des pressions dans le champ au cours des deux derniers millions d'années faisant suite à une vidange du champ. La mise en charge primaire prendrait place aux alentours de 3 ma..

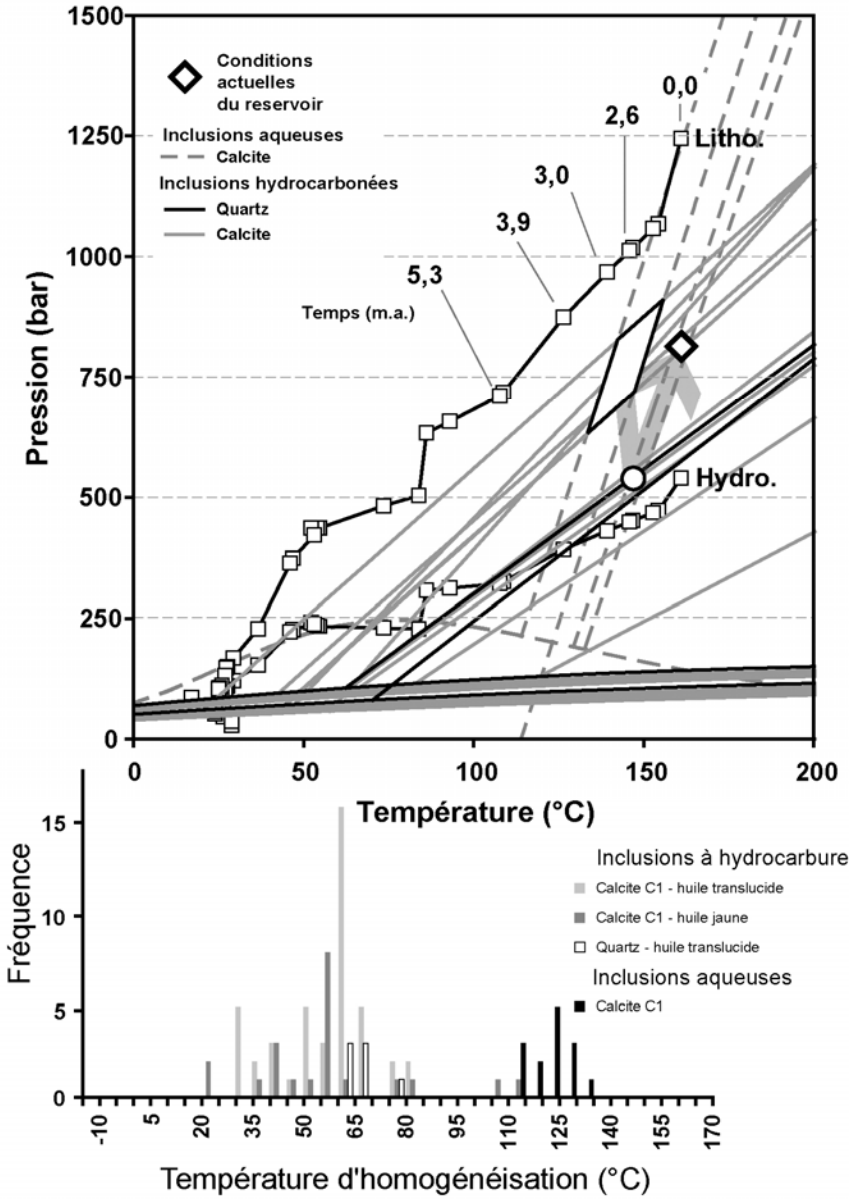


Figure 5.34. Reconstruction *PVTX* du puits Luna-15.

A Musgo-101, les nombreuses inclusions aqueuses piégées dans la calcite ont des T_h moyennes et des teneurs en méthane moyennes à nulles. La rareté et le caractère secondaire

des inclusions à hydrocarbures piégées dans la calcite ne permettent pas d'obtenir un croisement d'isochores. Les conditions *PT* compatibles avec le piégeage de ces inclusions aqueuses se situent donc le long des isochores, entre le pied de l'isochore de l'inclusion aqueuse piégée dans la calcite renfermant la teneur la plus élevée en méthane jusqu'aux pressions lithostatiques. Les inclusions hydrocarbonées semblant primaires sont piégées au sein de cristaux de dolomite associés aux stylolites. Ces cristaux piègent également des inclusions aqueuses à salinité élevée, parfois riches en méthane et à T_h élevées. Une isochore de ce type d'inclusion aqueuse riche en méthane est reportée dans la figure 5.35. Elle présente un pied d'isochore en accord avec des conditions de pression hydrostatique à 550 bar / 160°C. Elle croise également une isochore d'inclusions hydrocarbonées à T_h de 65°C. La répartition des inclusions à hydrocarbures dans l'échantillon suggère un piégeage post stylolitisation, syn-dolomite. Ainsi la circulation d'hydrocarbures dans cette roche prendrait place entre 2,6 et 3 m.a. Les conditions actuelles du champ 850 bar / 175°C imposent une remontée de la pression depuis le remplissage initial. Les inclusions aqueuses pauvres en méthane, à T_h élevées (160°C) contenues dans la dolomite peuvent avoir deux origines : (i) un rééquilibrage des inclusions riches en méthane contenues dans la dolomite par fuite préférentielle du méthane, (ii) un piégeage ou un rééquilibrage lors d'un épisode à température plus élevée que la température actuelle. Un chemin *PT* considérant une montée en température est reporté en figure 5.35 permettant d'acquérir ces conditions. L'isochore de l'inclusion hydrocarbonée à T_h la plus basse (27,8°C), piégée dans la dolomite, est situé à de plus hautes pressions que les pressions actuelles. Cette inclusion témoigne de conditions de plus hautes pressions qu'à l'actuel ou représente un artefact. Un croisement avec une isochore d'une inclusion aqueuse à T_h de 135°C, contenant une teneur moyenne en méthane semble adapté à ces conditions de hautes pressions. Cette possibilité est également reportée en figure 5.35. Le scénario suivant est proposé : surpression du réservoir par des fluides aqueux vers 5 m.a. ; chute de pression par fracturation ; stylolitisation et mise en charge entre 2,6 et 3,0 m.a. en régime hydrostatique ; mise en pression du réservoir jusqu'à l'actuel avec une possible perte de pression récente.

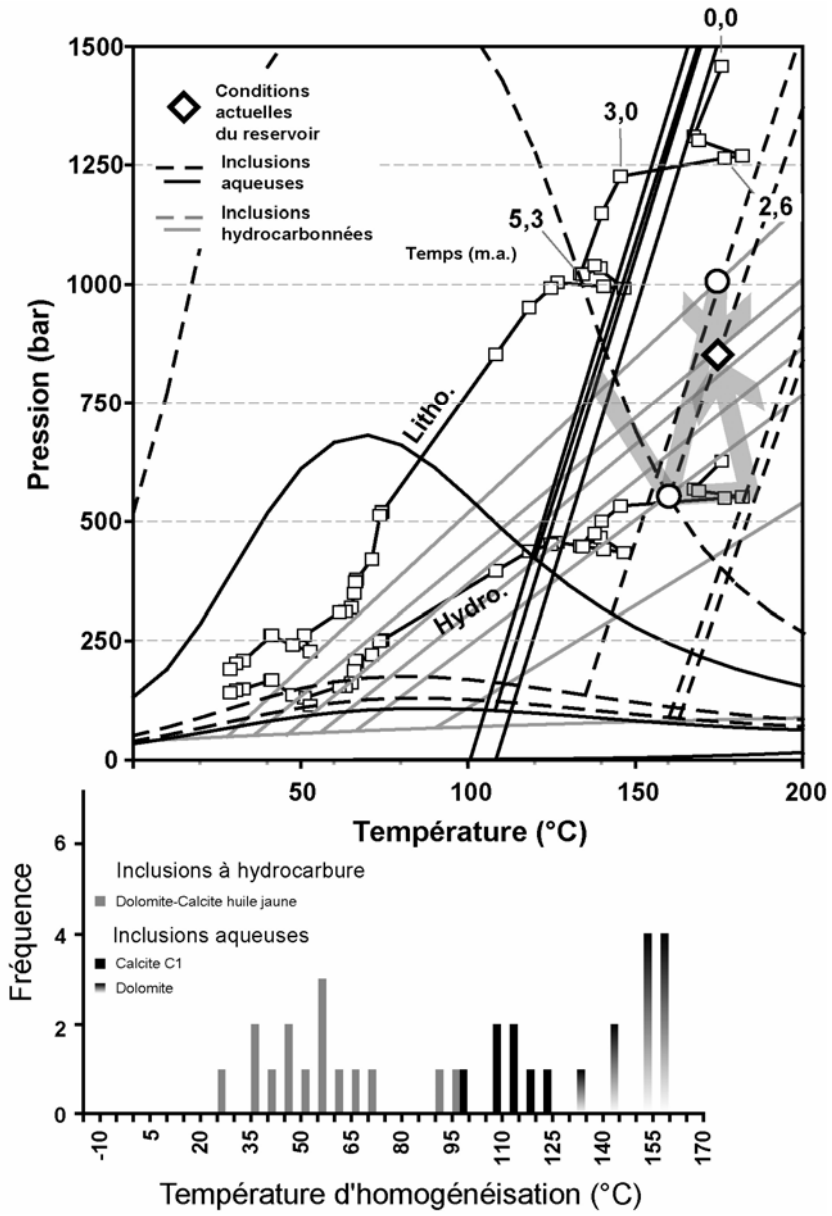


Figure 5.35. Reconstruction *PVTX* du puits Musgo-101.

5.2.3. Secteur médian, de Tecominoacán

5.2.3.1 Présentation des Champs

Le secteur de Tecominoacán rassemble plusieurs champs pétroliers profonds situés dans les niveaux mésozoiques -4500 m et -6500 m (figure 5.36). Ces champs sont dénommés Tecominoacán, Jujo, Jacinto, Paredon et Cardenas et se situent dans la région du Chiapas Tabasco, partie onshore du horst de Reforma-Akal, proche de la bordure avec le sous-bassin de Comalcalco. Tous ces champs produisent une huile légère (°API=36), mais sont dans un état de déplétion avancé. Ils consistent en une succession SE de structures chevauchantes orientées NO-SE à transport SE. Les niveaux mésozoïques sont affectés par une fracturation marquée par une composante OSO-ENE et une composante NNO-SSE. Les champs de Tecominoacán et Jujo font partie d'une même structure associée à un diapir de sel. Ils constituent le deuxième plus grand producteur de pétrole dans la région méridionale et le huitième plus grand producteur au Mexique.

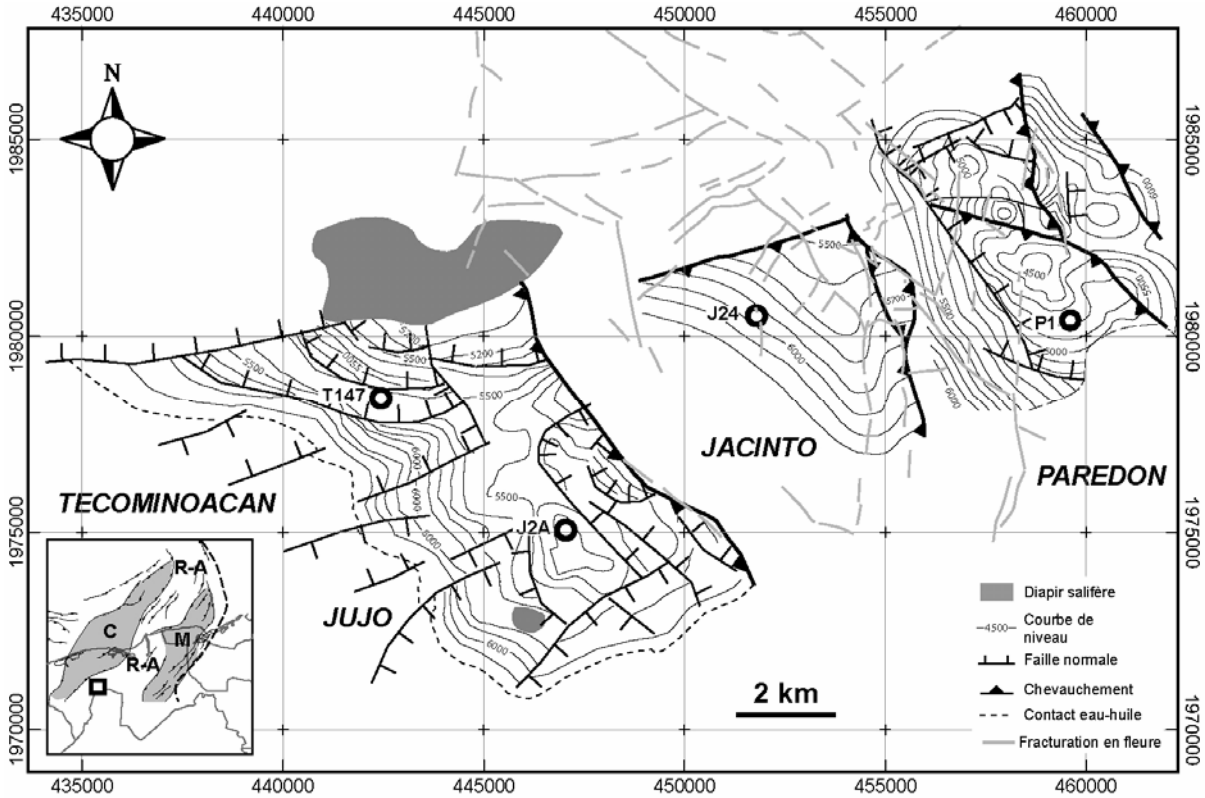


Figure 5.36. Carte du secteur de Tecominoacan rassemblant les champs pétroliers mésozoïques de Tecominoacan, Jujo, Jacinto et Paredon. Les courbes de niveaux indiquent les profondeurs du toit du Tithonien.

5.2.3.2 Pétrographie des échantillons

Les échantillons de carottes de ces puits proviennent des niveaux d'age Tithonien et présentent de grandes similitudes pétrographiques. Il s'agit de carbonates fracturées (figure 5.37, A et B)

présentant une dolomitisation totale. De rares foraminifères (globigerinidacées) pyritisés et fragments d'échinodermes témoignent d'un précurseur de carbonate marin. Les cristaux de dolomite constituant l'essentiel de la roche présentent une texture planaire euhédrale à planaire subédrale (figure 5.37, D et E) avec un coeur de cristal d'aspect sale (*dirty core dolomite*) typique des dolomites de remplacement

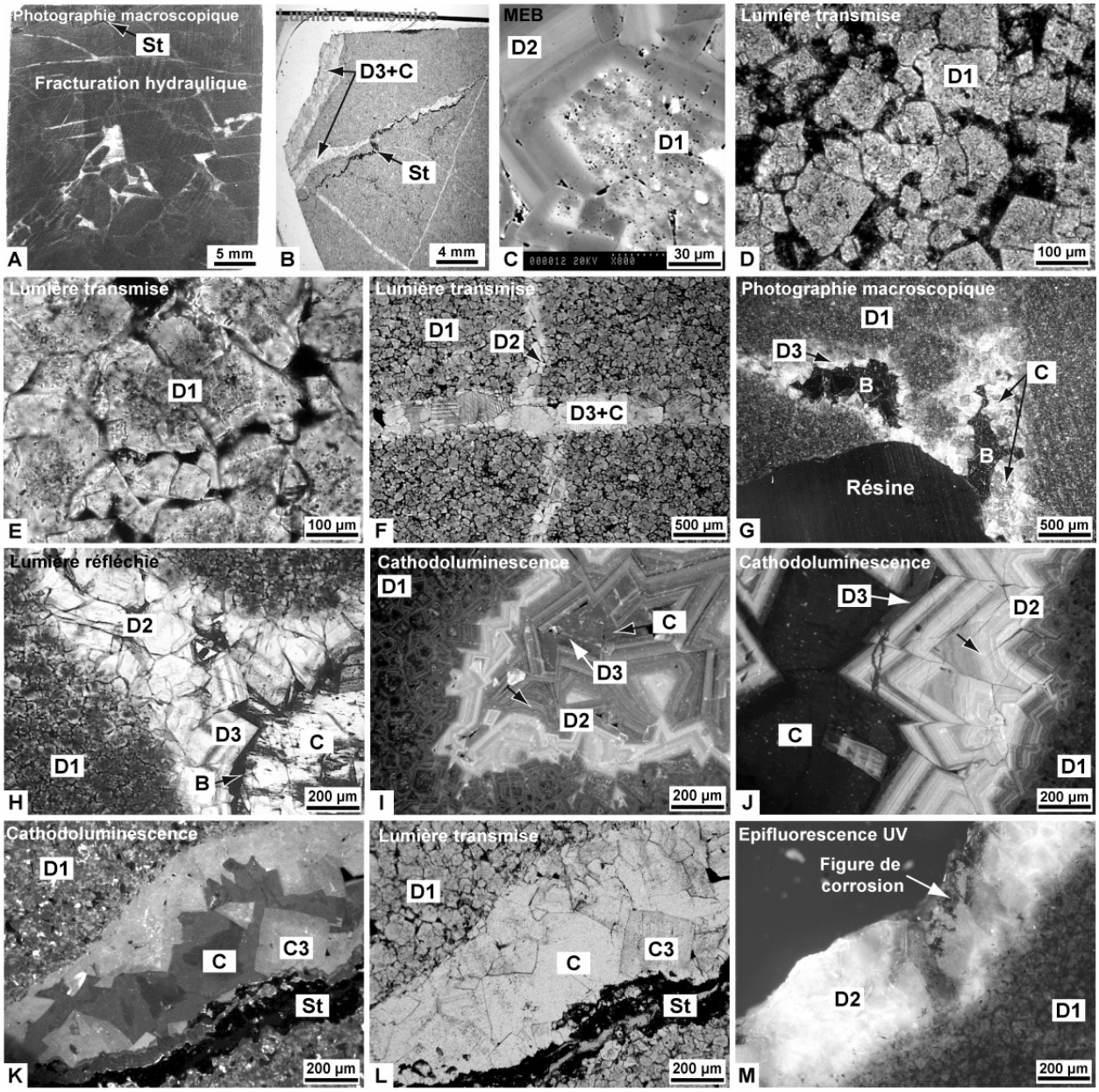


Figure 5.37. Photographies en macroscopie et microscopie optique à transmission, en cathodoluminescence, épifluorescence et en imagerie MEB de carottes de forages des puits Tecominoacan, Paredon, Jujo et Jacinto. St : stylolite ; B : pyrobitume ; C : calcite ; D(1, 2, 3) :dolomite.

En imagerie MEB, en mode électrons rétrodiffusés, Les coeurs de cristaux de dolomite montrent de nombreuses cavités et une grande variabilité de niveaux de gris témoignant d'une grande variabilité compositionnelle (figure 5.37, C). Un ciment dolomitique (D_2) est fréquemment présent en surcroissance autour des cristaux de dolomites de remplacement. Le

ciment dolomitique est translucide, bien cristallisé et pauvre en inclusions. Les espaces intercristallins sont constitués de matière brune riche en pyrite et en minéraux alumino-silicatés. Tous les échantillons montrent une étape de dissolution/fracturation comblée par le ciment D_2, en surcroissance sur D_1 (figure 5.37, F, H et I). La fracturation est de type fracturation hydraulique ou fragile. Le ciment dolomitique adopte une texture planaire subhédrale voire non planaire dans le cas de Jujo. Les cristaux montrent généralement une forte luminescence sous illumination UV (figure 5.37, M). En CL et en imagerie MEB (électrons rétrodiffusés, figure 5.37, C, I et J), ils présentent une zonation traduisant une variation de composition entre les différentes bandes en éléments majeurs (teneur en Mg) et en éléments traces (Mn et Fe principalement). En CL, les bandes de luminescence s'organisent en une première zone constituée de bandes faiblement luminescentes suivie par une zone d'alternance de bandes de forte luminescence. Les dernières surcroissances de cette génération montrent une intensité variable de la luminescence sous épifluorescence UV allant de moyennes à de faibles luminescences. Enfin, en surcroissance sur les générations précédentes, une nouvelle génération de ciment dolomitique D_3 précipite, marquant une nouvelle étape de dissolution/fracturation de la roche. Cette génération de ciments, bien développée à Paredon présente une texture de saddle dolomite et une luminescence homogène faible rougeâtre. Une calcite de blocage constitue invariablement le dernier ciment à précipitant dans les pores de la roche. Des pyrobitumes sont parfois présents à l'interface dolomite-calcite, moulant alors les cristaux de dolomite (figure 5.37, G). La dernière étape diagénétique visible en pétrographie classique est une étape de stylolitisation. Les stylolites horizontaux, soulignés par une accumulation de matière brune constituée principalement d'argile, recoupent toutes les générations de ciments (figure 5.37, K et L).

5.2.3.3 Composition chimique et isotopique

Des mesures *in-situ* réalisées par microsonde électronique et ionique ont été obtenus sur la dolomite de remplacement, les ciments dolomitiques et calcitiques de l'échantillon Paredon-1. les éléments dosés par la microsonde électronique sont Mg, Ca, Mn, Fe, Sr, Zn et Pb. Les points de mesures sont localisés sur la figure 5.38 et les résultats sont compilés dans le Tableau 5.10. Les éléments majeurs montrent que les dolomites sont stoichiométriques et la calcite est très faiblement magnésienne. Les quantifications des éléments traces sont globalements sous la limite de détection de la technique sauf pour le manganèse et le fer. Seule la dolomite de remplacement présente une teneur en fer mesurable de 130 ppm. Les teneurs en manganèse sont également mesurables dans le ciment dolomitique pour les bandes de forte luminescence en CL, elles se situent- entre 97 et 458 ppm (Tableau 5.10). Les fluides responsables de la précipitation des ciments semblent être réducteurs (incorporation du Mn^{2+} dans la dolomite) et non ferreux.

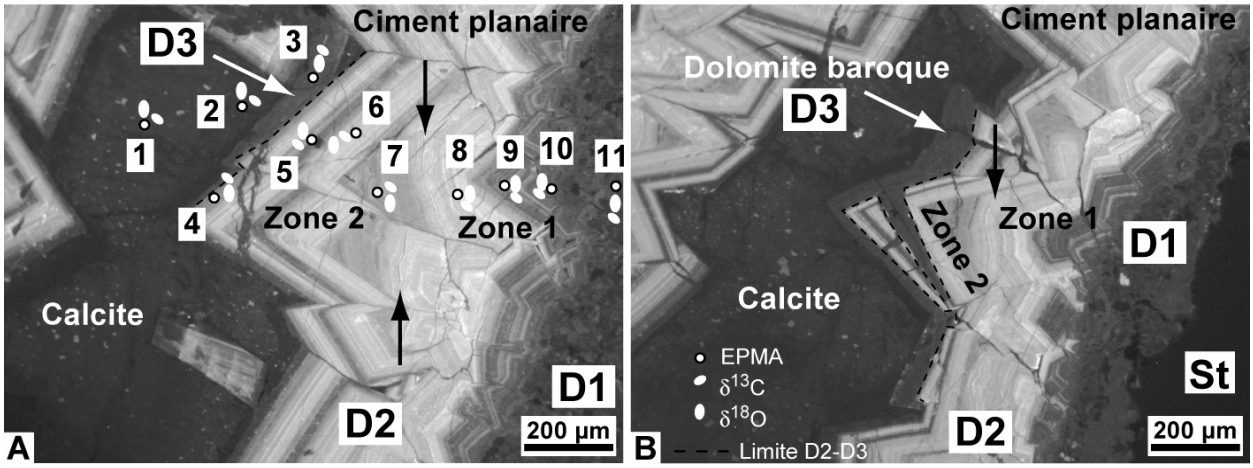


Figure 5.38. Photographiesen cathodoluminescences de l'échantillon Paredon-1 montrant les positions des points de mesures réalisées par les sondes électronique et ionique.

Tableau 5.10. Résultats des points de mesures in-situ de microsondes électronique et ionique réalisés sur les phases minérales (dolomite et calcite) de l'échantillon de puits Paredon-1.

Minéral	Point	Mg (mol%)	Ca (mol%)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	δ18O (PDB)	δ13C (PDB)	Erreur δ18O	Erreur δ13C	CL
C	1	0,3	99,7	<l.d.	<l.d.	0,3	-3,67	0,39	0,53	Faible
C	2	0,1	99,9	<l.d.	<l.d.	-3,2	-4,08	0,39	0,52	Faible
D3	3	47,8	52,2	<l.d.	<l.d.	-9,2	-0,96	0,39	0,42	Faible
D2	4	48,2	51,8	97	<l.d.	-10,3	-	0,39	-	Forte
D2	5	48,8	51,2	<l.d.	<l.d.	-9,4	2,55	0,39	0,43	Forte
D2	6	49,1	50,8	418	<l.d.	-9,3	3,75	0,39	0,42	Forte
D2	7	48,9	51,1	208	<l.d.	-6,8	0,92	0,39	0,40	Forte
D2	8	48,5	51,4	458	<l.d.	-6,2	0,18	0,39	0,42	Forte
D2	9	47,2	52,8	<l.d.	<l.d.	-6,9		0,39	-	Faible
D2	10	48,6	51,4	<l.d.	<l.d.	-	-	-	-	Faible
D1	11	49,3	50,7	<l.d.	130	-5,4	-2,96	0,39	0,40	Faible

Les mesures des isotopes stables du carbone et de l'oxygène ont été réalisées par la sonde ionique, suivant la localisation des points présentée sur la figure 5.38, et permettent de calculer les rapports isotopiques $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ (Tableau 5.10). Les valeurs de $\delta^{18}O$ présentent tout d'abord des valeurs comprises entre -5,4‰ et -6,9‰ dans la dolomite de remplacement et les premières bandes de D2 (zone 1) suivie par une brusque diminution vers -10‰ au sein des denières bandes de D2 (zone 2) et dans D3. La calcite signe une brutale augmentation des valeurs de $\delta^{18}O$. Les valeurs de $\delta^{13}C$ sont négatives dans la dolomite de remplacement, positives dans D2 puis à nouveau négatives dans D3 et la calcite.

5.2.3.4 Etude des inclusions fluides

Les inclusions hydrocarbonées dans ces échantillons sont contenues dans la calcite et parfois dans les dernières générations de ciments dolomitiques. Dans la dolomite, les inclusions hydrocarbonées sont rares, leur répartition n'est pas uniforme mais plutôt localisée. Elles sont

parfois rassemblées suivant de petits plans d'inclusions. Elles semblent remplir des inclusions préexistantes au niveau de bandes de dolomite riches en petites inclusions aqueuses ou décrépitées. Il s'agit d'inclusions biphasées L_{Hc}-V très petites (5 à 10 µm), de formes régulières, contenant une huile translucide à Jacinto et jaune dans les ciments dolomitiques des autres puits. A Jujo, de rares inclusions dans la dolomite sont monophasées. L'étude en microspectrométrie infrarouge des inclusions à huile jaune monophasée et biphasée indique que les huiles contiennent entre 19 % et 29 % de méthane, une absence de CO_2 et un rapport CH_2/CH_3m variant entre 3,5 et 4,1 (annexe 2). Leurs fractions volumiques vapeur à 20°C varient entre 0,1% et 4% (annexe 3). Le projeté de ces fractions volumiques vapeurs à 20°C en fonction de la T_h (figure 5.39) indique une composition de type huile très lourde.

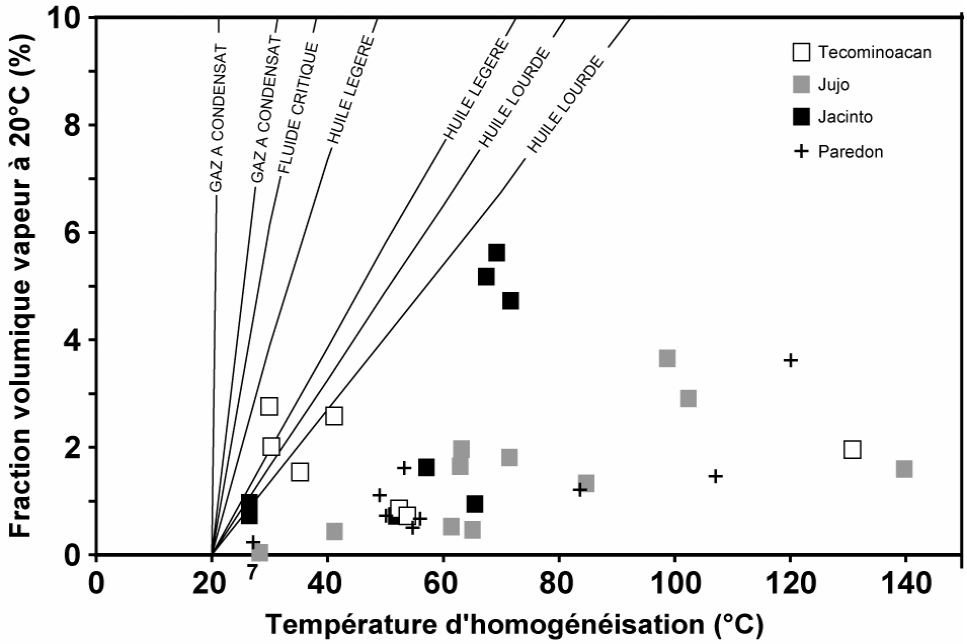


Figure 5.39. Diagramme des fractions volumiques vapeur (φ_{vap}) à 20°C en fonction des températures d'homogénéisation des inclusions hydrocarbonées mesurées dans les échantillons du secteur de Tecominoacán.

Dans la calcite, les inclusions hydrocarbonées sont plus abondantes et montrent une grande diversité de contenus. On distingue :

- des inclusions très sombres à noires ne montrant pas nettement de phase liquide mais plutôt une phase solide de bitume; majoritairement non fluorescentes, elles montrent parfois une légère fluorescence au cœur des inclusions.
- des inclusions monophasées à huile translucide à jaune (figure 5.40, E, G et H), souvent de forme simple en cristal négatif de calcite à allongée.
- des inclusions biphasées (L_{huile}-S_{bitume}) où l'huile translucide enrobe le solide brun sombre.
- des inclusions biphasées (L_{huile}-V) montrant une huile translucide à jaune (figure 5.40, B, E, F et H).

- des inclusions triphasées (L_{huile}-$S_{minéral}$-V) où l'huile est de couleur brun clair, la bulle de gaz est sombre et présente un fort contraste avec l'huile (figure 5.40, F).
- des inclusions triphasées (L_{huile}-S_{Bitume}-V) dont les parois sont tapissées d'hydrocarbures visqueux contenant une huile brun clair (figure 5.40, C).Une phase vapeur est présente dans l'huile à 20°C. On remarque un effet de polarisation : l'huile brun clair devient plus foncée avec la rotation du polariseur. Aucune variation volumique des hydrocarbures tapissant les parois des inclusions n'a été perçue au cours du chauffage de ces inclusions.
- des inclusions multiphasées, complexes contenant plusieurs huiles, translucide et jaune, un solide brun foncé ainsi qu'une phase vapeur localisée dans l'huile jaune.
- des inclusions multiphasées (L_{aqueux}-L_{huile}-S_{bitume}-V) où le solide, composé par un bitume brun, est enrobé par une huile liquide translucide possédant une phase vapeur. Cet ensemble baigne dans un liquide aqueux (figure 5.40, D) qui mouille les parois.

L'huile jaune montre en FT-IR des teneurs en méthane variant de 19 % à 25%, une absence de CO_2 et un rapport CH_2/CH_3 variant entre 2,2 et 3,9 (annexe 2).

Toutes ces inclusions se rencontrent ensemble, au sein de mêmes cristaux, sans distinction possible de chronologie.

A Jacinto, la calcite contient deux types d'inclusions à hydrocarbures. Le premier type, très homogène et le plus commun, consiste en inclusions contenues dans des plans de fracture, de petites à moyennes tailles (entre 5 et 20 µm) et de forme régulière. Elles sont biphasées (L_{oil}-V) avec une huile translucide possédant une couleur bleue intense sous fluorescence-UV. L'huile montre également un effet de polarisation, avec un fort contrste de relief lors de la rotation du polariseur. L'étude en microspectrométrie infrarouge des inclusions montre la présence de CO_2 à hauteur de 1%, de méthane autour de 28%. Le rapport CH_2/CH_3m est égal ici à 2 (annexe 2).

Le second type consiste en inclusions translucides de taille relativement importante (de l'ordre de la dizaine à la trentaine de microns), de forme régulière (figure 5.40, H), à découpée. L'effet de polarisation est fort. En fluorescence UV, le contenu de ces inclusions n'est pas homogène. En effet, deux liquides non miscibles montrent des teintes de fluorescence-UV différentes : un liquide fluoresce dans les teintes vert pâle, tandis que le second liquide ne fluoresce presque pas. Cependant à 100°C, ce second liquide acquièrt une luminescence orange irréversible. A 20°C, ces inclusions sont monophasées (L), la phase vapeur n'apparaît qu'entre -19°C et -29°C. Ces inclusions montrent en FT-IR la présence de méthane autour de 20%, de composés aliphatiques et l'absence de CO_2. Le rapport CH_2/CH_3 est variable entre 1,7 et 3,2 (annexe 2). Le signal de la bande de l'eau dans les inclusions est important.

Les fractions volumiques vapeur à 20°C des inclusions hydrocarbonées piégées dans la calcite varient entre <0,1% et 6% (annexe 3). Le projeté de ces fractions volumiques vapeurs à 20°C en fonction de la T_h (figure 5.39) indique des compositions de type huile très lourde présentes dans tous les échantillons, ainsi que des composition de type huile lourde à Tecominoacán et Jacinto.

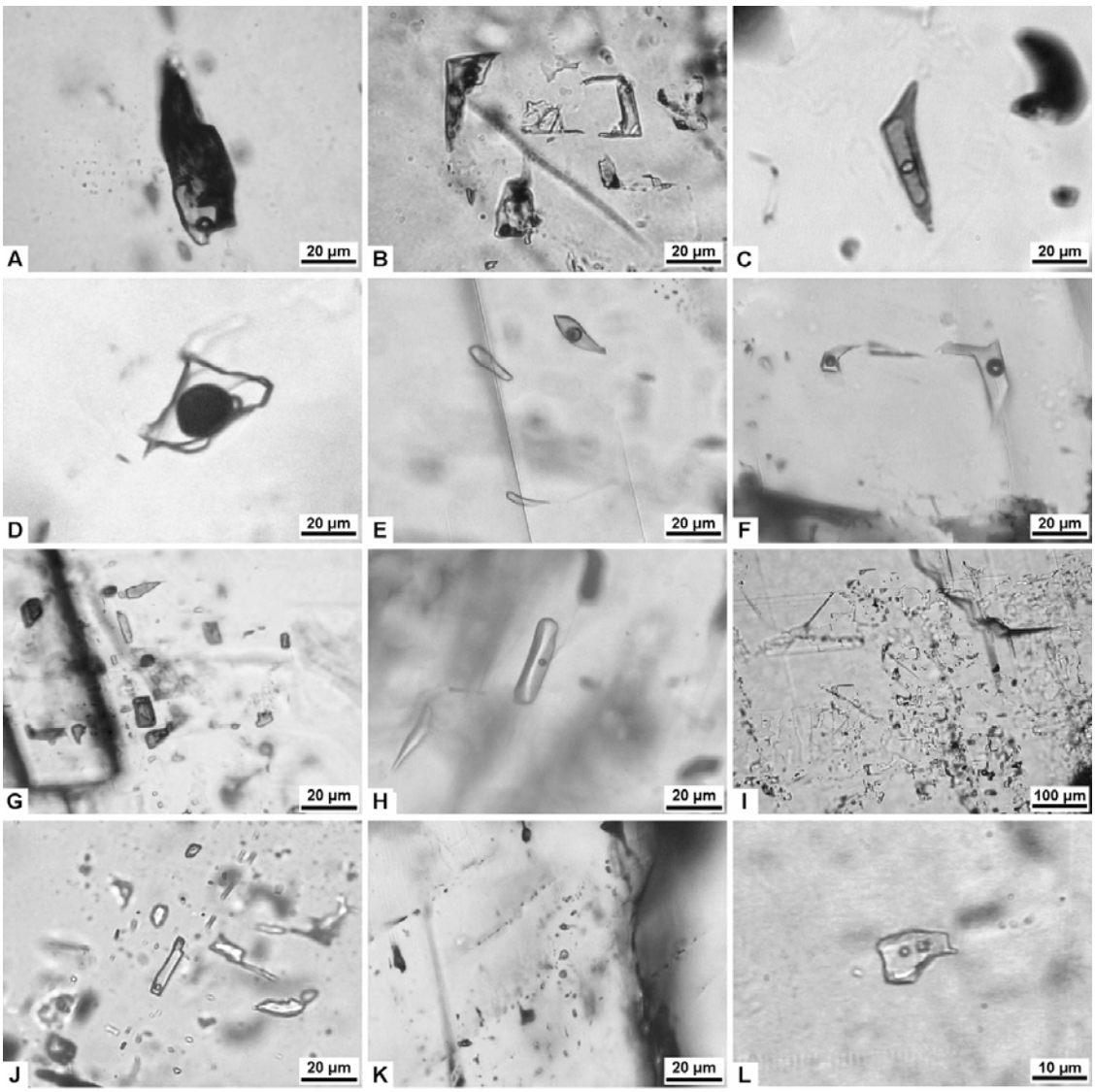


Figure 5.40. Photographies en microscopie optique des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées contenues dans les ciments calcitiques des champs du secteur de Tecominoacán.

Les inclusions aqueuses dans la dolomite sont biphasées (L-V) de petite taille, contenues dans les surcroissances en association avec des inclusions décrépitées ou hydrocarbonées.

Les inclusions aqueuses dans la calcite, nombreuses à Tecominoacán et plus rares au niveau des autres champs, ont des formes et des tailles variables. Elles sont généralement biphasées (L-V) et pauvres en méthane, avec des teneurs variant de 0 à 0,052 molal à l'homogénéisation. Leur salinité est faible à Tecominoacán (0,8 à 3,6 molal eq. NaCl) et plus élevée à Paredon et Jacinto (4,5 à 5,6 molal eq. NaCl). Quatre types d'inclusions sont présents dans ces échantillons :

- des plans d'inclusions aqueuses monophasées, petites et de forme régulière, dépourvues de méthane et d'espèces soufrées, de salinité faible autour de 0,8 molal eq. NaCl (annexe 1). Le refroidissement à une température basse (supérieure à la température de congélation) n'a pas permis d'obtenir une bulle de vapeur. Seule une inclusion a montrée une homogénéisation à 40°C.

- des inclusions biphasées (L_{aq}-V) ne contenant aucun gaz dissous, de salinité faible à T_h faibles comprises autour de 75°C.
- des inclusions biphasées (L_{aq}-V) renfermant de faibles concentrations en méthane, accompagnées parfois, à Tecominoacán, d'espèces soufrées (mélange H_2S(aq) et HS^-), de salinités variables. Leur étude en microthermométrie indique des T_h très variables entre 90°C et 145°C.
- des inclusions triphasées (L_{aq}-S-V) piégeant un solide de dolomite (figure 5.40, L). La phase liquide montre de faibles à fortes salinités et des teneurs en méthane faibles (annexe 1). L'étude en microthermométrie de ce type d'inclusion montre des T_h comprises dans un intervalle allant de 90°C à 100°C.

5.2.3.5 Reconstruction PVTX

Les modélisations des fluides aqueux et des pétroles piégés dans les inclusions fluides ont été réalisées à partir des données issues de microthermométrie, microspectrométrie Raman et infrarouge et CLSM. Le but de ces modélisations est de tracer les isoplèthes et les isochores, dans un diagramme *PT*, pour les inclusions des différentes phases minéralogiques présentes dans l'échantillon. Les résultats ont été compilés dans la figure 5.41.

A Tecominoacán (figure 5.41), les inclusions à hydrocarbures possèdent majoritairement des T_h faibles centrées autour de 30°C. De plus rares inclusions présentent des T_h plus faibles (5°C) ou plus élevées (50 à 65°C). Les isochores des inclusions à hydrocarbures à T_h élevées passent par les conditions *PT* actuelles et peuvent être considérées comme des inclusions rééquilibrées aux conditions *PT* actuelles. L'isochore représentative des inclusions aqueuses à T_h de 110°C croisent le groupement d'isochores des inclusions hydrocarbonées à T_h comprises entre 35°C et 40°C pour des conditions *PT* de 750 bar / 140°C. Les isochores des inclusions aqueuses à T_h comprises entre 80°C et 100°C croisent le groupement d'isochore des inclusions hydrocarbonées majoritaires dans une fenêtre de conditions *PT* de piégeage potentielles comprise entre 100°C et 125°C en température, et entre 400 bar et 750 bar en pression. Ces mêmes isochores aqueuses croisent également l'isochore de l'inclusion hydrocarbonée à T_h de 3,2°C. Elles définissent deux conditions *PT* de piégeage potentiels à 900 bar / 125°C et 1050 bar / 135°C. Le gradient lithostatique passe par les premières conditions *PT* de 900 bar et 125°C. Les inclusions aqueuses à T_h faibles (55-65°C) traduisent des températures faibles et ne semblent pas liées à une histoire en relation avec les hydrocarbures. Un chemin *PT* est proposé en interprétation pour ce champ en figure 5.41. La charge du réservoir aurait eu lieu entre 5,3 et 3,6 m.a., suivie par une montée en pression du réservoir jusqu'en condition lithostatique. Une chute de la pression dans le réservoir, lors d'un épisode de fracturation, aurait favorisée sa stylolitisation.

A Jujo, la reconstruction *PVTX* est difficile, compte tenu de la faible quantité d'inclusions aqueuses observées et de luminescence de la dolomite qui perturbe l'analyse Raman. La large répartition des isochores des inclusions hydrocarbonées sous les conditions *PT* actuelles du réservoir semble traduire des conditions hydrostatiques prédominantes dans le réservoir. Les inclusions à T_h les plus faibles suggèrent par ailleurs de potentielles conditions *PT* légèrement plus élevées qu'à l'actuel.

A Paredon, les isochores aqueuses et hydrocarbonées des différents groupes de T_h se croisent en de multiples points. Notons que les conditions actuelles se situent sur les isochores des inclusions à hydrocarbures à T_h de 55°C et des inclusions aqueuses à T_h de 105°C. Un scénario possible est reporté en figure 5.41. Ce scénario permet d'obtenir une chute de pression de 400 bar favorisant la stylolitisation de la roche réservoir observée sur les échantillons comme dernière étape diagénétique. Dans ce chemin *PT*, si le point de croisement entre les inclusions hydrocarbonées de T_h les plus faibles avec les inclusions aqueuses à T_h de 80°C-85°C paraît fondé, les conditions de piégeage des inclusions aqueuses à T_h comprises entre 60°C et 75°C le sont moins. Elles pourraient provenir d'un épisode de piégeage à haute pression, antérieur à l'arrivée des hydrocarbures. D'autre part les expérimentations de piégeage de fluides hydrocarbonés et aqueux à hautes pressions dans la calcite et ramenée aux conditions de surface (cf. Chapitre 4 § 4.1) ont montrées qu'un faible pourcentage d'inclusions aqueuses pouvait acquérir des T_h inférieurs au T_h attendues. Ainsi les faibles T_h (60-75°C) des inclusions aqueuses pourraient être acquises par le mécanisme de compressibilité différentiel du minéral et du fluide évoqué au chapitre 4. La charge du réservoir aurait lieu autour de 2 m.a.

A Jacinto, les inclusions à hydrocarbures présentent deux générations. Une génération primaire montre des T_h faibles centrées autour de 25°C. Une autre génération d'inclusions piégées dans des plans de petites inclusions possède des T_h variant entre 25 et 100°C. Le caractère primaire ou secondaire des rares inclusions aqueuses piégées dans ces mêmes cristaux de calcite demeure indéterminé. L'association des isochores des inclusions aqueuses avec l'une ou l'autre génération d'inclusions hydrocarbonées est envisageable. Les chemins *PT* des deux cas de figure sont considérés dans la figure 5.41. Le croisement des isochores des inclusions hydrocarbonées primaires avec les isochores des inclusions aqueuses renseignent sur des conditions de piégeage à 675 bar /130°C atteinte vers 3,6 m.a.. Les inclusions de deuxième génération à T_h les plus faibles traduisent un piégeage dans des conditions similaires. Les isochores des inclusions hydrocarbonées à T_h supérieur à 50°C décrivent un faisceau confondu avec le gradient hydrostatique. Cette configuration indique un retour de conditions de surpression des inclusions primaires vers des conditions de pressions normales. Ce retour signerait une chute de pression pouvant correspondre à une étape de fracturation. Quelques inclusions aqueuses sont en équilibres avec les conditions *PT* actuelles.

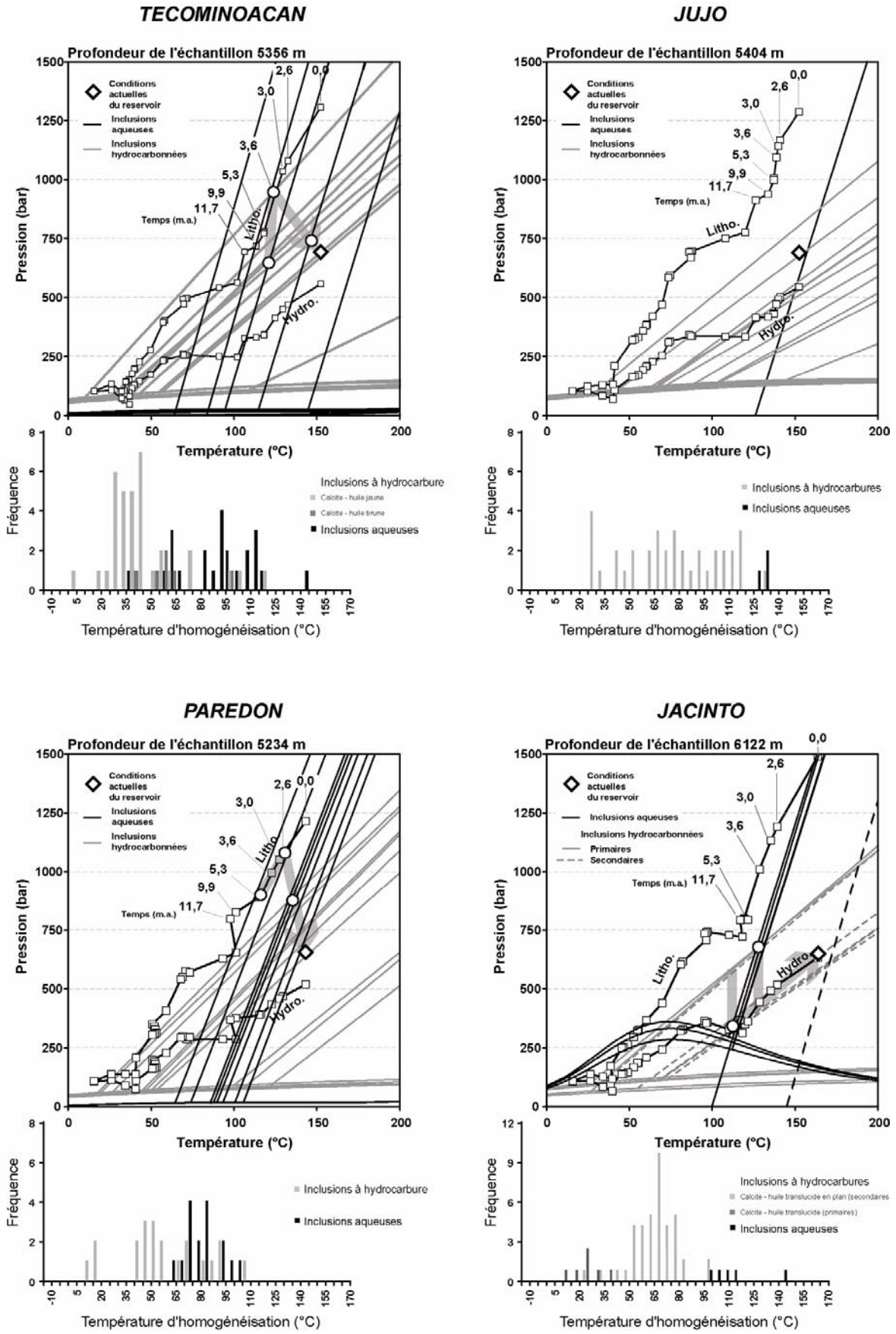


Figure 5.41. Diagramme *PT* rassemblant les isoplèthes et isochores obtenues des modélisations des fluides aqueux et pétroliers contenus dans les inclusions fluides des échantillons des puits Tecominoacan-447, Jujo-2A, Paredon-1 et Jacinto-24. Les courbes d'évolution des conditions hydrostatiques et lithostatiques en fonction de la température des niveaux Tithonien, calculées par PetroMod sont également reportées pour chaque puits.

Les reconstructions *PVTX* pour ce secteur convergent vers un scénario où les événements de surpressions et de chutes de pression semblent tenir une place importante dans l'histoire des réservoirs. La pression fluide, lors de surpression, tendrait à avoir un régime de contrainte isotrope sur les réservoirs jusqu'à ce que cette surpression atteigne le seuil de rupture de la couverture. Une fracturation aurait alors lieu libérant une partie de la charge des réservoirs jusqu'à des conditions hydrostatiques. La chute de la pression fluide entraînerait une augmentation de la pression effective et l'installation d'un régime de pression anisotrope. Des phénomènes de pression/dissolution auraient lieu dans les carbonates perpendiculairement à la contrainte principale verticale. Ce mécanisme est en accord avec la stylolitisation finale observée dans les échantillons.

5.2.4. Secteur médian, Complexe A.J. Bermudez

5.2.4.1 Présentation des champs

Le complexe A.J. Bermudez est un des plus importants regroupements de champs pétroliers mésozoïques, producteurs de la partie onshore du horst de Reforma-Akal. Les champs se situent entre 4000 m et 2500 m de profondeur. Il est constitué par les champs de Samaria, Iride, Cunduacan, Oxiacaque et Tres Pueblos (figure 5.42), tous dans un état de déplétion avancé. Ils produisent une huile lourde (°API=29) sous assistance d'injection d'eau. Ces champs s'organisent en une structure anticlinale en toit de chevauchement NO-SE à transport SE percée par un diapir de sel. Ceux-ci présentent également une fracturation des niveaux mésozoïques présentant deux orientations préférentielles avec une composante OSO-ENE et une composante NNO-SSE.

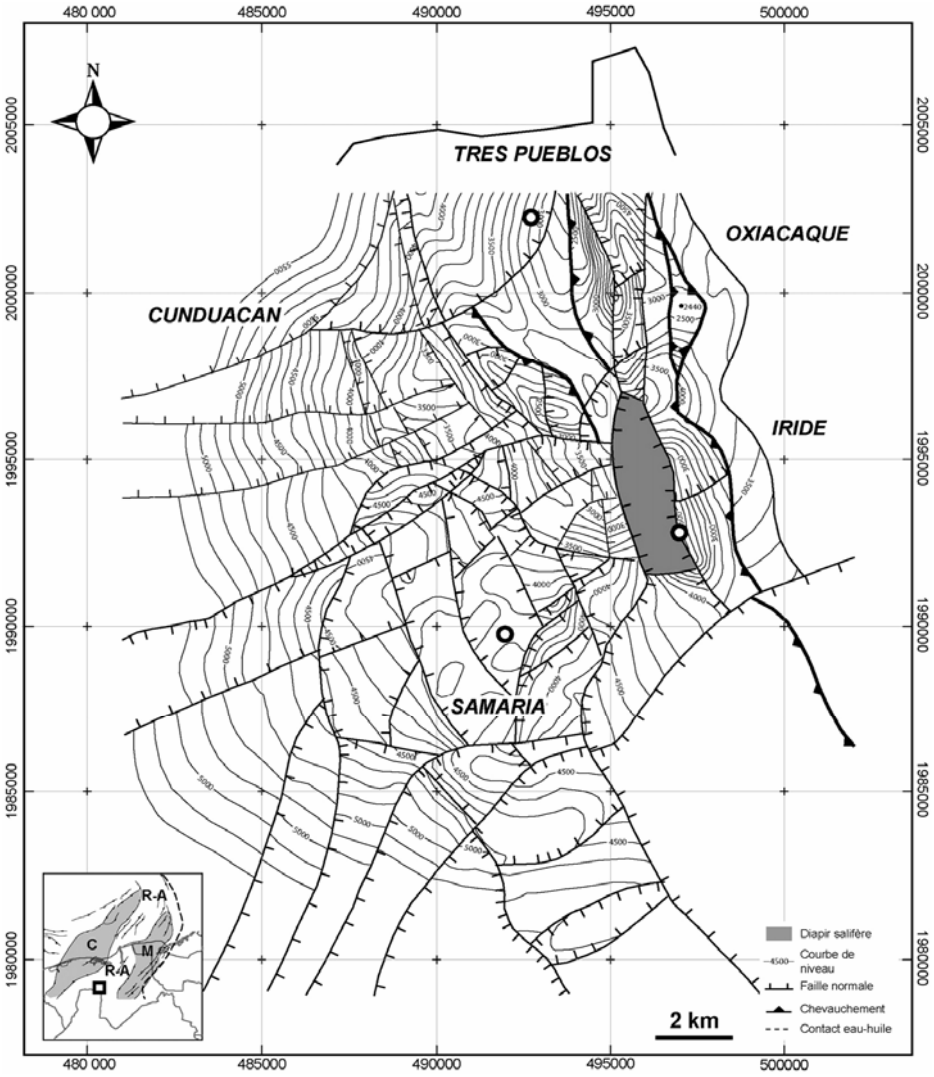


Figure 5.42. Carte du secteur du complexe A.J. Bermudez rassemblant les champs pétroliers mésozoïques de Samaria, Iride, Cunduacan, Oxiacaque et Tres pueblos. Les courbes de niveau indiquent les profondeurs du toit du Crétacé.

5.2.4.2 Pétrographie des échantillons

Les carottes de forages proviennent des niveaux oxfordiens dans le cas d'Iride, crétacé inférieur à Tres Pueblos et crétacé supérieur à Samaria. Leurs pétrographies sont très différentes.

5.2.4.2.1 Iride-140

L'échantillon de carotte du puits Iride 140, provient des niveaux d'âge Oxfordien entre 4325m et 4331m. Cet échantillon est un packstone-wackestone à peloïdes compact gris sombre fracturé. L'échantillon présente plusieurs épisodes de fracturations et de nombreux marqueurs de pression/dissolution type *dissolution seams*. En microscopie, le premier épisode de fracturation (F1, figure 5.43, A et F), à bordures nettes, est comblé par un ciment calcitique (C1, figure 5.43, F) à faible luminescence sous CL. De gros cristaux automorphes d'anhydrite (A1, figure 5.43, F) non limpides remplacent la matrice carbonatée en pseudomorphose et le ciment C1 suggérant leur postériorité. Dans les résidus bruns soulignant les figures de pression/dissolution, on observe en CL de petits rhomboèdres de dolomite à luminescence faible rouge. Ceux-ci montrent une teneur en fer mesurée au MEB de l'ordre de 6000 ppm. Un second épisode de fracturation à bordures nettes recoupe les figures de pression/dissolution et rouvre parfois les fractures précédentes. Ces fractures sont comblées par un ciment calcitique (C2), apparaissant zoné en CL à forte puis faible luminescence, accompagné à proximité des figures de pression/dissolution, par un assemblage de cristaux de célestite et de fluorite, ainsi que par des cristaux d'anhydrite automorphes (figure 5.42, E). D'après des mesures semi-quantitatives réalisées au MEB, les cristaux d'anhydrite (A1) présentent une teneur en strontium de l'ordre de 1% et la célestite présente une teneur en barium de l'ordre de 2%. Le ciment C2 précipite depuis les bordures des fractures ou en surcroissance autour du ciment C1 des fractures rouvertes (figure 5.42, H). Des cristaux d'anhydrite fibreux (A2), limpides sont injectés en rouvrant la fracturation (figure 5.42, D). Des fragments de ciment calcitique (C2) sont alors dispersés au sein de l'anhydrite fibreuse, fabriquant une texture en puzzle typique de la fracturation hydraulique (Jébrak, 1997) (figure 5.42, D).

La photographie H de la figure 5.42 montre la relation entre la croissance d'un cristal d'anhydrite et d'un cristal de célestite, avec le remplissage calcitique de la fracture. On observe que ces cristaux croissent librement jusqu'à leur rencontre avec les cœurs (C1) des cristaux de calcite. Les surcroissances calcitiques (C2) croissent également librement jusqu'à la rencontre avec les cristaux d'anhydrite et de célestite. Le ciment C2 en surcroissance sur C1 dans une fracture rouverte, l'anhydrite (A1) et le cristal de célestite sont contemporains.

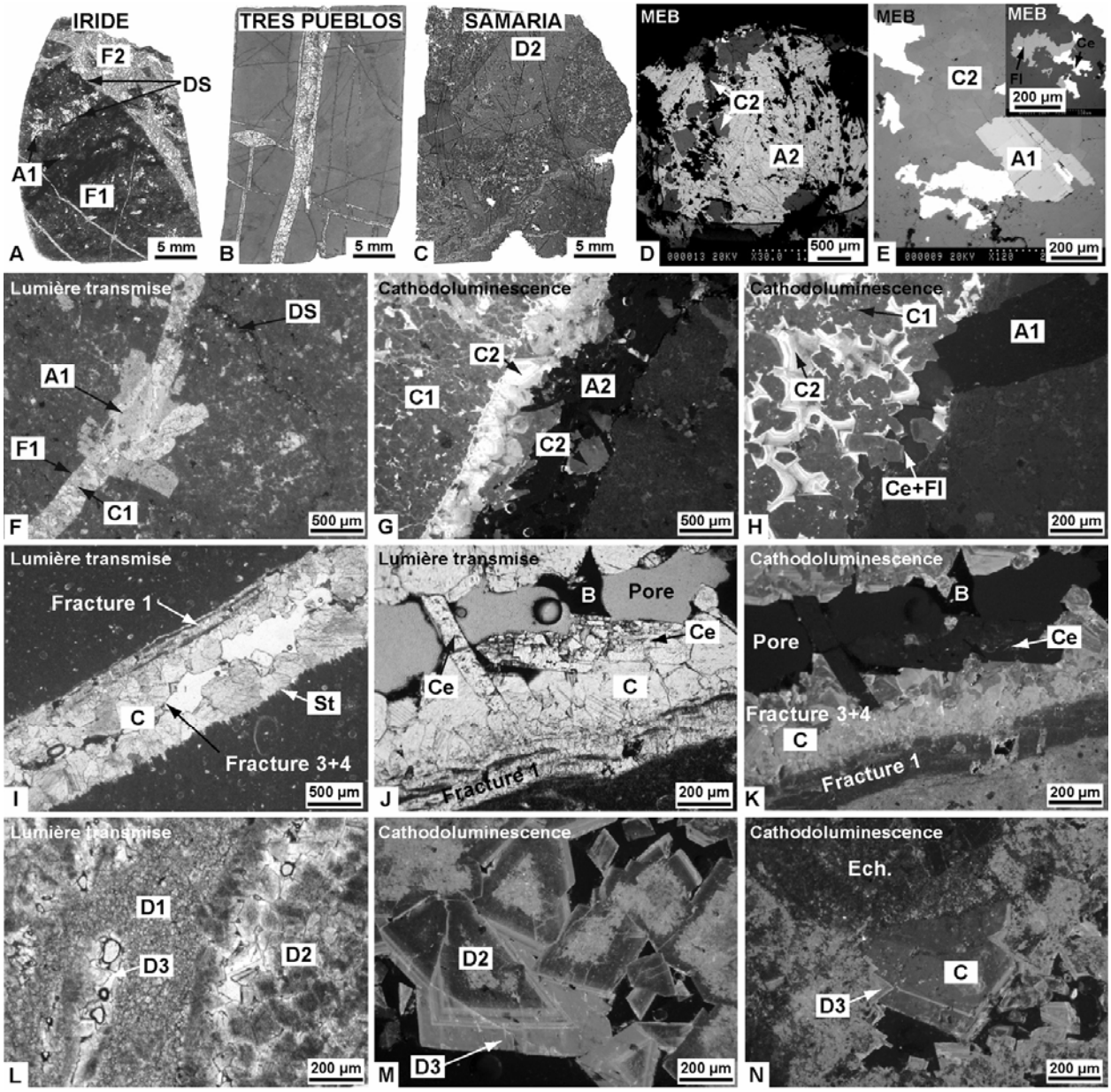


Figure 5.43. Photographies des échantillons Iride (A, D-H), Tres Pueblos (I-K) et Samaria (L-N) en microscopie optique en lumière transmise et en cathodoluminescence. B : bitumes, St : stylolite ; Ce : célestite ; Fl : fluorite ; A : anhydrite ; C : calcite ; D : dolomite ; F : fracture.

5.2.4.2.2 Tres Pueblos-1A

L'échantillon de carotte du puits Tres Pueblos 1A, provient des niveaux d'âge Crétacé inférieur, plus précisément des niveaux Valanginien entre 3562 m et 3569 m. En macroscopie, cet échantillon consiste en un calcaire fin compact beige clair, à texture mudstone. Il présente plusieurs fracturations régulières comblées par des ciments calcitiques accompagnés localement de bitumes entre les cristaux. En microscopie, on observe une matrice carbonatée constituée par un mudstone à foraminifères montrant localement des concentrations de grains de pyrite. La matrice présente plusieurs générations de fracturation, chacune comblée par un ciment calcitique de teintes variables sous CL. Le dernier ciment calcitique comblant la dernière génération de fracture est accompagné par des cristaux de célestite et par des bitumes moulant

les cristaux. La chronologie entre les différentes générations de fractures est possible par l'observation en cathodoluminescence suivant le principe de recoupement des fractures. On peut ainsi différencier quatre épisodes différents de fracturation. La présence d'épontes au sein du ciment calcitique du premier épisode de fracture suggère une ouverture progressive (figure 5.43, I et J). Le second et le troisième épisode produit des fractures à bordures nettes. Enfin le quatrième épisode crée des fractures étroites comblées par un assemblage de ciment calcitique, de célestite et de bitume. Le ciment calcitique croît parfois en surcroissance depuis les ciments des générations précédentes des fractures rouvertes (figure 5.43, I et J). Plusieurs fractures sont ouvertes depuis l'emplacement d'un stylolite (figure 5.43, I).

5.2.4.2.3 Samaria-105

L'échantillon de carotte du puits Samaria 105, provient des niveaux d'âge Crétacé supérieur entre 4378 m et 4382 m. En macroscopie, cet échantillon consiste en une brèche hétérométrique de couleur crème entièrement dolomitisée (matrice et éléments de brèche). Les fragments de calcaire poly-centimétriques dolomitisés présentent une importante porosité. On distingue également une légère fracturation. En microscopie, la matrice est constituée par une microdolosparite (D1, figure 5.43, L) de remplacement à texture planaire subhédrale (Sibley & Gregg, 1987), unimodale. Les éléments de brèche montrent une dolomitisation de remplacement. Les coeurs de cristaux sont de type *dirty core dolomite*, typique des dolomites de remplacement, à texture planaire subhédrale à planaire euhédrale, unimodale à gros cristaux (D2, figure 5.43, L et M). A proximité d'actuels pores et au niveau de ces gros cristaux de dolomites de remplacement affectant les éléments de brèche, les cristaux de dolomite présentent des surcroissances de ciment dolomitique baroque (D3, figure 5.43, M et N). Des cristaux d'anhydrite, comblent partiellement la porosité entre les surcroissances translucides de dolomite.

Des éléments de brèche présentent de nombreux fragments d'échinodermes non remplacés par la dolomite, présentant une forte dissolution. Au niveau des figures de dissolution des fragments d'échinodermes, des cristaux euhédraux de ciment calcitique tapissent en surcroissance les pores (figure 5.43, N). Un sédiment interne recouvre ces ciments dolomitiques et calcitiques. L'échantillon présente également une fine fracturation partiellement cimentée par de la dolomite. Localement, cette fracturation est accompagnée de matière brune bitumineuse tapissant par endroit les pores. Les cristaux de dolomite dans les fragments de brèche à échinodermes présentent également une forte dissolution, montrant des figures de corrosion. Le sédiment interne montre deux ensembles distincts : un premièr ensemble, probablement antérieur, composé d'un mélange de microcristaux de calcite et de dolomite et un second ensemble qui n'est composé que de microcristaux de calcite.

5.2.4.3 Etude des inclusions fluides

5.2.4.3.1 Iride-140

Les inclusions à hydrocarbures se rencontrent dans les ciments calcitiques, dans la célestite et dans les gros cristaux d'anhydrite (A1). Aucune inclusion dans les cristaux d'anhydrite en baguettes (A2) n'a été observée. Dans la calcite et l'anhydrite A1, les inclusions se répartissent suivant des plans recoupant tous les cristaux (figure 5.44, A et B). En revanche, dans la célestite, les inclusions semblent contemporaines de la précipitation du minéral, ne se répartissant plus en plans mais de façon isolées (figure 5.44, C). Ceci suggère une arrivée des hydrocarbures postérieure aux ciments calcitiques C1 et C2, à l'anhydrite A1, mais syn-célestite et anté-anhydrite A2 (baguettes). Dans la calcite et dans l'anhydrite A1, les inclusions à hydrocarbure, en majorité, sont de type biphasé (L_{huile}–V) et contiennent une huile de couleur jaune à jaune foncée et une bulle de vapeur petite et sombre (figure 5.44, B). De plus rares inclusions, du même type, sur des plans différents montrent une huile plus claire. Enfin deux inclusions, dans la calcite, à huile orange ont été rencontrées accompagnant des inclusions à huile jaune. L'ensemble des huiles présentes dans les inclusions hydrocarbonées piégées dans la calcite présente une teinte bleu-vert en épi-fluorescence UV, plus ou moins intense. Les inclusions à hydrocarbure à huile jaune présentent une répartition des T_h entre 33,3°C et 74,3°C avec un mode se situant à 62,5°C (figure 5.46). Les inclusions à huiles translucides présentent une répartition des T_h entre 58,9°C et 78,8°C avec un mode à 61,0°C (figure 5.46). Une T_h d'inclusion à huile orange a été mesurée révélant une température élevée à 110,7°C. Les mesures FT-IR au niveau d'une inclusion à hydrocarbure à huile jaune, dans la calcite, montre la présence de CO_2 à hauteur de 0,1%, de méthane autour de 17,8% et de composés aliphatiques. Le rapport CH_2/CH_3m est égal ici à 1,7 (annexe 2). L'huile translucide, dans la calcite, montre la présence de CO_2 à hauteur de 0,3%, de méthane autour de 29,5% et de composés aliphatiques. Le rapport CH_2/CH_3 est égal à 2,5 (annexe 2)..

Dans la célestite, on ne rencontre que des inclusions de type biphasé (L_{huile}–V), à huile jaune à jaune foncé, à formes simples et régulières (figure 5.44, C). Les inclusions à hydrocarbures dans la célestite semblent identiques à la majorité des inclusions contenues dans la calcite. Leurs T_h se situent entre 51,3°C et 67,9°C avec un mode à 57,5°C. Elles présentent une concentration en CO_2 à hauteur de 0,3%, de méthane autour de 29,7%. Le rapport CH_2/CH_3m est égal à 2,5 (annexe 2). Les valeurs de fractions volumiques vapeur à 20°C en fonction des T_h indiquent des compositions des huiles piégées dans la calcite et la célestite sont de type huile très lourde (figure 5.45).

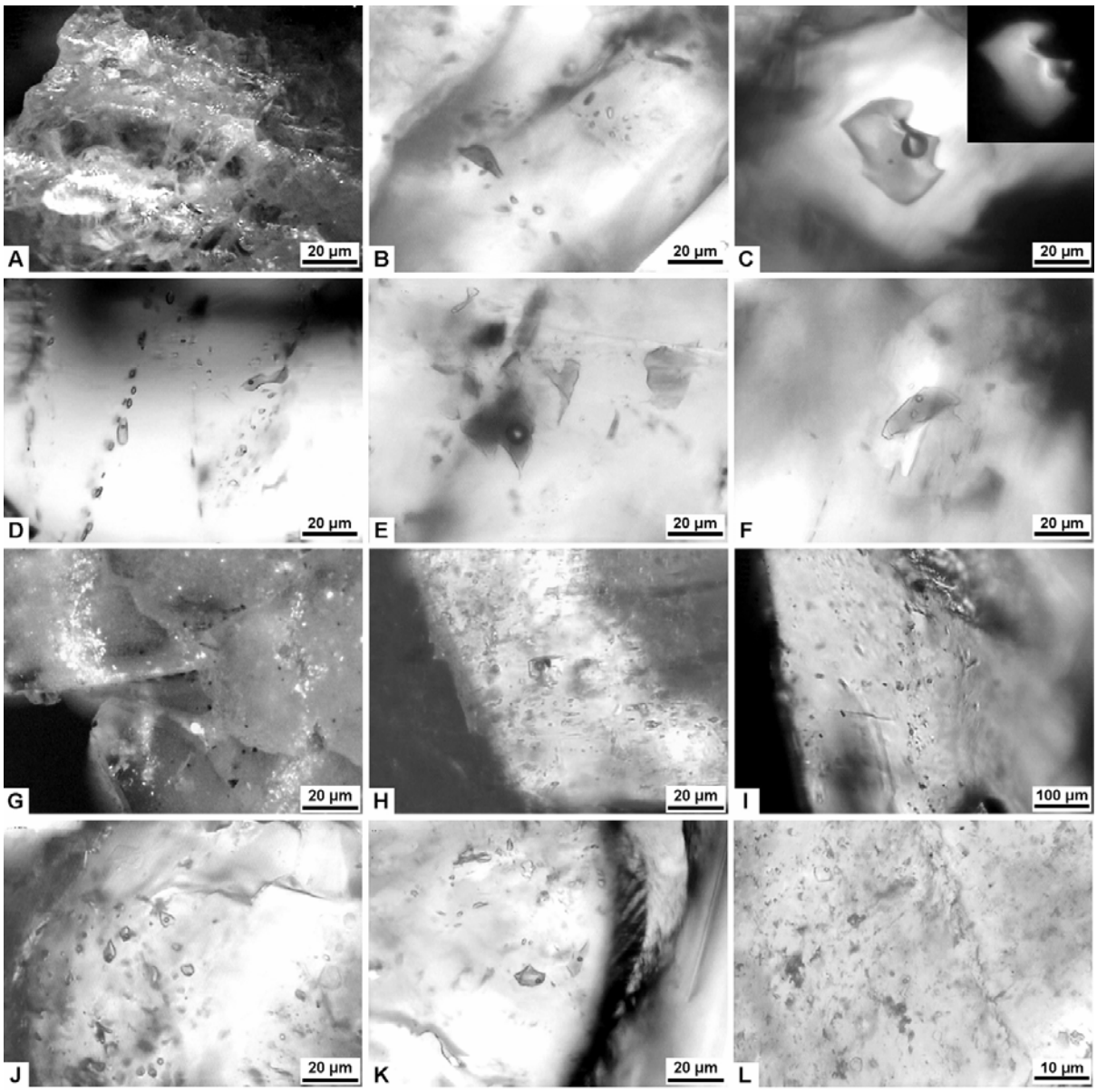


Figure 5.44. Photographies en microscopie optique des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées contenues dans les ciments calcitique et dolomitiques des puits Iride-140 (A-C, J), Tres Pueblos-1A (D-F, K) et Samaria-105 (G-I, L) appartenant au complexe de A-J Bermudez.

Les inclusions aqueuses se rencontrent dans la calcite, la célestite et l'anhydrite A1 et A2. Dans la calcite, les inclusions aqueuses sont de type biphasé (L_{aq}-V) et triphasé (L_{aq}-V-$S_{dolomite}$), de formes simples. Elles accompagnent parfois des inclusions à hydrocarbures. Leurs T_h sont comprises entre 75,5°C et 131,3°C. Seulement 20% des inclusions aqueuses mesurées dans la calcite présentent une T_h inférieure à 100°C. Un premier mode se situe à 102,5°C, un second mode se situe à 124,0°C. Des mesures en microspectrométrie Raman montrent des salinités élevées, entre 4,9 et 6,0 molal (équivalent NaCl). Les salinités les plus fortes sont mesurées dans les inclusions aqueuses possédant les T_h inférieures à 100°C. Les teneurs en méthane à l'homogénéisation se répartissent entre 0 et 0,094 molal. Les plus fortes teneurs en méthane sont associées aux inclusions possédant des valeurs de T_h élevées autour de 125°C. Dans la célestite on rencontre des cristaux contenant une grande quantité d'inclusions aqueuses de

type biphasé (L_{aq}-V). Les T_h des inclusions aqueuses mesurées dans la célestite sont élevées, entre 122,9°C et 139,9°C, quelques T_h sont supérieures à 180°C. Les mesures en microspectrométrie Raman de la salinité montrent une valeur élevée de 6 molal (équivalent NaCl) et une concentration en méthane à l'homogénéisation de 0,095 molal (annexe 1). Dans l'anhydrite A2 (en baguette) les inclusions aqueuses sont rares, biphasées (L_{aq}-V), de formes régulières rectangulaires. Une T_h d'inclusion aqueuse a été mesurée à 71,6°C. Celle-ci possèdent une salinité de 5,9 molal (équivalent NaCl) et ne contient pas de méthane (annexe 1).

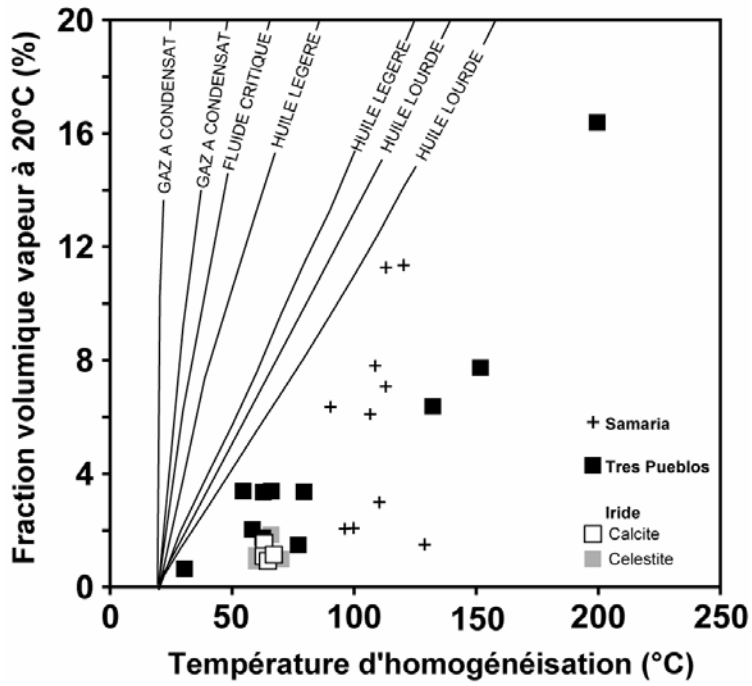


Figure 5.45. Diagramme des fractions volumiques vapeur (φ_{vap}) à 20°C en fonction des températures d'homogénéisation des inclusions hydrocarbonées mesurées dans les échantillons du secteur du Complexe de A.J. Bermudez.

5.2.4.3.2 Tres pueblos-1A

Dans cet échantillon, les inclusions à hydrocarbures piègent des huiles de trois couleurs différentes. En majorité, les inclusions à hydrocarbures rencontrées sont de type monophasé (L_{huile}) biphasé L_{huile}-V, triphasé (L_{huile}-L_{Aq}-V) ou multiphasée (L_{huile}-L_{Aq}-V-S) (figure 5.44, F) ayant piégées une huile de couleur brun-jaune, présentant à 20°C une phase vapeur petite et sombre. Le solide parfois piégé semble être minéral mais sa nature reste indéterminée Les formes des inclusions sont irrégulières aux bordures très découpées (figure 5.44, E) ou de formes simples (figure 5.44, D). Plus rarement, les inclusions à peuvent contenir une huile translucide. Elles sont de type monophasée (L_{huile}) à biphasé (L_{huile}-V). Les bordures de ce type d'inclusion disparaissent par polarisation. Ceci indique que l'indice de réfraction de l'huile est proche de celui de la calcite. Toutes ces inclusions hydrocarbonées sont piégées dans des plans de fracture des ciments calcitiques. La diversité des inclusions à hydrocarbures semble indiquer un

piégeage hétérogène mettant en jeu des fluides contemporains immiscibles : l'eau, une huile jaune-brune. Les phases solides minérales sont toujours contenues dans l'huile brune. Les inclusions à huile translucides, réparties sur des plans d'inclusions différents, ne semblent, en revanche, pas contemporaines des autres inclusions hydrocarbonées.

Les températures d'homogénéisation des inclusions hydrocarbonées à huile translucide sont comprises entre -3,0°C et 41,7°C,. Les inclusions à huile de couleur brun-jaune possèdent des T_h allant de 4,0°C à 100,0°C avec un mode de distribution des T_h situés à 27,5°C et une distribution large des T_h entre 52,5°C et 67,5°C. Une seule inclusion possède une T_h de 152 ,9°C. Des mesures FT-IR réalisées à partir d'inclusions à huile jaune-brune indique une teneur en CO_2 allant jusqu'à 0,8%, de méthane autour de 28.0% et de composés aliphatiques. Le rapport CH_2/CH_3m est compris entre 3,5 et 5,2 (annexe 2). Les valeurs de fractions volumiques vapeur à 20°C (annexe 3) projetées en fonction des T_h dans un diagramme φ_{vap} (20°C) vs. T_h indiquent des compositions d'huiles de type huile lourde à très lourde (figure 5.45).

Très nombreuses dans les zones de calcite recristallisée pauvres en inclusions à hydrocarbures, les inclusions aqueuses sont de type biphasé (L_{aq}-V). Leurs T_h sont variables comprises entre 31,5°C et 124,8°C avec un mode de distribution des T_h situés à 72,5°C Les salinités de ces inclusions sont moyennes à élevées. Les inclusions de basse T_h ont les salinités les plus élevées situées entre 5,3 et 6 m eq. NaCl, tandis que les inclusions à T_h élevées présentent des salinités plus faibles comprises entre 3,6 et 3,8 m eq. NaCl. Les teneurs en méthane sont faibles (<0,01 mol%) à nulle. Les inclusions aqueuses accompagnant les hydrocarbures ont des formes simples à découpées, de type biphasée (L_{aq}-V). Leurs T_h se répartissent entre 59,0°C et 110,0°C, leurs salinités sont comprises entre 5 et 6 molal et leurs teneurs en méthane sont moyennes (0,095 mol%) à nulle. Les inclusions aqueuses rencontrées dans les mêmes cristaux que les inclusions à hydrocarbures renfermant les plus fortes teneurs en méthane ont des valeurs de T_h élevées comprises de 91°C à 110°C.

5.2.4.3.3 Samaria-105

Les inclusions hydrocarbonées sont piégées dans les cristaux de dolomite, distribuées suivant des plans d'inclusions (figure 5.44, G) ou en remplissage d'inclusions préexistantes, aux niveaux de bandes de surcroissances dolomitiques riches en inclusions fluides. Ces inclusions hydrocarbonées piègent une huile de couleur translucide à jaune-brun. Elles sont majoritairement de type biphasé L_{huile}-V (figure 5.44, I) et parfois triphasé (L_{huile}-V-S_{bitume}) avec la présence de bitume (figure 5.44, H). Leurs couleurs sous épi-fluorescence UV sont jaune-vert peu intense et plus exceptionnellement bleu-vert intense. Les températures d'homogénéisation des inclusions hydrocarbonées à huile jaune-brun sont comprises entre 34,1°C et 131,6°C, tandis les T_h des inclusions hydrocarbonées à huile translucide sont comprises entre 78,8°C et 140,3°C. Les répartitions des T_h de ces inclusions sont multimodales, avec un mode à 100°C

semble commun aux deux populations d'inclusions. La petite taille des inclusions n'a pas permis de réaliser de mesures FT-IR. En revanche, les valeurs de fractions volumiques vapeurs à 20°C projetées en fonction des T_h dans un diagramme φ_{vap} (20°C) vs. T_h indiquent que les compositions des huiles sont de type huile lourde à très lourde (figure 5.45).
Les inclusions aqueuses sont petites, de type biphasé L_{aq}-V. Leurs T_h sont variables entre 97,8°C et 134,3°C. Les salinités de ces inclusions sont moyennes à élevées variant de 3 à 6 molal. Leurs teneurs en méthane sont faibles ≤ 0,03 molal.

5.2.4.4 Reconstruction PVTX

Les modélisations des fluides aqueux et des pétroles piégés dans les inclusions fluides ont été réalisées à partir des données issues de microthermométrie, microspectrométrie Raman et infrarouge et CLSM. Le but de ces modélisations est de tracer les isoplèthes et les isochores, dans un diagramme *PT*, pour les inclusions des différentes phases minéralogiques présentes dans l'échantillon. Les résultats ont été compilés dans les figures 5.46 à 5.48. Les modélisations des gradients hydrostatiques et lithostatiques sont également projetées pour chaques puits.

5.2.4.4.1 Iride-140

Les reconstructions *PVTX* des inclusions hydrocarbonées piégées dans les ciments de calcite C2 et de célestite du puits Iride (figure 5.46) présentent un faisceaux principal d'isochores. Ce faisceau croise le pieds d'une isochore d'une inclusion aqueuse riche en méthane piégée dans la calcite aux conditions *PT* de 650 bar / 140°C (point 1). Ces conditions semblent témoigner de conditions lithostatiques. Le croisement des inclusions aqueuses à hautes T_h dans la calcite avec les isochores des inclusions hydrocarbonées au point 2 semblent témoigner d'un piégeage à haute température en conditions lithostatiques. Puis le croisement de l'inclusion hydrocarbonée à T_h basse (35°C) avec le pied de l'isochore d'une seconde inclusion aqueuse riche en méthane au point 3 indiquent des conditions *PT* de 800 bar / 140. Une inclusion salée riche en méthane piégée dans la célestite présente un pied d'isochore situé à haute pression (point 4, 1100 bar / 140°C). Les pressions actuel du champ impose une chute de la pression du réservoir d'environ 500 bar. Le scénario retenu ici traduit des conditions de remplissage du réservoir en conditions lithostatiques. Une influence thermique et barométrique forte est enregistrée par les inclusions fluides. La position du puits en flanc de diapir de sel est cohérente avec les données d'inclusions fluides. Le remplissage du réservoir aurait eu lieu vers 5 m.a., suivie par une montée en température du champ jusque 3 m.a., puis une diminution de la température et une augmentation de la pression aboutiraient à la fraturation de la roche suivie

d'une chute de la pression jusqu'aux conditions *PT* actuelles proches de conditions hydrostatiques.

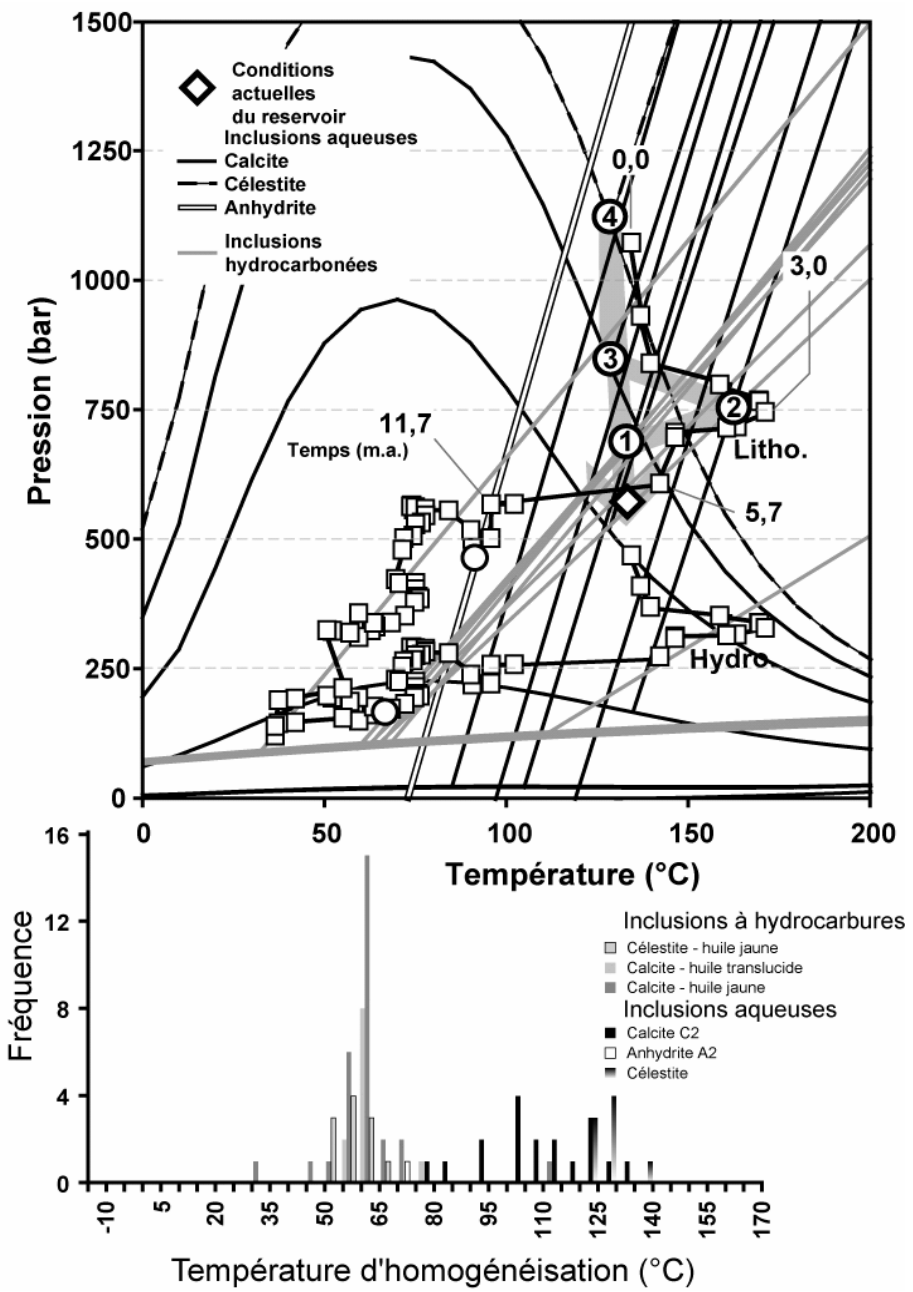


Figure 5.46. Combinaison des reconstructions *PVTX*, acquises par l'étude des inclusions fluides, et des modélisations des conditions *PT* d'enfouissement au cours du temps du puits Iride-140.

5.2.4.4.2 Tres Pueblos

Les reconstructions *PVTX* des inclusions hydrocarbonées piégées dans les ciments calcitiques de Tres Pueblos (figure 5.47) présentent trois faisceaux principaux d'isochores. Un premier faisceau à T_h basses (-3 à +5°C) passent à proximité des pieds des isochores des inclusions aqueuses salées riches en méthane. Les isoplèthes de ces inclusions aqueuses possèdent des domaines diphasiques importants. Leurs teneurs en méthane semblent témoigner d'un

caractére préservé des inclusions. Le piégeage de ces fluides au sein d'inclusions triphasée (L_{huile}-L_{Aq}-V) suggère la contemporanéité de ces fluides. Ainsi, leurs conditions de piégeage seraient situées à hautes pressions et hautes températures dans une fenètre 800 bar – 1050 bar et 91°C – 110°C.

Un second faisceau d'isochores des inclusions hydrocarbonées à T_h supérieures à 50°C croisent les inclusions aqueuses de salinité moyenne à T_h élevées. Les conditions *PT* de croisement des isochores se confondent avec les conditions *PT* actuelles du réservoir. Ainsi ces inclusions aqueuses et hydrocarbonées se sont rééquilibrées avec les conditions *PT* actuelles.

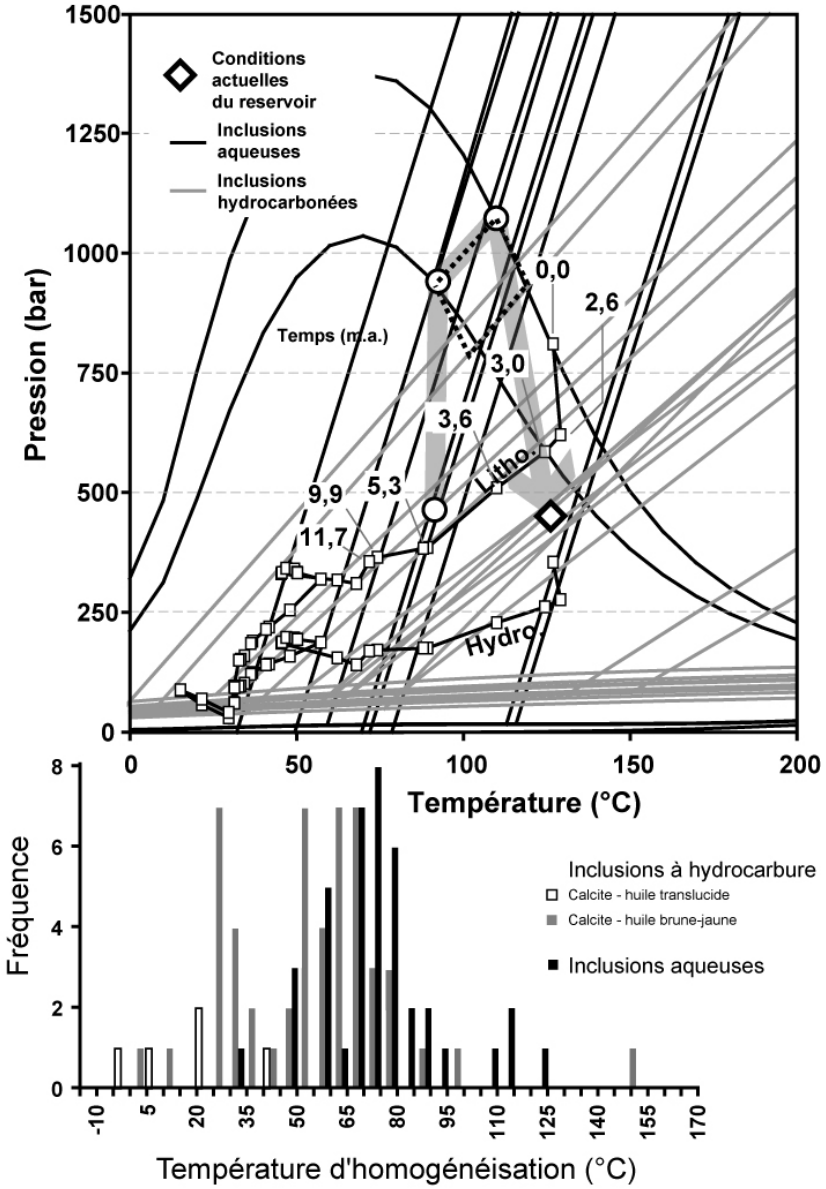


Figure 5.47. Combinaison des reconstructions *PVTX*, acquises par l'étude des inclusions fluides, et des modélisations des conditions *PT* d'enfouissement au cours du temps du puits Tres Pueblos 1A.

Les deux conditions *PT* recontruites précédement indiques une chute importante de la pression de confinement d'environ 500 bar.

Les expérimentations du piégeage à hautes pressions d'inclusions aqueuses (cf. chapitre 4 § 4.1) et de rééquilibrage lors de chute de la pression de confinement (cf. chapitre 4 § 4.2) montrent que celles-ci peuvent acquerir des T_h basses ne témoignant plus de conditions de piégeage ou de rééquilibrage. Les inclusions aqueuses à T_h basses (30°C à 60°C) de l'échantillons pourraient trouver une origine en relation avec la décompression enregistrée dans cet échantillon.

Enfin le troisième faisceau d'isochores d'inclusions hydrocarbonées à T_h situées au voisinage de 25°C croisent les isochores des inclusions aqueuses très salée, dépourvu de méthane possédant des T_h situées vers 75°C aux conditions *PT* de 450 bar / 90°C.

Il est notable que les gradients hydrostatique et lithostatiques ne semblent pas adaptés aux interprétations *PVTX*. Ainsi, le manque de calibrage précis du modèle d'enfouissement 1D et les contraintes stratigraphiques faibles conduisent à une limitation de cet outils en conditions de pressions fluides importantes. Le scénario envisagé pour ce puits est le suivant: chargement du réservoir vers 5,3 m.a.; augmentation de la pression; fracturation et vidange du réservoir vers 3,6 m.a..

5.2.4.4.3 Samaria-105

Les reconstructions *PVTX* des inclusions hydrocarbonées piégées dans les ciments dolomitiques de Samaria-105 (figure 5.47) présentent des isochores d'inclusions hydrocarbonées à T_h basses. Ces isochores suivent le gradient lithostatique. Des isochores d'inclusions hydrocarbonées à T_h élevées (110°C) sont voisines du gradient hydrostatique. Le choix des croisements des isochores aqueuses et hydrocarbonées ne présente pas d'argument fort. Cependant, l'isochore hydrocarbonée représentative des inclusions à T_h voisines de 90°C croise les isochores aqueuses à T_h de 110°C au point 1 confondu avec le gradient hydrostatique. Cette position pourrait traduire un remplissage du réservoir vers 4 m.a.. Le croisements des isochores hydrocarbonées voisine du gradient lithostatique avec les inclusions aqueuses à T_h de 100°C au point 2 traduirait une surpression du réservoir vers 3,9 m.a.. Les isochores aqueuses à T_h de 135°C présentent une intersection avec les inclusions hydrocarbonées à T_h élevées (110°C) au niveau du gradient hydrostratique au conditions *PT* de 250 bar / 145°C (point 3). Enfin le conditions *PT* actuelles du champ traduiraient une remontée des pressions dans le réservoir. Le scénario retenu ici est le suivant: charge du réservoir vers 4 m.a.; mise en surpression rapide jusqu'à 3,9 m.a.; chute de la pression progressive jusqu'à 2,6 m.a.; remontée de la pression de 2,6 m.a. à l'actuel.

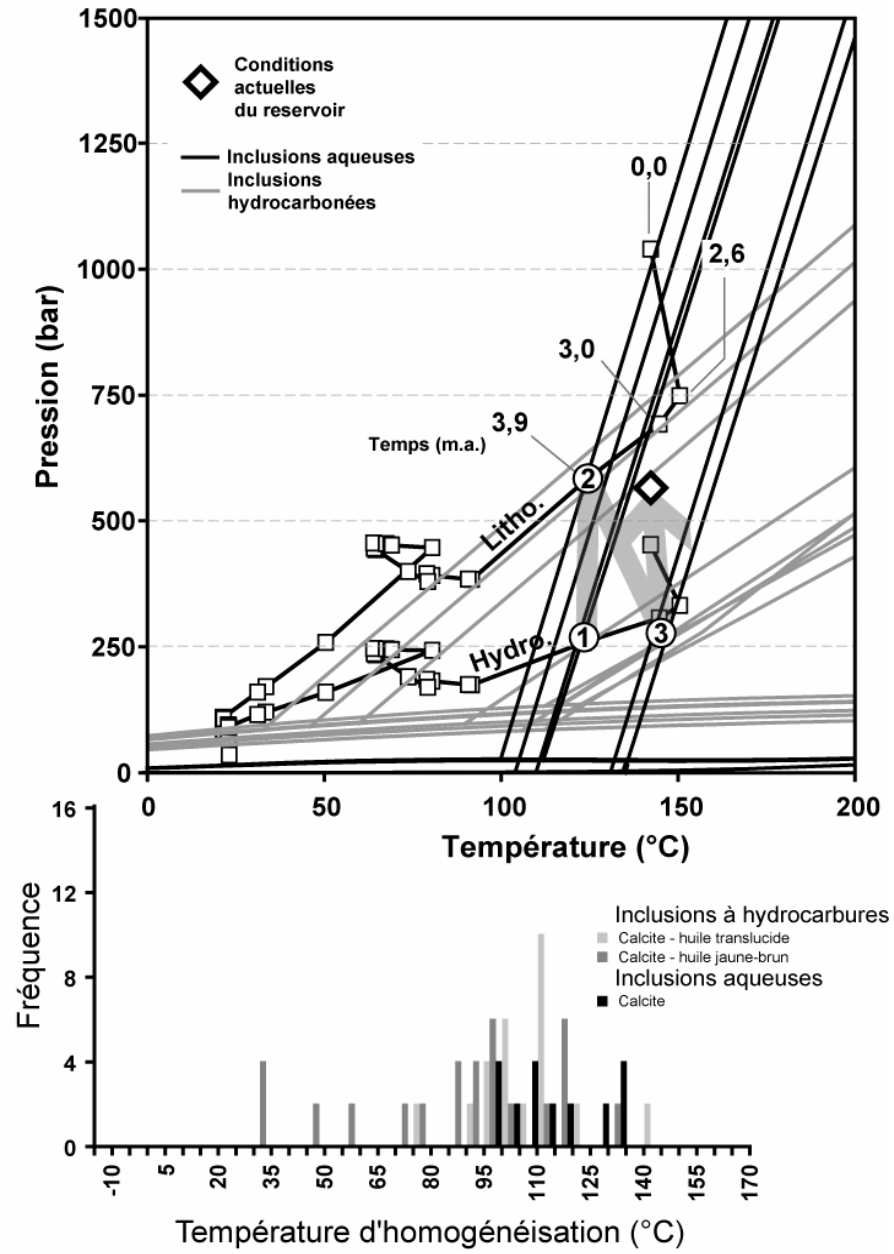


Figure 5.48. Combinaison des reconstructions *PVTX*, acquises par l'étude des inclusions fluides, et des modélisations des conditions *PT* d'enfouissement au cours du temps du puits Samaria-105.

5.2.5. Secteur médian, Nispero

Relative dating of a petroleum reservoir filling and leakage through combination of fluid inclusions analysis and 1d burial modelling.

Julien BOURDET[1], Jacques PIRONON[1], Gilles LEVRESSE[2] and Jordi TRITLLA[2]

[1] G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, BP 239, 54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France.
[2] Centro de Geociencias, UNAM, Campus Juriquilla, CP 76230, Juriquilla, Querétaro, Mexico.

En préparation pour *Marine and Petroleum Geology*

5.2.5.1 Introduction

The knowledge of the timing of the petroleum reservoir filling is a key factor to understand the maturation-expulsion-migration-accumulation succession of a petroleum system and to evaluate the petroleum potential. Absolute dating of the source rock is well constrained using geochronometer like the radiometric methods. Duddy *et al.* (1994) show that dating of fluid flow events can be dated by apatite fission track analysis where temperatures were enough to cause vitrinite reflectance values above 0.63% (Parnell, 1998). Some studies also tried to date hydrocarbon migration using paleomagnetism from magnetite (Kilgore & Elmore, 1987; Elmore & Leach, 1990) but this technique is not without problem (Parnell, 1998). A hydrocarbon migration has been dated using U-Pb isotopic technique on bitumen in case of uranium-rich flow bound to migrated hydrocarbon product (Parnell & Swainbank, 1990). Noble gases as ^{4}He can be used to constrain the resident time of hydrocarbons in reservoir (Pinti & Marty, 1995). Petroleum reservoir filling can be dated using K-Ar or Ar-Ar dating of coprecipitated Illite (Hamilton *et al.*, 1989; Wilkinson *et al.*, 2006) and potassium feldspar (Girard *et al.*, 1988). More recently Re-Os absolute timing was carried out on bitumen for establishing deposition age of source rock regardless to hydrocarbon maturation (Creaser *et al.*, 2002; Selby *et al.*, 2005), to evaluate source-oil correlation, and to establish absolute timing of hydrocarbon migration (Selby *et al.*, 2005). Dating the accumulation of petroleum in a reservoir remains difficult because of the absence of mineralization caused by the blocking effect of petroleum on mineral diagenesis. Then, absolute dating using isotopic methods are rarely applied. In contrary, relative dating by basin modelling calculations has been used by several authors (Leadholm *et al.*, 1985; Sørensen, 1985; Ungerer *et al.*, 1990; Burley *et al.*, 2000; Skeie *et al.*, 2004). Karlsen *et al.* (1993), Bhullar *et al.* (1999) and Tseng & Pottorf (2002) combined burial modelling and fluid inclusion technique to constraint petroleum charging history in siliciclastic reservoirs.

The ability of minerals to trap and preserve fluids during fluid invasions is controversial (Murray, 1959; Roedder, 1962, 1976, 1979). However, fluid inclusions can be considered as good recorder of geological history (Roedder, 1984; Aplin *et al.*, 1997; George *et al.*, 1997; Karlsen *et al.*, 1993). Composition of individual fluid inclusions can be evaluated trough different methods based on non destructive *in-situ* spectroscopic and volumetric methods (Barrès *et al.*, 1987; Pironon *et al.*, 1998; Aplin *et al.*, 1999; Pironon *et al.*, 2001). Then, *PTX* (Paleopressure, paleotemperature, composition) conditions can be reconstructed from thermodynamic and chemical approaches (Pironon, 2004). On another hand, paleopressure and paleotemperature variation with time can be reconstructed from well data analysis using 1D burial modelling. We propose to mix 1D basin modelling and fluid inclusion technique to date charge and leakage from the example of Nispero carbonate Cretaceous field of Chiapas-Tabasco area, central onshore part of South-East Mexican Basin (Gulf of Mexico). In this area, petroleum and aqueous mixture fluids are considered to be produced by the maturation of Tithonian source rock and trapped as fluid inclusions in same crystals as non miscible fluids. Location in same crystal growths or in same sealed microcrack is considered as a proof of contemporaneous fluids. Conditions of pressure and temperature (*P-T*) at the time of the trapping or at the time of the reequilibration of the inclusions are calculated from the intersect of petroleum and aqueous isochores in a *PT* diagram. Preservation of fluid inclusion message depends on shape and location of fluid inclusions, and composition of the trapped fluids. Therefore, inclusions are more or less affected by reequilibration during post-entrapment history. Special interest is focused on preserved inclusions, but we take also account reequilibrated inclusions. The objective of this paper is to date the reservoir filling by hydrocarbon fluid in case of carbonate reservoir.

5.2.5.2 Principle

Combination between petrographical observations and measurements with fluid inclusions analysis allow the reconstruction of the diagenetical sequences in a rock sample and constrained fluid/rock interaction history. If immiscible fluids, like petroleum and water, are contemporaneously trapped in the diagenetical minerals as fluid inclusions, paleopressure and paleotemperature of trapping can be reconstructed (Roedder & Bodnar, 1980). Moreover, fluid inclusions can reequilibrate during post-entrapment events marked by pressure or temperature stresses. Furthermore, 1D burial modelling of sedimentary basins can easily be acquired using well-log data. This type of modelling gives access to reconstruction of temperature and hydrostatic and lithostatic gradients through time. Combination between petrographical and fluid inclusion analysis to 1D burial modelling allow dating of fluid inclusion trapping or reequilibration and by consequence of fluid pressure and temperature regimes. Relative dating of petrographical events (mineral precipitation, fracturing, stylolitisation) is made with respect to the *PT* history. The figure 5.49 resumes the principle of relative dating of fluid inclusion trapping

in diagenetical minerals by combination of fluid inclusion analysis with 1D burial modelling. It gathers five *PT* diagrams. In the diagram A, isopleths and isochors of the primary aqueous and petroleum fluid inclusions are drawn. Whereas, in the diagram C, isopleths and isochors of the secondary or reequilibrated aqueous and petroleum fluid inclusions are drawn. The intersect of petroleum and aqueous isochors of each population corresponds to their trapping conditions. The diagram B gathers temperature versus hydrostatic conditions and temperature versus lithostatic conditions, at different time, calculated using 1D burial modelling using well-log data. The location of the trapping conditions point of primary inclusions in the area between the hydostatic curve and the lithostatic curve in diagram D define the pressure regime and the timing of the trapping. The pressure regime after the primary inclusions trapping can be recorded by reequilibration of fluid inclusions. Then, the location of the intersect of reequilibrated petroleum and aqueous isochors in the area between the hydostatic curve and the lithostatic curve in diagram E define the pressure regime and the timing of the reequilibration event.

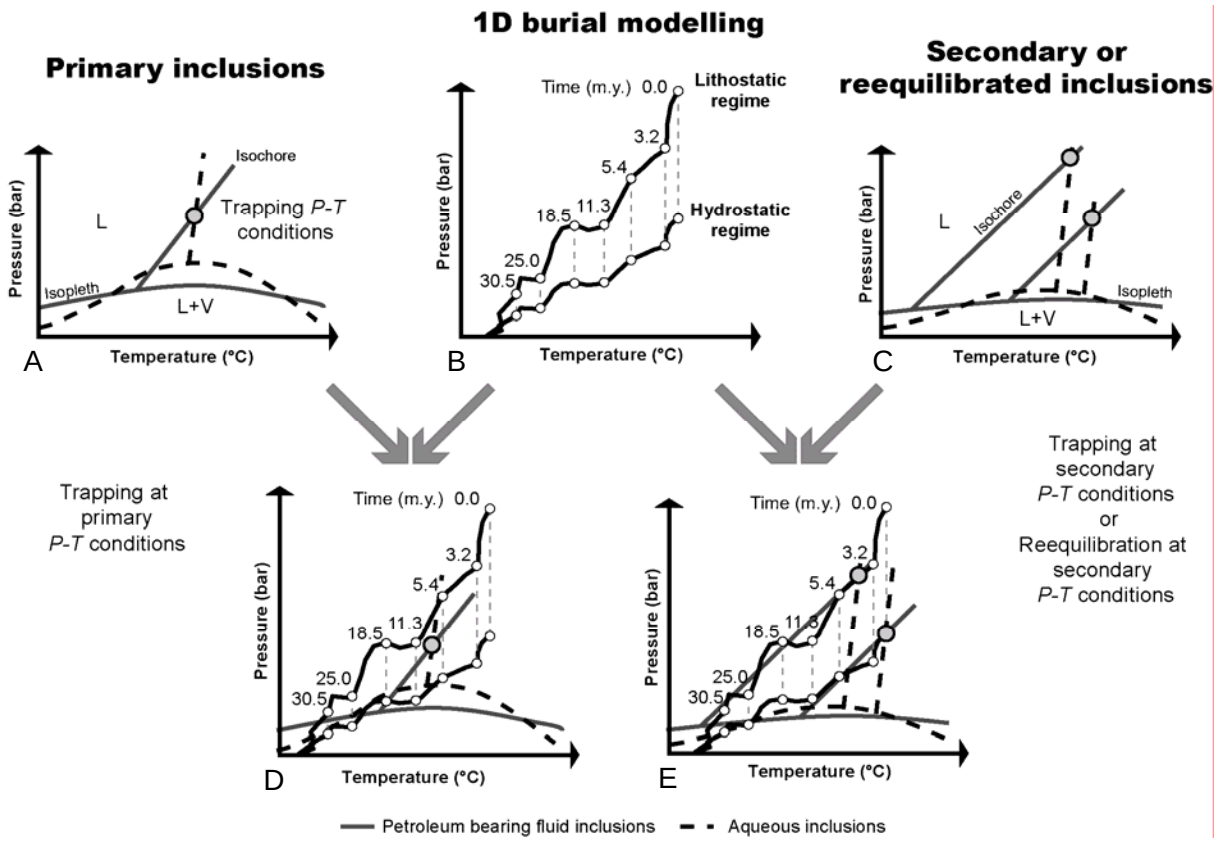


Figure 5.49. Theoretical principle of the relative dating of the petroleum charging in reservoir by primary contemporaneous petroleum and aqueous inclusions, and of the secondary *PT* event by secondary or reequilibrated petroleum and aqueous inclusions.

5.2.5.3 Geological setting

South-East (SE) Mexican Basin is a prolific petroleum basin located on the south coast of the Gulf of Mexico (Figure 5.50). The SE Mexican Basin is divided into five major structural sectors:

(1) Salina del Istmo sub-basin; (2) Comalcalco sub-basin; (3) the Reforma-Akal horst; (4) Macuspana sub-basin; and (5) the Chiapas fold and thrust belt. The Reforma-Akal horst has an onshore part known as the Chiapas-Tabasco area and an offshore part named Campeche Bay area, concentrating many oil fields. This horst is limited to the west by the Comalcalco Fault and to the east by the Frontera Fault. Nispero field is located on a central position of onshore part of the Reforma-Akal horst known as the Chiapas-Tabasco area. This area concentrates many oil fields in Mesozoïc and few in Cenozoïc sedimentary column. Nispero is an oil-bearing field reservoired in fully dolomitized Lower Cretaceous carbonate.

This setting is an active geodynamic complex, characterised by (i) a Jurassic to Early Cretaceous extension (rifting phase) resulting in the formation of normal faults; (ii) a Miocene compression (Chiapas orogen) during which anticline structure formed; (iii) a Pliocene-Holocene extension marked by reactivation of several of the pre-existing Jurassic normal faults.

Reservoir is constituted by Lower Cretaceous anticline structure associated with NW-SE overlaps. Traps seem to have formed during Miocene, the most compressional event. The remarkable tectonic feature associated with Nispero field setting is a listric fault known as the Tópen-Nispero fault, which is considered to be a lateral extension structure of Macuspana sub-basin (Gonzales Posadas, 2003). This fault should have been activated by NW-SE gravitational extension of the basin which began around last ten million years.

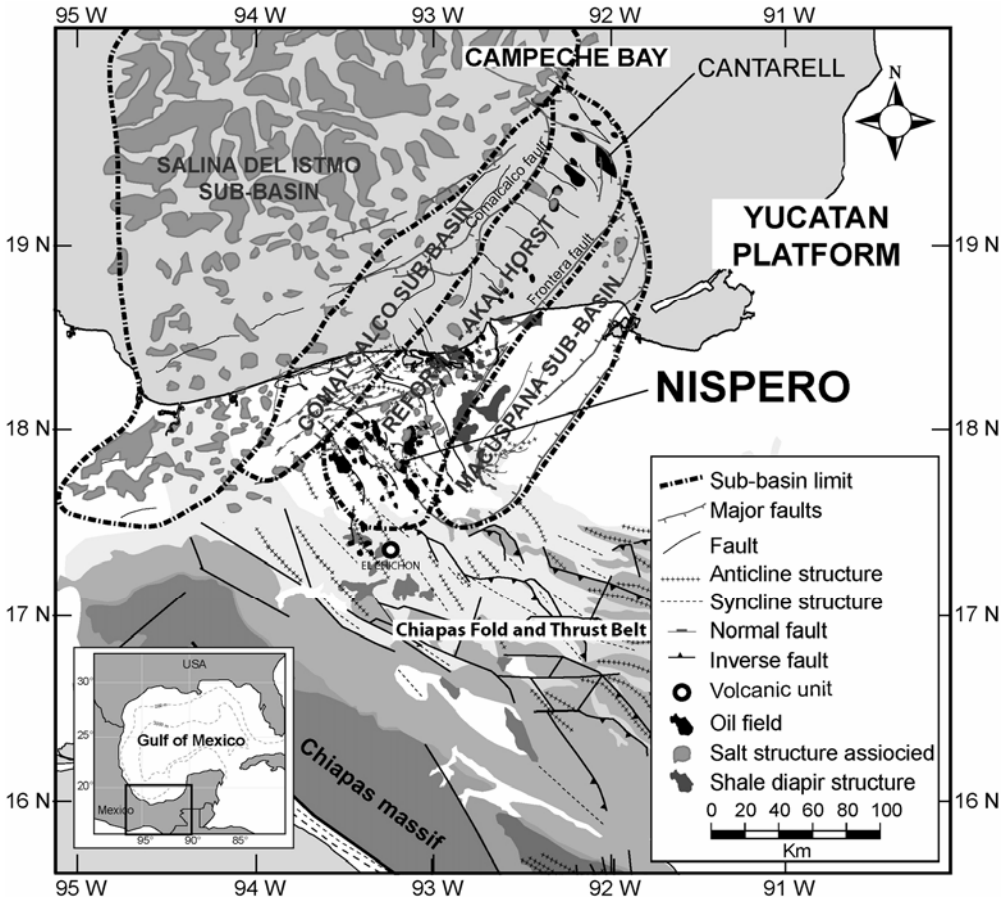


Figure 5.50. Geological setting map of Nispero field in the onshore part of the Reforma-Akal horst.

5.2.5.4 Analytical procedure

Thin sections were inspected under Olympus BX-50 optical transmitted and reflected microscope for petrography the determination of diagenetic sequences. Observation of growing zones inside carbonate minerals was performed using a Citl cold cathode cathodoluminescence stage adapted to an Olympus BX-50 microscope. The acceleration voltage of the electron beam was 15 kV and a probe current of 500 µA. Thin sections were also stained using Dickson method (1965). This staining technic is based on distinguishing red-stained calcite, non red-stained dolomite and quartz and differentiating between ferroan phase in calcite and dolomite by a blue-staining contribution.

Thick sections were inspected under a standard polarizing microscope. The microscope is also equipped with a UV-light source (λ=365 nm) allowing the recognition of fluorescent petroleum-bearing fluid inclusions and fluorescent oils color determination using a U-MNU2 exiting filter (straight band, 360-370 nm) and a LP400 longpass emission filter (>400 nm).

Microthermometric data were acquired on a Linkam MDS 600 stage adapted on an ®Olympus BX-50 microscope. This stage permits the observation of phase transitions of the fluid inclusions between -193 to +600°C, with an accuracy of ±0.1°C. Stage was calibrated using natural North Sea petroleum-bearing fluid inclusions as well as pure C7 and C15 synthetic fluid inclusions at low temperature. Phase transitions of oil and aqueous inclusions were observed with a long working distance x50 objective. Homogenization data are presented as T_h histograms, with a 5°C interval of classes in order to emphasise the T_h variations and populations.

Compositional information was acquired using Electron microprobe analyses (EMPA) at Nancy University (France) with a CAMECA SX50. Analyses were performed to determine Mg, Ca, Mn, Fe, Sr, Pb and Zn content in dolomite and calcite crystals.

Measurements of punctual in-situ isotopic values of $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ stable isotopes were acquired using ion microprobe (SIMS: secondary ion mass spectrometry) on carbonate minerals. At the beginning and at the end of measurement sessions, the instrumental mass fractionation was corrected by isotopic values of dolomite (DPA) and calcite standards (MEX). Analyses were performed at CRPG laboratory (Nancy, France) using a CAMECA IMS 1270 ion microprobe. Methodology and procedures used for analysis are described by Rollion-Bard (2003). Sample was sputtered with a 10 kV Cs+ primary beam of 5 (for oxygen) to 30 (for carbon) nA intensity focused to 30–50x15 µm spots. Measurements of C and O isotopes were conducted in multicollection mode.

Raman microspectrometry qualitative and quantitative analyses of aqueous inclusions were performed on a ®Labram Jobin Yvon spectrometer, using a 514.5 nm radiation produced by an Argon laser. A Linkam heating stage was coupled to an ®Olympus microscope, equipped with x80 objectives. Accumulation time, laser power and confocal aperture were adapted for each inclusion measurement to obtain the best signal/background ratio. Methane concentration in the liquid phase at homogenization temperature was determined using the calibration of Dubessy *et*

al. (2001) and Guillaume *et al.* (2003). Chlorinities of aqueous phases were obtained using the method of Dubessy et al. (2002).

Vapor volume fractions (φ_{vap}) at 20°C in petroleum-bearing fluid inclusions were calculated using confocal laser scanning microscopy (CLSM) after volumetric 3D reconstruction. Measurements were acquired at the CREGU-G2R laboratory on a ®Biorad Rainbow system linked to a ®Nikon inverted microscope. A polarizer was located in the confocal head in order to avoid the double refraction effect of carbonate host minerals, creating two superimposed fluorescence images. Incident radiation was produced by an Argon laser at 488 nm and a diode laser at 405 nm in the case of deep blue UV-colored inclusions. The objective used was a 60x oil immersion. This method allows volume estimation of the cavity of a petroleum inclusion with an accuracy better than 95%. The x-y resolution is 0.2 µm and the resolution along the z-axis is 0.5 µm (Pironon *et al.,* 1998). During the CLSM study, thick polished sections of rocks were fixed on a glass plate with paraffin in order to keep them immobile during image acquisition. The detailed principles and procedures to acquire CLSM images are described in Pironon *et al.* (1998). As the authors suggested, the volume of the spherical vapour bubbles was calculated from its diameter measured in the image recorded by transmission. Image processing was performed using Igor software (Pironon *et al.,* 1998) for 3D reconstruction and volume calculations.

The modelling of the CH_4-H_2O-Salt system is based on the Duan equation of state (Duan et al., 1992), which allows drawing the isopleth (bubble point curve) on a *PT* diagram. The isochore of a fluid inclusion above the homogenization temperature in the CH_4-H_2O-NaCl system is calculated using the method of Zhang & Frantz (1987) for aqueous-rich fluids with methane concentrations below 1 molal and various NaCl concentrations (mNaCl).

Modelling of petroleum inclusions is based on the Peng-Robinson equation of state (1976). It requires T_h and φ_{vap} (20°C) of petroleum-bearing fluid inclusions as input data. PIT software produces a *PT* diagram with isopleth and isochore and gives a composition estimate with physical properties of the oil (API gravity, GOR) (Thiéry et al., 2000, 2002).

PT Trapping pressure reconstruction methodology was described in Pironon (2004) and can be used in a sample when petroleum inclusions are located together with aqueous fluid inclusions indicating that these paleofluids were trapped at the same time. Therefore, the petroleum fluid and aqueous fluid are interpreted as two non-miscible fluids at equilibrium. The *PT* conditions of trapping of the two immiscible fluids can be estimated by the intersecting isochore principle (Roedder & Bodnar, 1980) at the intersection of the petroleum fluid inclusion isochore the with contemporaneous aqueous inclusion isochore.

Generally, the homogenization temperature of the petroleum inclusions occurs below the homogenization temperature of the aqueous inclusions. This is due to the slope of the isochores which is steeper for aqueous fluid inclusions than for the petroleum-bearing fluid inclusions. Vapor volume fraction at 20°C, measured using a CLSM, of a petroleum-bearing fluid inclusion

is characteristic, for a given T_h, of specific hydrocarbon composition (Pironon, 1998). It constrains the shape of the bubble-point curve and the dew-point curve of the petroleum system. Similarly, the methane content and the chlorinities of aqueous inclusions constrain the shape of the bubble-point curves of the aqueous system.

This methodology considers the preservation of the initial physical and chemical properties of the fluid trapped in fluid inclusions. But, the fragility of some host minerals, especially carbonates, can induce modifications by brittle deformations induced by thermal or barometric stress. Some inclusions reequilibrate with external conditions induced by thermal shock and/or local or regional stress (Larson *et al.* 1973; Bodnar & Bethke 1984; Prezbindowski & Larese 1987; Oxtoby 2000). This phenomenon of re-equilibration is reflected by stretching of the inclusion (i.e. bulk volume increase after fluid trapping) and by leakage if deformation proceeds with partial loss of matter. Some authors tried to use information on re-equilibrated fluid inclusions to characterise post-trapping events. For example, it was demonstrated that T_h of re-equilibrated aqueous inclusions may be useful for determining the reached temperature at the time of maximum burial (Prezbindowski & Larese, 1987; Tobin & Claxton, 2000).

One-dimensional burial reconstruction model was obtained by using the PetroMod 1D software (IES Gmbh). Mean heat-flow values were used in function of geodynamical basin context (Allen & Allen, 1990). Actual sedimentary log was constructed from stratigraphic data from PEMEX. Bottom-Hole Temperatures (BHT) and reservoir pressure measurements, given by PEMEX, were used to calibrate present day *PT* conditions in the reservoir and temperatures in the sedimentary column. Surface temperature history is calculated by Wygrala model (1989). Paleobathymetry is given by PEMEX microfossil analysis.

5.2.5.5 Results

5.2.5.5.1 Petrography

Well core of Nispero field (figure 5.51, A) is dominated by a dolostone marked by a first hydraulic fracturing episode filled by a dolomite cement and a second episode of fracturing filled by a combination of a dolomite cement and of a late blocky calcite cement. Stylolites cut all fractures and cements (figure 5.51, B). Some grains of pyrite are disseminated into the dolostone except into cements.

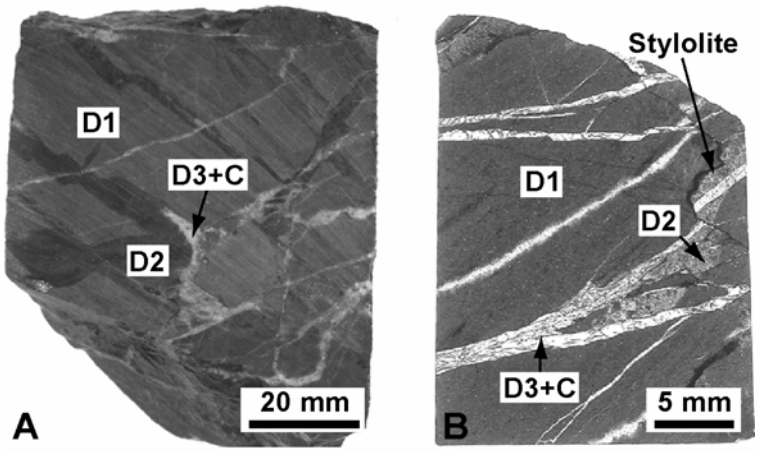


Figure 5.51. A. Macroscopic photograph of Nispero well core showing fractured dolostone. B. Photomicrographs of thick section showing each dolomite generations (D1, D2, D3), calcite cement (C) and stylolite cutting the fractures.

Thin section observation shows three dolomite generations according to the texture, size and morphologies of the crystals. The first generation, named D_1, is a finely crystalline planar-E non-mimic replacement dolomite. It constitutes the most part of the host rock. Euhedral clear crystals show dully luminescence with a slight zonation under cathodoluminescence (CL). The second generation of dolomite, named D_2, fills hydraulic fracturing. D_2 consists of a medium crystalline non-planar dolomite cement (figure 5.52, C-D).

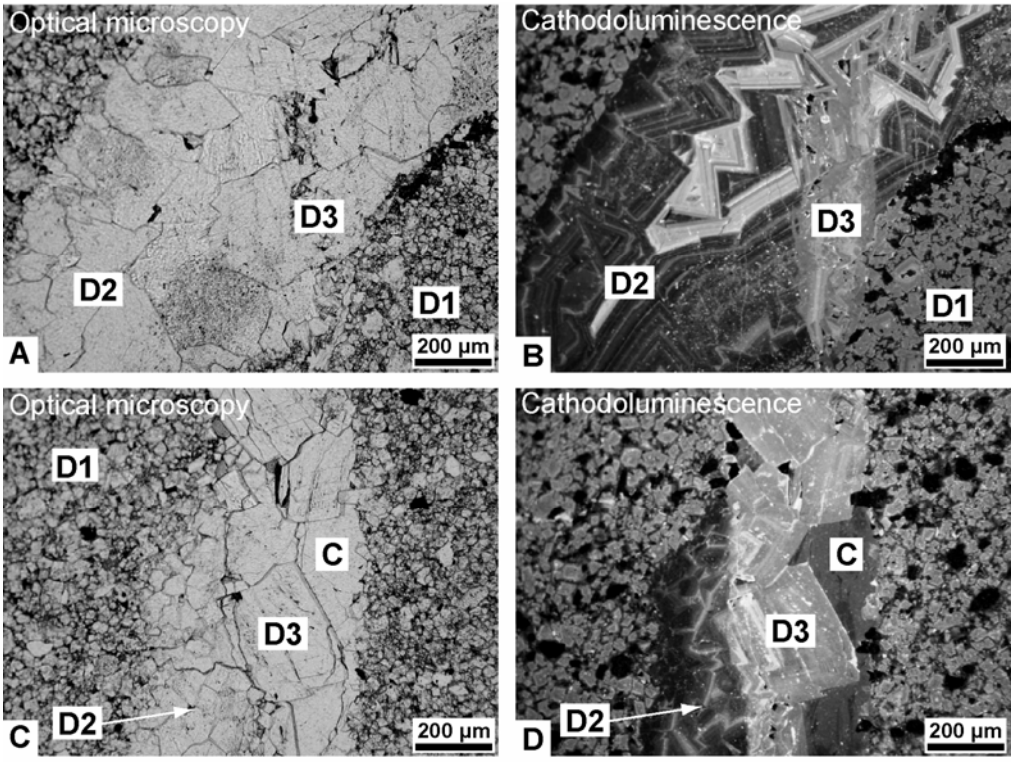


Figure 5.52. Paired transmitted light and cathodoluminescent photomicrographs showing the different generations of dolomite and the blocky calcite cement. A-B. Two fracture episodes of dolostone D_1, filled by D_2 for the first, and by D_3 and calcite for the second. Note the zonation in D_2 generation. C-D. Two fracture episodes of dolostone D_1, filled by D_2 for the first, and by D_3 and blocky calcite for the second. Note the non-planar texture of D_2 cement and the planar-E texture of D_3 generation.

At some location non-planar texture evolves into planar-E texture which is indicative of a growth into free space pore (figure 5.52, A-B). D_2 grew into optical continuity with D_1. Under CL, D_2 show an intense zonation, with first non luminescent bands, then bright-dull luminescent alternation bands, followed by a large bright luminescent band and finally a dull luminescent band. The third generation of dolomite, named D_3, fills fractures cutting previous hydraulic fracturing. It's a coarsely crystalline planar-E dolomite lining cement. Crystal boundaries are sometime close to saddle-shaped faces, characteristic of high-temperature burial diagenesis environments. Like D_2, D_3 crystals grew into optical continuity with D_2. Under CL, D_3 shows bright luminescence weakly zoned. Blocky calcite cement is constituted by clear coarsely to very coarsely crystals showing dull luminescence with a slight zonation. Some quartz crystals, present with D_1 show automorph overgrowths towards the fracture space (figure 5.52, C and D). Staining of thin sections with red-S alizarine and potassium ferricyanide reveals that all dolomite generations and calcite cement are non-ferroan suggesting that iron concentration is below the detection limit of the technique (<0.5% Fe, Lindholm & Finkelman, 1972) in all the carbonated minerals of the sample.

5.2.5.5.2 Chemical and isotopic composition

Replacement dolomite, dolomite and calcite cements were analysed using electron microprobe (EMPA) and ion microprobe (SIMS). Measurement points are located in figure 5.53 and results are presented in Table 5.11.

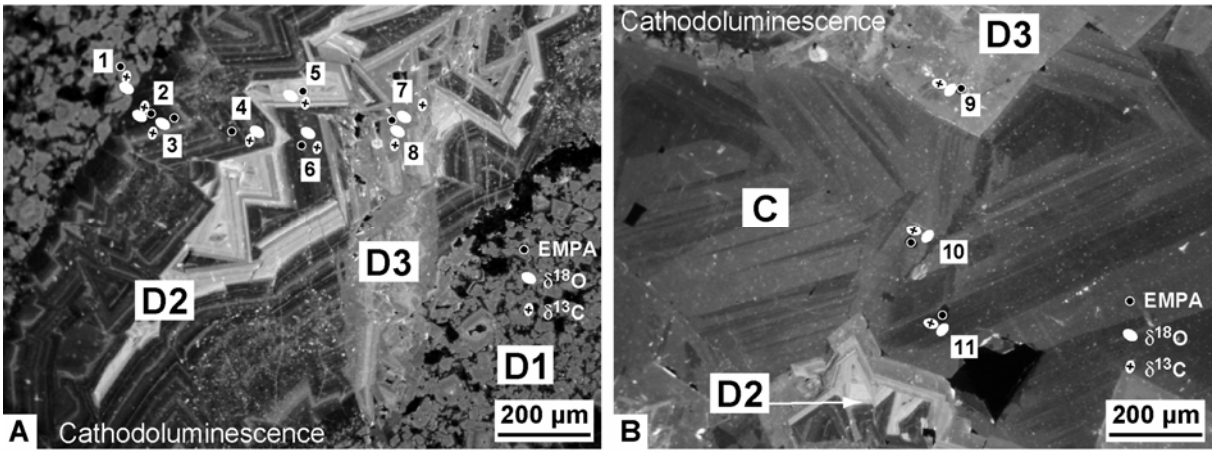


Figure 5.53. Location of measurement points acquiered by ion microprobe (SIMS) and electron microprobe (EMPA). A. Cathodoluminescence photomicrographs showing locations of measurements points in D_1, D_2 and D_3 dolomite generations. B. Cathodoluminescence photomicrographs showing locations of measurements points in D_3 and in zoned blocky calcite cement.

EMPA results reveal that dolomite generations are close to be stoichiometric, with a slight Mg depletion, and D_2 show the larger variation in Mg content. Calcite cement is a low magnesium calcite (LMC), with Mg content below 2.5 mol%, typical of burial calcite precipitation. The three

dolomite generations have Sr content below the detection limit of the EMPA technique (<120 ppm). The iron content of replacement dolomite (D_1) is the higher relative to the othe mineral phases with a values of 943 ppm, but can be considered as low-Fe dolomite. D_2, D_3 and calcite cements and are iron-poor, with concentrations below the detection limit of the EMPA (<90 ppm), except for a band of cement into D_2 generation. Mn content is detected in the brightest band under CL into D2 cement, with a value of 245 ppm. Into the other cement bands the Mn content is below the detection limit of the EMPA technique (<90 ppm).

CL zoning, Mg, Mn and Sr content variation in blocky calcite cement suggest a slight chemical variation in pore fluid composition. Content into Zn and Pb into minerals was equally measured using EPMA, but the bad resolution relative to these elements and their too low concentrations into minerals (<300 ppm) gave no valid quantification.

Table 5.11. Results of electronic and ionic microprobes acquired from replacive dolomite, dolomite-fill and calcite-fill cements of fractured dolostone of Nispero field. Each position of points is reported in figure 5.53, CL column gives luminescence color obtained with cathodoluminescence.

Mineral	Point N°	Mg (mol%)	Ca (mol%)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	$\delta^{18}O$ (SMOW)	$\delta^{18}O$ (PDB)	$\delta^{13}C$ (PDB)	Error $\delta^{18}O$	Error $\delta^{13}C$	CL
Dolomite (D_1)	1	46.5	53.3	<dl	943	<dl	25.2	-5.5	0.9	0.25	0.22	Dull
Dolomite (D_2)	2	47.4	52.6	<dl	<dl	<dl	24.1	-6.6	3.9	0.25	0.25	Non
Dolomite (D_2)	3	46.4	53.6	<dl	<dl	<dl	24.9	-5.9	3.9	0.25	0.21	Non
Dolomite (D_2)	4	47.8	52.2	<dl	<dl	<dl	26.3	-4.5	3.3	0.25	0.21	Alt Bright/Dull
Dolomite (D_2)	5	49.5	50.5	245	<dl	<dl	20.4	-10.2	3.6	0.25	0.25	Bright
Dolomite (D_2)	6	48.0	52.0	<dl	<dl	<dl	20.0	-10.6	3.7	0.25	0.25	Dull
Dolomite (D_3)	7	47.0	53.0	<dl	<dl	<dl	21.1	-9.5	4.0	0.25	0.22	Bright
Dolomite (D_3)	8	47.0	53.0	<dl	<dl	<dl	21.0	-9.6	3.8	0.25	0.21	Bright
Dolomite (D_3)	9	47.7	52.3	<dl	<dl	<dl	19.8	-10.8	3.3	0.26	0.19	Bright
Calcite	10	2.3	97.7	<dl	<dl	<dl	25.9	-4.9	4.4	0.44	0.27	Dull
Calcite	11	1.4	98.5	<dl	<dl	260	25.3	-5.5	3.8	0.44	0.19	Dull

Replacement dolomite, dolomite and calcite cements have negative oxygen isotope ratios and positive carbon isotope ratios (figure 5.54). $\delta^{18}O$ values range from -4.5‰ to -10.8‰ (PDB) and $\delta^{13}C$ values range between +0.9‰ and +4.4‰ (PDB). Replacement dolomite (D_1) shows the lighter carbon isotope ratios (+0.9‰ (PDB). D_2, D_3 and calcite cements show a more or less constant value of $\delta^{13}C$ of around +4‰. A wide variation in $\delta^{18}O$ is remarkable between the different cements and even between bands into D_2. The first $\delta^{18}O$ of the overgrowths ranges between -6.6‰ and -4.5‰, with an increasing trend. At the opposite the $\delta^{18}O$ of the last bands (showing bright and dull luminescence under CL) ranges between -10.6‰ and -10.2‰. D_3 has $\delta^{18}O$ values ranging from -10.8‰ to -9.5‰. Calcite has $\delta^{18}O$ values ranging from -5.5‰ to -4.5‰.

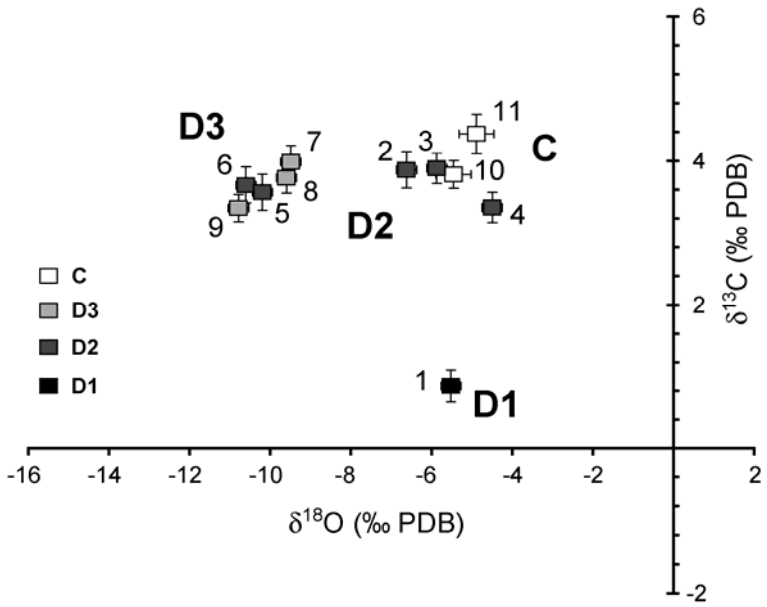


Figure 5.54. Cross-plot of O and C stable isotopic composition in replacement dolomite, dolomite and calcite cements.

5.2.5.5.3 Fluid inclusions analysis

5.2.5.5.3.1 Typology and distribution

Location and distribution of petroleum-bearing fluid inclusions are examined under UV-epifluorescence. Petroleum-bearing fluid inclusions and aqueous fluid inclusions are exclusively present together in calcite-fill fracture cement (figure 5.55, A). Scarcity, small size of inclusions and non-limpid crystals of dolomite generations did not allow fluid inclusions study. Distribution of petroleum and aqueous inclusions is not homogeneous in calcite crystals. Fluid inclusions are mostly distributed in fracture planes (figure 5.55, C) or in local concentrations (figure 5.55, B).

Most of petroleum-bearing fluid inclusions are 2-phase inclusions L_{oil}-V (figure 5.55, D and H), or 3-phase inclusions L_{oil}-$L_{w.}$-V (figure 5.55, F and G), L_{oil}-V-$S_{bitumen}$, but some multi-phase $L_{w.}$-L_{oil}-S_{bitume}-V or 1-phase L_{oil} are also present. When water is trapped with oil in 3-phase or multi-phase inclusions, mineral is always wetted by water, oil is present as droplets in water and vapour phase is invariably contained into oil phase. Oil is brown colored (figure 5.55, D), yellow colored (figure 5.55, F) or colorless (figure 5.55, G and H). One-phase inclusions trapped only colorless oil. Under UV-epifluorescence most of petroleum inclusions show blue-green color, some show adopt blue color. Bitumens are orange or brown in color and are not luminescent under UV. Shapes of inclusions are various from simple ellipsoidal shape, elongated or flat shapes to irregular complex shapes. Simple shapes are mostly associated with brown oil petroleum inclusions whereas flat, elongated or complex shapes are mostly associated with colorless oil inclusions. Brown and yellow oil are less abundant than colorless oil in petroleum-bearing fluid inclusions and are mostly associated in aggregates. In contrary, colorless petroleum inclusions seem to be distributed following secondary fractures in crystals.

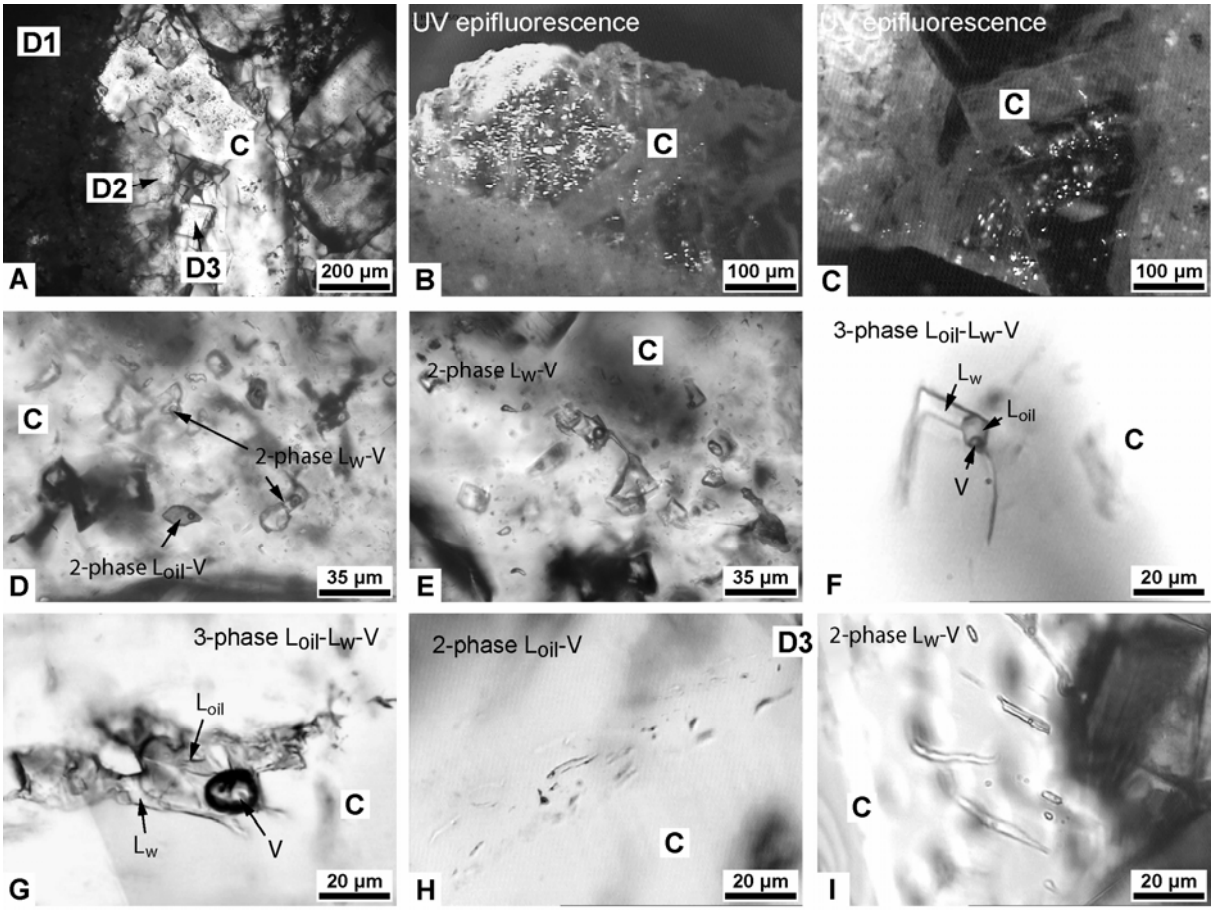


Figure 5.55. Photomicrographs of Nispero sample showing the different types of fluid inclusions in calcite and petroleum-bearing fluid inclusions, their locations and distributions.

Aqueous fluid inclusions are 2-phase $L_{w.}$-V or 3-phase inclusions $L_{w.}$-S_{dol}-V, with equant, elongated or irregular shapes (figure 5.55, D, E and I). Some inclusions show necking down patterns (figure 5.55, E). The small equant and elongated inclusions show the lowest vapor/liquid ratios, whereas, big or irregular shaped inclusions have the highest vapor/liquid ratios. Aqueous inclusions which are contained in the same crystals than brown or yellow petroleum inclusions are primary inclusions (figure 5.55, D and E). Aqueous associated with colorless oil in fracture planes are considered as secondary inclusions.

5.2.5.5.3.2 Microthermometry

Homogenisation temperatures were measured on 60 petroleum-bearing fluid inclusions and 25 aqueous inclusions. Distinction between the different oil color for petroleum-bearing fluid inclusions and distinction between primary and secondary aqueous inclusions were made following the distinction explained previously. Results are compiled as histogram in figure 5.56.

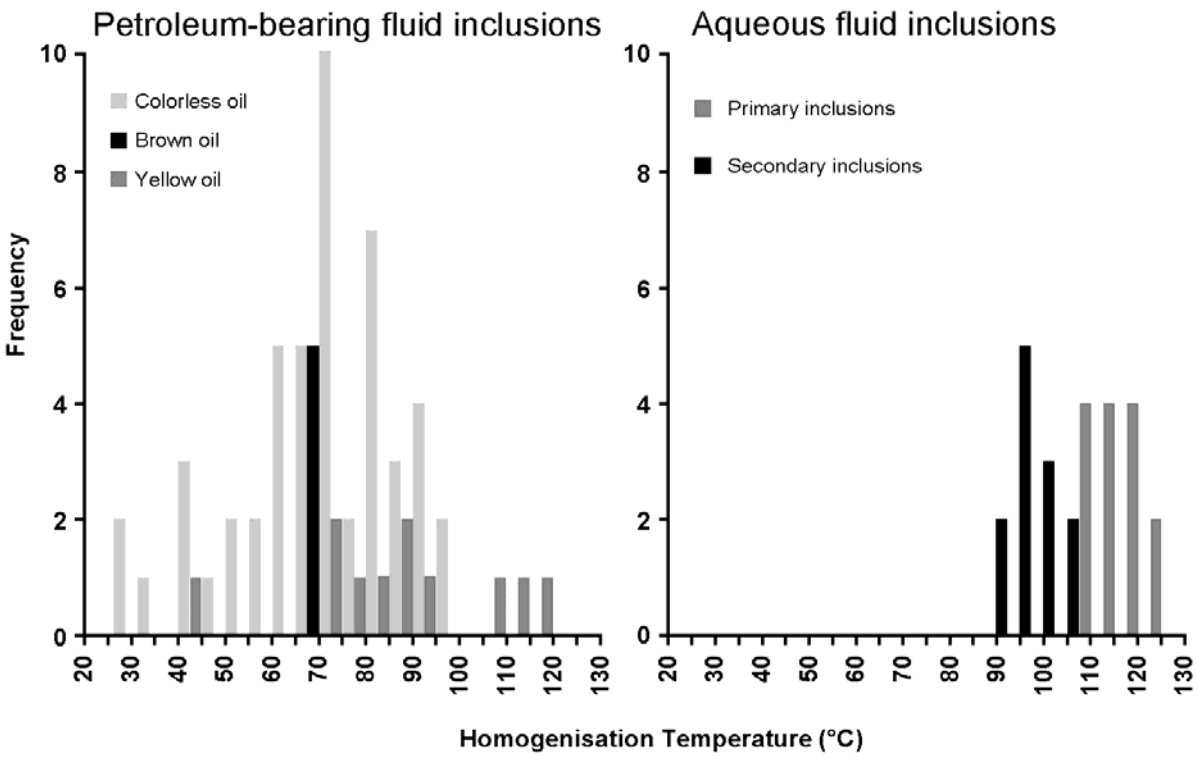


Figure 5.56. Homogenisation temperature histogram of petroleum-bearing and aqueous fluid inclusions.

Brown oil inclusions show very close T_h ranging from 66.3°C and 69.9°C. They are contain in same calcite crystals than primary aqueous inclusions showing T_h ranging from 92.4°C to 109.2°C with a mode at 99.0°C. Yellow oil petroleum inclusions show a broad histogram of T_h, ranging from 44.1 to 125.0°C. Only one inclusion of this type have a T_h below 70°C. This type of petroleum inclusion does not show a modal repartition. Colorless oil inclusions show, also, a broad histogram of T_h, ranging from 25.6°C to 100.4°C. Homogenistaion temperatures of this group show a mode at 72.4°C. Secondary aqueous inclusions mostly associated with colorless oil inclusions have T_h ranging from 106.5°C to 122.1°C.

5.2.5.5.3.3 Raman microspectrometry

Quantifications of chlorinity in liquid phase at 20°C and of CH_4 dissolved at homogenisation temperature of aqueous inclusions using Raman microspectrometry were performed on eight aqueous inclusions in calcite. One inclusion (5) is a 3-phase petroleum inclusions having trapped a water phase and a yellow liquid oil phase. Methane quantification and chlorinity estimation were performed in water phase. Results are compiled in Table 5.12 and chlorinity estimation versus methane content at homogenisation were plotted in figure 5.57.

Inclusions 1 to 5 show low salinity ranging between 0.8 to 1.2 molal and average methane content between 0.071 and 0.104 molal. Inclusions 6 to 8 show high chlorinity, beyond the saturation limit of 6 molal expressed in NaCl eq., and low methane content ranging between 0.025 and 0.039 molal. Inclusion 8 contains a cube-shaped solid without Raman spectral

response suggesting a salt nature. This hypothesis is consistent with chlorinity saturation conditions occurring in this inclusion.

Table 5.12. Raman quantification of chlorinity in liquid phase at 20°C and of dissolved methane at homogenisation in aqueous inclusions in calcite host mineral of Nispero sample.

Inclusion number	T_h (°C)	Chlorinity NaCl eq. (molal)	[CH_4] (molal)	Type	Associated inclusions
1	118.0	1.0	0.104	2-phase L-V	Colorless or yellow oil inclusions
2	110.4	0.8	0.087	2-phase L-V	
3	120.1	1.3	0.096	3-phase L-V-S_{dol}	
4	115.2	0.9	0.071	2-phase L-V	
5	71.5	1.2	0.083	3-phase L_{oil}-L_w-V	
6	101.4	6.9	0.038	2-phase L-V	Brown oil inclusions
7	101.4	6.9	0.025	2-phase L-V	
8	105.8	6.9	0.039	2-phase L-S_{salt}-V	

Chlorinity versus methane content plot (figure 5.57) clearly discriminates two populations of aqueous inclusions. A low salinity and average methane content pole associated with yellow or colorless petroleum inclusions and a high salinity and low methane content pole associated with brown oil petroleum inclusions.

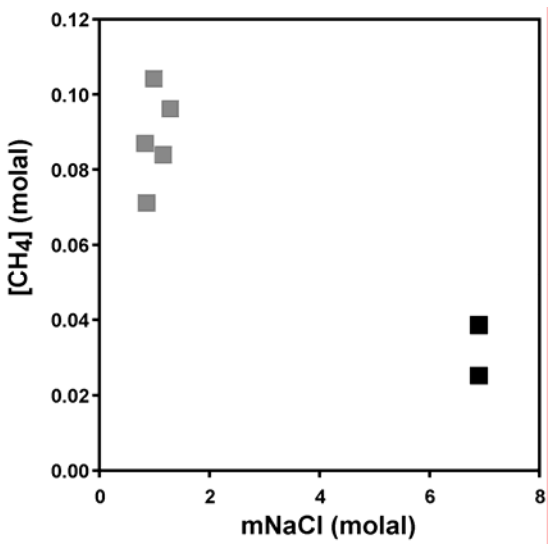


Figure 5.57. Salinity vs. [CH_4] diagram of aqueous inclusions contain in calcite host mineral.

5.2.5.5.3.4 Confocal laser scanning microscopy (CLSM)

CLSM study was performed on ten petroleum-bearing fluid inclusions with different T_h, oil color, UV color, sizes and types. Results are presented in Table 5.13. Most of measured inclusions are 2-phase inclusions except for inclusion 3 and 8 which are 1-phase and 3-phase inclusions respectively. Inclusions are small size ranging between around 30 to 300 µm^3. Vapor volume

fractions at 20°C range between 0.9 and 4.7%. T_h vs. φ_{vap} points are plotted in figure 5.58. Points are aligned following two trends. Following the principle of Bourdet *et al.* (submitted), best preserved inclusions can be found at the lowest T_h of the trends, others are reequilibrated. By consequences, inclusion 7 (2-phase brown colored oil inclusion) and inclusion 3 (1-phase colorless oil inclusion) are the best preserved inclusions for the two populations. Compositions of inclusion populations belong to black oil family from heavy to ultra-heavy type.

Table 5.13. Volumetric properties of petroleum-bearing fluid inclusions in blocky calcite from Nipero.

Inclusion	Type	Oil color	UV color	T_h (°C)	Bulk volume (µm^3)	Bubble volume (µm^3)	φ_{vap} at 20°C (%)
1	2-phase	Colorless	Blue-green	95.5	44	1.3	2.9
2	2-phase	Yellow	Blue-green	80.1	74	1.9	2.6
3	1-phase	Colorless	Blue-green	25.9	60	0.5	0.9
4	2-phase	Colorless	Blue-green	97.0	246	11.5	4.7
5	2-phase	Yellow	Blue-green	70.0	116	2.4	2.0
6	2-phase	Colorless	Blue	92.0	14	0.4	2.7
7	2-phase	Brown	Blue-green	66.3	29	0.5	1.6
8	3-phase	Colorless	Blue	32.4	287	3.9	1.4
9	2-phase	Colorless	Blue-green	65.8	126	5.1	4.1
10	2-phase	Colorless	Blue-green	55.0	35	1.1	3.3

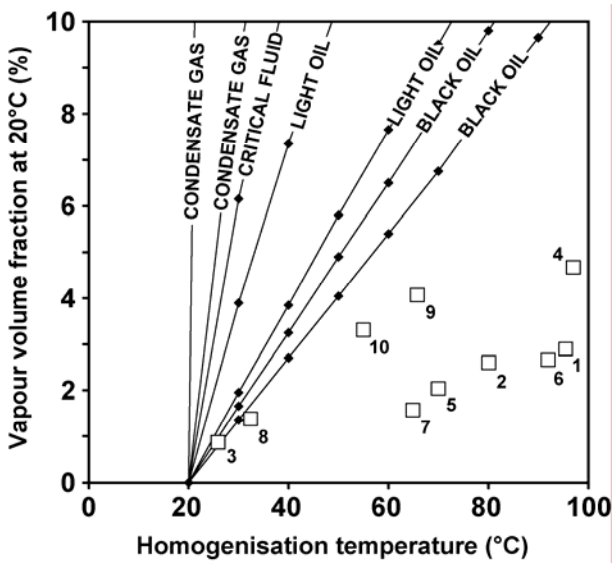


Figure 5.58. T_h vs. φ_{vap} diagram showing CLSM and microthermometric measurements of petroleum inclusions in blocky calcite cement of Nispero field. Calibration curves with different petroleum compositions are from Bourdet *et al.* (submitted).

5.2.5.5.3.5 PIT/AIT modelling

Modelling of thermobarometric behaviours of fluids trapped in inclusions was reconstructed using compositional data from fluid inclusions analysis. Petroleum isopleth and isochore were calculated using petroleum inclusions data of inclusions 3 and 7 of table 3. Petroleum compositions modelled by PIT are resumed in Table 5.14. These inclusions were selected

because they seem to be the best preserved and not reequilibrated inclusions. Aqueous isopleths and isochore were calculated using aqueous inclusions compositional data. In each population, the highest methane content, an average chlorinity and a T_h belonging to the T_h histogram mode range are considered. Two aqueous inclusions are retained with the following ([CH_4]-T_h-m[NaCl]) characteristics: (i) 0.104 mol%-110°C-1m, (ii) 0.039 mol%-99°C-6m.

Table 4. Modelled petroleum composition of population representative petroleum inclusions (inclusions 3 and 7, cf. Table 2) calculated by PIT Software. *i*C_4: iso-butane; *n*C_4: normal-butane; C*n*$_1$: C_{11} to C_{15}; C*n*$_2$: C_{15} to >C

Compounds	Petroleum composition (mol%)	
	Inc. 7	Inc. 3
C_1	22.0	35.5
C_2	2.7	7.3
C_3	3.2	6.8
iC_4	0.7	1.5
nC_4	1.6	3.4
iC_5	1.1	2.3
nC_5	1.8	3.7
C_6	2.6	4.5
C_7	2.8	4.8
C_8	2.7	4.3
C_9	2.6	3.8
C_{10}	2.5	3.4
C*n*$_1$	20.3	15.7
C*n*$_2$	33.2	2.8

5.2.5.5.4 1D burial modelling

Temperature evolution with time of the reservoir at the well-core depth was calculated using PetroMod® 1D modelling software for both hydrostatic and lithostatic conditions. The heat flow used in this modelling was 80 mW/m^2 during Jurassic rifting, 70 mW/m^2 during compressional Paleogene and Neogene period, and a deacrease to 55 mW/m^2 from middle Neogene to present day. Tertiary sedimentary load induces a late temperature and pressure increase, whereas the deacrease of the heat-flow and the deep marine conditions during Paleocene-Eocene induces low temperatures conditions at the begining of the Tertiary. Actual *PT* conditions in the reservoirs are in accordance to the burial modelling, with pressure close to hydrostatic conditions.

5.2.5.6 Discussion

Broad T_h histograms and composition variations need selection criteria to choose the best preserved inclusions for each population. These selection criteria are based on the possible stretching and leakage of the inclusions, frequent in fragile minerals like carbonates. In case of

aqueous inclusions, the increase of the T_h by stretching and the loss of methane are the two typical phenomena due to reequilibration (Bourdet *et al.*, submitted). But, drop of pressure and thermal reequilibration during well core sampling from deep reservoir can produce lower T_h than non reequilibrated T_h (Pironon & Bourdet, submitted; Bourdet *et al.*, submitted). In case of petroleum inclusions, the increase of T_h by stretching and the heaviness of oil by leakage are the two typical phenomena due to reequilibration (Bourdet *et al.*, submitted). Fluid inclusions analysis show that most of both petroleum and aqueous fluid inclusions are re-equilibrated with high $T_{h,}$ compatible with actual reservoir P-T conditions. Moreover, aqueous fluid inclusions show a methane leakage in most cases, but salinity remains unchanged. This allows salinity to be a selection criterion to choose the more methane-rich inclusions in a same salinity aqueous inclusions group as the best preserved composition. Some aqueous and petroleum inclusions reequilibrate show compatible isochors with present day *PT* conditions.

In first approximation, based on petrography, D_1 finely crystalline dolomite generation constituting the matrix rock could be interpreted as evaporitic dolomite becauses of the non-mimic texture of the replacement dolomite and the planar-E texture of rhombs. However, measured O isotopic ratios are incompatible with evaporitic or marine dolomite, which could have $\delta^{18}O$ positive values. Moreover, the low Sr contents are consistent with a late dolomitisation process from stabilized burial fluids (Tucker & Wright, 1990; Warren, 2000). Mn and Fe content, although low, inform about reducing conditions also consistent with burial diagenesis environment. Low Fe content and pyrite presence with D_1 tend to demonstrate a sulphate reducing setting, where most of the iron precipitated out as sulphide. But, absence of pyrite with cement into fractures, absence of Fe and presence of Mn content into cements suggest a precipitation from reducing non-ferroan low sulphur fugacity fluids. Blocky calcite cement is a low magnesium calcite (LMC), typical of burial calcite precipitations. This marks a drop in the Mg/Ca content of the contemporaneous pore fluids with time. Non-planar texture of the D_2 cement and shapes of D_3 crystals close to saddle dolomite are also consistent with burial dolomite. Chemical zonations, outlined by CL and EPMA techniques, of dolomite and calcite cements suggest slight chemical variations of the pore fluids with time. $\delta^{18}O$ values increase from the first bands of D_2 cement to the last bands of D_2 and D_3 cements. Calcite cement show lower $\delta^{18}O$ values than previous D_3 cement. However, it is currently accepted that dolomite is heavier than coprecipitated calcite (Tucker and Wright, 1990), with strong discussions about the value of heaviness. Even if calcite did not precipitate from the same water than dolomite, values of 5‰ lighter in $\delta^{18}O$ than D_3 dolomite cement, is acceptable to gather calcite cement and dolomite cement in a same fluid group. Here, the calcite shows a shift of 5‰ towards heavier content. These measurements show a strong change in temperature or in fluid nature.

$\delta^{13}C$ values of replacement dolomite and dolomite cement range between 0.9 an 4.4‰, these values are typical of dolomitization from marine carbonate precursor (Warren, 2000). This observation suggests that replacement and cementation of the dolomite generations are not

compatible with precipitation from water bound to hydrocarbon fluids. It suggests also that D_1, D_2, D_3 evolve in a close system. The weak chemical variations, observed in dolomite cements, are not linked to opening of the system. $\delta^{18}O$ variations recorded in cements can be attributed to the thermal evolution towards hotter fluids during burial history. Calcite cements marked a change in the temperature and/or in the nature of the pore fluids.

Hydrocarbon charging of the reservoir can not be contemporaneous with cementation and then, fluid inclusions trapped in calcite cement must be considered as secondary inclusions

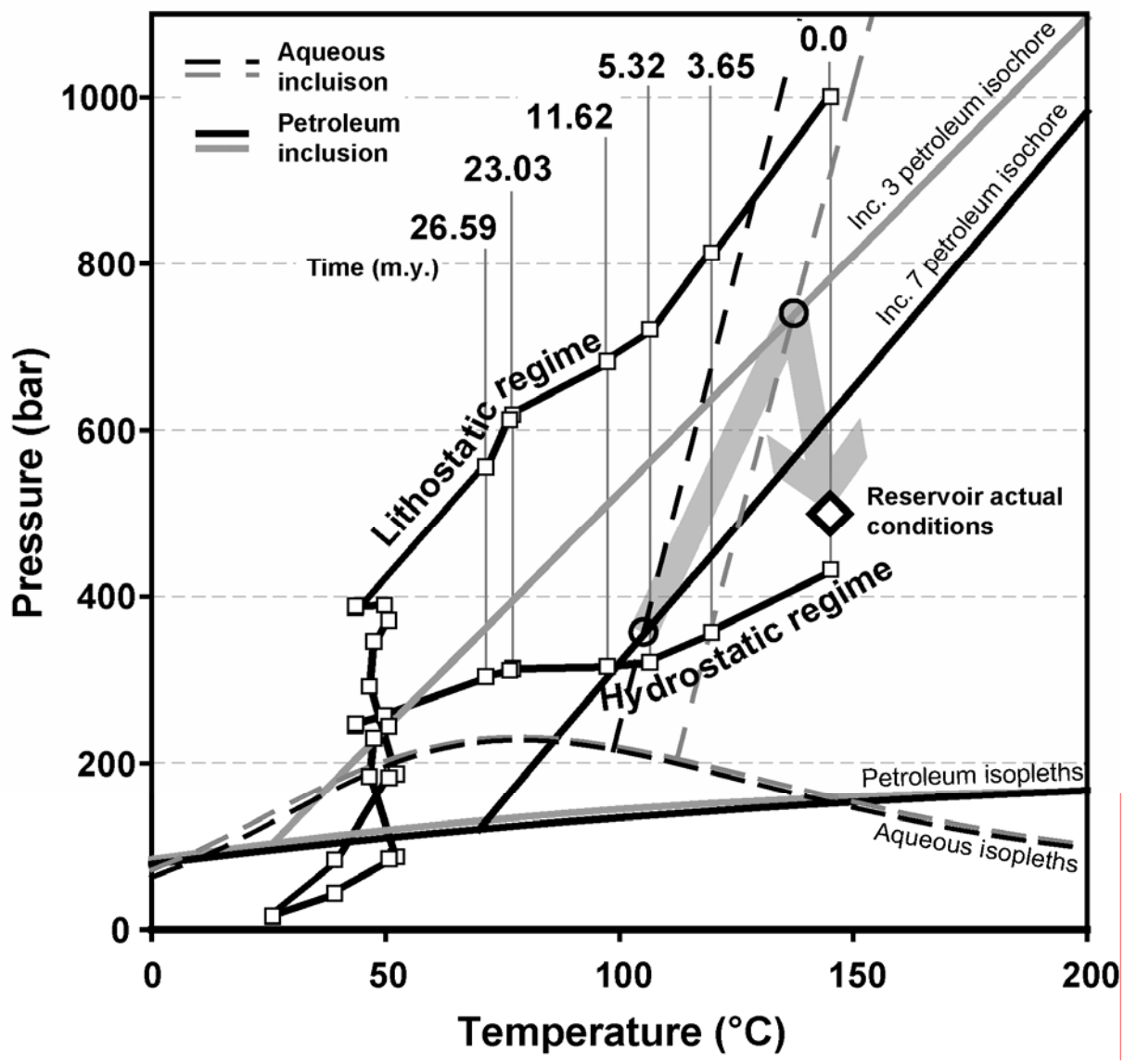


Figure 5.59. *PT* diagram gathering calculated isopleths and isochores after *PVTX* fluid inclusions analysis of both petroleum and aqueous inclusions. Crossing of contemporaneous petroleum and aqueous isochores correspond to trapping conditions. Temperature vs. hydrostatic and lithostatic gradients evolution with time calculated from well data using 1D burial modelling, are surimposed.

Individual fluid inclusion analysis of both petroleum and aqueous inclusions, in calcite, allowed deciphering of two populations of inclusions in each fluid type. A first population of petroleum inclusions trapped brown oil, belonging to heavy black oil with a low methane content around 22

mol%. These inclusions show sharp T_h histograms centred around 67°C. They are trapped in calcite in aggregates, in same crystals than high salinity - low methane aqueous inclusions. Chlorinity of these inclusions calculated using Dubessy et al. method (2002) is up to 6 molal. This suggests that an other salt than NaCl ($CaCl_2$, $MgCl_2$ …) could be associated. Callovian salt formation could have produced these brines. Moreover, these brines could be responsible of $\delta^{18}O$ shift recorded by calcite cement.

Figure 5.59 is a *PT* diagram gathering calculated isopleths and isochores of aqueous and petroleum fluid inclusions. Hydrostatic and lithostatic gradients at different time, calculated from well data using 1D burial modelling, are surimposed.

PVT*x* reconstruction – 1D burial modelling combination suggests a 105°C-365 bar trapping conditions reached around 5.3 m.y. in hydrostatic conditions for the first inclusion population (Ultra-heavy oil and brines) (figure 5.59). A second population of petroleum inclusions (heavy oil and saline aqueous fluid) were trapped in fracture planes at 135°C-740 bar at around 2 m.y. in overpressured conditions (figure 5.59). Methane saturation of the aqueous fluids is constant. At the time of recovery *PT* conditions in Nispero reservoir were 145°C – 500 bar. Then during the last two million years, pressure in reservoir has decreased of around 240 bar. This pressure drop can be correlated with stylolitisation of the reservoir. This last diagenetical event is the witness of return to hydrostatic conditions. The cause of pressure drop could be a fracturing of the reservoir leading to a partial leakage of the petroleum charging. The expelled hydrocarbon mixtures, flowing through Tópen-Nispero listric fault pathway, could be one of the hydrocarbon sources of the few Tertiary silicoclastic oil reservoirs located in the Reforma-Akal Horst. Stylolitisation of Nispero carbonate reservoir could have released a large amount of Mg-Ca rich fluid that could have flowed with hydrocarbon fluid flow. Dolomite cements could be present in such Tertiary silicoclastic oil reservoirs and could have very negative values of $\delta^{13}C$.

5.2.5.7 Conclusions

Tseng & Pottorf (2002) opened the door of relative dating of petroleum charging history in siliciclastic reservoirs from combination of fluid inclusions analysis and 1D burial modelling. Carbonate reservoir applications suffer of re-equilibrations of fluid inclusions induced by fragility of carbonate minerals. However, this technique was applied to Nispero carbonate reservoir, located in southeast Mexico. Although fragility of carbonate minerals can be, in a first time, considered as an obstacle, it allows record of post charging events.

Petrographical study of Nispero field carbonate reservoir, added with electron and ionic microprobes *in-situ* measurements reveals a fractured dolostone cemented by two dolomite cements and one blocky calcite cement. These diagenetical episods predate stylolitisation of the rock. C and O stable isotope ratios and trace elements are consistent with burial dolomitisation of the reservoir by low Eh Mg-rich non ferroan fluids evolving in a closed system

up to blocky calcite cements which mark a strong chang in pore fluid nature and/or temperature. Stable isotopes signatures of cements suggest a thermal influence of the $\delta^{18}O$ towards more negative values during dolomite replacement and cementation. Absence of low $\delta^{13}C$ values suggests that all cements precipitated without hydrocarbon fluid influence. Fluid inclusions analysis reveals that contemporaneous petroleum and aqueous fluid inclusions are trapped in the LMC blocky calcite cement. Stable isotope signature of the cement suggests that all inclusions are secondary. Two couple of petroleum – aqueous inclusions populations were deciphered. Brown colored petroleum inclusions, belonging to ultra-heavy black oil, are paired brine inclusions distributed in aggregates in calcite. Coloreless petroleum inclusions, belonging to black oil, are paired with low salinity aqueous inclusions, distributed along fracture planes in calcite, as “secondary” inclusions. One-phase colorless petroleum inclusions show low T_h around 25°C. Combination of PVT*X* reconstructions from fluid inclusions data with PetroMod 1D burial modelling allow relative dating of petroleum charging history. A first arrival of heavy black oil would have occurred at 5.32 m.y. at 105°C-365 bar, near to hydrostatic conditions. Pressure and temperature would have increased up to overpressured conditions of 135°C-740 bar until around two million years. Actual conditions at 145°C-500bar suggests a decrease of pressure of 240 bar occurring somewhere during the two last million years. The drop of pressure can be correlated with stylolitisation of the reservoir after perhaps a fracturing episode. It suggest also a petroleum leakage of a part of the reservoir.

5.2.6. Secteur sud, Arroyo Zanapa, Iris et Chintol

5.2.6.1 Présentation des champs

Les champs étudiés dans le secteur Sud du horst de Reforma-Akal sont Arroyo Zanapa, Iris et Chintol. Les réservoirs de ces champs sont localisés dans les niveaux de carbonate de plate-forme Crétacé moyen. Arroyo Zanapa se situe dans la partie externe de cette plate-forme, Iris est sur la bordure et Chintol se positionne en zone interne. Suite aux mouvements de compression essentiellement Miocène (compression Chiapanèque), les champs adoptent leurs configurations structurales actuelles. Les champs de Iris, Arroyo Zanapa et Chintol consistent en structures chevauchantes NO-SE à transport NE affectées par des failles normales d'orientation perpendiculaire.

5.2.6.2 Pétrographie

5.2.6.2.1 Arroyo Zanapa-1

L'échantillon de carotte provient des niveaux d'âge Crétacé moyen, à 4400m et présente une fracturation est de type fracturation hydraulique (Figure 5.60, A). Il s'agit de carbonates présentant une dolomitisation totale. Les cristaux de dolomite constituant l'essentiel de la roche présente une fine texture planaire subédrale (figure 5.60, D). Les cœurs des cristaux présentent un aspect sale (dirty core dolomite) typique des dolomites de remplacement. Les analyses semi-quantitatives conduites en MEB indiquent des dolomites stochiométriques incorporant de faibles quantités de particules argileuses. Une étape de fracturation est comblée par un ciment dolomitique D_2, en surcroissance sur D_1. Ce ciment dolomitique adopte une texture planaire subhédrale à euhédrale à proximité de macro-pores. Les cristaux montrent généralement une forte luminescence sous illumination UV. En CL et en imagerie MEB (mode électron rétro-diffusé), ils présentent une zonation traduisant une variation de composition en éléments majeurs (teneur en Mg) et en éléments traces (Mn et Fe principalement). En CL, les bandes de luminescence s'organisent en une première zone constituée de ciment faiblement luminescent suivie par une zone d'alternance de bandes de forte luminescence (figure 5.60, F). Des mesures *in-situ* de microsonde électronique ne permettent pas de quantifier le fer et le manganèse. Le ciment dolomitique (D_2) et les plages de dolomite de remplacement (D_1) présentent de nombreuses inclusions solides de calcite magnésienne (10% de Mg). Au sein du ciment, ces inclusions solides semblent se répartir dans les bandes de surcroissances en remplissant des cavités d'inclusions décrépitées. Des bitumes en faible quantité moules les cristaux de dolomite dans les cavités géodiques et tapissent les parois de nouvelles fractures (figure 5.60, D et F) comblées par un ciment calcitique marquant une nouvelle étape de fracturation de la roche (figure 5.60, E). Le ciment de calcite de blocage comble de fines

fractures (figure 5.60, E) et l'espace résiduel de macro-pores (figure 5.60, F). Il montre de nombreuses inclusions décrépitées. Uniquement visible sur les échantillons macroscopiques, une étape de stylolitisation est présente mais sa position dans la succession paragénétique n'est pas contrainte.

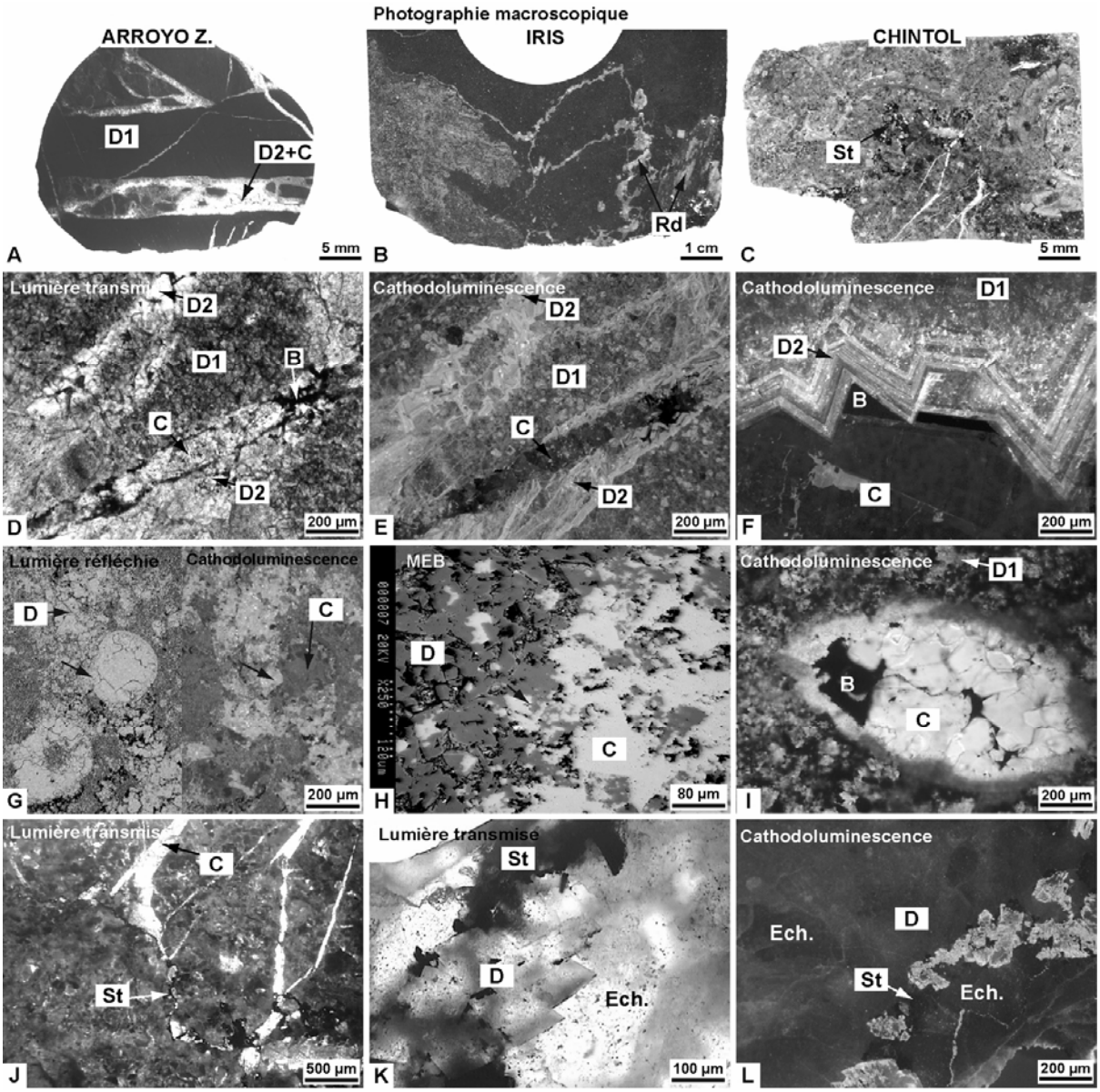


Figure 5.60. Photographies en macroscopie et microscopie optique à transmission et en cathodoluminescence de lames épaisses des puits Arroya Zanapa (A, D-F), Iris (B, G-I) et Chintol (C, J-L). St : stylolite ; D(1, 2) :dolomite, Rd : riedel, B : bitume ; Ech. : échinoderme.

5.2.6.2.2 Iris-1

L'échantillon de carotte provient des niveaux Crétacé moyen, à -4250 m. il s'agit d'un wackestone bioclastique présentant une dolomitisation partielle. Un front de dolomitisation délimite une zone totalement dolomitisée d'une zone partiellement dolomitisée(figure 5.60, B). Dans la zone partiellement dolomitisée, la microsparite est remplacée par des rhomboèdres de dolomite automorphes dessinant une texture planaire euhédrale. Les rhomboèdres piègent

souvent des inclusions de calcite (figure 5.60, H). Les parois des rhomboèdres sont tapissées de bitumes suggérant un épisode de dissolution. Les bioclastes ont subit une dissolution sélective, les cavité ont été comblé par un ciment calcitique parfois accompagné de bitumes (figure 5.60, I). Des cristaux de dolomite remplaçant la microsparite précipitent parfois un ciment dans les vides de dissolution des bioclastes avant la précipitation de la calcite (figure 5.60, G, flèches noires). Une étape de fracturation crée des riedels, exsudant un ciment de calcite dans des fractures curvilignes (figure5.60, B). En CL, les ciments de calcite remplissant les fantômes de bioclastes et les fractures possèdent une même faible luminescence zonée. Les rhomboèdres de dolomite présentent une luminescence rouge. Les mesures semi-quantitatives MEB des phases minéralogiques indiquent une composition des dolomites non-stochoimétriques dans la zone partiellement dolomitisée, avec une teneur en Mg de 42%. En revanche, les cristaux de dolomite de la zone entièrement dolomitisée montrent une composition stoichiométrique. La microsparite et les ciments calcitiques sont faiblement magnésiens (0,3% à 1,4%).

5.2.6.2.3 Chintol-1

Cet échantillon provient du niveau crétacé moyen, à une profondeur de 5975 m. Il s'agit d'un packstone bioclastique à échinodermes, brachiopodes et lamellibranches. Une étape de facturation crée de fines fractures franches (figure 5.60, C et J) comblées par un ciment calcitique de blocage. Des stylolites recoupent ces fractures (figure 5.60, C et J). Depuis les stylolites, des cristaux de dolomite baroques précipitent (figure 5.60, K) suggérant une relation co-génétique entre les stylolites et les cristaux de dolomite. En CL, ces cristaux ont une luminescence forte rouge-orange à moyenne brun-rouge. Les cœurs des cristaux de dolomite ont une luminescence moins forte que les bordures ne semblant pas souligner des surcroissances mais plutôt des étapes de dissolution/précipitation. Le reste de la roche présente une luminescence très faible voir nulle au niveau des fragments d'échinodermes (figure 5.60, L).

5.2.6.3 Etude des inclusions fluides

5.2.6.3.1 Arroyo Zanapa-1

Les inclusions hydrocarbonées dans cet échantillon sont contenues dans la calcite et parfois dans les dernières générations de ciments dolomitiques. Dans la dolomite, les inclusions hydrocarbonées sont rares, très localisées et parfois rassemblées suivant de petits plans (figure 5.62, A). Elles semblent remplir des inclusions préexistantes au niveau de bandes de dolomite riches en petites inclusions aqueuses ou décrépités. Ces inclusions hydrocarbonées sont monophasées (L_{huile}), biphasées (L_{huile}-V) et triphasées (L_{huile}-V-S_{bitume}), très petites (5 à 10 µm),

de forme régulière et contiennent une huile jaune (figure 5.62, B). Leurs T_h varient entre 22,8°C et 72,8°C. Dans la calcite, les inclusions à hydrocarbures sont réparties suivant des plans d'inclusions (figure 5.62, A), elles sont majoritairement triphasées (L_{huile}-V-S_{bitume}), parfois biphasées (L_{huile}-S_{bitume}), piégeant une huile jaune, de couleur jaune-vert en épi-fluorescence UV. Leurs T_h varient entre 27,7°C et 98,6°C suivant une répartition des T_h bimodales dans un histogramme de fréquence. Le mode principal est situé à 62,5°C et le secondaire est à 77,5°C. L'étude en microspectrométrie infrarouge des inclusions à hydrocarbure piégées dans la calcite montre la présence de CO_2 jusqu'à 0,9 mole%, de méthane autour de entre 22 et 35 mole%. Les rapports CH_2/CH_3m sont compris entre 3,7 et 6,9 (annexe 2). Les raies spectrales des composées aromatiques sont bien exprimées, ainsi que la bande spectrale de l'eau. Les quantifications des fractions volumiques vapeur à 20°C contenues dans les inclusions hydrocarbonées piégées dans la calcite, réalisées par CLSM, indiquent des valeurs comprises entre 1,0% et 11,4%. Projetées dans un diagramme φ_{vap} vs. T_h, elles indiquent des compositions d'huile lourde à très lourde (figure 5.61).

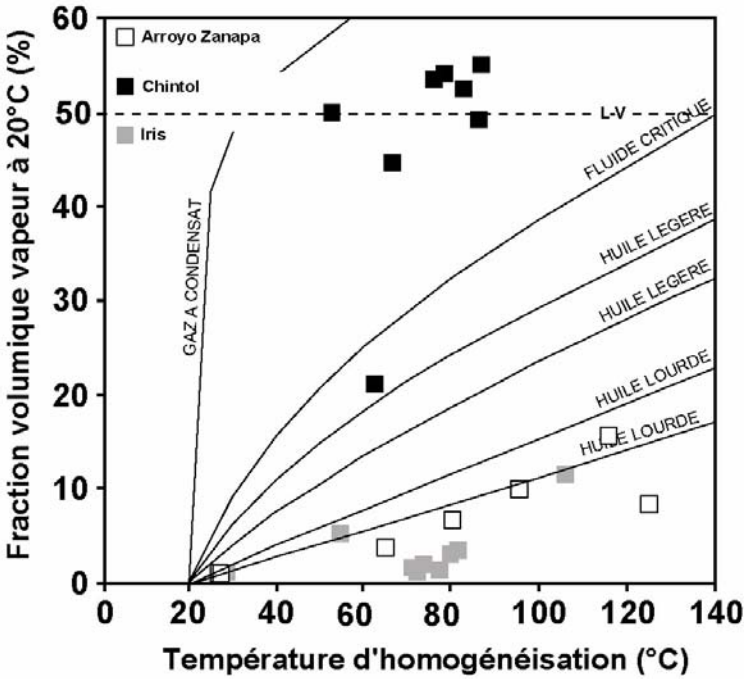


Figure 5.61. Diagramme des fractions volumiques vapeur (φ_{vap}) à 20°C en fonction des températures d'homogénéisation des inclusions hydrocarbonées mesurées dans les échantillons du secteur Chintol, Iris et Arroyo Zanapa. L-V : ligne séparant les homogénéisation en phase liquide (sous la ligne) des homogénéisation en phase vapeur (au dessus de la ligne).

Les inclusions aqueuses sont présentes dans les ciments dolomitique et calcitique. Les inclusions aqueuses dans la dolomite sont biphasées (L_{aq}-V) de très petites tailles et de forme simple. Elles sont particulièrement nombreuses au sein des surcroissances de dernières générations. Les T_h des inclusions mesurées sont comprises entre 121,3°C et 126,1°C. Les analyses Raman montrent la présence de méthane dans la phase vapeur à 20°C. Cependant, la fluorescence des cristaux de dolomite n'a pas permis le calcul de la salinité et de la teneur en

méthane dissous. Dans la calcite, les inclusions aqueuses sont présentes dans les cristaux avec les inclusions à hydrocarbures ou seules dans de fines fractures. Dans les fractures les inclusions sont biphasées (L_{aq}-V) de forme simple. Leurs T_h varient entre 79,9°C et 94,6°C, leurs salinités sont comprises entre 5,6 et 6,0 m eq. NaCl. Elles ne contiennent pas de méthane. Escortant les inclusions à hydrocarbures, les inclusions aqueuses sont de type biphasé, de taille variable et de formes simple à complexe. Leurs T_h varient entre 100,5°C et 111,4°C, leurs salinités sont faibles variant de 1,4 à 1,6 molal. Elles présentent des valeurs de teneurs en méthane ≤ 0,07 molal à l'homogénéisation.

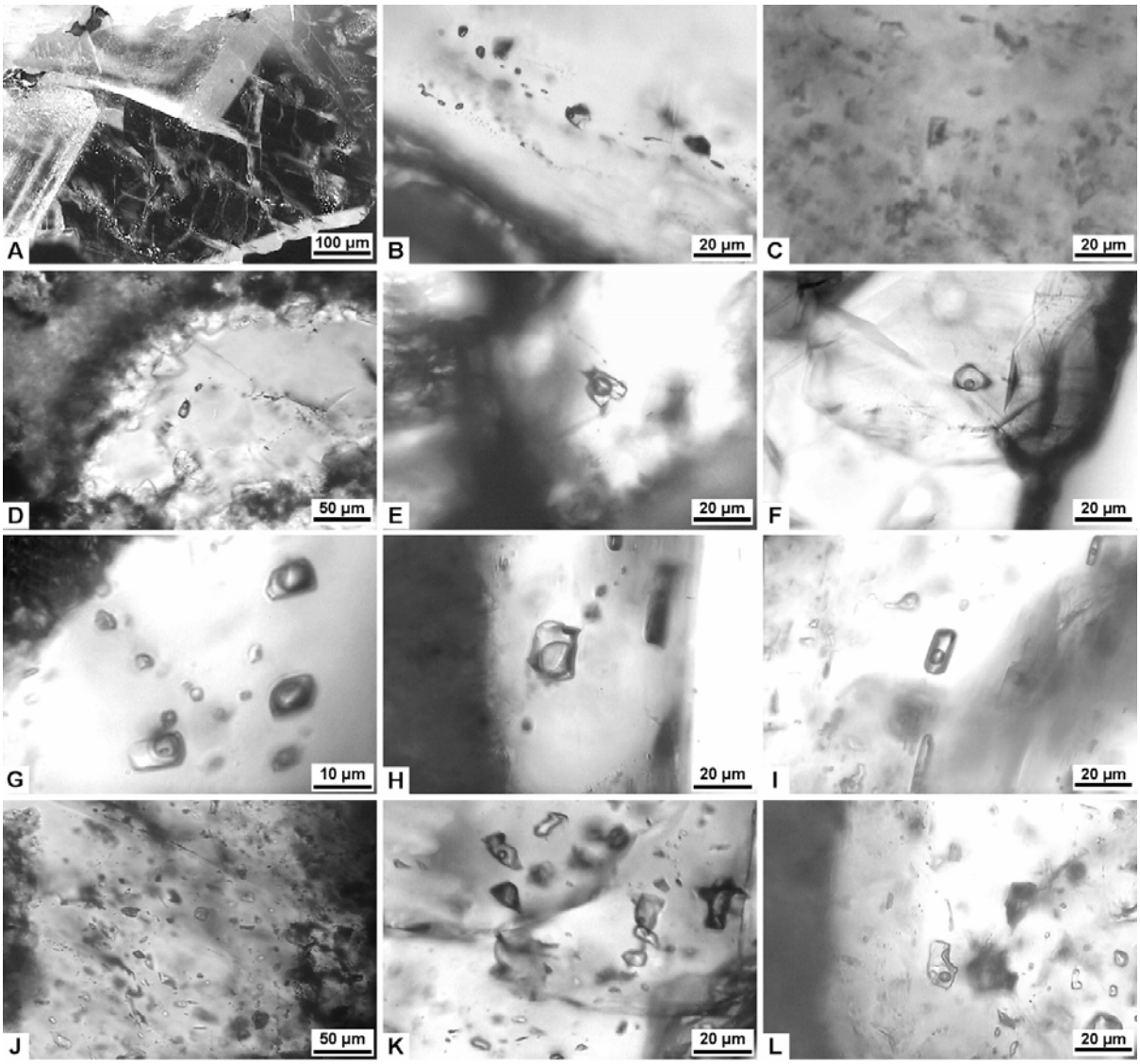


Figure 5.62. Photographies en microscopie optique des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées contenues dans les ciments calcitique et dolomitique des puits Arroya Zanapa-1 (A-C, J) Iris -1 (D-F, K) et Chintol-1 (G-I, L) du secteur sud.

5.2.6.3.2 Iris-1

Les inclusions à hydrocarbures piégées dans la calcite sont distribuées de manières isolées suggérant un caractère primaire. Elles sont de type triphasé (L_{huile}-V-S_{bitume}) piégeant une huile

jaune claire à translucide, bleu-vert à bleu intense en épifluorescence UV. Les bitumes sont constitués par une matière brune solide tapissant les parois des inclusions. Les T_h en phase liquide des inclusions hydrocarbonées varient entre 42,4°C et 123,0°C.. Une inclusion à huile brune biphasée L_{huile}-V a été observée dont la T_h est de 124,9°C. L'étude en microspectrométrie infrarouge des inclusions à hydrocarbure piégées dans la calcite montre des teneurs en CO_2 variant de 0,2 à 1,0 mole%, et des teneurs en méthane variant entre 34 et 50 mole%. Les rapports CH_2/CH_3m sont compris entre 2,2 et 4,5. Les quantifications des fractions volumiques vapeur à 20°C contenues dans les inclusions, réalisées par CLSM, indiquent des valeurs comprises entre 1,0% et 15,6%. Projetées dans un diagramme φ_{vap} vs. $T_{h,}$ elles indiquent des compositions d'huile lourde à très lourde (figure 5.61)

Les inclusions aqueuses sont abondantes dans les ciments des fantômes de bioclastes dépourvus d'inclusions hydrocarbonées. Elles sont de taille moyenne (20 µm) à petite, de forme simple à complexe, biphasées (L_{aq}-V) et parfois monophasées à 20°C. Leurs T_h varient entre 81,3°C et 141,2°C, elles possèdent une salinité faible à moyenne, comprise entre 0,9 et 2,4 m eq. NaCl et ne contiennent pas de méthane. Dans les fractures, les inclusions aqueuses piégées dans le ciment calcitique sont de type biphasée (L_{aq}-V) à triphasée (L_{aq}-V-$S_{dolomite}$), leurs T_h sont plus élevées, situées entre 136,4°C et 148,0°C . Elles présentent une salinité faible comprise entre 0,3 et 1,4 m eq. NaCl et une teneur en méthane nulle à forte (0,19 molal).

5.2.6.3.3 Chintol-1

Les inclusions à hydrocarbures ne sont piégées que dans les ciments calcitiques comblant les fractures. Deux types de distributions ont été observés, une répartition aléatoire des inclusions à hydrocarbures et une autre suivant des plans d'inclusions. Les inclusions distribuées de manière aléatoire sont de biphasées (L_{huile}-V) (figure 5.62, H et I) à triphasées (L_{huile}-L_{aq}-V) (figure 5.62, G) piégeant une huile translucide et de couleur bleu pâle en fluorescence UV. Les fractions volumiques vapeur à 20°C sont importantes, l'huile est parfois minoritaire. Leur étude en microthermométrie indique des homogénéisations en phase liquide, vapeur ou critique. Les inclusions montrant une homogénéisation en phase liquide possèdent des T_h situées entre 81,0°C et 89,1°C, celles homogénéisant en phase critique ont un intervalle de T_h situé entre 46,5°C et 90,6°C. Les inclusions homogénéisant en phase gaz possèdent des T_h variant de 53,1°C à 116,0°C. Les inclusions à hydrocarbures piégées suivant des plans d'inclusions dans la calcite montrent toutes des homogénéisations en phase liquide. Elles piègent une huile translucide, bleu intense en UV. Leurs T_h sont comprises entre 55,5°C et 77,0°C. La répartition des T_h dans un histogramme de fréquence présente un mode à 57,5 et une décroissance régulière des fréquences vers les températures plus élevées.

Les inclusions aqueuses sont présentes dans les ciments de calcite remplissant les fractures et des vides de dissolution, dans les surcroissances autour des fragments d'échinodermes et dans

les surcroissances des cristaux de dolomite liés aux stylolites. Dans les calcites de fractures, les inclusions aqueuses présentent des formes et tailles diverses pouvant également montrer des évidences de stretching (grosse phase vapeur, homogénéisation impossible). Leurs T_h sont comprises entre 135,6°C et 166,2°C. Les mesures de la salinité en équivalent NaCl, par la méthode de Dubessy *et al.* (2002), indiquent des salinités élevées (>6 m) au delà de la saturation pour ce sel. Pourtant des cubes de sel ont rarement été observés dans les inclusions aqueuses. Un autre sel que NaCl, tel que $CaCl_2$ pourrait engendrer ce type de résultats. A l'homogénéisation, les teneurs en méthane sont élevées dans ces inclusions, entre 0,04 et 0,20 molal. Ces inclusions contiennent également d'importantes teneurs en H_2S dissous jusqu'à 0,38 molal. Des inclusions aqueuses réparties suivant des plans dans ces ciments calcitiques possèdent des T_h élevées comprises entre 151,8 et 155,7, des salinités de 3,5 molal et de fortes teneurs en méthane et H_2S situées entre 0,16 et 0,22 molal et autour de 0,68 molal respectivement. Une mesure réalisée dans la phase aqueuse d'une inclusion triphasée (L_{huile}-L_{aq}-V) à hydrocarbures, homogénéisant en phase liquide à 124,8°C montre une salinité de 3,8 m eq. NaCl, une teneur en méthane de 0,08 molal et une teneur en H_2S de 0,68 molal. Dans les ciments d'échinodermes, les inclusions aqueuses sont nombreuses présentant des tailles et des morphologies variées. Leurs T_h sont comprises entre 82,2°C à 150,9°C. Leurs salinités sont élevées suivant des valeurs comprises entre 4 et 5 m eq. NaCl, elles ne contiennent pas de méthane mais présentent des espèces soufrées avec des teneurs en H_2S dissous comprises entre 0,47 et 0,51 molal à l'homogénéisation. Dans la dolomite, les inclusions aqueuses sont petites et plates, biphasée L_{aq}-V. Leurs T_h sont comprises entre 158,8°C et 174,8°C. Les salinités calculées par Raman sont égales à 6 m eq. NaCl et les teneurs en méthane à l'homogénéisation sont de 0,08 à 0,09 molal. Les teneurs en H_2S sont également élevées, situées entre 0,27 et 0,41 molal.

5.2.6.4 Reconstruction PVTX

Les modélisations des fluides aqueux et des pétroles piégés dans les inclusions fluides ont été réalisées à partir des données issues de microthermométrie, microspectrométries Raman et infrarouge et CLSM. Le but de ces modélisations est de tracer les isoplèthes et les isochores, dans un diagramme *PT*, pour des inclusions de différentes phases minéralogiques présentes. Les résultats ont été compilés dans la figure 5.63.

5.2.6.4.1 Arroyo Zanapa

Les inclusions hydrocarbonées à T_h basses (25°C) se distinguent des inclusions hydrocarbonées de T_h plus élevées par des isochores associées à des pressions plus élevées. Le croisement de l'isochore représentative avec l'inclusion aqueuse la plus riche en méthane

indique des conditions de 650 bar / 120°C. Le croisement des isochores des inclusions hydrocarbonées de plus hautes T_h avec les inclusions aqueuses contenant du méthane à T_h de 113°C indique des conditions de 500 bar / 130°C. Les conditions *PT* actuelles de 472 bar / 138°C, indiquent une décroissance de la pression dans le champ au cours du temps et une augmentation de la température. Les inclusions aqueuses piégées dans les surcroissances dolomitiques sont en accord avec les conditions actuelles suggérant un rééquilibrage de ces dernières. En revanche, les inclusions aqueuses piégées dans la calcite ne contenant pas de méthane à T_h peu élevées semblent antérieures aux fluides hydrocarbonés. Les conditions de piégeage de ces inclusions dans la calcite sont comprises entre des conditions hydrostatique et lithostatique. Leur distribution au sein de fines fractures suggère un piégeage en condition hydrostatique post fracturation. La fracturation de la roche semble dater de la fin du Miocène supérieur avant une mise en charge du réservoir vers 2 m.a.. Le réservoir aurait subi une déplétion jusqu'à l'actuel.

5.2.6.4.2 Iris

Les isochores des inclusions à hydrocarbure couvrent un large domaine *PT* de piégeage possible, principalement en dehors du domaine contraint par les régimes hydrostatique et lithostatique. Considérant l'inclusion à huile la plus légère à T_h de 113,3°C, son isochore passe par le pied de l'isochore de l'inclusion aqueuse la plus riche en méthane. Cette position remarquable est en faveur d'un piégeage contemporain de ces deux inclusions. Elle correspond à des conditions de 320 bar / 140°C, inférieures à la pression hydrostatique actuelle. L'absence d'inclusions aqueuses piégées dans les mêmes cristaux que les inclusions à hydrocarbures et l'absence de méthane dans les inclusions aqueuses ne permettent pas de contraindre les piégeages des inclusions à hydrocarbures. Il apparaît également que les inclusions ne traduisent pas d'épisode de surpression, mais ont potentiellement subi de plus hautes températures ou de plus basses pressions qu'actuellement.

5.2.6.4.3 Chintol

Les inclusions à hydrocarbures montrent deux compositions distinctes, une composition de gaz à condensat dans des inclusions primaires et une composition d'huile légère dans des inclusions secondaires. Les homogénéisations des inclusions à gaz à condensat se produisent en phase liquide, critique ou vapeur. Cette caractéristique indique des conditions d'homogénéisation proche du point critique du fluide. De faibles variations en composition, en température ou en pression au moment du piégeage, ou lors de rééquilibrages, sont responsables de ce comportement hétérogène des inclusions. Des inclusions aqueuses primaires et secondaires piégées dans la calcite ont un pied d'isochore localisé sur le gradient lithostatique. Cette configuration impose un piégeage à haute pression en condition

lithostatique à 1280 bar / 156°C. Le faisceau d'isochores des inclusions primaires à gaz à condensat croise le pied d'isochores d'inclusions aqueuses à fluide salé et riche en méthane pour des conditions *PT* de piégeage de 443 bar / 164°C. Une isochore d'inclusions secondaires à hydrocarbures à faible T_h croise une isochore d'inclusion aqueuse secondaire à 660 bar / 170°C, proche des conditions de saturation en méthane du fluide aqueux. Les inclusions aqueuses piégées dans la dolomite possèdent des isochores compatibles avec les conditions de basse pression enregistrées par les inclusions à gaz à condensat et avec les conditions actuelles. La croissance des cristaux de dolomite en relation avec l'épisode de stylolitisation serait donc compatible avec un scénario de chute de pression dans le réservoir. Les inclusions aqueuses piégées dans les surcroissances des fragments d'échinodermes possèdent des T_h faibles. Les positions de leurs isochores traduisent une histoire plus précoce que celles des fluides pétroliers. Des fluides aqueux salés, riches en H_2S et en CH_4 seraient responsables d'une surpression aboutissant à la fracturation de la roche. La charge du réservoir serait tardive, ayant eu lieu au cours du dernier million d'année, suite à cet épisode de rupture. Le réservoir aurait initialement été rempli par des gaz à condensat, évoluant au cours du temps en huile légère.

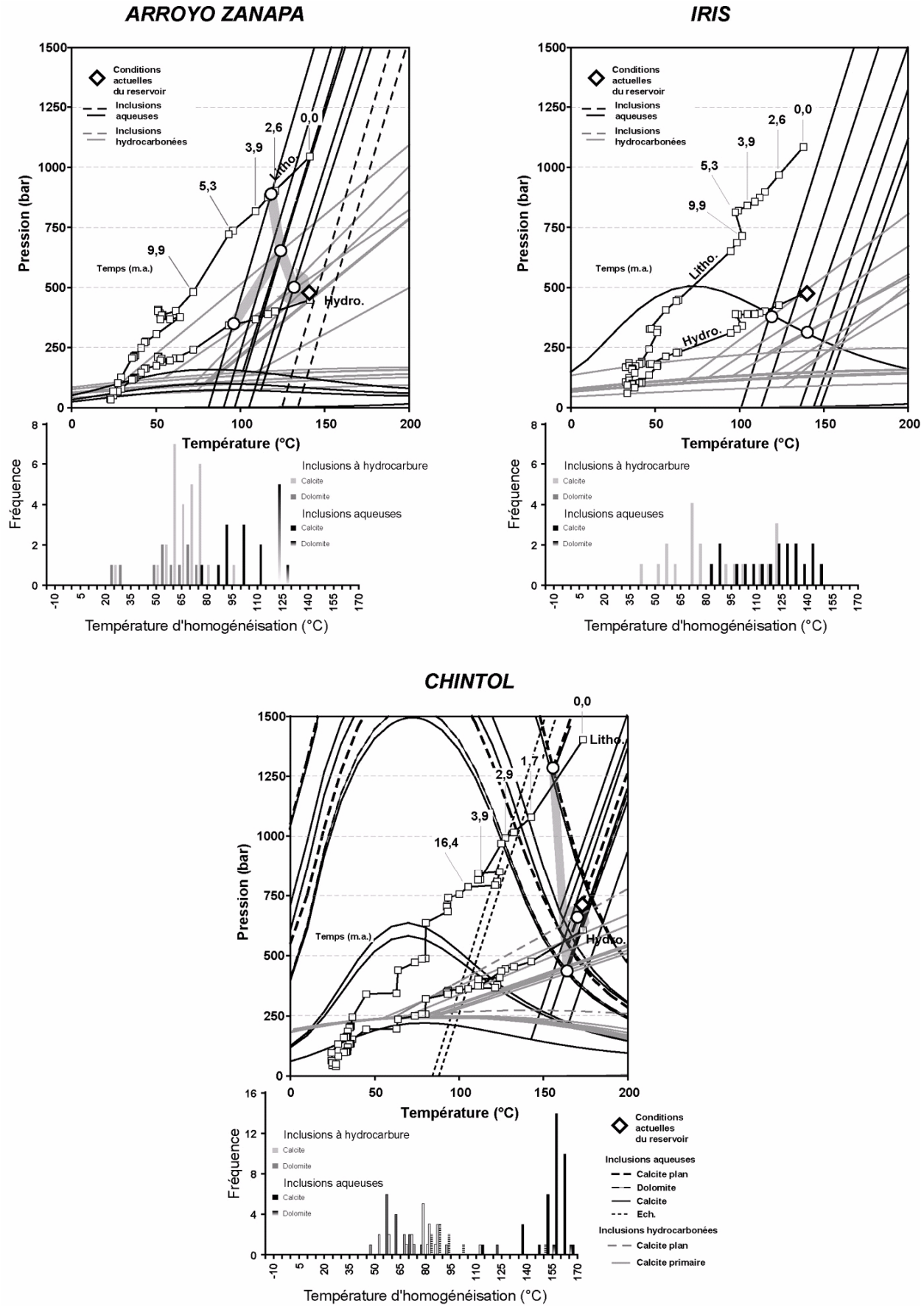


Figure 5.63. Diagramme PT rassemblant les isoplethes et isochores obtenues après modélisation des fluides aqueux et pétroliers issues de l'étude des inclusions fluides des échantillons issus des puits Arroyo Zanapa-1, Iris-1 et Chintol-1.

CHAPITRE 6

DISCUSSION

6. Discussion

Le but de cette thèse est de décrire les migrations des pétroles au sein des réservoirs mésozoïques du bassin du Sud-Est Mexicain. Un ensemble de questions générales relatives au système pétrolier du bassin du Sud-Est, et plus précisément, pour ce travail, au niveau du Horst de Reforma-Akal, est posé dès le départ de l'étude :

- Comment s'est produit la dolomitisation dans le bassin ?
- Quel est l'âge de la dolomitisation ?
- Quelle est l'histoire diagénétique des réservoirs carbonatés mésozoïques ?
- Quels sont les âges des remplissages des réservoirs pétroliers ?
- Quelle est la nature des fluides pétroliers anciens ?
- Sont-ils différents des fluides exploités ?
- Les réservoirs ont-ils subits des épisodes de surpression et/ou de fuite ?
- Une diagenèse minérale est-elle contemporaine de la mise en charge ?
- Existe t-il un lien entre les hydrocarbures présents dans les réservoirs tertiaires des sous-bassins de Comalcalco et Macuspana avec les hydrocarbures piégés dans les réservoirs mésozoïques ?

Pour répondre à ces questions, des carottes de forages des niveaux onshores et offshores jurassiques et crétacés, présents dans le Horst de Reforma-Akal ont été collectées jusque dans la brèche K/T. Cet échantillonnage couvre le Horst dans son ensemble longitudinal, et provient de la quasi totalité des champs en exploitation. Ces carottes ont été étudiées du point de vue pétrographique et diagénétique afin de reconstituer l'histoire du bassin aux travers des séquences minéralogiques et géochimiques. Dans un second temps, elles ont permis de reconstruire les conditions *PVTX* des réservoirs à partir des fluides piégés dans les inclusions fluides. Le but de ces reconstructions *PVTX* est de comprendre la dynamique de ces réservoirs pétroliers profonds carbonatés. Les résultats, présentés dans le chapitre 5, sont discutés ici afin de tenter de répondre aux questions formulées ci-dessus. Pour ce faire, je discuterais tout d'abord des évolutions pétrographiques et diagénétiques des réservoirs mésozoïques, à travers la revu de l'ensemble des phases diagénétiques observées. Ceci me permettra d'asseoir un raisonnement sur le fonctionnement des réservoirs pétroliers carbonatés du Bassin du Sud-Est Mexicain.

6.1. Evolution pétrographique et diagénétique des roches réservoirs mésozoïques

6.1.1. Dolomitisation

Le phénomène de dolomitisation observé dans les échantillons est récurent. Cependant, toutes les dolomites ne résultent pas d'un même mécanisme de dolomitisation. La dolomite la plus courante, représentant la majeure partie de la dolomite dans le bassin, consiste en une dolomite de remplacement (D_1) créant une dolomitisation totale ou partielle de la roche (figure 6.1, A à D). Ces dolomites de remplacement sont accompagnées par des ciments dolomitiques (D_2 et D_3) (figure 6.1, D), très souvent présents dans les successions diagénétiques des échantillons étudiés. Les échantillons de carottes présentant une dolomitisation totale de la roche proviennent des champs offshores (Chuc, Tumut et Pokoch), des champs du secteur de Tecominoacán (Tecominoacán, Jujo, Paredon et Jacinto), des champs Samaria, Nispero et Arroyo Zanapa. En revanche, à Iris, un front de dolomitisation (figure 6.1 E et F) délimite une aire à dolomitisation totale d'une zone à dolomitisation partielle. A Musgo, Iride et Chintol, une dolomitisation locale est distribuée au contact ou à proximité de stylolites (figure 6.1, G à J).

6.1.1.1 Caractéristiques texturales

Les morphologies et les textures des cristaux de dolomite rencontrés sont diverses. Majoritairement, les dolomites de remplacement transforment de manière totale la roche initiale en une *dolostone*. Ces *dolostones* sont constituées par une mosaïque planaire euhédrale à planaire subhédrale de cristaux fins à grossiers de dolomite, présentant le plus souvent un coeur d'aspect non limpide et parfois des surcroissances limpides (figure 6.1, A à D). De rares cristaux de pyrite euhédrale ou framboïdale sont souvent associés à ces cristaux en position intercristalline. A Jujo, des aires dolomitiques non-planaires coexistent avec des aires à texture planaire. Dans les secteurs de Tecominoacán, les carottes des niveaux tithoniens sont des dolostones fines à texture planaire (E ou S) associées à une matière bitumineuse intercristalline (figure 6.1, C). Les roches d'âge Crétacé inférieur et moyen de Arroyo Zanapa et Nispero présentent les mêmes caractéristiques. A Tumut et Pokoch, les dolostones miment les précurseurs de grainstones oolitiques par un phénomène de pseudomorphose. A Samaria ou à Chuc, la roche initiale est une brèche, les mosaïques de petits cristaux et de gros cristaux sont alors adjacentes, redessinant les éléments de la brèche.

A Iris, un front de dolomitisation délimite une zone entièrement dolomitisée d'une zone partiellement dolomitisée (figure 6.1, E et F) remplaçant une matrice micritique microsparitisée (figure 6.1, E). Les textures sont planaires euhédrales dans la zone partiellement dolomitisée et planaire subhédrale dans la zone entièrement dolomitisée, constituées par de fins cristaux de

dolomite. Des bitumes intercristallins sont spécifiquement présents dans la zone à dolomitisation totale (figure 6.1, E).

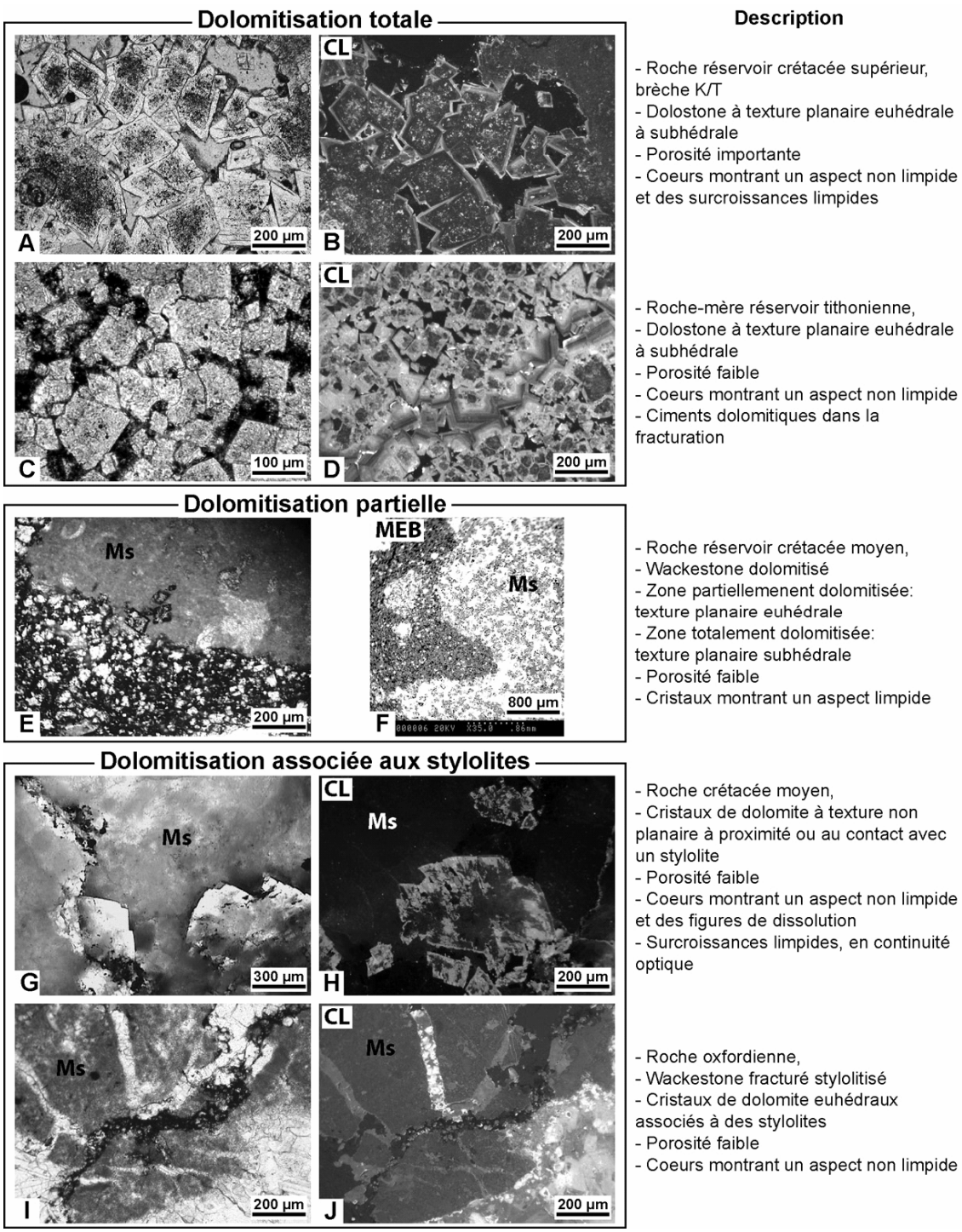


Figure 6.1. Photographies en lumière naturelle, CL et MEB des textures des roches dolomitisées, montrant une dolomitisation totale, partielle ou locale, alors associée aux stylolites. Les images en vis-à-vis C-D, E-F et G-H ne sont pas superposables. Ms : Microsparite.

A Iride, Musgo et Chintol, des cristaux fins à grossiers de dolomite de remplacement à texture planaire euhédrale et non planaire se rencontrent dans les stylolites, ou à proximité de ceux-ci. La dolomitisation est alors très locale, le reste de la roche n'est pas dolomitisé. A Iride, les cristaux de dolomites sont fins, a texture planaire euhédrale, et se répartissent dans les

stylolites en association avec des cristaux de célestite et de fluorite. En CL, ils sont de couleur rouge. A Musgo et à Chintol, les cristaux de dolomite adoptent une texture non planaire, montrant des faces courbes typiques de dolomites baroques (figure 6.1, G et H). Les cristaux sont moyens à grossiers, en CL ils possèdent également une luminescence rouge, mais présentent des surcroissances oranges sur les bordures externes à Chintol (figure 6.1, H).

Les études pétrographiques des roches dolomitisées montrent que les textures des précurseurs carbonatés semblent contrôler les textures des mosaïques dolomitiques résultant de la dolomitisation. A Samaria ou à Chuc, où la dolomitisation est totale, dans un même échantillon les mosaïques cristallines adoptent une texture planaire euhédrale à planaire subhédrale constituées par de fins ou plus gros cristaux de dolomite. La matrice est remplacée spécifiquement par des cristaux fins, tandis que les fragments lithiques le sont par des cristaux moyens à grossiers. Ces différences texturales reposent essentiellement sur la densité des sites de nucléation des cristaux de dolomite dans la roche (Sibley & Gregg, 1987) au début de l'histoire de la dolomitisation. En effet, les cristaux de dolomite remplacent au départ préférentiellement la calcite micritique (Sibley & Gregg, 1987 ; Warren, 2000). Les sites de nucléation des cristaux y sont alors plus nombreux qu'au niveau des éléments de brèche formés de grainstone ou de packstone. Entre la matrice micritique de la brèche et un élément de brèche également micritique, les sites de nucléation des cristaux de dolomite peuvent adopter un même comportement ou différer suivant la pétrographie de ces micrites, favorisant toujours les surfaces spécifiques les plus importantes, source de sites actifs de nucléation plus nombreux (Berner, 1980). Les éléments de brèches constitués par un grainstone ou un packstone initial fournissent moins de sites de nucléation et la mosaïque cristalline résultante est constituée par une moins grande densité de cristaux de dolomite, mais de plus grosse taille.

Les textures planaires des mosaïques cristallines seraient le résultat d'une croissance à température inférieure à 50°C-60°C, et/ou à partir d'un fluide non sursaturé vis-à-vis de la dolomite (Sibley & Gregg, 1987 ; Warren, 2000). Les textures non planaires marqueraient une croissance désordonnée due à un milieu sursaturé vis-à-vis de la dolomite et/ou à température élevée, supérieure à 50°C-60°C. Cette température est par ailleurs une estimation et des dolomites planaires pourraient se former à des températures plus élevées (Sibley & Gregg, 1987). L'aspect sombre non limpide des coeurs de cristaux de dolomite en lumière naturelle sont adoptées par incorporation d'éléments insolubles pendant la dolomitisation. Ces coeurs de cristaux sont le plus souvent interprétés comme le résultat, au cours des premiers stades de dolomitisation, d'une incapacité des fluides à dissoudre l'ensemble du précurseur carbonaté, incorporant alors des reliques du carbonate primaire (Tucker & Wright, 1990, Machel, 2004). Les surcroissances limpides marqueraient une sous-saturation vis-à-vis de la calcite faiblement magnésienne d'un fluide dilué (Land *et al.*, 1975 ; Sibley, 1980 ; Tucker & Wright, 1990 ; Warren, 2000).

6.1.1.2 Caractéristiques chimiques et isotopiques

Dans les échantillons entièrement dolomitisés, les coeurs de cristaux non limpides (ou appelés *dirty cores*) des dolomites sont mis en évidence en microscopie à lumière naturelle transmise par une coloration beige et un contenu en inclusions solides et fluides diverses (figure 6.1, A et C). En CL, ils présentent une luminescence dite nuageuse (figure 6.1, B), consistant le plus souvent en de faibles luminescences piquées de points plus luminescents, distribués de manière désorganisée. Ceci traduit une hétérogénéité des compositions en éléments traces de ces cristaux. Cette caractéristique est confirmée en MEB par une variabilité des niveaux gris en imagerie à électrons rétrodiffusés traduisant une variabilité des compositions des cristaux vis-à-vis des éléments majeurs (teneur en Ca et Mg). Les analyses chimiques des cristaux de dolomite menées en microsonde électronique, ont montré des teneurs très faibles en strontium, sodium, plomb, zinc et manganèse (inférieures au seuil de détection de la microsonde électronique), de faibles teneurs en fer (130-943 ppm), et des teneurs en Mg variant de compositions de dolomite non stoichiométriques (46,5 mol% à Nispero) à stoichiométriques (49,3 à Paredon ; 48,9 mol% à Chuc). Les mesures des isotopes du carbone et de l'oxygène réalisées à la microsonde ionique sur les générations dolomitiques et calcitiques sont rassemblées dans la figure 6.2. Dans cette figure, les valeurs de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ sont présenté dans des graphes séparés, et sont corrélées avec des événements et des épisodes de diagenèse minérale. Les mesures dans les roches entièrement dolomitisé sont distinguées dans mesures réalisées dans les roches non dolomitisées. La génération dolomitique de remplacement indiquent des valeurs de $\delta^{18}O$ toujours négatives (-5,5‰$_{PDB}$ à Nispero; -5,4‰$_{PDB}$ à Paredon; -8,2‰$_{PDB}$ à Chuc) et des valeurs de $\delta^{13}C$ positives à négatives (+0,9‰$_{PDB}$ à Nispero ; -2,96‰$_{PDB}$ à Paredon, +2,9‰$_{PDB}$ à Chuc) (figure 6.2). Les faibles teneurs en Sr traduisent une déconnection de l'influence de l'eau de mer (Warren, 2000). L'incorporation de fer indique un fluide de précipitation réducteur. L'association de la pyrite suggère un milieu où la réduction des sulfates est présente mais n'est pas assurément contemporaine à la dolomitisation. Enfin, la distribution des valeurs négatives de $\delta^{18}O$ démontre une forte influence de hautes températures pendant la dolomitisation. Ces caractéristiques compositionnelles et pétrographiques sont en accord avec une précipitation à partir de fluides réducteurs (incorporation du fer) déconnectés de l'influence de l'eau de mer (faible teneur en Sr) au cours de l'enfouissement. Les variabilités chimiques observées dans les coeurs des cristaux de dolomite pourraient traduire un néomorphisme des cristaux au cours de l'histoire de la diagenèse. Ce néomorphisme, observé couramment au travers des études de dolomitisation (Sibley & Gregg, 1987), tend à faire disparaître les caractéristiques chimiques et isotopiques des dolomites initiales. Les cristaux de dolomite observés seraient alors une dolomite rééquilibrée postérieurement, au cours de l'enfouissement.

A Iride, où on observe une dolomitisation locale associée aux stylolites, les analyses semi-quantitatives MEB menées sur les cristaux de dolomite mettent en évidence la présence de fer.

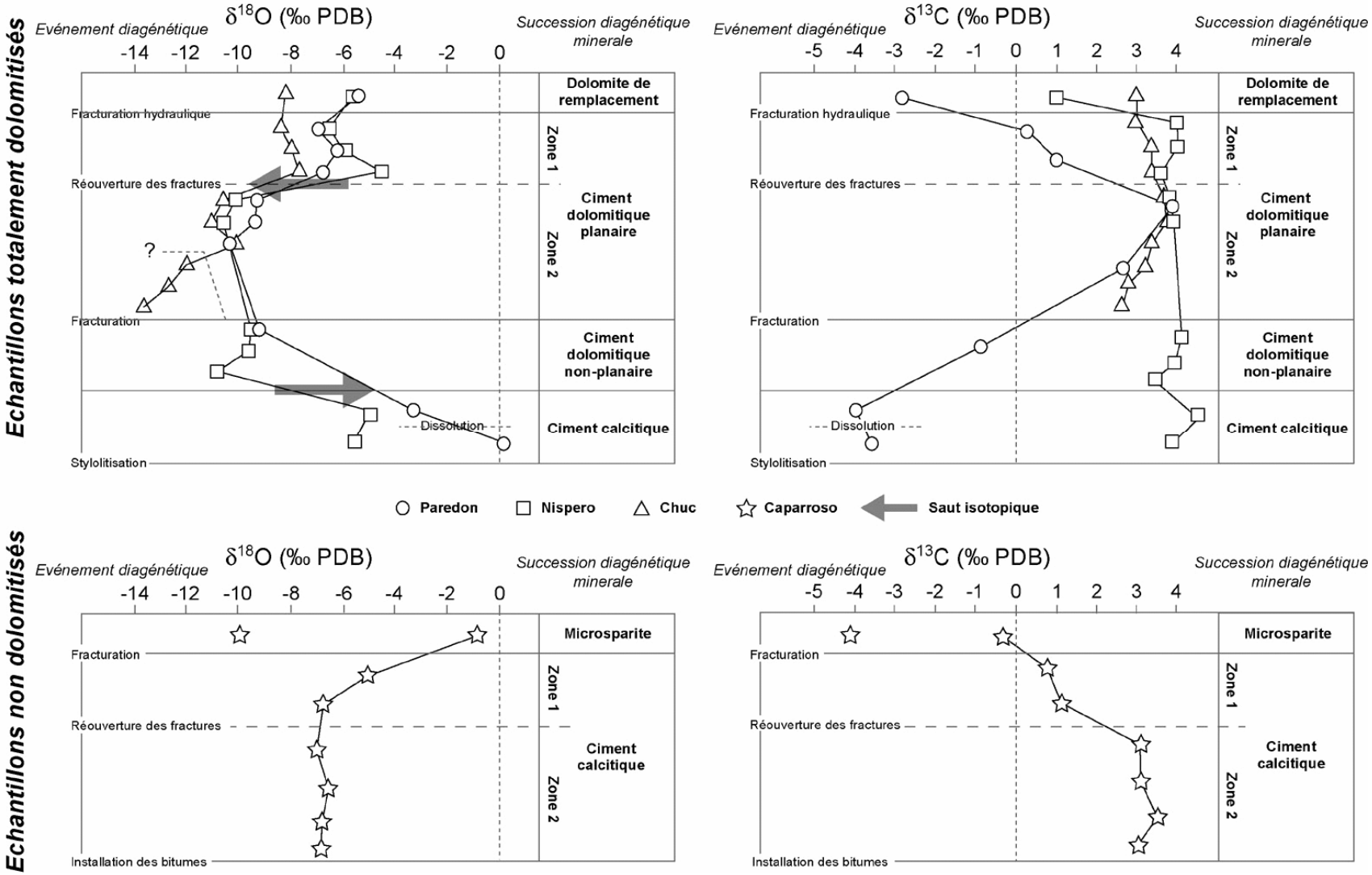


Figure 6.2. Valeurs des isotopes de l'oxygène dans la dolomite de remplacement et dans les ciments dolomitiques planaires et non planaires (dolomite baroque). Les positions des points de mesures des isotopes de l'oxygène sont reportées dans la première photographie en CL pour le cas de Paredon. Les deux autres photographies en CL de Paredon permettent la mise en évidence des relations chronologiques de fracturation, cimentation et stylolitisation.

La valeur calculée à partir de ces mesures est de 2200 ppm de fer et une teneur en magnésium de 53,4 mol%. Cette composition est différente des autres dolomites de remplacement suggérant un mode de mise en place différent, ou une roche initiale différente.

6.1.1.3 Inclusions fluides

La coloration des cristaux de dolomite de remplacement et leurs aspects non limpides rendent l'étude des inclusions fluides difficiles. De plus, l'histoire diagénétique post-dolomitisation des champs pétroliers actuellement à températures plus élevées que la température de la dolomitisation, a probablement rééquilibrée les inclusions fluides, potentiellement contenues dans ces cristaux. Cependant, les températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses les plus basses enregistrées dans les cristaux de dolomite de remplacement à Tumut sont de 77°C. Les expérimentations menées sur la chute de pression dans les réservoirs (Cf. chapitre 4) ont montré que le rééquilibrage d'inclusions aqueuses lors d'une chute de pression pouvait être responsable de l'obtention de T_h basses. A Tumut, le réservoir aurait subit une dépressurisation. Ces T_h ne traduiraient alors pas de réelles conditions *PT*. Cependant, dans cet échantillon, seules les inclusions contenues dans la dolomite présentent ces basses T_h. Dans la célestite aucune T_h basse n'a été observée. Or, ces deux ciments auraient subit la décompression. Les T_h basses mesurées dans les ciments dolomitiques de Tumut traduiraient bien de réelles conditions *PT* de piégeage. Les isochores aqueuses à T_h de 77°C des cristaux de dolomite à Tumut recoupent la courbes d'évolution des températures en régime hydrostatique à 85°C. Ainsi, pour ce champ la dolomitisation devrait avoir eu lieu aux alentours de 85°C. Cette température aurait été atteintes vers 7 m.a..

Concernant la dolomitisation locale associée aux stylolites, seules les dolomites baroques du puits Chintol fournissent des températures d'homogénéisation. Celles-ci sont comprises entre 159°C et 175°C. Ces hautes températures traduisent soit un rééquilibrage des inclusions soit une température minimum de piégeage des inclusions dans ces cristaux de dolomite. Cependant, dans cet échantillon, la précipitation des cristaux de dolomite représente, avec la stylolitisation, le dernier stade diagénétique. De plus, le fluide aqueux contenu dans les inclusions fluides de ces cristaux est riche en méthane. L'expérimentation présentée au chapitre 4, mimant le rééquilibrage des inclusions aqueuses riches en méthane lors d'un épisode de chute de pression, révèle une fuite préférentielle du méthane des inclusions. Ces inclusions ne présentent donc pas les caractéristiques d'inclusions rééquilibrées. Les reconstructions *PVTX* de cet échantillon apportent également un argument supplémentaire de la préservation de ces inclusions. En effet, ces inclusions possèdent un pied d'isochore se confondant aux conditions de basses pressions post-stylolitisation. Ainsi, ces inclusions peuvent être considérées comme préservées. Les températures de piégeage correspondraient alors à la température d'homogénéisation minimum de ce groupe d'inclusions, soit 159°C.

6.1.1.4 Modèles de dolomitisation

Les caractéristiques pétrographiques et chimiques des dolomites de replacement des roches totalement dolomitisées convergent vers un mécanisme de dolomitisation tardive de la roche, à partir de roches carbonatées en équilibre avec les conditions de la diagenèse d'enfouissement. En effet, si le précurseur carbonaté était constitué par des carbonates marins en condition de diagenèse précoce (présence d'aragonite, de calcites magnésiennes et faiblement magnésiennes) la dolomite formée devrait incorporer une partie du Sr des précurseurs (Tucker & Wright, 1990). En revanche, ce modèle de dolomitisation génère plus favorablement des dolostones à texture non planaire. Dans notre cas, la majorité des textures rencontrées sont planaires (E ou S), seul Jujo montre des textures non planaires. Cette caractéristique pourrait être due à une faible sursaturation en magnésium du fluide dolomitisant (Sibley & Gregg, 1987). Le calcul d'une température de précipitation à partir des mesures des isotopes de l'oxygènes n'est possible qu'en connaissant la valeur de $\delta^{18}O$ de l'eau parente. En utilisant les valeurs de $\delta^{18}O$ actuelles des eaux des aquifères fournis par l'UNAM, disponibles pour les champs Nispero (8,7‰ SMOW) et Paredon (8,0‰ SMOW), les températures calculées suivant l'équation de fractionnement de Land (1985) sont respectivement de 122°C et 118°C. Si l'on considère que l'eau actuelle est représentative de l'eau contemporaine de la dolomitisation, ces températures calculées semblent trop élevées. En conclusion, soit la valeur $\delta^{18}O$ de l'eau contemporaine de la dolomitisation est plus basse que celle de l'eau actuelle, soit les cristaux de dolomite ont subi un rééquilibrage isotopique aux conditions postérieures. Les caractères tardifs de la dolomitisation soulèvent le problème de la source en magnésium. La déconnection de la circulation de l'eau marine, principale source de Mg, et les faibles teneurs en magnésium des carbonates précurseurs, typiques des carbonates enfouis, ne permettent pas d'en fournir en quantité suffisante pour opérer une dolomitisation totale de la roche. La quantité importante de Mg nécessaire à la dolomitisation massive des niveaux mésozoïques contraint de chercher une source riche en magnésium. Les sels de magnésium potentiellement contenus dans les séries évaporitiques calloviennes seraient les seuls stocks de Mg disponibles dans le secteur. Le lessivage des séries évaporitiques serait le seul vecteur de cette dolomitisation massive.

Concernant les cristaux de dolomite à répartition locale associés aux stylolites, rencontrées à Chintol, les T_h des inclusions aqueuses riches en méthane indiquent des températures élevées de précipitation autour de 160°C. Les T_h des inclusions, le caractère baroque des cristaux et l'association de ceux-ci avec les stylolites, recoupant toutes les autres phases diagénétiques, indiquent une précipitation tardive et locale. Un mécanisme de genèse lié à la formation des stylolites est en accord avec les observations pétrographiques. Ainsi, ces cristaux de dolomite précipiteraient grâce à la libération de fluides magnésiens lors de la stylolitisation du réservoir par pression-dissolution lors de l'augmentation de la pression effective de la roche.

6.1.2. Fracturation

La fracturation des roches lors de la diagenèse est un phénomène ubiquiste dans les échantillons étudiés. Au sein de mêmes échantillons, plusieurs épisodes de fracturation sont parfois observés. La distinction entre les différents styles de fracturation permet de différencier la fracturation hydraulique de la fracturation fragile avec parfois des figures de type Riedel.

6.1.2.1 Fracturation hydraulique

La fracturation hydraulique est clairement présente à Iride, Arroyo Zanapa et Tecominoacán. Dans les autres échantillons, elle peut être suspectée mais n'est pas pétrographiquement évidente. Elle est toujours antérieure aux autres étapes de fracturation. Les fragments de roche fracturés ne se déplacent que très peu les uns par rapport aux autres, dessinant des motifs en puzzle (*Jigsaw pattern*). Ce type de fracturation tridimensionnelle indique une augmentation de la pression fluide au sein d'échantillons à faible perméabilité (Phillips, 1972 ; Jébrak, 1992, 1997). La fracturation hydraulique peut se produire à des profondeurs allant du kilomètre jusqu'à plus de 10 km, et plus spécifiquement en régime de tectonique extensive (Fyfe *et al.,* 1978 ; Richards, 1992; Ruggieri & Gianelli, 1999) mais peut également avoir lieu en régime compressif (Beach, 1980). D'après Jébrak (1997), la cause de l'augmentation de pression fluide peut avoir plusieurs origines :

- une chute de la perméabilité du réseau faillé due à une minéralisation ou à un mouvement de faille,
- une libération de gaz (effervescence) par réactivité chimique,
- une ébullition.

Dans les échantillons de roches réservoirs étudiés, parfois également roches-mères, la première hypothèse est envisageable. Une accumulation de fluides aqueux riches en méthane pourrait être responsable de surpression des fluides aboutissant à une fracturation hydraulique de la roche. A Iride, les inclusions aqueuses contenues dans les ciments d'anhydrites de remplissage de la fracturation hydraulique ne contiennent cependant pas de méthane. Les teneurs en méthane n'ont pas pu être quantifiées dans les inclusions aqueuses contenus des ciments dolomitiques de remplissage de la fracturation hydraulique à Arroyo Zanapa et Tecominoacán.

La pression minimum pour générer une fracturation hydraulique P_f peut être calculée en utilisant la relation de Hubbert & Willis (1957) (Li *et al.*, 2002) ou P_{lith} est la pression lithostatique et P_{hydr} est la pression hydrostatique:

$$P_f \approx (P_{lith} + 2P_{hydr}) / 3$$

L'exemple d'Iride peut nous permettre de calculer les conditions de température et de pression de la fracturation hydraulique. Une inclusion fluide aqueuse à faible T_h est contenue dans un

ciment anhydritique de remplissage des fractures, sa température d'homogénéisation est de 71,6°C. La reconstruction de la courbe d'évolution des conditions hydrostatiques avec la température calculée sous PetroMod 1D pour ce champ croise l'isochore aqueuse aux conditions *PT* de 279 bar / 84,3°C. La pression minimum de fracturation est alors de 464 bar. Considérant une chute de pression isotherme, ces conditions correspondraient à un âge de 18,5 m.a.. La même procédure appliquée à Tecominoacán à partir d'inclusions aqueuses contenues dans la calcite à T_h de 60°C, indiquent des pressions minimums de fracturation de 421 bar atteinte entre 23 m.a. et 18 m.a..

Ainsi, les âges Miocènes de ces fracturations hydrauliques corresponderaient à une période de tectonique compressive (phase Chiapanèque). Les mouvements de chevauchement pourraient être à l'origine d'arrivé de fluides allochtones.

6.1.2.2 Fracturation fragile

Une fracturation fragile est souvent présente au sein des échantillons. Par exemple, à Arroyo Zanapa, ce type de fracture est postérieur à la fracturation hydraulique. L'exemple de Arroyo Zanapa peut nous permettre de calculer les conditions de température et de pression de la fracturation fragile. Des inclusions fluides aqueuses à faibles T_h sont contenues dans les ciments calcitiques de remplissage des fractures, leurs températures d'homogénéisation les plus faibles sont de 79,9°C. La reconstruction de la courbe d'évolution des conditions hydrostatiques avec la température calculée sous PetroMod 1D pour ce champ croise l'isochore aqueuse considérée aux conditions *PT* de 346 bar / 95,5°C. La pression minimum de fracturation est alors de 722 bar. Considérant une chute de pression isotherme, ces conditions correspondraient à un âge de 5,3 m.a..

L'échantillon Iris présente un motif de fracturation type riedel, cette fracturation induit une participation des mouvements tectoniques à l'histoire diagénétique.

6.1.3. Ciments dolomitiques

Les ciments dolomitiques sont très souvent associés à la dolomite de remplacement. Ils prennent place au sein d'espaces créés par des épisodes de fracture ou de dissolution. Deux types de ciments dolomitiques sont contenus dans les échantillons étudiés : (i) les ciments planaires et (ii) les ciments non planaires (dolomite baroque).

6.1.3.1 Ciments planaires

Les ciments dolomitiques à texture planaire croissent dans la plupart des cas en continuité optique sur les cristaux de dolomite de remplacement, et sont toujours associés aux roches

montrant une dolomitisation totale. Ils présentent un aspect limpide et bien cristallisé typique des ciments de la diagenèse d'enfouissement. On les observe à Tecominoacán, Jacinto, Paredon, Jujo, Samaria, Nispero, Arroyo Zanapa, Chuc, Pokoch et Tumut. En CL, ils présentent majoritairement une zone à forte luminescence suivie d'une zone à faible luminescence. Chaque zone est constituée par une alternance de bandes de luminescence variable. Ces deux zones ne sont pas systématiquement présentes et leurs luminescences peuvent varier. A Paredon et Jacinto, ces deux zones sont séparées par une limite irrégulière visible en CL. Cette limite ne semble pas être une surface de dissolution mais traduirait une réouverture des fractures libérant un espace de croissance des ciments. A Jujo, Tecominoacán et Samaria, les ciments dolomitiques ne présentent pas la zone à forte luminescence. Les compositions de ces ciments sont, d'abord, non stoichiométriques avec une légère déplétion en Mg, puis tendent vers un état stoichiométrique. Les éléments traces sont très peu présents dans les premières bandes de surcroissances (sous la limite de détection de la microsonde électronique), puis sont en plus grande concentration dans la zone à forte luminescence. Ces différences compositionnelles au sein des deux zones de ciments dolomitiques sont vérifiées en isotopie de l'oxygène. En effet, les valeurs de $\delta^{18}O$ présentent un saut vers des valeurs plus négatives de la première zone vers la seconde zone des ciments dolomitiques planaires (figure 6.2). Le fractionnement isotopique de l'oxygène dans la dolomite est fonction de la température de précipitation et de la valeur de $\delta^{18}O$ du fluide (Land, 1985 ; Warren, 2000 ; Schmidt *et al.*, 2005). La tendance générale de diminution des valeurs $\delta^{18}O$ mesurée à des localités différentes (offshore, onshore) semble résulter d'une origine commune. Ainsi, ce saut isotopique de l'oxygène peut raisonnablement être interprété comme une brusque augmentation de la température des fluides de dolomitisation. Un événement thermique commun aux aires onshore et offshore peut trouver son origine lors de l'enfouissement spectaculaire d'âge Miocène et Plio-pléistocène. La réouverture des fractures visibles dans les ciments dolomitiques planaires de Paredon et Jacinto serait ainsi due à une surpression engendrée par un enfouissement rapide.

6.1.3.2 Ciments non planaires (dolomite baroque)

Les ciments dolomitiques non planaires sont présents à Paredon, Nispero, Jacinto et Samaria. Ceux-ci sont toujours postérieurs à la mise en place de ciments dolomitiques planaires. A Paredon et Nispero, ces ciments comblent l'espace créé par un épisode de fracturation de la roche. Les bordures de cristaux arrondis sont typiques des dolomites baroques (*saddle dolomite*). La texture baroque de ces cristaux indique une précipitation à hautes températures (Radke & Mathis, 1980 ; Machel, 1987 ; Kretz, 1992 ; Warren, 2000). Pour Gregg & Sibley (1984), la limite inférieure de température du passage de texture planaire à non planaire est de 50°C. Mais la plupart des dolomites baroques précipiteraient dans une fenêtre de températures plus élevées située entre 90°C et 160°C (Machel, 1987 ; Spötl & Pitman, 1998). Warren (2000)

évoque une origine des dolomites baroques comme un sous-produit issue de la compaction des carbonates. Cette origine est en accord avec les observations faites au niveau de la dolomitisation de remplacement associée aux stylolites à Chintol, Musgo et Iride. Dans le cas des ciments de dolomite baroque, la présence à Nispero et Paredon de stylolites semble postérieure aux ciments et les cristaux dolomitiques ne croissent pas directement à proximité de ceux-ci. Pour ces puits, les ciments de dolomite baroque et la stylolitisation semblent déconnectés.

Les analyses compositionnelles menées en microsonde électronique sur les cristaux de dolomite baroque à Nispero et Paredon indiquent une déplétion en Mg des ciments avec des teneurs de 52,2 à 53,0 mol% de $CaCO_3$. Seul le manganèse est mesurable avec des teneurs d'une centaine de ppm, les autres éléments traces (Fe, Sr, Pb, Zn) ne sont pas mesurables par cette technique. L'incorporation de Mn dans le réseau cristallin indique des conditions de précipitation réductrice à partir d'un fluide non ferreux. Les mesures des isotopes de l'oxygène dans ces mêmes échantillons, ne montrent pas de saut isotopique par rapport aux ciments planaires précédents (figure 6.2). Les valeurs de $\delta^{18}O$ sont négatives centrées autour de -10‰ (PDB). Les valeurs de $\delta^{13}C$ sont comprises entre -1‰ et +4‰ n'indiquant pas de liens avec un fluide hydrocarboné, de réduction des sulfates ou méthanogénique. Ces valeurs reflètent la contribution des compositions des précurseurs de carbonates marins enregistrée par la dolomite de remplacement.

Le calcul d'une température de précipitation à partir des valeurs mesurées de $\delta^{18}O$ dans la dolomite baroque nécessite la connaissance de la valeur de $\delta^{18}O$ de l'eau parente. Cependant, cette valeur est inconnue. En utilisant les valeurs de $\delta^{18}O_{SMOW}$ des eaux de formations actuelles des champs, mesurées par l'UNAM (+8,7‰ à Nispero et +8,0‰ à Paredon), l'équation de fractionnement de Land (1985) indique des températures comprises entre 192°C et 227°C. Ces températures semblent trop élevées. La valeur de $\delta^{18}O_{SMOW}$ de l'eau parente des dolomites baroques devrait donc être inférieure à la valeur de l'eau de formation actuelle. Les T_h des inclusions fluides aqueuses mesurées à Nispero et Jujo dans les ciments dolomitiques non planaires sont comprises entre 100°C et 135°C. Cependant, la fragilité mécanique de la dolomite induit une facilité de rééquilibrage aux hautes températures des inclusions aqueuses contenues dans ces cristaux. Ces T_h ne reflètent donc pas forcement les minima des températures d'homogénéisation. La température d'homogénéisation et la température de piégeage sont différentes dans le cas de fluides non saturés en méthane. La température d'homogénéisation est alors inférieure à la température de piégeage. Les quantifications des teneurs en méthane n'ont pu être menées sur ces inclusions aqueuses en raison de la luminescence des cristaux de dolomite. Dans une hypothèse de fluide saturée en méthane, la température d'homogénéisation de 100°C mesurée à Nispero indiquerait une température de précipitation des dolomites baroques de 100°C. Cette hypothèse aboutit à calculer, suivant

l'équation de fractionnement de Land (1985), une valeur de $\delta^{18}O_{SMOW}$ de l'eau parente des dolomites baroques compris entre +0,1‰ et +1,4‰.

6.1.4. Ciments calcitiques

6.1.4.1 Les ciments calcitiques dans les roches totalement dolomitisées

Les ciments calcitiques sont très souvent présents dans les échantillons. Dans les échantillons entièrement dolomitisés, ils sont toujours postérieurs à tous les ciments dolomitiques et constituent un ciment de blocage. Dans la zone offshore, ils n'apparaissent qu'à Chuc dans la zone à eau. Dans le secteur de Tecominoacan et à Nispero, ils remplissent des vides de dissolution et une porosité de fracture. A Arroyo Zanapa et Jacinto ils précèdent l'installation de pyrobitumes dans la porosité de fracture résiduelle. Les cristaux de calcite sont de tailles importantes et d'aspect limpide, traduisant une précipitation lente des ciments, montrant parfois une texture poikilotopique. En CL, les ciments calcitiques possèdent une luminescence faible, ainsi qu'une légère zonation. En imagerie MEB en électrons rétrodiffusés, cette zonation est également visible. Les analyses ponctuelles, en microsonde électronique, dans les zones de luminescence indiquent des variations de teneurs en Mg entre 0,05 % <Mg<2,5 % entre les zones, ainsi qu'une teneur en Sr mesurable de l'ordre de 250 ppm dans une bande de ciment calcitique à Nispero. Des figures de corrosion au sein des ciments calcitiques ou dans les ciments précédents sont souvent associées. Les valeurs des rapports isotopiques du carbone dans les ciments calcitiques, comprises entre +3,8‰ et +4,4‰ à Nispero, sont égales aux valeurs mesurées dans les ciments dolomitiques. Aucun changement de source de fluide n'est perceptible aux niveaux des rapports isotopiques du carbone. Les rapports isotopiques semblent être contrôlés par l'équilibre eau roche. En revanche à Paredon, les valeurs de $\delta^{13}C$ sont négatives, comprises entre -3,7‰ et -4,1‰. Ces valeurs reflètent vraisemblablement un changement d'apport :'une eau d'origine marine, contrôlée par l'équilibre eau-roche voit l'arrivéed'une eau enrichie en carbone organique, en relation avec la maturation de la matière organique. Les valeurs des rapports isotopiques de l'oxygène dans les ciments calcitiques indiquent des compositions plus lourdes que celles mesurées dans la dolomite. L'écart des rapports isotopiques entre la calcite et la dolomite est de l'ordre de 5‰ à Nispero et de 6,5‰ à 10‰ à Paredon, où les rapports dans la calcite atteignent même des valeurs positives. D'après Tucker & Wright (1990) et Warren (2000), la composition isotopique en oxygène d'une dolomite co-précipitée avec de la calcite présente un écart de 3‰ à 6‰ par rapport à la calcite, vers des valeurs plus lourdes. Dans notre étude, les dolomites possèdent des valeurs de rapport isotopiques $\delta^{18}O$ plus négatives que les calcites. Ceci traduit un changement drastique de la composition isotopique de l'eau lors de la transition dolomite-calcite. Ce saut isotopique en oxygène est dû à: (i) une variation du $\delta^{18}O$ du fluide de précipitation ou (ii) une variation de la température.

Appliquons maintenant ces deux hypothèses à notre cas d'étude :

-le saut isotopique provient d'une variation de $\delta^{18}O$ du fluide alors que la température reste constante. La figure 6.3 (A) présente un diagramme de l'écart de $\delta^{18}O$ entre les fluides à l'équilibre isotopique avec les ciments dolomitiques et les ciments calcitiques pour différentes températures.

Ainsi, si on considère une précipitation isotherme, fixée à 100°C, au passage dolomite-calcite, la différence entre les $\delta^{18}O$ des fluides sera de 7,5‰ à Nispero et de 10‰ à Paredon. Ce scénario impose un renouvellement important des fluides dans la roche.

- le saut isotopique est lié à la variation de la température du fluide alors que le $\delta^{18}O$ du fluide reste constant. La figure 6.3 (B) présente un diagramme de l'écart des températures calculées au passage dolomite-calcite en fonction de la température de précipitation de la dolomite.

Ainsi, si on considère un rapport isotopique $\delta^{18}O$ constant du fluide lors de la transition dolomite-calcite, l'écart de température entre la précipitation de la calcite et de la dolomite serait de 45°C à Nispero et de 31°C à Paredon pour une température de précipitation de la dolomite fixé à 100°C. Ce scénario exige un refroidissement drastique des températures dans les réservoirs

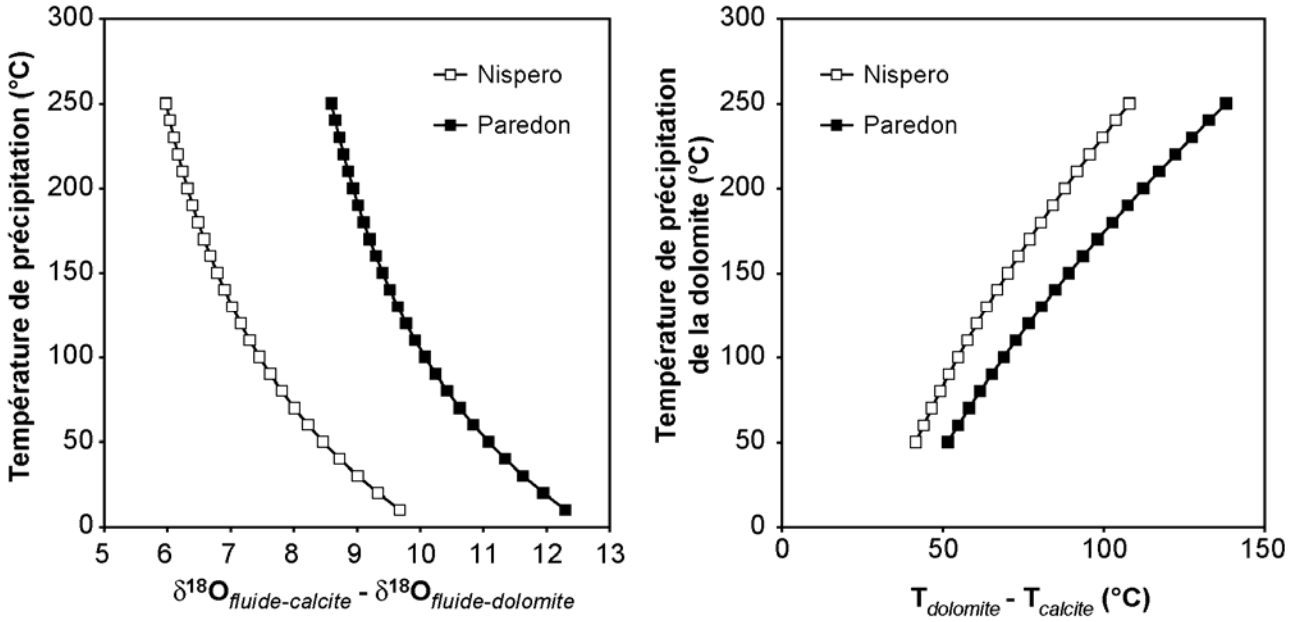


Figure 6.3. A. Diagramme des écarts de $\delta^{18}O$ des fluides de précipitations de la dolomite et de la calcite dans une hypothèse de précipitation à température constante en fonction de la température de précipitation. B. Diagramme des écarts de température de précipitation entre dolomite et calcite dans une hypothèse de précipitation à partir d'un même fluide, en fonction de la température de précipitation de la dolomite. Ces calcules sont basés sur les équations de fractionnement de Land (1983).

Les températures des inclusions fluides aqueuses dans la calcite à Nispero présentent des T_h minimum de 92,4°C, leurs piégeages ont été interprétés à 105°C en condition hydrostatique. Dans un scénario de saut isotopique au passage calcite-dolomite du uniquement à la température, les ciments dolomitiques antérieurs auraient précipités à 190°C alors que les

inclusions aqueuses dans les ciments dolomitiques baroques montrent des T_h minimum de 100°C. Ainsi un contrôle unique par la température de l'écart des valeurs des rapports isotopiques de l'oxygène dans la calcite et la dolomite est improbable. Ce saut isotopique serait donc principalement contrôlé par une variation du rapport isotopique de l'oxygène des fluides de précipitation. En considérant la valeur de $\delta^{18}O_{SMOW}$ de l'eau parente calculée à partir des valeurs de $\delta^{18}O$ des dolomites baroques de Nispero, comprise entre +0,1‰ et +1,4‰ (Cf § 6.1.3.2), la valeur calculée de $\delta^{18}O_{SMOW}$ de l'eau parente responsable de la précipitation de calcite serait comprise entre 7,6‰ et 8,9‰ (SMOW). Or, la valeur de $\delta^{18}O_{SMOW}$ actuelle des eaux de formations, fournie par l'UNAM pour ce champ, est de 8,7‰. Ainsi, le scénario de saut isotopique mesuré dans les cristaux au passage dolomite-calcite contrôlé par une évolution de $\delta^{18}O_{SMOW}$ des eaux parentes, sans variation de température est cohérent avec le rapport isotopique actuel des eaux de formations. Ces mesures semblent valider le passage, à 100°C, de valeurs de $\delta^{18}O_{SMOW}$ des eaux de précipitation des dolomites autour de +1‰ à des valeurs de rapport isotopiques des eaux de précipitation de la calcite autour de +8,5‰ à 100°C, inchangées jusqu'à l'actuel.

L'arrivée d'un fluide à valeur de $\delta^{18}O_{SMOW}$ élevée serait responsable de la précipitation de calcite dans les formations dolomitisées. Ces résultats sont partiellement en accord avec les travaux de Esteban et Taberner (2003), cependant, les dissolutions de carbonate précédant les ciments calcitiques sont présentes mais de peu intense. L'arrivé d'un fluide très salé issu des édifices salifères pourrait être la source de ce saut isotopique. La présence à Nispero d'inclusions primaires aqueuses très salées piégées dans la calcite renforce cette hypothèse.

6.1.4.2 Les ciments calcitiques dans les roches non dolomitisées

Dans les roches ne présentant pas de dolomitisation ou une dolomitisation partielle, les ciments calcitiques remplissent des vides de dissolution (Iris, Musgo) et/ou une ou plusieurs générations de fractures (Tres Pueblos, Iride, Chintol, Iris, Caparroso et Luna). Les ciments calcitiques de remplissage de vides de dissolution sont des ciments sparitiques limpides en mosaïques drusiques remplissant des fragments bioclastiques dissous sélectivement. En CL, ils possèdent une luminescence faible zonée suivant une variation de faibles luminescences. Les teintes de luminescence de ces ciments sont identiques à la matrice microsparitique. Les analyses semi-quantitative de ces ciments en MEB indiquent des compositions de ciments très faiblement magnésiens (0,6 à 1,2 mol%), non ferreux, identiques à celles de la matrice microsparitique. Les inclusions fluides aqueuses contenues dans ces ciments ne contiennent jamais de méthane, possèdent des salinités variables en fonction des échantillons et les T_h les plus basses sont de 80°C à Iris et 98°C à Musgo. Les inclusions aqueuses de ces ciments montrent souvent des motifs de stretching et peuvent également être décrépitées. La précipitation de ces ciments ainsi que la microsparitisation des micrites sont interprétées comme ayant lieu au début

de l'histoire de l'enfouissement. D'autres ciments calcitiques, à Iris, comblent des vides de dissolution dans une zone partiellement dolomitisée et sont donc postérieurs à la dolomitisation. Ces cristaux de calcite piègent des inclusions hydrocarbonées primaires et les formes des cristaux de calcite sont contraintes par la présence de bitume. Ceci semble indiquer que les bitumes sont contemporains des ciments calcitiques. Les bitumes sont également présents dans les bordures externes des cristaux de dolomite, mettant en valeur un épisode de dissolution antérieur à la précipitation des ciments calcitiques. Les reconstructions *PVTX* indiquent une précipitation de ces ciments en régime hydrostatique, mais la température de précipitation supérieure à 100°C n'est pas bien contrainte.

Les ciments calcitiques comblent également une ou plusieurs générations de fractures (fracturation fragiles). Ils se présentent en ciments sparitiques composés de cristaux de moyenne à grande taille adoptant même une texture poikilotopique à Luna. Les cristaux sont parfois déformés, très clivés (Luna, Tres pueblos). Dans une majorité de cas, les ciments sont recoupés par un épisode tardif de stylolitisation. A Tres Pueblos et à Caparosso, le dernier ciment calcitique de fracture est associé à la présence de bitumes moulant les cristaux et à des cristaux de célestite. Les cristaux de calcite adoptent alors une forme automorphe scalénoèdrique. En CL, les ciments adoptent des teintes variant de faiblement luminescent à fortement luminescent, indiquant plusieurs épisodes d'ouverture de fracture. Deux épisodes de fracturation sont identifiés à Caparroso comblés par deux ciments calcitiques (figure 6.2, zone 1, zone 2). Les analyses ponctuelles menées en microsonde électronique effectuées dans les ciments calcitiques de Caparroso indiquent des teneurs en Mg faibles comprises entre 1,0 et 1,8 mol%, typiques des calcites faiblement magnésiennes et des teneurs en Mn et Fe inférieures à 90 ppm. Une bande de luminescence forte montre une teneur mesurable en Mn de 115 ppm. Des teneurs en Sr ont été mesurées dans ces calcites variant de 107 à 567 ppm. La présence de Sr dans les ciments et l'association de célestite avec les ciments calcitiques indiquent que le fluide de précipitation de ces ciments est en relation avec les niveaux salifères sous-jacents. De plus la présence de diapir de sel à Caparroso et à Tres pueblos où les minéralisations de célestite ont été observées renforce la relation entre le ou les dernières étapes de fracturation et l'activité diapirique salifère.

Les rapports isotopiques de l'oxygène mesurés dans les ciments calcitiques de Caparroso montrent une tendance du $\delta^{18}O$ à diminuer de -5‰ à -7‰ (figure 6.4) alors que la microsparite (Ms) présente deux valeurs très différentes de -1‰ et -10‰. En utilisant la valeur de $\delta^{18}O_{SMOW}$ des eaux de formations actuelles du champ, mesurée par l'UNAM (10,9‰), l'équation de fractionnement de Kim et O'Neil (1997) indique des températures de précipitation des calcite comprises entre 110°C et 125°C pour la zone 1 (Z1) et de 125°C pour la zone 2 (Z2). Les températures d'homogénéisation les plus faibles mesurées à partir des inclusions fluides aqueuses contenues dans la zone 2 sont de 126°C. Ce fluide aqueux est supposé être saturé en méthane (voir chapitre 4/Caparroso). Ainsi, la précipitation des ciments calcitiques de la

zone 2 semble bien avoir lieu à 126°C. La correspondance entre les mesures isotopiques de l'oxygène et les mesures d'inclusions fluides confirmerait le lien entre le fluide de précipitation des ciments et les eaux de formation actuelle dans le réservoir. La micrite initiale aurait recristallisée en microsparite vers 75°C. Une partie de la microsparite aurait subi une recristallisation tardive vers 155°C. Pour indication, à partir de la température actuelle et des eaux de formations actuelles, la calcite précipitant dans ces conditions aurait une valeur de rapport isotopique de l'oxygène d'environ -11‰.

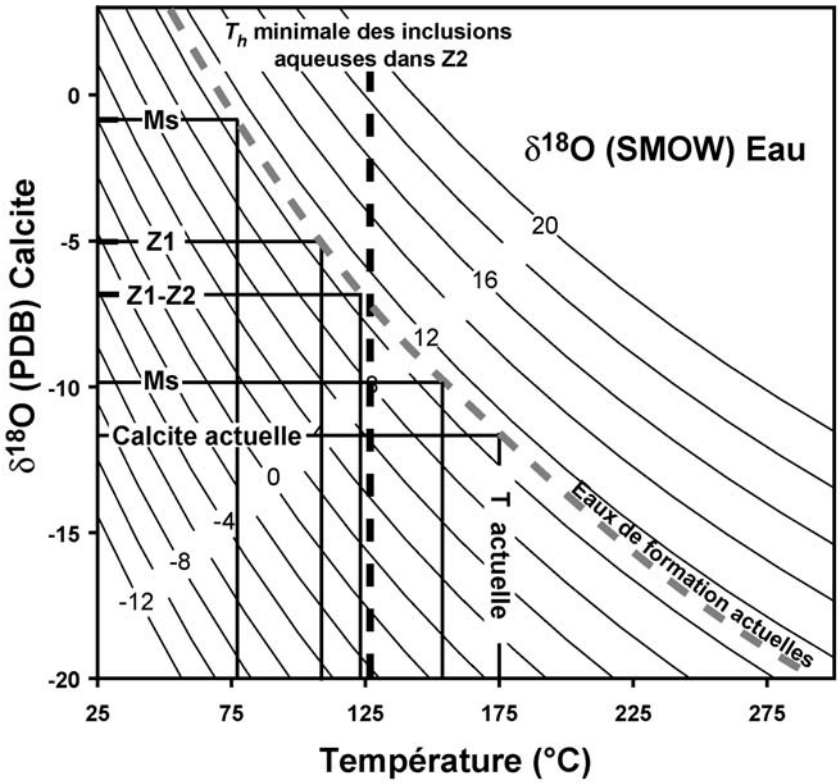


Figure 6.4. Diagramme des $\delta^{18}O_{PDB}$ de la calcite en fonction de la température de précipitation rassemblant plusieurs courbes de valeur de $\delta^{18}O$ de l'eau parente (SMOW) calculées d'après l'équation de fractionnement de Kim & O'Neil (1997). Cette équation est valable sur la gamme de température 25-350°C. Ms : microsparite ; Z1 : zone 1 ; Z2 : zone 2.

A Chintol, un ciment calcitique comble des fractures (fracturation fragile). Les cristaux de calcite, limpides et de grande taille, contiennent des inclusions à gaz à condensat primaires ainsi que des inclusions aqueuses primaires riches en méthane. Les reconstructions *PVTX* indiquent une précipitation à haute température et à haute pression de ces ciments autour de 150°C / 1200 bar. Le piégeage à haute pression d'inclusions aqueuses et hydrocarbonées en position primaire dans un ciment comblant une fracture est sujet à discution. En effet, une fois la roche fracturée, les conditions *PT* enregistrées par les inclusions fluides devraient traduire un régime hydrostatique. L'enregistrement de conditions lithostatiques semble traduire une dynamique très rapide de vidange-surpression du réservoir. Une seconde possibilité consiste à considérer ces inclusions comme secondaires malgré leur caractère pétrographique primaire évident.

6.1.5. Autres minéralisations

6.1.5.1 Quartz

Des quartz euhédraux ont été observés dans les échantillons provenant des puits Luna, Caparroso et Nispero. Des ciments quartzitiques ont été observés à Luna et Chuc, associés à des bitumes. Ces quartz euhédraux ou cimentaires semblent tardifs, s'insérant au sein, ou recoupant, les derniers ciments dolomitiques ou calcitiques, piégeant des inclusions hydrocarbonées primaires (Chuc, Luna et Caparroso). Ces quartz apparaissent aussi bien dans les réservoirs dolomitisés, comme à Chuc et Nispero, que dans les réservoirs non dolomitisés, comme à Luna et Caparroso. Les reconstructions *PVTX* montrent que le quartz apparaît toujours à basse pression et haute température suite à une chute de pression des réservoirs. Salas *et al.* (2007) évoque une origine des précipitations de quartz dans les réservoirs carbonatés par un modèle de mélange de fluides de salinités différentes ou suivant une chute des températures. Ces modèles font intervenir un épisode majeur d'ouverture de la porosité par dissolution de carbonate. Cependant, à Caparroso, les ciments calcitiques antérieurs au quartz ne montrent pas de figures de dissolution. Le mécanisme de précipitation de quartz semble ici plus favorablement influencé par les événements liés à la chute de pression du réservoir. L'association des quartz avec des minéralisations de pyrite (Chuc), célestite et de barytine (Caparroso) semblent en cohérence avec un renouvelement des fluides faisant intervenir des sulfates. Cette participation pourrait être confirmée par des mesures des isotopes du strontium. A Nispero, réservoir dolomitisé, les quartz automorphes sont disséminés dans la matrice dolomitique de remplacement, et sont automorphes dans les dernières fractures. Les salinités variables des inclusions aqueuses mesurée dans le ciment calcitique, la présence de ciments de dolomite baroque, les figures de corrosions des ciments dolomitiques planaires, ainsi que la variation de valeurs de $\delta^{18}O$ au passage dolomite-calcite semblent en adéquation avec le modèle de Salas *et al.* (2007) comme le résultats de l'arrivée d'un fluide différent du fluide en place, circulant par les fractures.

6.1.5.2 Fluorite, sulfates

Des minéralisations « exotiques » sont observées dans les réservoirs carbonatés étudiés. Les cristaux de célestite et d'anhydrite sont les minéralisations les plus courantes, la fluorite a également été rencontrée. L'apparition des cristaux de célestite et d'anhydrite est toujours tardive, comblant des pores résiduels. Les sulfates sont souvent situés comme un sous produit issue de séries évaporitiques, en locurence pour notre cas d'étude des niveaux salifères calloviens. La présence d'inclusions fluides à hydrocarbures dans les cristaux de célestite à Tumut et Iride indique une origine associée des fluides issus de la migration des pétroles et

ceux issus des diapirs de sel. Les températures de précipitation des célestites obtenues par reconstruction *PVTX* sont généralement élevées, de 130°C à 180°C.

Les minéralisations de fluorite n'ont été observées que dans l'échantillon oxfordien de Iride, appartenant au complexe A.J. Bermudez. Ce champ est accolé à un diapir de sel perforant le complexe. Comme les petits rhomboèdres de dolomite, les cristaux de fluorite ne se rencontrent qu'à proximité ou en contact avec des stylolites. Les minéralisations de fluorite sont accompagnées de minéralisations de célestite et d'anhydrite. L'origine de ces minéralisations semble liée à la chute de pression du réservoir et à sa stylolitisation. L'observation de fluorite en lien avec un épisode de stylolitisation a déjà été faite dans les carbonates (Amstutz & Park, 1967 ; Middleton *et al.*, 1993). La précipitation de fluorite est favorisée en présence de fluide salé chaud saturé en calcium (Salas *et al.*, 2007). La salinité forte des inclusions aqueuses piégées dans la calcite et la célestite, la présence d'anhydrite et la source de Ca par dissolution des carbonates lors de la stylolitisation rassemblent les conditions propices aux précipitations de fluorite. L'origine du fluor est généralement attribuée au lessivage de socles cristallins renfermant des minéraux ferromagnésiens comme la biotite. Les dépôts détritiques dans les niveaux oxfordiens peuvent également contenir des biotites, source de fluor lors du passage des fluides chauds très salés provenant des séries évaporitiques. La précipitation des fluorites serait provoquée par la rencontre de ces fluides salés avec les fluides en place.

6.1.6. Bitumes

Les bitumes sont des matières noires solides contenus dans les roches réservoirs et les roches-mère. De multiples appellations sont utilisées pour désigner les bitumes. La distinction de Rogers *et al.* (1974) entre les bitumes présents dans les réservoirs et les bitumes présents dans les roches-mère permet de bien séparer les matières organiques migrées et celles qui ne le sont pas. Les solides bitumineux de réservoirs sont donc des solides pouvant tapisser ou combler les pores d'une roche et sont issus d'une altération naturelle d'un pétrole ayant lieu dans un réservoir ou un chemin de migration (Lomando, 1992). Un bitume de roche-mère est issu de la maturation de la matière organique et représente la fraction non migrée. Dans les échantillons étudiés, les bitumes intercristallins des roches-mère-réservoir et les solides bitumineux de réservoirs (migrabitumes) sont donc distingués.

6.1.6.1 Bitumes intercristallins

La matière bitumineuse présente dans les espaces intercristallins des roches-mère-réservoir tithoniennes de Tecominoacán, Jujo, Jacinto et Paredon, est semblable à celle rencontrée à Arroyo Zanapa et Nispero. L'association de cette matière avec les cristaux de dolomites de ces puits montrant une dolomitisation totale est remarquable. Ces résidus ressemblent aux bitumes

diffus à position intercristalline de Jacob (1989) et Parnell *et al.* (1996), suggérant un lien entre maturation de la roche-mère, génération de bitumes secondaires et dolomitisation. D'après Jacob *et al.*, le développement des bitumes commence dès le début de la fenêtre à huile, soit aux environs de 80°C. Cependant, les valeurs positives à négatives $\delta^{13}C$ des cristaux de dolomite, n'atteignant pas de valeurs très négatives ne permettent pas de conclure à une liaison de contemporanéité entre les fluides de précipitations de la dolomite et les fluides générés par la maturation thermique des roches-mère. L'épisode de dolomitisation prendrait donc place avant l'épisode de maturation de la matière organique.

6.1.6.2 Migrabitumes

Les migrabitumes sont des résidus noirs solides présents dans les réservoirs pétroliers (Lomando, 1992) précipitant par un processus d'altération secondaire d'huile en place dans un réservoir. Leurs présences impliquent un épisode antérieur de maturation et de migration. Leurs principaux modes de formation sont le craquage thermique, la biodégradation d'huile et le *gas deasphalting* (Rogers *et al.*, 1974 ; Blanc & Connan, 1994). Le craquage thermique d'huile génère des pyrobitumes lors de la montée en température de réservoirs à huile. La limite inférieure de température de ce phénomène est de 150°C (Dahl *et al.*, 1999), cependant Horsfield *et al.* (1992) propose une limite de 160-190°C. Le phénomène de *gas deasphalting* consiste en une séparation des composés lourds des composés plus légers lors de la circulation de gaz ou d'huile légère dans un réservoir à huile (Lomando, 1992). Ce phénomène mène généralement à la formation de tar mats, ou tapis de goudrons (Dahl et Speers, 1986). La biodégradation est un phénomène d'oxydation des hydrocarbures par une activité microbienne. Elle est contrôlé par la température, la surface d'échange entre eau et huile et l'arrivée d'eaux météoriques (Larter *et al.*, 2003, 2006).

Les bitumes présents dans les échantillons de Jacinto, Caparroso, Iris et Arroyo Zanapa obstruent la porosité en moulant les cristaux. Les microstructures filamentaires larges ainsi que les figures de dégasification des migrabitumes de Caparroso indiquent un précurseur d'huile liquide qui aurait craqué en un mélange plus léger et en une fraction bitumineuse. Ces microstructures vont dans le sens d'un craquage thermique. Une équivalence de réflectance de la vitrinite (VRr) a été calculée par l'équation de Schoenherr *et al.* (2007) à partir de la valeur de réflectance des bitumes (BRr). Cette valeur de VRr nous a permis de calibrer le modèle d'enfouissement PetroMod 1D atteignant des températures de 186°C. Cette température est en accord avec l'intervalle de température du début du craquage thermique des huiles proposé par Horsfield *et al.* (1992).

6.1.6.3 Bitumes présents dans les inclusions fluides à hydrocarbures

A Caparroso, Tecominoacan, Paredon, Pokoch, Iris et Musgo, beaucoup d'inclusions fluides hydrocarbonées piégées dans les ciments de la diagenèse présentent des solides bitumineux. Ces bitumes peuvent avoir été piégés dans les inclusions avec les huiles ou provenir de phénomènes d'altération physico-chimique de l'huile aboutissant à la formation de bitumes. Le second phénomène implique une transformation post-piégeage de l'huile présente dans les inclusions ce qui remet en cause le principe de conservation des compositions chimiques des fluides dans les inclusions fluides, base de la reconstruction *PVTX*. Ces bitumes contenu dans les inclusions se présentent dans la plupart des cas comme une pâte visqueuse tapissant les parois des inclusions. A Caparroso, la présence de bitumes dans les pores de la roches à priori issus du craquage thermique d'un précurseur liquide semble faire pencher, pour ce puits, en faveur d'une origine des bitumes des inclusions fluides par un craquage de l'huile contenu dans les inclusions fluides. Cependant, la composition actuelle des huiles contenues dans les inclusions est de type *black oil* et ne semble pas traduire un craquage d'huile. En revanche, à Iris et à Pokoch, la présence d'huile légère dans les inclusions hydrocarbonées présentant des bitumes pourrait traduire un craquage thermique de l'huile initiale dans les inclusions. Les inclusions hydrocarbonées piégeant des bitumes des puits Tecominoacán et Paredon ne sont pas clairement accompagnées de migrabitumes dans la porosité de la roche et ne présentent pas de compositions d'huiles légères. Ainsi, ces bitumes pourraient avoir été piégés avec l'huile dans les inclusions. La nature complexe des niveaux étudiés à la fois roches-mère et roches réservoir semblent en accord avec un piégeage contemporain d'huile et de bitumes dans les inclusions fluides.

6.1.7. Evolution diagénétique des roches réservoirs mésozoïques

Les évolutions diagénétiques des roches réservoirs se subdivisent en plusieurs sous-groupes. Le premier sous-groupe concerne les roches non dolomitisées, le second correspond aux roches montrant une dolomitisation locale et enfin le dernier se rapporte aux roches entièrement dolomitisées. Les figures 6.5 à 6.7 décrivent ces trois sous-groupes en tentant d'établir leurs successions diagénétiques dans un cadre contraint par les évolutions thermobarométriques des roches au cours du temps, reconstruit en utilisant le logiciel PetroMod 1D. Les flux de chaleurs ont été choisis en fonction des phases tectoniques du bassin (figure 6.8), suivant la synthèse des flux de chaleurs faite par Allen & Allen (1989). Dans le cas du diapirisme salifère, les flux de chaleurs peuvent atteindre la valeur de 90 $mW.m^{-2}$ pour des champs se situant en crête de diapir comme l'ont montré Nagihara et al. (1992) et Nagihara (2003) dans le Golfe du Mexique (figure 6.8).

Les roches non dolomitisées (puits Caparroso, Tres Pueblos et Luna) (figure 6.5) présentent une évolution thermique assez similaire, marquée par une accélération de l'augmentation des

températures après 20 m.a.. Suite à la microsparitisation des micrites et à la précipitation de ciments calcitiques en début de diagenèse d'enfouissement, les roches sont fracturées. Des ciments calcitiques précipitent dans les fractures. Plusieurs épisodes de fracturation-cimentation se dérouleraient au cours du Miocène supérieur. Deux épisodes sont dénombrés à Caparroso et Luna, alors que Tres pueblos en comporte davantage. Dans les trois puits, le dernier ciment calcitique présente une grande concentration en inclusions hydrocarbonées secondaire. Les reconstructions *PVTX* indiquent des âges de charges Plio-Pleistocène. Un épisode de stylolitisation, surtout visible à Luna, marque la chute des pressions dans les réservoirs. Des quartz et des cristaux de célestite précipitent au centre des dernière fractures, renfermant des inclusions hydrocarbonées primaires. Lorsque les températures atteignent 180°C, un craquage secondaire fait apparaître d'important volume de bitumes dans les fractures.

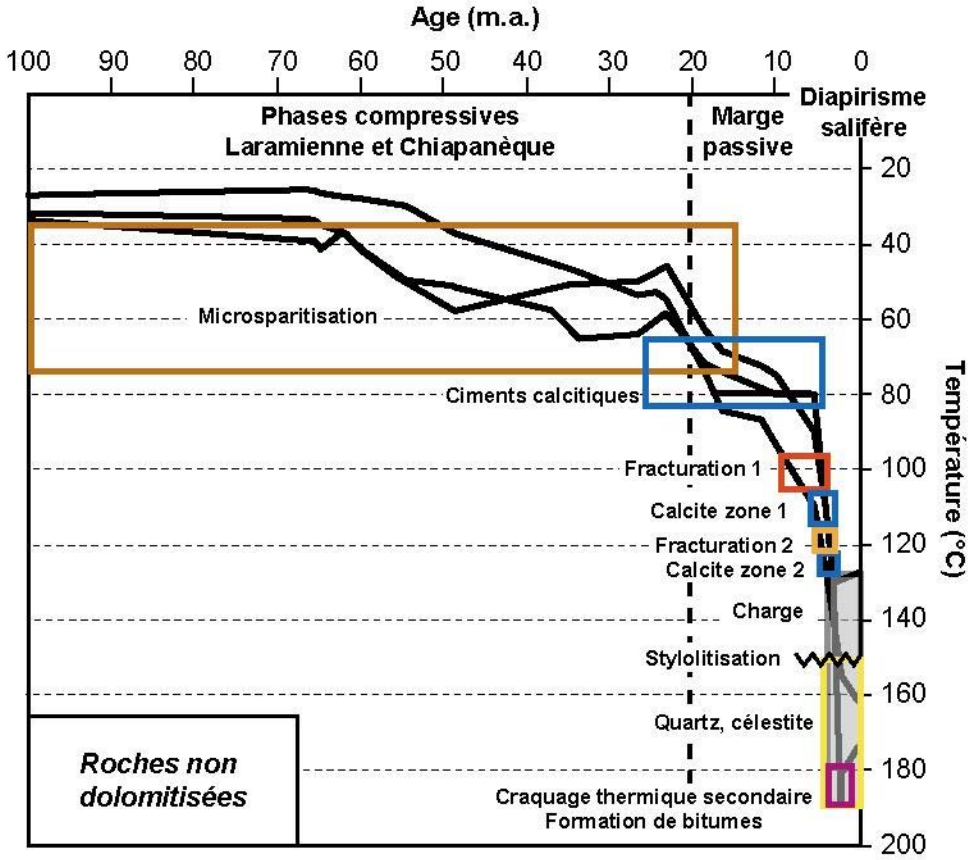


Figure 6.5. Courbes d'évolutions des températures des ensembles de puits non dolomitisés, accompagnées de leurs évolutions diagénétiques.

Les roches à dolomitisations locales (puits Musgo, Iride et Chintol) (figure 6.6) sont caractérisées par des évolutions thermiques assez différentes, avec une accélération des températures moins significatives. Ces roches sont tout d'abord fracturées assez précocement (épisode absent à Chintol), au cours de l'Oligocène. Les fractures sont comblées par un premier ciment calcitique. Un second épisode de fracturation/cimentation à lieu au cours du Pliocène, le ciment de remplissage des fractures est de nature calcitique. Ces ciments piègent à Chintol des inclusions à gaz à condensât et à huiles lourdes à Luna. Les reconstructions *PVTX* indiquent un

âge de charge Plio-Pleistocène. Un épisode de stylolitisation, marque la chute des pressions dans les réservoirs. Des cristaux de dolomite baroque remplacent les microsparites ou les ciments précédents à proximité des stylolites ou au contact de ceux-ci. Des cristaux de célestite et de fluorite précipitent également avec les cristaux de dolomite à Iride, renfermant des inclusions à huile très lourde primaires. Seulement à Iride, la roche est à nouveau fracturée et des cristaux d'anhydrite sont injectés dans ces fractures lors du percement du diapir.

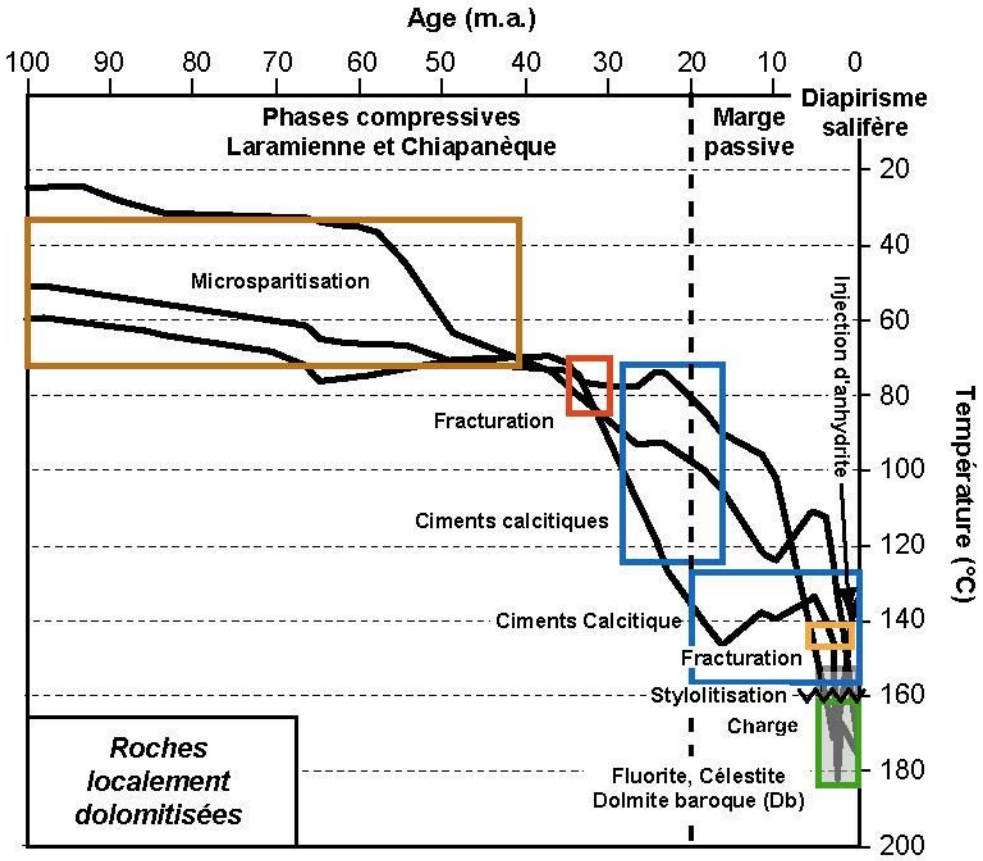


Figure 6.6. Courbes d'évolutions des températures des ensembles de puits a dolomitisation accompagnées de leurs évolutions diagénétiques.

Les roches entièrement dolomitisées (secteurs offshore, Tecominoacán et les puits Arroyo Zanapa, Nispero, Samaria) présentent des évolutions thermiques assez diverses, globalement caractérisées par une accélération de l'augmentation des températures au cours du Miocène et par une franche accélération Plio-pléistocène (figure 6.7 D). Toutes ces roches sont caractérisées par une dolomitisation d'enfouissement. Ce type de dolomitisation débute dès 50 °C (Warren, 2000), mais son calage temporel est imprécis. Les dolostones sont fracturées par un épisode de fracturation hydraulique libérant une porosité comblée par des ciments dolomitiques planaires (D_2) puis non planaires (D_3). Les ciments non planaires sont parfois précédés par une fracturation fragile Mio-Pliocène. Un ciment calcitique comble la porosité résiduelle. La charge des réservoirs dolomitiques est Plio-pléistocène fait augmenter leurs pressions. Des stylolites marquent la chute des pressions de pore et l'augmentation des pressions effectives. De rares cristaux de dolomite baroque (Db) de remplacement croissent.

Lorsque les températures atteignent 180°C, un craquage secondaire fait apparaître d'important volume de bitumes dans la porosité résiduelle.

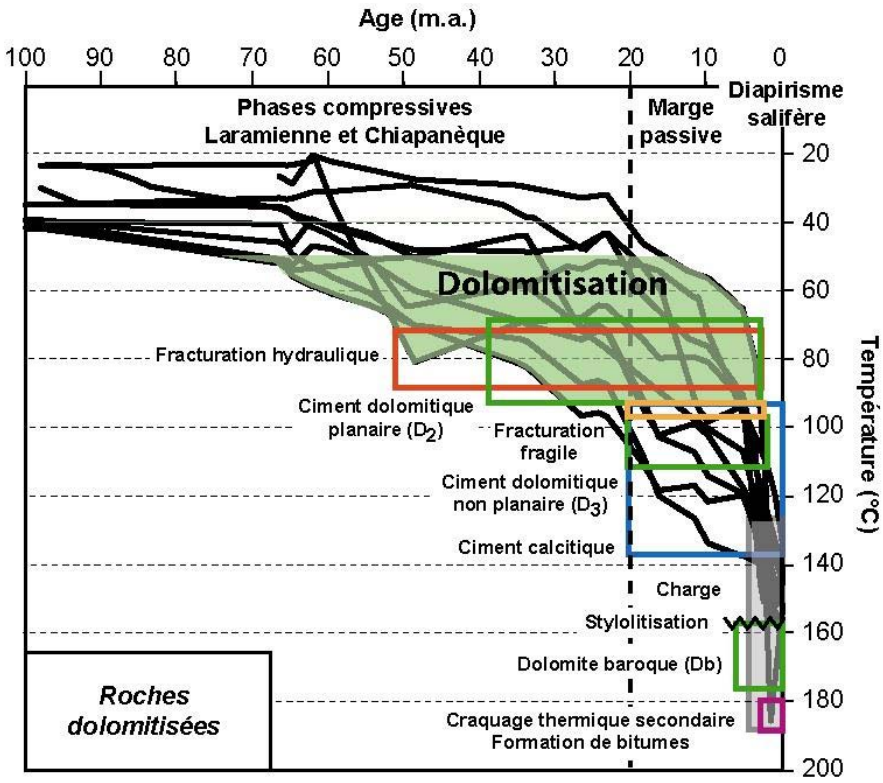


Figure 6.7. Courbes d'évolutions des températures des ensembles de puits à dolomitisation totale accompagnées de leurs évolutions diagénétiques.

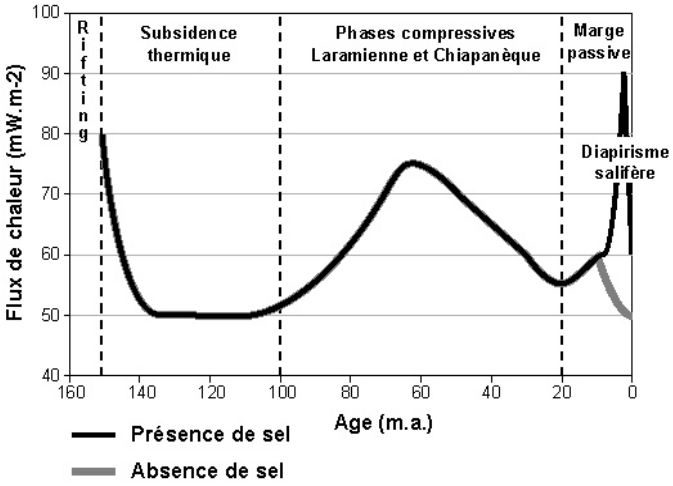


Figure 6.8. Flux de chaleurs utilisées dans les modélisations 1D, dans le cas de puits influencés par le diapirisme salifère et dans le cas d'absence d'influence salifère.

6.2. Fonctionnement des réservoirs pétroliers carbonatés mésozoïques du bassin du Sud-Est Mexicain.

6.2.1. Datation des charges des réservoirs

Les datations des charges des réservoirs par les méthodes combinées des reconstructions *PVTX* réalisées à partir des données d'inclusions fluides et de l'histoire de l'enfouissement 1D, indiquent des âges allant de 5,3 m.a. à 1 m.a.. Les résultats de ces datations sont rassemblés dans une carte présentée en figure 6.9. Cette carte présente la zone géographique du horst de Reforma-Akal, la position des champs étudiés ainsi que celles des diapirs de sel perforant les séries jurassiques. Les âges des remplissages des réservoirs sont classés en trois catégories : (i) compris entre 5,3 et 3,6 m.a., (ii) compris entre 3,6 et 2 m.a. et (iii) inférieurs à 2 m.a.. Il apparaît que les âges des remplissages les plus anciens sont concentrés en position centrale de la partie onshore du Horst, autour d'édifices salifères. D'autres champs en position centrale de la partie onshore du Horst, ceux en bordure maritime et ceux de la partie offshore présentent des âges compris entre 3,6 m.a. et 2 m.a.. En revanche, le champ Chintol, en position sud, présente un remplissage plus récent, inférieure à 2 m.a.. Les charges des réservoirs auraient donc lieu au cours du Pliocène, au cours de la période extensive provoquée par l'étalement gravitaires du bassin sous le poids de la surcharge sédimentaire Néogène.

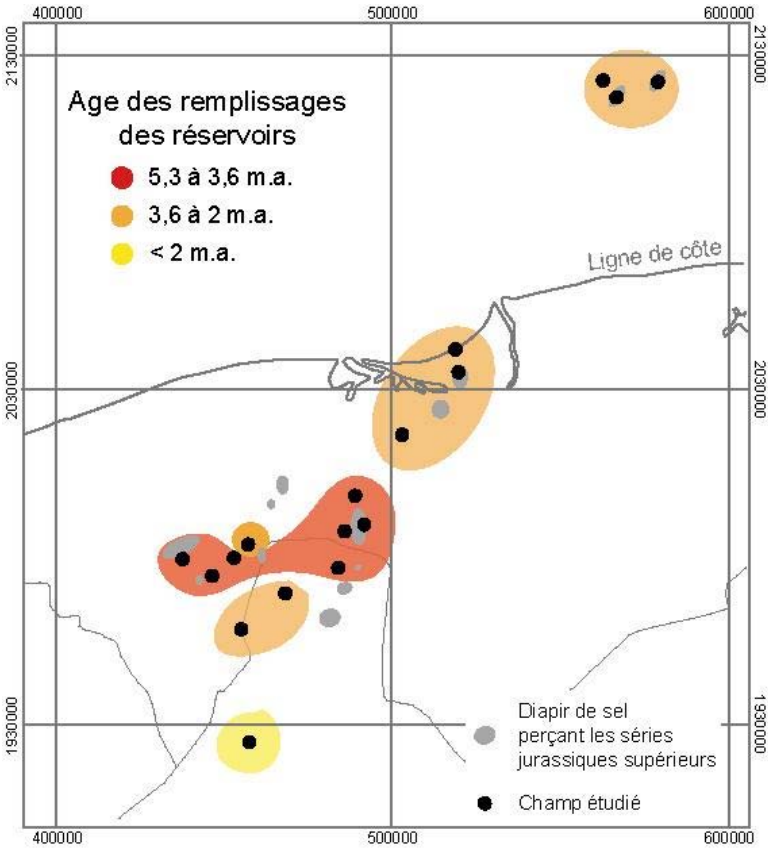


Figure 6.9. Carte des âges des remplissages des réservoirs mésozoïques étudiés, localisés dans la zone géographique du horst de Reforma-Akal.

6.2.2. Surpression dans les réservoirs

Les surpressions sont définies comme des pressions de fluide supérieures à la pression hydrostatique. Ces pressions de fluides peuvent augmenter au delà du régime hydrostatique si une couche peu perméable ou un obstacle de perméabilité retient ces fluides. Les surpressions peuvent être causées par l'augmentation du volume de fluide, par un transfert de fluide provenant de zones de hautes pressions et/ou par une réduction de l'espace poral tel que la cimentation minérale, le scellement de fractures et la précipitation de bitumes. Dans les puits étudiés, les reconstructions *PVTX* réalisées à partir des données d'inclusions fluides indiquent des épisodes de surpressions. Ces inclusions fluides hydrocarbonées et aqueuses sont contenues dans des ciments de remplissage de fractures ou de vides de dissolutions. Leurs positions pétrographiques indiquent dans de nombreux cas un caractère secondaire. Les fractures suggèrent l'existence d'épisodes de surpressions antérieures aux conditions de surpression enregistrées par les inclusions fluides hydrocarbonées et aqueuses. La figure 6.10 est une carte de répartition des champs. Elle indique le pourcentage de surpression maximale enregistrée par les inclusions hydrocarbonées et aqueuses par rapport au gradient lithostatique, au cours de l'histoire post-remplissage de chaque champ.

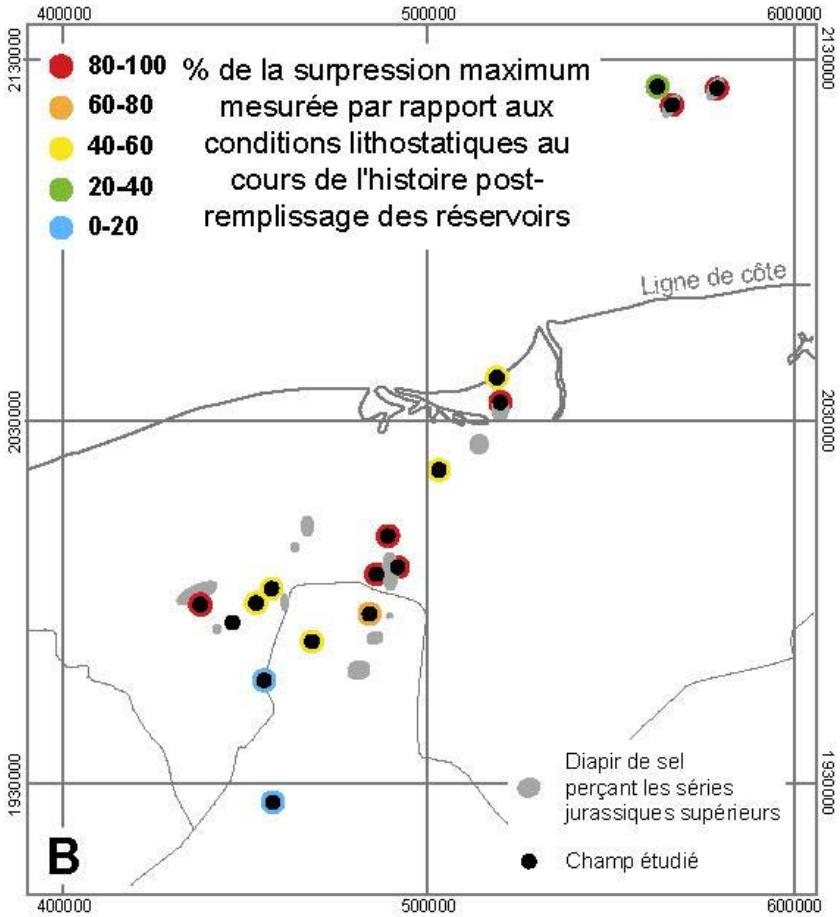


Figure 6.10. Carte du pourcentage de surpression enregistrée pour chaque puits par rapport au régime lithostatique des champs mésozoïques étudiés.

Il apparaît que les champs onshores et offshores présentent des surpressions au cours de leurs histoires post-remplissage, pouvant aller jusqu'aux conditions lithostatiques. En revanche, les puits situés au sud de la partie onshore (Iris et Chintol) ne présentent pas d'épisode important de surpression. Les champs qui présentent les surpressions les plus importantes sont toujours associés à un édifice salifère perçant au moins les séries jurassiques (Tecominoacán, Samaria, Tres pueblos, Iride, Caparroso, Tumut et Chuc). Cette observation tend à prouver un lien entre le diapirisme salifère et les régimes de surpressions au sein des réservoirs. L'interaction entre la pression du fluide et la déformation a pour la première fois été soulignée par Hubbert et Rubey (1959) dans le cas de déformation de type chevauchement. Ici, les surpressions fluides semblent être contrôlées par le perçage des diapirs de sel. L'impact thermique des diapirs de sel sur les roches encaissantes est couramment décrit, mais l'impact barométrique sur les roches en crêtes de champ est rarement mentionné. Cette étude suggère que des surpressions importantes engendrant la fracturation de la roche précèdent le perçage des roches sus-jacentes. Elles montrent également que les surpressions sont suivies d'une chute de pression dans les réservoirs. Les chutes de pression s'accompagnent d'une fuite des réservoirs. La figure 6.11 propose un calcul du pourcentage de fuite d'un réservoir à partir de la reconstruction *PVTX* réalisée grâce aux informations des inclusions fluides.

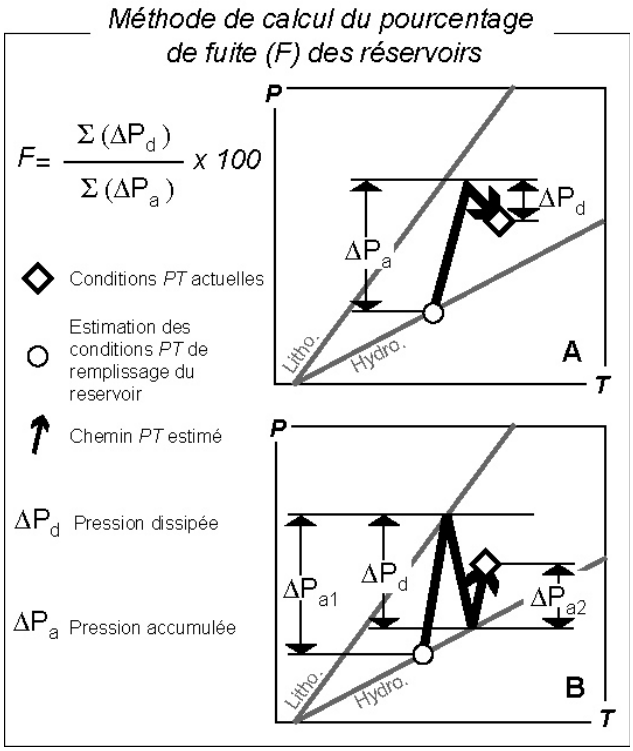


Figure 6.11. Méthode de calcul du pourcentage de fuite (F) d'un réservoir basée sur les reconstructions PVTX.

Les conditions de piégeage des premières inclusions à hydrocarbures sont considérées comme les conditions de remplissage du réservoir. A partir de ces conditions, le pourcentage de fuite (F) du réservoir est défini comme le rapport entre la somme des pressions dissipées et la

somme des pressions accumulées dans le réservoir, multiplié par 100. La figure 6.11 présente deux cas de figures conceptuelles de reconstructions *PVTX*. Le premier cas (figure 6.11, A) consiste en une première phase de remplissage du réservoir suivie d'une phase de vidange partielle. Le second cas (figure 6.11, B) consiste en une phase de remplissage polyphasé entrecoupée par une phase de vidange. Les deux cas ont été différentiés afin de souligner le fait que les pressions accumulées dans le réservoir au cours des différentes étapes du fonctionnement du réservoir sont sommées. Il en est de même des vidanges polyphasées. La figure 6.12 présente les résultats de l'application de ce calcul sur les reconstructions *PVTX* obtenues pour les champs mésozoïques mexicains étudiés au cours de ce travail.

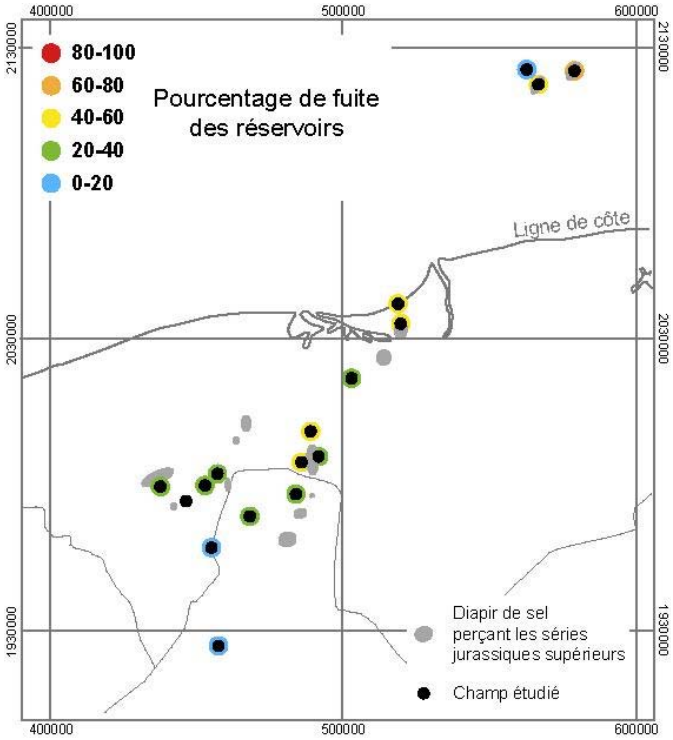


Figure 6.12. Carte des fuites des champs pétroliers mésozoïques localisés sur le horst de Reforma-Akal.

Cinq classes de pourcentages de fuite, échelonnés entre 0 et 100%, sont différenciées par un jeu de couleur. Deux champs situés au sud et un champ offshore présentent une fuite inférieure à 20%. Sept champs onshores montrent une fuite située entre 20% et 40%, tandis que quatre champs de la même localité montrent une fuite située entre 40 et 60%. Dans la partie offshore, un champ présente une fuite située entre 40 et 60% et un autre montre une fuite située entre 60 et 80%. Il apparaît d'une part que les champs percés par un diapir de sel présentent toujours une fuite importante. D'autre part, la répartition géographique des fuites, exception faite pour un champ offshore, présente une gradation nord-sud de la fuite des réservoirs. Les fuites sont de moins en moins importante à mesure que l'on se rapproche de la sierra du Chiapas. Cette observation peut trouver son origine dans une affectation de moins en moins importante de l'étalement gravitaire, responsable de la tectonique extensive, des niveaux mésozoïques situés en bordure de la sierra du Chiapas.

6.2.3. Essai d'établissement d'un modèle de fonctionnement de réservoirs profonds (DBR) carbonatés, basé sur les pétrographies et les reconstructions PVTX des puits étudiés.

La figure 6.13 rassemble les informations tectoniques, pétrographiques et de reconstruction *PVTX* issues des analyses des puits. Le contexte structural du bassin du Sud-Est est composé de deux phases majeures responsables de déformations différentes.

6.2.3.1 Phase compressive

La première est une phase compressive responsable des plissements et des chevauchements des séries mésozoïques suivant une orientation des structures NO-SE due à une direction de contrainte compressive NE-SO. Cette phase de déformation est en relation avec la surrection du Chiapas et les mouvements décrochants du bloc Chortis. La compression engendrée s'exprime essentiellement au Paléogène, lors de la phase Laramienne, mais elle est particulièrement active lors de la phase Miocène Chiapanèque. Les chevauchements sont facilités par la mobilisation du niveau de décollement salifère Callovien. C'est à cette période que les principaux pièges structuraux se mettent en place au niveau du Horst de Reforma-Akal dans ses parties onshore et offshore.

Au niveau pétrographique, les roches réservoirs mésozoïques, au cours de la première période tectonique, sont caractérisées par une phase de dolomitisation ou de recristallisation, puis par la fracturation hydraulique des roches, datée entre 23 m.a. et 18 m.a.. Les inclusions fluides aqueuses piégées dans les ciments dolomitiques planaires et les ciments calcitiques des roches non dolomitisées des fractures montrent des T_h faibles. Puis, une fracturation fragile aurait lieu autour de 5,3 m.a. comblée par un ciment dolomitique baroque précédé par un ciment de sparite de blocage (D_3+C). Dans les roches non dolomitisées, le ciment de dolomite baroque est absent. La précipitation de calcite serait le marqueur de l'arrivée des fluides issus des niveaux salifères annonçant le relâchement des contraintes tectoniques.

6.2.3.2 Phase extensive

L'autre phase majeure est une conséquence de la surcharge sédimentaire essentiellement constituée par les très importants dépôts Miocène, Pliocène et Pléistocène. L'importance du volume de sédimentation est due à la mise en contact de la plaque océanique plongeante Cocos avec la plaque continentale Nord Américaine. Cette mise en contact provoque une importante surrection du Chiapas et un flux clastique due à son érosion. Au niveau du Bassin du Sud-Est Mexicain, la surcharge sédimentaire provoque un étalement gravitaire le long de la bordure maritime du bassin, favorisé par les niveaux de décollement, et par les mouvements extensifs NO-SE en relation avec le plongement de la ride de Tehuantepec (Barrier *et al.*,

1998). C'est à cette occasion que se forment les grandes structures extensives représentées par les sous-bassins de Macuspana et Comalcalco. Les déformations principales engendrées sont les failles de croissance de Frontera et Comalcalco. Au niveau du Horst de Reforma-Akal, de nombreuses failles normales NO-SE découpent les structures compressives Laramiennes et Chiapanèques témoignant de l'impact de cette phase extensive sur les structures en place. Favorisés par les mouvements extensifs et par la surcharge sédimentaire, les mouvements d'halocinèse des diapirs de sel provoquent le perçage des niveaux mésozoïques.

Pétrographiquement, les évolutions minérales sont tout d'abord faibles, quelques bitumes se mettent en place dans les porosités résiduelles. La présence d'hydrocarbures inhibe la croissance minérale. Des inclusions aqueuses et hydrocarbonées sont piégées dans des surcroissances ou suivant des plans d'inclusions. Les inclusions fluides enregistrent des conditions *PT* traduisant des conditions de pression de plus en plus importantes et une montée en température des réservoirs. Les T_h des inclusions à hydrocarbures sont de plus en plus basse à mesures que la pression monte dans les réservoirs. Les T_h des inclusions aqueuses évoluent peu, mais le contenu en méthane dissous augmente. Lorsque la pression atteint le régime lithostatique, les réservoirs se fracturent et la pression chute. Une partie des inclusions fluides déjà formées se rééquilibrent aux nouvelles conditions hydrostatiques. Les T_h des inclusions hydrocarbonées remontent. La diminution de la pression fluide provoque une augmentation de la pression effective responsable de la compaction de la roche. Les stylolites apparaissent alors massivement. Des minéralisations au sein de la roche apparaissent également, telles que les minéralisations de quartz pouvant piéger des inclusions fluides témoins de conditions hydrostatiques. Des cristaux de dolomites baroques (Db) apparaissent au contact ou à proximité des stylolites par la libération de fluides issus du phénomène de pression-dissolution se sursaturant progressivement en ions bicarbonates et magnésiens. Des fractures sont comblées par un ciment quartzique.

6.2.4. Scénario de charge et de fuite des réservoirs pétroliers profonds carbonatés mexicains

L'enfouissement Plio-Pléistocène soudain qui a lieu dans le bassin du Sud-Est entraîne une rapide succession des étapes de maturation, d'expulsion, de migration et d'accumulation. Wilson (2005) soulève un conflit de l'application du modèle catagénique de génération des pétroles aux réservoirs très enfouis. En effet, pour ces réservoirs, le maintien de bonnes conditions de porosité et de perméabilité doit être le résultat d'une charge précoce en hydrocarbures bloquant la diagenèse par le phénomène de *Füchtbauer*. Il montre à travers plusieurs exemples que des roches-mère très enfouies ont accumulées des hydrocarbures

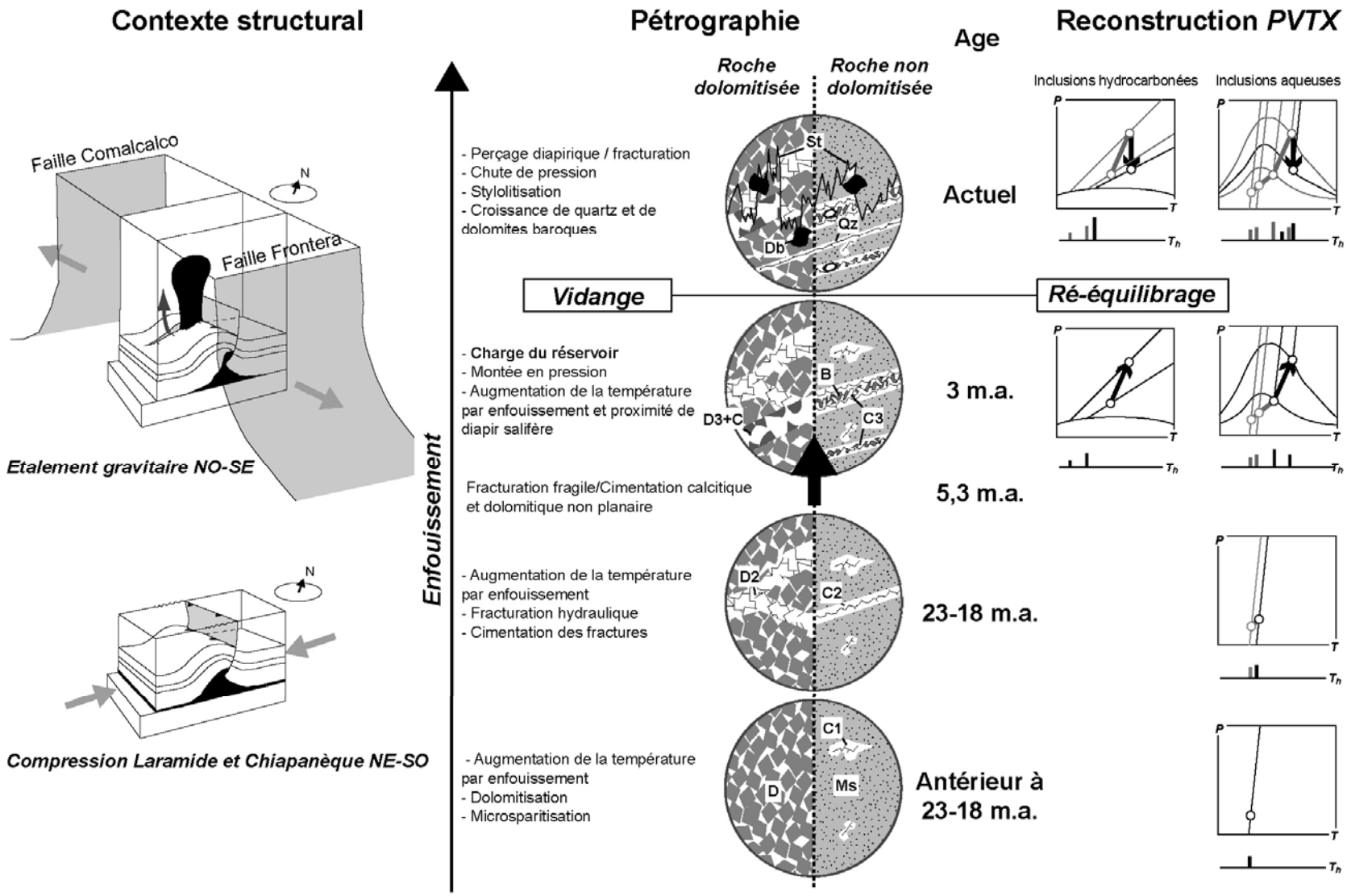


Figure 6.13. Mécanisme de remplissage et vidange des réservoirs profonds offshores et onshores du Horst de Reforma-Akal, Bassin du Sud-Est Mexicain (Golfe du Mexique).

dans des pièges quasi-synchrones du dépôt des roches-mère. La génération précoce, dans ce modèle par défaut, serait provoquée par une maturation biologique. Les accumulations précoces sont ensuite "prises au piège" par une cimentation de la roche environnante, bloquant l'arrivée de nouveaux hydrocarbures. Ces hydrocarbures précoces seront ensuite sources de formation d'huiles plus légères par craquage thermique. Cette configuration serait vérifiée par l'existence d'empilement d'accumulation d'hydrocarbure au niveau de structures salifères du Moyen Orient (Wilson, 1975, 2005). Dans notre cas d'étude, la rapidité des étapes de maturation-expulsion-migration-accumulation ne nécessite pas d'intermédiaires biologiques pour la maturation des roches-mère. Mais l'enfouissement rapide soulève le problème de la migration des hydrocarbures dans les roches carbonatées ayant subi une cimentation importante. La suspection de craquages secondaires dans les roche-mère/réservoirs mésozoïques du bassin du Sud-Est Mexicain est en accord avec une vision d'un piégeage initial des hydrocarbures directement dans la roche-mère et d'une maturation *in-situ*. Les barrières de perméabilité dues à la cimentation des roches sont surement très efficace. L'association entre les zones de surpressions et la présence d'édifices salifères tend à suggérer un un lien de causalité. Les étapes d'expulsions et de migrations ne se font que par la fracturation de la roche. Les épisodes de surpressions suivis par une intense fracturation dans des roches très cimentées et très peu perméable seraient le seul vecteur de migration des hydrocarbures leurs permettant d'atteindre d'autres pièges. La cimentation aux alentours des accumulations d'hydrocarbures provoquerait un effet "cocotte minute" de la roche. Le percement des diapirs, accompagné du craquage secondaire des hydrocarbures provoqué par l'effet thermique des diapirs de sel, serait alors le moteur de la fracturation et de migration des hydrocarbures. La fuite des hydrocarbures par les voies ainsi créées, au cours de l'extension provoquée par l'étalement gravitaire provoquerait une chute des pressions des réservoirs. La déplétion des réservoirs, en positions profondes, provoquerait une stylolitisation des réservoirs.

Un scénario de charge puis de fuite de réservoirs, suite à un épisode de surpression et de fracturation, a déjà été mentionné pour des réservoirs siliciclastiques de la Formation de Fulmar (Mer du Nord) par Wilkinson *et al.* (2006). Les auteurs émettent une conclusion similaire à celle avancée dans ce travail concernant le rôle de fluides associés aux niveaux évaporitiques et à leur rôle dans la surpression fluide, la fracturation de la roche réservoirs et la fuite des hydrocarbures. Comme dans le cas des réservoirs Mexicains, une compaction des roches est le résultat de la chute de pression fluide des réservoirs jusqu'alors en surpression. Contrairement à d'autre cas de fuite, aboutissant à une vidange complète, les réservoirs mexicains étudiés n'ont pas complètement fui et montrent même, parfois, des remontées de la pression après leur déplétion. Cette observation suggère que la préservation des réservoirs est contrôlée par leur surpression et par la présence des hydrocarbures inhibant la compaction chimique et la cimentation.

La fuite des réservoirs est un phénomène de clé, tant à des fins de prospection que pour le monitoring de séquestration de CO_2 ou de gaz acides (H_2S, SO_2). Dans le cas de Cantarell, des taches d'hydrocarbures en mer, à l'aplomb de ce champ géant Mexicain offshore, ont permis de le repérer. Cette technique de prospection a surtout été développée par les chercheurs de la *Gulf Research and Development Company* dans les années 70' et 80', dans la région du Golfe du Mexique, des bassins américains et dans plusieurs autres bassins. Ils ont établi des méthodes géochimiques utilisant les gaz hydrocarbonés (éthane au butane) (Pirkle & Jones, 2006) comme traceurs spécifiques de sources hydrocarbonées thermogéniques profondes. Par exemple, à l'aplomb du champ Joliett, découvert quelque temps plus tard, dans la partie nord du Golfe du Mexique, le repérage de bulle de gaz hydrocarbonés dans la colonne d'eau est accompagné par la présence de poches d'huile dans la colonne sédimentaire superficielle. Gartrell et al. (2004) montrent que les sites d'intersection de failles se révèlent être de très bons conduits de fuite du champ Skua, situé dans la Mer du Timor (Australie). Cette fuite de réservoirs mésozoïques s'exprime par la présence d'hydrocarbures dans la colonne d'eau détectés par une méthode de fluorescence laser aéroportée et par une remontée importante du contact eau-huile dans le réservoir, mise en évidence par les méthodes d'inclusions fluides GOI.

CONCLUSIONS GENERALES

Conclusions générales

Le travail mené dans le cadre de cette thèse a permis plusieurs avancées tant analytiques qu'interprétatives. J'ai précisé les conditions d'analyses et d'interprétation des inclusions fluides piégées dans les minéraux fragiles carbonatés. Le calage de cet outils couplé à la modélisation 1D de bassin m'a permis d'établir un modèle de formation et d'évolution des gisements d'hydrocarbures du Bassin du Sud -Est Mexicain.

Avancées analytiques pour l'étude des inclusions fluides

La transposition des techniques analytiques des inclusions fluides aux carbonates a nécessitée une adaptation de l'instrumentation ou des procédures pour pallier :

- la fragilité des cristaux lors des études microthermométriques,
- la double réfraction des cristaux de calcite ou de dolomite gênante au cours de la reconstruction volumique par CLSM des inclusions à hydrocarbures,
- le signal infrarouge des carbonates au cours de l'acquisition des signatures infrarouges des inclusions hydrocarbonées contenues dans les cristaux de calcite ou de dolomite,
- la fluorescence intrinsèque des minéraux pouvant masquer le signal Raman du méthane et de l'eau contenus dans les inclusions fluides aqueuses.

Un calibrage du diagramme projetant la fraction volumique vapeur à 20°C en fonction de la T_h des inclusions a été réalisé pour une gamme de composition d'hydrocarbures allant des gaz à condensat jusqu'aux huiles lourdes sur une grande gamme de densités. Ce calibrage permet la détermination des types d'hydrocarbures piégés dans les inclusions fluides naturelles à partir des données de T_h et de fraction volumique vapeur (φ_{vap}), discernement de différentes populations d'inclusions ainsi que les éventuels épisodes de rééquilibrage. Les simulations des phénomènes de stretching et de fuite des inclusions à hydrocarbures indiquent que, au sein d'une même population, les inclusions les mieux préservées montrent les températures d'homogénéisation les plus faibles.

Avancées liées à l'interprétation des données d'inclusions fluides

Au travers de ce travail, l'étude des réservoirs carbonatés jurassiques a mis en évidence des récurrents épisodes successifs de surpressions et de fracturations. Cette mise en évidence par les techniques des inclusions fluides et de la reconstruction *PVTX* a nécessité d'expérimenter, d'une part, l'impact des chutes de pression dans le réservoir et d'autre part l'impact du prélèvement des échantillons (retour aux conditions de surface) sur la préservation des inclusions fluides. Une première expérimentation a consisté à tester le piégeage, la préservation

et le rééquilibrage d'inclusions aqueuses et hydrocarbonées de synthèse dans la calcite et le quartz piégées à 1 kbar/150°C, conditions typiques des gisements très enfouis. Après piégeage à hautes pression et température, mimant les conditions de surpression des réservoirs mexicains, les minéraux hôtes des inclusions fluides ont été ramenés aux conditions de surface (1 bar / 20°C). La chute de pression et de température subit par les inclusions fluides mime l'effet de l'extraction d'une carotte de forage. L'obtention en condition de laboratoire d'inclusions hydrocarbonées monophasées confirme les prédictions de Burruss (2003). Ces inclusions sont indicatrices d'un piégeage à haute pression.

Une seconde expérimentation a consisté à piéger un fluide aqueux saturé en méthane dans des inclusions de synthèse et à faire chuter la pression de confinement par paliers isothermes. Cette configuration a permis de tester l'enregistrement des paliers de pression au cours d'une chute de pression par les inclusions fluides aqueuses riches en méthane. Ainsi, il a été possible de quantifier le pourcentage d'inclusions préservées et de répertorier les morphotypes témoins de rééquilibrages. Les facteurs de contrôle de la préservation ou du rééquilibrage des inclusions sont la forme, la taille des inclusions, et le différentiel de pression (ΔP) entre la pression de confinement et la pression interne des inclusions. La plupart des inclusions fluides ont été piégées au cours de la première semaine d'expérimentation, confirmant les observations de Teinturier & Pironon (2003). Peu d'entre elles (4%) ont préservé les conditions *PT* initiales alors que 8% d'entres elles ont enregistré les paliers de décompressions. Les autres inclusions (88%) sont rééquilibrées et ne reflètent plus les conditions *PTX* de piégeage. Les modifications de composition se marquent par une fuite préférentielle de méthane. Un guide pétrographique a été établi afin de différencier les inclusions préservées de celles qui se sont rééquilibrées.

Aux regards de ces expérimentations et avec l'expérience des échantillons naturels, la figure 6.8 présente un cas théorique de piégeage d'inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées dans des carbonates en conditions de surpressions caractéristiques de nos échantillons. Une chute de pression isotherme mime la fracturation de la roche (A). Enfin, l'échantillon est ramené aux conditions de surface (B). Les inclusions fluides considérées sont des inclusions à huile lourde coexistant avec des inclusions aqueuses saturées en méthane. La figure 6.8 est composée d'un diagramme *PT* et de deux histogrammes de T_h expérimentales et théoriques. Il apparaît clairement sur les histogrammes de T_h que les températures d'homogénéisation des inclusions fluides sont très influencées par le phénomène de rééquilibrage. Le rééquilibrage des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées se manifeste principalement par une augmentation de la T_h. Ces rééquilibrages s'expriment généralement par l'acquisition de motifs pétrographiques spécifiques (Cf. Chapitre 3, §3.1.2). Cependant, certaines inclusions fluides se distinguent par une diminution de la T_h. Ce phénomène a été observé pour les inclusions hydrocarbonées et aqueuses, saturées en méthane ou non, piégées dans la calcite. Dans le cas du quartz, ce phénomène est absent pour les inclusions aqueuses. Une hypothèse de

contraction du fluide et de relaxation du minéral au cours de la chute de pression est avancée. Ce phénomène semble caractéristique de la chute de pression brutale mettant en jeu une compétition entre la compressibilité du minéral et celle du fluide piégé.

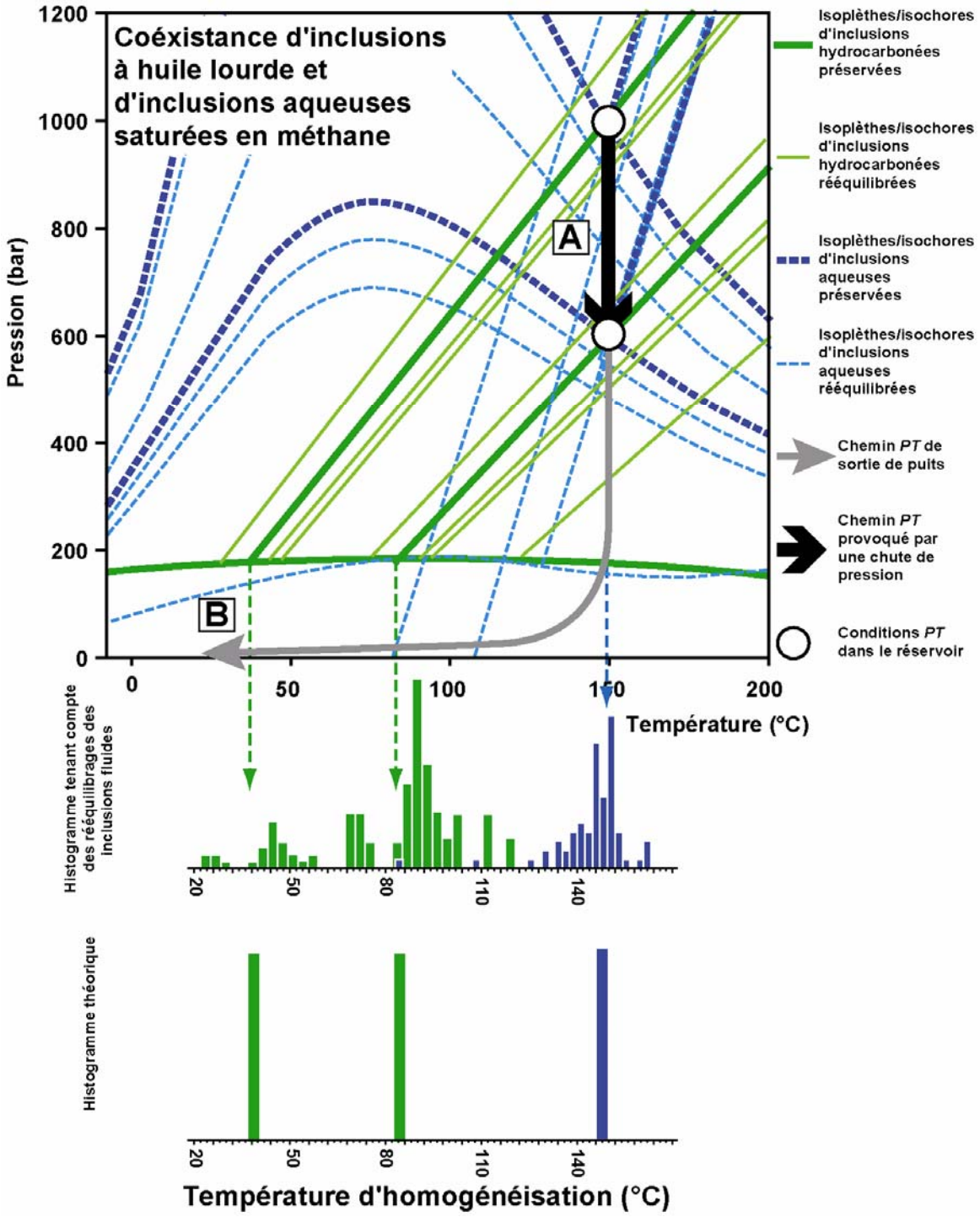


Figure 6.8. Diagramme *PT* issu de la reconstruction *PVTX* d'un échantillon théorique ayant subi une chute de pression dans le réservoir (A), puis ramené aux conditions de surface (B).

Ainsi la reconstruction *PVTX* à partir d'échantillons naturels de réservoirs pétroliers carbonatés très enfouis doit prendre en compte les phénomènes de rééquilibrage. Pour cela, la

pétrographie des inclusions fluides doit faire l'objet d'une étude attentive et les motifs de rééquilibrage doivent être recherchés.

Avancées des connaissances relatives aux réservoirs pétroliers d'âge Mésozoïque du Bassin du Sud-Est Mexicain.

La dolomitisation totale des réservoirs mésozoïques du horst de Reforma-Akal, présente dans le secteur onshore de Tecominoacán et Nispero et dans le secteur offshore, est absente dans le secteur de Caparroso. Cette dolomitisation semble tardive, ayant lieu au cours de l'enfouissement des roches, mais sa datation reste incertaine. L'origine des fluides riches en magnésium responsable de cette dolomitisation massive serait en relation avec le lessivage des séries évaporitiques calloviennes sous-jacentes, seule source d'une quantité suffisante de magnésium. Cependant cette hypothèse reste à confirmer.

L'histoire diagénétique des réservoirs est par ailleurs marquée par de récurrents épisodes de fracturation et de cimentation de la roche. Les fracturations hydrauliques semblent antérieures aux fracturations fragiles. Les ciments de remplissages des fractures sont de nature dolomitique ou calcitique. Le passage de ciments dolomitiques à calcitiques est accompagné par un important saut isotopique visible au niveau des isotopes de l'oxygène. Ce saut est interprété comme une invasion dans les fractures de fluides marquant les prémices de la mobilisation des diapirs de sel. La présence des inclusions hydrocarbonées primaires ou secondaires dans les ciments calcitiques, ou dolomitiques lorsque la calcite n'est pas présente, signe la charge des réservoirs. Ces charges sont toujours récentes, ayant lieu au cours du Pliocène, favorisées par une phase d'extension provoquée par l'étalement gravitaire des dépôts mésozoïques et essentiellement cénozoïques.

Les fluides pétroliers piégés dans les inclusions fluides sont majoritairement des huiles lourdes à extra-lourdes. Quelques puits montrent des inclusions à huiles légères et des gaz à condensat. Globalement, les hydrocarbures présents dans les inclusions sont plus lourds que les pétroles exploités. Les reconstructions *PVTX* des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées piégées dans les ciments indiquent des épisodes de surpressions suivis par une brusque chute de la pression de confinement. Les chutes de pressions enregistrées par les inclusions sont les témoins des épisodes de fuites des réservoirs. Elles sont associées à la brusque augmentation de la pression effective dans les réservoirs causant leurs stylolitisations. Les phénomènes de surpressions sont interprétés comme le résultat de la charge en hydrocarbures et de la remontée des diapirs de sel. Les fuites se produisent lors du perçage des réservoirs par les diapirs de sel. Les phénomènes de fuites semblent mieux exprimés dans la partie médiane et nord du bassin que dans la partie sud. Ceci pourrait être due à un impact moindre de l'étalement gravitaire dans la partie proche de la Sierra du Chiapas. Ainsi,

l'exploration de nouveaux champs pétroliers ayant préservé leurs accumulations d'hydrocarbures serait plus favorable dans la partie sud du bassin.

Enfin il apparait que la chute de la météorite de Chicxulub n'aurait aucun impact sur la genèse et la migration des hydrocarbures. En revanche, il est clair qu'elle est responsable de la structuration des pièges dans les niveaux d'âge crétacé supérieur, dans la partie Nord du horst.

Perspectives

Du point de vue des connaissances de la géologie du Bassin du Sud-Est Mexicain, des mesures des isotopes du strontium dans les dolomites de remplacement pourraient être adaptées au traçage de leurs origines. Cependant, un obstacle à cette technique réside dans les potentielles recristallisations des cristaux de dolomite de remplacement capable d'effacer la signature isotopique du strontium dans les cristaux.

Du point de vue de la connaissance du comportement des inclusions fluides, le passage de conditions lithostatiques à des conditions hydrostatiques, souvent interprété dans les échantillons naturels mexicains, nécessiterait une comparaison avec une expérimentation. Celle-ci viserait à piéger dans la calcite et le quartz un mélange de fluide aqueux et hydrocarbonés dans des inclusions de synthèses à hautes pressions (1 kbar) et hautes température (150°C), suivie de conditions de pression intermédiaire (450 bar) permettant de produire des rééquilibrages mimant ce passage de conditions lithostatiques aux conditions hydrostatiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Acevedo, J. S., 1980, Giant fields of the southern zone—Mexico, in M. T. Halbouty, ed., Giant oil and gas fields of the decade 1968 –1978. *American Association of Petroleum Geologists* Memoir 30, 339–385.

Aquino, J.A.L., Ruiz J.M., Flores M.A., Garcia J.H., Oviedo P.A., 2001. The Sihil field: Another giant below Cantarell, offshore Campeche, Mexico (abs.): *American Association of Petroleum Geologists Annual Meeting Program*, 10, A7.

Aquino, J.A.L., Ruiz J.M., Flores M.A., Garcia J.H., 2003. The Sihil field: Another giant below Cantarell, offshore Campeche, Mexico, in M. T. Halbouty, ed., Giant oil and gas fields of the decade 1990–1999. *American Association of Petroleum Geologists* Memoir, 78, 141-150.

Aquino López J.A., 2003. El potencial petrolero de las calcarenitas del Paleógeno en la Sonda de Campeche. Tesis profesional de Maestría UNAM, México

Aquino López J.A., 2004. Sureste Basin, México and Associated Sub-basins: An Update and Future Potential. *American Association of Petroleum Geologists International Conference*: October 24-27; Cancun, Mexico.

Aquino F., Cantú-Chapa A., 2001. Subsurface Upper Jurassic stratigraphy in the Campeche Shelf, Gulf of México. *American Association of Petroleum Geologists Memoir, 75.*

Ambrose W.A., Wawrzyniec T.F., Fouad K., Talukdar S.C., Jones R.H., Jennette D.C., Holtz M.H., Sakurai S., Dutton S.P., Dunlap D.B., Guevara E.H., Meneses-Rocha J., Lugo J., Aguilera L., Berlanga J., Miranda L., Morales J.R., Rojas R., Solı´s H., 2003. Geologic framework of upper Miocene and Pliocene gas plays of the Macuspana Basin, southeastern Mexico. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 87, 9, 1411-1435.

Aranda-García M., 1999. Evolution of neogene contractional growth structures, southern Gulf of México. Master Thesis. University of Texas at Austin. 169 p.

Allen P.A., Allen J.R., 1990, Basin Analysis- Principles and Applications. Oxford

Amstutz G.C., Park W.C., 1967. Stylolites of diagenetic age and their role in the interpretation of the southern Illinois fluorspar deposits, *Mineralium Deposita*, 2, 44-53.

Aplin A.C., Macleod G., Larter S.R., Pedersen K.S., Sørensen H., Booth T., 1999. Combined use of confocal laser scanning microscopy and PVT simulation for estimating the composition and physical properties of petroleum in fluid inclusions. *Marine and Petroleum Geology*, 16, 97-110.

Aulstead K.L., Spencer R.J., 1985. Diagenesis of the Keg River Formation, northwestern Alberta: Fluid inclusion evidence. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 33, 167-183.

Aulstead K.L., Spencer R.J., Krouse H.R. ,1988. Fluid inclusion and isotopic evidence on dolomitization, Devonian of Western Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 52, 1027-1035.

Ayllón F., Bakker R.J., Warr L.N., 2003. Re-equilibration of fluid inclusions in diagenetic-anchizonal rocks of the Ciñera-Matallana coal basin (NW Spain). *Geofluids*, 3, 49-68.

Azbej, T., Severs, M.J., Rusk, B.G., Bodnar, R.J., 2007. In situ quantitative analysis of individual H2O-CO_2 fluid inclusions by laser Raman spectroscopy. *Chemical Geology*, 237, 3-4, 255-263.

Bakker R.J., Jansen J.B.H., 1990. Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations. *Nature*, 345, 58-60.

Bakker R.J., Jansen J.B.H., 1991. Experimental post-entrapment water loss from synthetic CO_2-H_2O inclusions in natural quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 8, 2215-2230.

Bakker R.J., Jansen J.B.H., 1994. A mechanism for preferential H_2O leakage from fluid inclusions in quartz, based on TEM observations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116 (1-2), 7-20.

Bakker R.J., Diamond L.W., 2006. Estimation of volume fraction of liquid and vapor phases in fluid inclusions, and definition of inclusion shapes. *American mineralogist*, 91, 635-657.

Barker C.E., Goldstein R.H., 1990. Fluid-inclusion technique for determining maximum temperature in calcite and its comparison to the vitrinite reflectance geothermometer. *Geology*, 18 (10), 1003-1006

Barrès O., Burneau A., Dubessy J., Pagel M., 1987. Application of micro-FT-IR spectroscopy to individual hydrocarbon fluid inclusion analysis. *Applied Spectroscopy*, 41, 1000-1008.

Barrier E., Velasquillo L.,Chavez M.,Gaulon R., 1998. Neotectonic evolution of the Isthmus of Tehuantepec (southeastern Mexico). *Tectonophysics*, 287, 77-96.

Bartenstein H., Teichmüller R., 1974. Les études de houillification, outils de prospection des hydrocarbures paléozoïques ? *Fortshr. Geol. Rheinl. Westfal*., 24, 159-202.

Beach A., 1980. Numerical modes of hydraulic fracturing and the syntectonic veins. *Journal of Structural Geology,* 17, 435–446

Berner R.A., 1980. Early diagenesis a theoretical approach. Princetown, Princetown University Press, 241 p.

Bhullar A.G., Karlsen D.A., Backer-Owe K., Seland R.T., Le Tran. K., 1999. Dating reservoir filling - a case history from the North Sea. *Marine and Petroleum Geology,* 16, 581-603.

Bird D.E., Burke K., Hall S.A., Casey J.F., 2005. Gulf of Mexico tectonic history: Hotspot tracks, crustal boundaries, and early salt distribution. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 89, 3, 311-328.

Blanc P., Connan J., 1994. Preservation, degradation, and destruction of trapped oil. In : Magoon L.B., Dow W.G. (Eds), The petroleum system – from source to trap. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 60, 237-247.

Blanchet A., Pagel M., Walgenwitz F., Lopez A., 2001. Fluid inclusion deformation in diagenetic context of quartz overgrowth: an ongoing controversy. ECROFI XV, Porto, Abstract.

Bloch S., Lander R.H., Bonnell L., 2002. Anomalously high porosity and permeability in deeply buried sandstone reservoirs: origin and predictability. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 86, 301-328.

Bodnar R.J., Bethke P.M., 1984. Systematics of stretching of fluid inclusions I: Fluorite and sphalerite at 1 atmosphere confining pressure. *Economic Geology*, 79, 141-161.

Bodnar R.J., Sterner S.M., 1985. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. II. Application to PVT studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 49, 1855-1859.

Bodnar R.J., Binns P.R., Hall D.L., 1989. Synthetic fluid inclusions. VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behavior of fluid inclusions in quartz at one atmosphere confining pressure. *Journal of Metamorphic Geology,* 7, 229-242.

Bodnar R.J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H2O–NaCl solutions, Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 683–684

Bourdet J., Pironon J., Levresse G., Tritlla J., Gonzalez-Partida E., 2005. Oil field crosscut by a salt diapir, consequences on fluid migrations: The case of CHUC oil field, Southern Mexico. ECROFI-XVIII international conference, Siena (Italie), Abstract.

Bourdet J., Pironon J., (submitted, this volume). Reequilibration of CH_4-rich synthetic aqueous fluid inclusions in calcite during pressure drops. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Bourdet J., Pironon J., Levresse G., Tritlla J. (submitted). Petroleum type determination through homogenisation temperature and vapour volume fraction measurements in fluid inclusions. *Geofluids*.

Bourdet J., Pironon J., Levresse G., Tritlla J., 2007. Combination of fluid inclusion data and basin modeling for the reconstruction P,T,X,t conditions in Cretaceous oil carbonate reservoir from Gulf of Mexico. *AAPG Hedberg Conferenc*e “Basin Modeling Perspectives: Innovative Developments and Novel Applications”, The Hague, The Netherlands.

Bralower T., Paull C.K., Leckie R.M., 1998. The Cretaceous-Tertiary boundary cocktail: Chicxulub impact triggers margin collapse and extensive sediment gravity flows. *Geology*, 26, 331-334.

Bratus M.D., Svoren I.M., Danysh V.V., 1975. Inclusions of hydrocarbons in “Marmorosh diamonds” from Carpathians as indicators of migration of oil fluids. Carbon and its compounds in endogenic processes of mineral formation (Abstract). *COFFI*, 8, 28.

Burley S.D., Clarke S., Dodds A., Frielingsdorf J., Huggins P., Richards A., Warburton I.C., Williams G., 2000. New insights on petroleum migration from the application of 4D basin modelling in oil and gas exploration, *Journal of Geochemical Exploration*, 69–70, 465–470.

Burnham A.K., Sweeney J.J., 1989. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 (10), 2649-2657.

Burruss R.C., 2003. Petroleum fluid inclusions, an introduction. *In* I. Samson, A. Anderson & D. Marshall, eds. Fluid Inclusions: Analysis and interpretation. *Mineralogical Association of Canada, Short Course Ser.* 32, 159-174.

Cantú-Chapa A., 1971. La série Huasteca (Jurassico Medio Superior) del Centro-Este de Mexico. *Revisita del Instituto Mexicano del Petróleo*, 3, 2, 17-40.

Cantú-Chapa A., 1982. The Jurassic-Cretaceous boundary in the subsurface of Eastern Mexico. *Journal of Petroleum Geology*, 4, 3, 311-318.

Cantú-Chapa A., 1989. Preciones sobre el limite Jurassico-Cretacico en el subselo del Este de Mexico. *Revisita de la Sociedad Mexicana de Paleontologia*, 2, 1, 26-69.

Cantú-Chapa A., 1992. The Jurassic Huasteca Series in the subsurface of Poza Rica, Eastern Mexico. *Journal of Petroleum Geology*, 15, 3, 259-282.

Cantú-Chapa A., 2001. Paleocanyons in the subsurface of Eastern Mexico: Facts and uncertainties, in C. Bartolini, R. Buffler, and A. Cantú-Chapa, eds., The Western Gulf of Mexico Basin. *American Association of Petroleum Geologists Memoir,* 75, 421-432.

Cantú-Chapa A., Landeros-Flores R., 2001. The Cretaceous-Paleocene boundary in the subsurface Campeche shelf, southern Gulf of Mexico. *American Association of Petroleum Geologists Memoir, 7*5, 389-395.

Cantú-Chapa, A., Ortuño-Maldonado, E., 2003. The Tithonian (Upper Jurassic) Edzna Formation, an important hydrocarbon reservoir of the campeche shelf, Gulf of Mexico. *American Association of Petroleum Geologists Memoir,* 79, 43-45.

Carfantan J.C., 1983. Les ensembles géologiques du Mexique méridional. Evolution géodynamique durant le Mésozoïque et le Cénozoïque. *Geofisica Internacional,* 22-1, 9-37.

Carfantan J.C., 1986. Du système Cordillérain nord-américain au domaine Caraïbe. Etude géologique du Mexique méridiona.l Thèse de Doctorat, Université de Savoie, Chambéry, 558 p

Comings B.D., Cercone K.R., 1986. Experimental contamination of fluid inclusions in calcite. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Abstract.* 3, 24.

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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 19, 3441-3452.

Dahl J.E., Moldowan J.M. Peters K.E., Claypool G.E., Rooney M.A., Michael G.E., Mello M.R., Kohnen M.L., 1999. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature*, 399, 54-57.

Dahl, B., Speers, G.C., 1986. Geochemical characterization of a tar mat in the Oseberg field, Norwegian sector, North Sea. In: Rullkötter, D.L.A.J. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry*, 10, 547–558.

Dandekar A.Y., 2006. Petroleum Reservoir Rock And Fluid Properties - 460 pages CRC Press

Danesh A.,1998. *PVT and phase behaviour of petroleum fluids* (ed. Elsevier), Developments in Petroleum Science, 47, p. 387, Amsterdam.

Daridon J.L., Lagourette H., Saint-Guirons H., Xans P., 1993. A cubic equation of state model for phase equilibrium calculation of alkane+carbon dioxide+water using a group contribution kij .*Fluid Phase Equilibria*, 91, 31–54.

David D.W., Lowenstein T.K., Spencer R.J., 1989. Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H_2O, NaCl-KCl-H_2O, NaCl-MgCl;H_2O, & NaCl-CaCl.-H_2O (abs.). Pan-American Conference on Research on Fluid Inclusions II, 2, 19.

Delisle, G., 1998. The evolution of the natural temperature field of a salt dome in geological time, *Journal of Seismic Exploration*, 7 (3-4), 251-264.

Dengo G., 1968. Estructura geológica, historia tectónica y morfologia de America Central. Centro Regional de Ayuda Teecnica. Agencia para el Desarrollo Internacional (AID). Mexico City, 50 pp.

Dereppe J.M., Pironon J., Moreaux C., 1994. Characterization of the composition of fluid inclusions in minerals by ^{1}H NMR. *American Mineralogist*, 79, 712–718.

Diamond L. W., 2003. Systematics of H2O inclusions. *In* I. Samson, A. Anderson & D. Marshall, eds. Fluid Inclusions: Analysis and interpretation. *Mineralogical Association of Canada, Short Course Ser.* 32, 55-78.

Diamond LW, 2003. Glossary : Terms and symbols used in fluid inclusion studies. In: *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation* (eds. I.M. Samson, A.J. Anderson, D.D. Marshall). *Mineralogical Association of Canada*, 32, 363-372.

Dickson J.A.D., 1965. A modified staining technique for carbonates in thin section. *Nature*, 205, 587.

Dickson J.A.D., 1966. Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *Journal of Sedimentary Research*, 36, 2, 491-505

Duan Z., Moller N., Greenberg J., Weare J.H., 1992. The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250°C and from 0 to 1600 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 56, 1451-1460.

Dubessy J., S. Buschaert, W. Lamb, J. Pironon, Thiéry R., 2001. Methane-bearing aqueous fluid inclusions : Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins: *Chemical Geology*, 173, 193-205.

Dubessy J., Lhomme T., Boiron M.C., Rull F., 2002. Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: application to fluid inclusions. *Applied Spectroscopy,* 56, 99-106.

Dubessy J., Tarantola A., Sterpenich J., 2005. Modelling of liquid-vapour equilibria in the system H_2O-CO_2-NaCl and H_2O-H_2S-NaCl systems to 270°C. *Oil & Gas Science and Technology, 60(2): 339-355.*

Duddy I.R., Green P.F., Bray R.J., Hegarty K.A., 1994. Recognition of the Thermal Effects of Fluid Flow in sedimentary Basins. In: Parnell, J. (ed.) Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids" in Sedimentary Basins. *Geological Society of London Special Publications*, 78, 325-345.

Dominé F., Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P.M., Dessort D., Pradier B., Brevart O., 2002. Up to what temperature is petroleum stable ? New insights from a 5200 free radical reactions model. *Organic Geochemistry*, 33, 1487-1499.

Elmore R.D., Leach M.C., 1990. Paleomagnetism of the Rush Springs Sandstone, Cement, Oklahoma: Implications for dating hydrocarbon migration, aeromagnetic exploration, and understanding remagnetization mechanisms. *Geology*, 18, 124-127.

England, W.A., Mackenzie, A.S., 1989. Some aspects of the organic geochemistry of petroleum fluids. *Geol. Rundsch*., 78, 291–303.

Esteban M., Taberner C., 2003. Secondary porosity development during late burial in carbonate reservoirs as a result of mixing and/or cooling of brines. *Journal of Geochemical Exploration*, 18-79, 355-359.

Fabre C., Boiron M.-C., Dubessy J., Cathelineau M., Banks D.A., 2002. Palaeofluid chemistry of a single fluid event: A bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman spectroscopy) of an Alpine fluid (Mont-Blanc). *Chemical Geology*, 182, 2-4, 249-264

Fletcher S., 2007. Deep water, deep drilling stimulate Gulf of Mexico. *Oil and Gas Journal*, 105 (22), 20-22+24.

Fyfe W.S., Price N.J., Thompson A.B., 1978. Fluids in the Earth's crust. Elsevier, Amsterdam, 259–266.

Garcia-Iglesias J, Touray JC (1976) Hydrocarbures liquides en inclusion dans la fluorite du gisement de La Cabaña (Berbès, Asturies, Espagne). *Société française de Minéralogie et Cristallographie Bulletin*, 99, 117–118.

García-Palomo A., Macias J.L., Espindola J.M., 2004. Strike-slip faults and K-Alkaline volcanism at El Chichón volcano, southeastern Mexico. *Journal of Volcanological and Geothermal Ressources, 136,* 247-268.

Gartrell A., Zhang Y., Lisk M., Dewhurst D., 2004. Fault intersection as critical hydrocarbon leakage zones : integrated field study and numerical modelling of an example from Timor Sea, Australia. *Marine and Petroleum Geology*, 21, 1165-1179.

George S.C., Krieger F.W., Eadington P.J., Quezada R.A., Greenwood P.F., Eisenberg L.I., Hamilton P.J., Wilson M., 1997. Geochemical comparison of oil-bearing fluid inclusions and produced oil from the Toro sandstone, Papua New Guinea. *Organic Geochemistry*, 26, 155–173.

Girard J.-P., Aronson J.L., Savin S.M., 1988. Separation, K/At dating and 180/160 ratio measurements of diagenetic K-feldspar overgrowths: An example from the Lower Cretaceous arkoses of the Angola Margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2207-2214.

Goldstein R.H., 2001. Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos*, 55, 159–192.

Goldstein R.H., Reynolds T.J., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM Short Course*, 31, 199.

Gonzalez-Partida E., Carrillo-Chavez A., Grimmer J.O.W., Pironon J., Mutterer J., Levresse G., 2003. Fluorite deposits at Encantada-Buenavista, Mexico: products of Mississippi Valley type processes. *Ore Geology Reviews*, 23, 107-124.

Gonzáles-Posadas J.F., 2003. Evolución geológica durante el Cenozoico en el área Chiapas-Tabasco, Cuenca del Sureste, México. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México,136 p.

Grajales-Nishimura .J.M., Cedillo P.E., Rosales D.C., Moran C.D., 2000. Chicxulub impact: the origin of reservoir and seal facies in the southeastern Mexico oil fields. *Geology,* 28, 307–310.

Grattier J.P., Jenatton L., 1984. Deformation by solution-deposition and re-equilibration of fluid inclusions in crystals depending on temperature, internal pressure and stress. *Journal Structural Geology,* 6, 189-200.

Grimmer J.O.W., Pironon J., Gonzalez-Partida E., 2003. Petroleum inclusions in fluorite MVT-deposits ; a review. ECROFI Meeting, Budapest. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Abstract Series 2, 52-54.

Grishina, S., Pironon, J., Mazurov, M., Sergey Goryainov, Pustilnikov, A., Fon-Der-Flaas, G., Guerci, A., 1998. Organic inclusions in salt. Part 3. Oil and gas inclusions in Cambrian evaporite deposit from East Siberia. A contribution to the understanding of nitrogen generation in evaporites, *Organic Geochemistry*, 28 (5), 297-310.

Gregg J.M., Sibley D.F., 1984. Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic dolomite texture. *Journal of Sedimentary Petrology*, 54, 908-931.

Guilhaumou N., County R., Dahan N., 1987. Deformation of fluid inclusions in fluorite under confining pressure. *Chemical Geology,* 61, 47-53.

Guilhaumou N., Szydlowskii N., Pradier B., 1990. Characterization of hydrocarbon fluid inclusions by infra-red and fluorescence microspectrometry. *Mineralogical Magazine*, 54, 311–324.

Guillaume D., Teinturier S., Dubessy J., Pironon J., 2003. Calibration of the Raman analysis of methane in H_2O-NaCl-CH_4 fluid inclusions. Validation using natural hydrocarbon and aqueous fluid inclusions. *Chemical Geology,* 194, 21-49.

Guzmán-Vega, M.A., Mello M.R., 1999. Origin of oil in the Sureste Basin. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 83, 1068–1095.

Guzmán-Vega A.M., Castro O.L., Román-Ramos J.R., Medrano-Morales L., Clara V.L., Vázquez-Covarrubias E., Ziga-Rodriguez G., 2001, Classification and Origine of petroleum in the Mexican Gulf Coast Basin : an Overview. *American Association of Petroleum Geologists Memoir, 75.*

Guzman-Speziale M., Meneses-Rocha J.J., 2000. The North America-Caribbean plate boundary west of the Motagua-Polochic fault system: A fault jog in Southeastern Mexico , *Journal of South American Earth Sciences*, 13, 4-5, 459-468.

Hall D.L., Sterner S.M., 1993. Preferential water loss from synthetic fluid inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* 114, 489-500.

Hamilton P.J., Kelley S., Fallick A.E., 1989. K-Ar dating of illite in hydrocarbon reservoirs. *Clay Minerals*, 24, 215-231.

Hanor J.S., 1980. Dissolved methane in sedimentary brine: potential effect on PVT properties of fluid inclusions. *Economic Geololgy,* 75, 603-671.

Hinton R., Jones K., and Nguyen T., 1998. The development of HPHT Elgin and Franklin fields. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin,* 82, 1924.

Hollister L.S., 1990. Enrichment of CO_2 in fluid inclusions in quartz by removal of H_2O during crystal-plastic deformation. *Journal of Structural Geology,* 12, 895–901.

Hood S.D., Nelson C.S., Kamp P.J.J., 2003. Modification of fracture porosity by multiphase vein mineralization in an Oligocene nontropical carbonate reservoir, Taranaki Basin, New Zealand. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin,* 87, 1575-1597.

Horstfield B., McLimans R.K., 1984. Geothermometry and geochemistry of aqueous and oil-bearing fluid inclusions from Fateh Field, Dubai. *Organic Geochemistry*, 6, 733-744.

Horsfield B., Schenk H.J., Mills N., Welte D.H., 1992. An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis. In: Eckhardt, C.B., Maxwell, J.R., Larter, S.R., Manning, D.A. (Eds.), Advances in *Organic Geochemistry* 19, 191-204.

Hubbert M.K., Willis D.G., 1957. Mechanics of hydraulic fracturing. *Petroleum transactions*, AIME, 210, 153-167.

Hubbert M.K., Rubey W.W., 1959. Role of fluid pressure in mechanics of overthrust faulting. *Bulletin of the Geological Society of America*, 70, 115-166.

Hunt J.M., 1996.. Petroleum geochemistry and geology. New York, Freeman and Co, 743p.

Ilmay R.W., 1980. Jurassic paleobiogeography of the conterminous United States in its continental setting. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, 1062, 134p.

Jacquemet N., 2005. Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré. Thèse, Université Henri Poincaré - Nancy I. 302p.

Jacob H., 1989. Classification, structure, genesis and pratctical importance of natural solid oil bitumen ("migrabitumen"). *International Journal of Coal Geology*, 11, 65-79.

Jahn F., Cook M., Graham M., 2003.Hydrocarbon exploration and production. Development in Petroleum Sciences 46, Elsevier Science Eds., Amsterdam, The Netherlands.

Jébrak M., 1992. Les textures intra-filoniennes, marqueurs des conditions hydrauliques et tectoniques. *Chronique de la Recherche Minière*, 506, 55-65.

Jébrak M., 1997. Hydrothermal breccias in vein-type ore deposits : a review of mechanisms, morphology and size distribution. *Ore Geology Reviews*, 12, 111-134.

Karlsen D.A., Nedkvitne T., Larter S.R., Bjørlykke K., 1993. Hydrocarbon composition of authigenic inclusions: application to elucidation of petroleum reservoir filling history. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 3641–3659.

Katz D.A., Eberli G.P., Swart P.K., Smith Jr. L.B., 2006. Tectonic-hydrothermal brecciation associated with calcite precipitation and permeability destruction in Mississippian carbonate reservoirs, Montana and Wyoming. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90, 1803-1841.

Khasanshin T. S. and Shchemelev A. P., 2002. The thermodynamic properties of *n*-Tetradecane in liquid state. *High Temperature*, 40, 207-211.

Kilgore B., Elmore R.D., 1989. A study of the relationship between hydrocarbon migration and precipitation of authigenic magnetic minerals in the Triassic Chugwater Formation, southern Montana. *Geological Society of America Bulletin*, 101, 1280-1288.

Kim S.T., O'Neil J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3461-3475.

Kirkland D.W., Gerhard J.E., 1971. Jurassic salt, Central Gulf of Mexico and its temporal relation to Circum Gulf evaporites. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 55, 680-686.

Klaus A., Norris R.D., Kroon D., Smit J., 2000. Impact-induced mass wasting at the K-T boundary: Blake Nose, western North Atlantic, *Geology*, 28, 4, 319-322.

Kretz R., 1992. Carousel model for the cristallization of saddle dolomite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62, 190-195.

Lacazette A., 1990. Application of linear elastic fracture mechanics to the quantitative evaluation of fluid-inclusion decrepitation. *Geology* 18, 782-785.

Land L.S., Salem M., Morrow D., 1975. Paleohydrology of ancient dolomite : geochemical evidence. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 59, 1602-1625.

Land L.S., 1985. The origin of massive dolomite. *Journal of Geological Education*, 33, 112-125.

Land L.S., 1983. The application of stables isotopes to studies of the origine of dolomite and to problems of diagenesis of clastic sediments. In: Stable isotopes in sedimentary geology. *SEPM Short Course Note Series*, 10, 4.1-4.22.

Landis C.R., Castaño J.R., 1995. Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 22 (1), 137–149.

Larson L.T., Miller J.D., Nadeau J.E., Roedder E., 1973. Two sources of error in low temperature inclusions homogenisation determination, and corrections on published temperature of the East Tennessee and Laisvall deposits. *Economic Geology*, 68, 113-116.

Larter S., Huang H., Adams J., Bennett B., Jokanola O., Oldenburg T., Jones M., Head I., Riediger C., Fowler M., 2006. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II – Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin,* 90 (6), 921–938.

Larter S., Wilhelms A., Head I., Koopmans M., Aplin A., di Primio R., Zwach C., Erdmann M., Telnaes N., 2003. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface – part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 34 (4), 601–613.

Lawler J.P., Crawford M.L., 1983. Stretching of fluid inclusions resulting from a low temperature microthermometric technique. *Economic Geology,* 78, 527-529.

Leadholm R.H., Ho T.T.Y., Sahai S.K., 1985, Heat flow, geothermal gradients and maturation modelling on the Norwegian continental shelf using computer methods. In: Petroleum geochemistry in exploration of the Norwegian shelf, Norwegian Petroleum Society. Graham & Trotman Ltd., London.

Leroy J., 1979. Contribution à l'étalonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur décrépitation. *Bulletin de la Société Française de Mineralogie et de Cristallographie,* 102, 584-593.

Levresse G., Tritlla J., Pironon J., Carillo-Chavez A., 2006. Heavy Oil PVTX Characterization as a Prediction Tool to Maximize Heavy Oil Recovery. *American Association of Petroleum Geologists International Conference and Exhibition*, Perth, Australia, Volume 90 Program Abstracts (Digital).

Li J.W., Zhou M.F., Li X.F., Li Z.J., Fu Z.R., 2002. Origin of a large breccia-vein system in the Sanerlin uranium deposit, southern China: a reinterpretation. *Mineralium Deposita*, 37, 213-225.

Lindholm R.C., Finkelman R.B., 1972. Calcite staining: semiquantitative determination of ferrous iron. *Journal of Sedimentary Petrology*, 42, 239-242.

Liu D.H., Xiao X.M., Mi J.K., Li X.K., Shen J.K. Song Z.G. and Peng P.A., 2003. Determination of trapping pressure and temperature of petroleum inclusions using PVT simulation software – a case study of Lower Ordovician Carbonates from the Lunnan Low Uplift, Tarim Basin. *Marine and Petroleum Geology,* 20, 29-43.

Lomando A.J., 1992. The influence of solide reservoir bitumen on reservoir quality. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*,76,8, 1137-1152.

López Ramos E., 1981. Geologia de México. Edición Escolar, México, 446pp.

Loucks R.R., 2000. Precise geothermometry on fluid inclusion populations that trapped mixtures of immiscible fluids. *American Journal of Sciences,* 300, 23-59.

Lüders V., Reutel C., Hoth P., Banks D.A., Mingram B. and Pettke T. (2005) Fluid and gas migration in the North German Basin: Fluid inclusion and stable isotope constraints. *International Journal of Earth Sciences*, 94, 990-1009.

Machel H.G., 1985. Cathodoluminescence in calcite and dolomite and its chemical interpretation. Geoscience Canada. 12 (4), 139-147

Machel H.G., 1987. Saddle dolomite as a by product of chemical compaction and thermodynamical sulfate reduction. *Geology*, 15, 10, 936-940.

Machel, H.G., Cavell P.A., Buschkuehle B.E., Michael K., 2000. Tectonically induced fluid flow in Devonian carbonate aquifers of the Western Canada sedimentary basin: Journal of Geochemical Exploration, 69–70, 213–217.

Machel H.G., 2004. Concepts and models of dolomitization: A critical reappraisal. *Geological Society Special Publication*, 235, 7-63.

Magoon L.B., T.L. Hudson, Cook H.E., 2001, Pimienta-Tamabra(!)-A giant supercharged petroleum system in the southern Gulf of Mexico, onshore and offshore Mexico, in C. Bartolini, R.T. Buffler, and A. Cantú-Chapa, eds., The western Gulf of Mexico Basin: Tectonics, sedimentary basins, and petroleum systems: *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 75, 83-125.

Manea M., Manea V.C., Ferrari L., Kostoglodov V., Bandy W.L., 2005. Tectonic evolution of the Tehuantepec Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 238, 64– 77.

Martinez-Ibarra R., Tritlla J., Cedillo-Pardo E. Grajales-Nishimura J.M., Murillo-Muñetón G., 2003. Brine and hydrocarbon evolution during the filling of the Cantarell Oil Field (Gulf of Mexico). *Journal of Geochemical Exploration,* 4035, 1-5.

Marton G., Buffler R.T., 1994. Jurassic reconstruction of the Gulf of Mexico Basin. *International Geology Review*, 36, 545-586.

Maurice F., Meny L., Tixier R., 1978. Microanalyse et microscopie à balayage. Les Editions de Physique.

Meneses-Rocha J., Monroy-Audelo M.E., Gomez-Chavarria J.C., 1994. Bosquejo paleogeographico y tectonico del sur de Mexico durante el Mesozoico. *Boleto de la Sociedad Mexicana de geologos Petroleros*, 44, 18-45.

Meunier J.D., 1989. Assessment of low-temperature fluid inclusions in calcite using microthermometry. *Economic Geology*, 84, 167-170.

Meyers W.J., 1974. Carbonate cement stratigraphy of the Lake Valley Formation. (Mississippian), Sacramento Mountains, New Mexico. *Journal of Sedimentology and Petrology*, 44, 837–861.

Meyers W.J., 1991. Calcite cement stratigraphy : an overview. In : Luminesence Microscopy : quantitative and qualitative aspects, C.E. Baker & O.C. Kopps (Eds). SEPM short course, 25, 133-147

Meyers W.J., Lohmann K.C., 1985. Isotope geochemistry of regionally extensive calcite cement zones and marine components in Mississippian limestones. In: Carbonate Cements (Eds N. Schneiderman and P.M. Harris), *SEPM Special Publication*, 36, 223–239.

Middleton K., Coniglio M., Sherlock R., Frape S.K., 1993. Dolomitization of Middle Ordovician carbonate reservoirs, southwestern Ontario. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 41, 2, 150-163.

Mitra S., Figueroa G.C., Garcia J.H., Alvarado A.M., 2005. Three-dimensional structural model of the Cantarell and Sihil structures, Campeche Bay, Mexico. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 89, 1, 1-26

Mitra S., Duran Gonzalez J.A., Hernandez J.G., Garcia S.H., Banerjee S., 2006. Structural geometry and evolution of the Ku, Zaap, and Maloob structures, Campeche Bay, Mexico. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90 (10), 1565-1584.

Molina-Garza R.S., Van der Voo R., Urrutia-Fucugauchi J., 1992. Paleomagnetism of the Chiapas massif, southern Mexico: Evidence for rotation of the Maya block and implications for the opening of the Gulf of Mexico. *Geological Society of America Bulletin*, 104, 1156–1168.

Mora J.C., Jaimes-Viera M.C., Garduño-Monroy V.H., Layer P.W., Pompa-Mera V., Godinez M.L., 2007. Geology and geochemistry characteristics of the Chiapanecan Volcanic Arc (Central Area), Chiapas Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 162 (1-2), 43-72.

Munz I.A., 2001. Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications. *Lithos* , 55, 193-210.

Munz, I.A., Wangen M., Girard J.P., Lacharpagne J.-C., Johasen H., 2004. Pressure-temperature-time-composition (P-T-t-X) constraints of multiple petroleum charges in the hild field, Norwegian North Sea. *Marine eand Petroleum Geology*, 21, 1043-1060.

Murray R. C., 1957. Hydrocarbon fluid inclusion in quartz. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 41, 950-956.

Murillo-Muñetón G., Grajales-Nishimura J.M., Cedillo-Pardo E., Garcıá-Hernández J., Hernández-Garcıá S., 2002. Stratigraphic architecture and sedimentology of the main oil-producing stratigraphic interval at the Cantarell Oil Field: the K/T boundary sedimentary succession. *Society of Petroleum Engineers*, International Petroleum Conference and Exhibition in Mexico, Villahermosa, 10– 12 February, Proceedings CD. 10 pp.

Nagihara S., Sclater J.G., Beckley L.M., Behrens E.W., Lawver L.A., 1992. High heat flow anomalies over salt structures on the Texas continental slop, Gulf of Mexico. *Geophysical Research Letters*, 19, 1687-1690.

Nagihara, S., 2003. Three-dimensional inverse modeling of the refractive heat-flow anomaly associated with salt diapirism. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 87 (7), 1207-1222.

Nahnybida C., Hutcheon I. Kirker J., 1982. Diagenesis of the Nisku Formation and the origin of late-stage cement. *Can. Mineral.* 20, 129-140.

Narr W.M., Burruss R.C., 1984. Origin of reservois fractures in Little Knife Field, North Dakota. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68, 1087-1100.

Okubo S., 2005. Effects of thermal cracking of hydrocarbons on the homogenization temperature of fluid inclusions from the Niigata oil and gas fields, Japan. *Applied Geochemistry*, 20, 255-260.

Oviedo-Pérez A.E., 1996. Evolución neógena de las Cuencas Terciarias del Sureste. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 91p.

Oxtoby N, 2000. Reequilibration of aqueous inclusions in carbonate cements by freezing: implications for geologic studies. Unpublished: http://www.gl.rhul.ac.uk/poros/fia/Unpublished.htm

Pagel M., Walgenwitz F., Dubessy J., 1986. Fluid inclusions in oil and gas-bearing sedimentary formations. In : Burruss J (Ed.), "Thermal modeling in sedimentary basins", Technip, 565-583.

Pang L.S.K., George S.C., Quezada R.A., 1998. A study of the gross composition of oil-bearing fluid inclusions using high performance liquid chromatography. *Organic Geochemistry*, 29, 1149-1161.

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

Parnell J., Monson B., Geng A., 1996. Maturity and petrography of bitumens in the Carboniferous of Ireland. *Coal Geology*, 29, 23-38.

Parnell J., 1998. Introduction: Approaches to dating and duration of fluid flow and fluid-rock interaction. In: Parnell J. (ed.) 1998. Dating and Duration of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction. *Geological Society of London Special Publications*, 144, 1-8.

Parnell J., Middleton D., Honghan C., Hall D., 2001. The use of integrated fluid inclusion studies in constraining oil charge history and reservoir compartmentation: example from the Jeanne d'Arc Basin, offshore Newfoundland. *Marine and Petroleum Geology,* 18, 535-549.

Pêcher A., 1981. Experimental decrepitation and re-equilibration of fluid inclusions in synthetic quartz. *Tectonophysics,* 78, 567-583.

Pécher A., Boullier A.M., 1984. Evolution à pression et température élevées d'inclusions fluides dans un quartz synthétique. *Bulletin de Minéralogie,* 107, 139-153.

Peng D.Y., Robinson D.B., 1976. A new two-constant equation of state. *Industrial Engineering Chemicals Fundamentals*, 15, 59-64.

Pepper A.S., Corvi P.J., 1995. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, 12, 291-319.

Phillips W.J.,1972. Hydraulic fracturing and mineralization. *Journal of Geological Society of London*, 128, 337-359.

Pindell J., Dewey J.F., 1982. Permo-Triassic reconstruction of western Pangea and the evolution of the Gulf of Mexico / Caribbean region. *Tectonics*, 1, 179– 211.

Pindell J.L., Kennan L.J., 2001. Kinematic evolution of the Gulf of Mexico and Caribbean: Proceedings of 21st Annual Research Conference, Gulf Coast Section. *Society for Sedimentary Geology (SEPM)*, Petroleum Systems of Deep-water Basins, 193–220

Pinti D.L., Marty B., 1995. Noble gases in crude oils from the Paris Basin, France: hnplications for the origin of fluids and constraints on oilwater-gas interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3389-3404.

Pirkle R.J., Jones V.T., 2006. Applications of Petroleum Exploration and Environmental Geochemistry to Carbon Sequestration. Electronic documentation : http://www.eti-geochemistry.com/FinalVersion1.10.htm.

Pironon J., 1990. Synthesis of hydrocarbon fluid inclusions at low temperature. *American Mineralogist,* 75, 226-229.

Pironon J., Barrès O., 1990. Semi-quantitative FT-IR microanalysis limits: evidence from synthetic hydrocarbon fluid inclusions in sylvite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 3, 509-518.

Pironon J., Sawatzki J., Dubessy J., 1990. Chemical basis of fluorescence alteration of crude oils and kerogens: Part I. Microfluorimetry of an oil and its isolated fractions; relationships with chemical structure. *Organic Geochemistry*, 16, 451–460.

Pironon J., Sawatzki J., Dubessy J., 1991. Nir FT-Raman microspectroscopy of fluid inclusions: Comparisons with VIS Raman and FT-IR microspectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 12, 3885-3891.

Pironon J., Barrès O., 1992. Influence of brine-hydrocarbon interactions on FT-IR microspectroscopic analyses of intracrystalline liquid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (1), 169-174.

Pironon, J., Pagel, M., Leveque, M.-H., Moge, M., 1995. Organic inclusions in salt. Part I: solid and liquid organic matter, carbon dioxide and nitrogen species in fluid inclusions from the Bresse Basin (France), *Organic Geochemistry*, 23 (5), 391-402.

Pironon, J., Pagel, M., Walgenwitz, F., Barres, O., 1995. Organic inclusions in salt. Part 2: oil, gas and ammonium in inclusions from the Gabon margin, *Organic Geochemistry*, 23 (8), 739-750.

Pironon J., Canals M., Dubessy J., Walgenwitz F., Laplace-Builhe C., 1998. Volumetric reconstruction of individual oil inclusions by confocal scanning laser microscopy. *European Journal of Mineralogy*, 10, 1143-1150.

Pironon J., Thiery R., Teinturier S., Walgenwitz F., 2000. Water in petroleum inclusions. Evidence from Raman and FT-IR measurements, PVT consequences. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, 663-668.

Pironon J., Thiery R., Ayt Ougougdal M., Beaudoin G., Walgenwitz F., 2001. FT-IR measurements of petroleum fluid inclusions: methane, n-alkanes and carbon dioxide quantitative analysis. *Geofluids*, 1, 2-10.

Pironon J., Grimmer J.O.W., Teinturier S., Guillaume D., Dubessy J., 2003. Dissolved methane in water : temperature effect on Raman quantification in fluid inclusions: *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79, 111-115.

Pironon J., 2004. Fluid inclusions in petroleum environments: analytical procedure for PTX reconstruction: *Acta Petrologica Sinica*, 20 (6), 1333-1342.

Pironon J., Jacquemet N., Lhomme T., Teinturier S., 2007. Fluid inclusions as micro-samplers in batch experiments: a study of the system C-O-H-S-cement with application to the geological storage of industrial acid gas. *Chemical Geology*, 237, 264-273.

Pironon J., Bourdet J. (submitted) Petroleum and aqueous inclusions from deeply buried reservoirs: experimental simulations and consequences for overpressure estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (ce volume).

Pitzer K.S., Peiper J.C., Busey R.H., 1984. Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Physics and Chemistry*, 13, l-102.

Ponce L., Gaulon R., Suarez G., Lomas E., 1992. Geometry and state of stress of the downgoing Cocos plate in the Isthmus of Tehuantepec, Mexico. *Geophysical Researche Letters*, 19 (1992) 773– 776.

Portier S., 2005. Solubilite de CO_2 dans les saumures des bassins sedimentaires. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 253p.

Prezbindowski D.R., Larese R.E., 1987. Experimental stretching of fluid inclusions in calcite – Implications for diagenetic studies. *Geology*, 15, 333-336.

Prezbindowski D.R., Tapp J.B., 1991. Dynamics of fluid inclusions alterations in sedimentary rocks: a review and discussion. *Organic Geochemistry,* 17, 131-142.

Prinzhofer A., Guzmán-Vega M.A., Battani A., Escudero M., 2000. Gas geochemistry of the Macuspana Basin (Mexico): Thermogenic accumulations in sediments impregnated by bacterial gas. *Marine and Petroleum Geology*, 17, 1029– 1040.

Radke B.M., Mathis R.L., 1980. On the formation and occurence of saddle dolomite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 50, 4, 1149-1168.

Rebollar C.J., Espindola V.H., Uribe A., Mendoza A., Vertti A.P., 1999. Distributions of stresses and geometry of the Wadati-Benioff zone under Chiapas, México, *Geofisica International,* 38 (2), 95–106.

Richards J.R., 1992. Magmatic–epithermal transitions in alkalic systems: Porgera gold deposit, Papua New Guinea. *Geology*, 20, 547-550.

Ritter U., 2003. Fractionation of petroleum during expulsion from kerogen. *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79, 417-420.

Ritter U., 2003. Solubility of petroleum compounds in kerogen: Implications for petroleum expulsion. *Organic Geochemistry,* 34, 3, 319-326.

Robert P., 1985. Histoire géothermique et diagenèse organique. *Bulletin du Centre de Recherche Exploration-Production Elf-Aquitaine*, 8, Pau.

Roedder E., 1962. Ancient fluids in crystals. *Scientific American*, 207, 38-47.

Roedder E., 1976. Fluid-inclusion evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic roicks. *In* K.H. Wolf (ed.), Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits: Amsterdam, Elsevier Publication Compagny, 4, 67-110.

Roedder E., 1979. Fluid inclusion evidence on the environments of sedimentary diagenesis, a review. *SEPM special publication*, 26, 89-107.

Roedder E., Bodnar R.J., 1980, Geological pressure determination from fluid inclusion studies. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 8, 263-301.

Roedder E., 1984. Fluid inclusions. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 12, 646p.

Rogers M.A., McAlary J.D., Bailey N.J.L., 1974. Significance of reservoir bitumens to thermal-maturation studies, Western Canada Basin. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 58, 1, 1806-1824.

Rollion-Bard C., Blamart D., Cuif J.-P., Juillet-Leclerc A., 2003. Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate corals by ion microprobe. *Coral Reefs*, 22, 405–415.

Rollion-Bard C., 2001. Variabilitédes isotopes de l'oxygeène dans les coraux Porites: de´ veloppement et implications des microanalyses d'isotopes stables (B, C et O) par sonde ionique. PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 165 pp

Rueda-Gaxiola J., 2000. El Método Palinoestratigráfico. El Estudio de los Constituyentes Orgánicos e Inorgánicos de las Rocas Sedimentarias como base de la Evaluación Genética de Cuencas Sedimentarias. Libro segundo de la obra La Palinología y sus aplicaciones (unpublished).

Rueda-Gaxiola J., 2004. A triple junction in the Gulf of Mexico: Implications for deep petroleum exploration. *Geofísica Internacional*, 43, 3, 395-414

Ruggieri G., Gianelli G., 1999. Multi-stage fluid circulation in a hydraulic fracturing breccia of the Larderello geothermal field (Italy). *Journal of Volcanological and Geothermal Ressources* 90, 241-261.

Sabouraud-Rosset C., 1969. Expériences sur des inclusions hypersalines synthétiques (NaCl-H_2O et KCl-H_2O). Diagnose de la halite et de la sylvite intracristallines. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, Paris, 268, série D, 1671-1674.

Salas J., Taberner C., Esteban M., Ayora C., 2007. Hydrothermal dolomitisation, mixing corrosion and deep burial porosity formation : numerical result from 1D reactive transport models. *Geofluids*, 7, 99-111.

Santamaria-Orozco D., Di Primio R., Pickel W., Holguan Q.N., Horsfield B., 1995. Organic facies and maturity of Tithonian source rocks from the Sonda de Campeche, Mexico. In Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History, eds. J. O. Grimalt and C. Dorronsoro, 152-154. A.I.G.O.A. Donostia, San Sebastian.

Santamaria-Orozco D., Horsfield B., Di primio R., Welte D. H., 1998. Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico *Organic Geochemistry*, 28, 7-8, 423-439.

Santiago J., Carrillo B.J., Martell, A.B., 1984. Geologia Petrolera de México. In: Evaluación de Formaciones en México. Schlumberger Mexico, 7-36.

Santiago A.J., Baro A., 1992. Mexico.s giant fields, 1978-1988 decade, in Giant oil and gas fields of the decade 1978-1988. *American Association of Petroleum Geologists* Memoir, 54, 73-99.

Savard M.M., Veizer J., Hinton R., 1995. Cathodoluminescence at low Fe and Mn concentrations: a SIMS study of zones in natural calcites. *Journal of Sedimentary Research A: Sedimentary Petrology & Processes*, 1

Schmidt M., Xeflide S., Botz R., Mann S., 2005. Oxygen isotope fractionation during synthesis of CaMg-carbonate and implications for sedimentary dolomite formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 4665-4674.

Schoenherr J., Littke R., Urai J., Kukla P.A. Rawahi Z., 2007. Polyphase thermal evolution in the Infra-Cambrian Ara Group (South Oman Salt Basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen. *Organic Geochemistry*, 38, 1293-1318.

Selby D., Creaser R.A., 2005. Absolute dating of bitumen - Application of the ^{187}Re-^{187}Os isotope system: The first results from the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit, Nunavut, Canada. GAC MAC 2005 meeting, Halifax, Nova Scotia, Canada, 15-18 May.

Shelton K.L., Orville P.M., 1980. Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz. *American Mineralogist*, 65, 11-12, 1233-1236.

Sibley D.F., 1980. Climatic control of dolomitization, Seroe Domi Formation (Pliocene), Bonaire, N.A. In : Zenfger D.H., Dunham J.B., Ethington R.L. (Eds), Concepts and Models of dolomitization. *Special Publication-SEPM*, 28, 247-258.

Sibley D.F., Gregg J.M., 1987. Classification of dolomite rock texture. *Journal of Sedimentology and Petrology*, 57, 967-975.

Skeie, J.E., Di Primio, R., Karlsen, D.A., Bjørlykke, K., 2004. An integrated basin modelling study applying asphaltene kinetics from reservoired petroleum in the Snorre area, northern North Sea. *Geological Society Special Publication*, 237, 133-155

Slodzian G., Daigne B., Girard F., Boust F., 1987. High sensitivity and high spatial resolution ion probe instrument. In: Benninghoven A, Huber AM, Werner HW (eds) Secondary ion mass spectrometry SIMSVI. Wiley, New York, 189–192.

Smit J., Rocchia R., 1996. Neutron activation analysis of trace elements in the Geulhemmerberg Cretaceous/Tertiary boundary section, SE Netherlands, *Geologie en Mijnbouw*, 75 2-3, 269-274.

Sørensen S., 1985. Basin analysis and maturation modelling onshore Denmark, a case study from the danish firts round. In: Petroleum geochemistry in exploration of the Norwegian shelf, Norwegian Petroleum Society. Graham & Trotman Ltd., London.

Sosa P.A., Valdes L.C., 2001. Subsistema generadores del Sureste de Mexico. Boleto del Asocicion Geologos petroleros, 64, 1-2, 85-104.

Spötl C., Pitman J.K., 1998. Saddle (baroque) dolomite in carbonates and sandstones: a reappraisal of a burial–diagenetic concept. In: Morad, S. (Ed.), Carbonate Cementation in Sandstones. *Special Publications of the International Association of Sedimentologists*, 26, 437-460.

Stasiuk L.D., Snowdon L.R., 1997. Fluorescence micro-spectrometry of synthetic and natural hydrocarbon fluid inclusions: crude oil chemistry, density and application to petroleum migration. *Organic Geochemistry*, 12, 229–241.

Sterner S.M., Bodnar R.J., 1989. Synthetic fluid inclusions. VII. Reequilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory simulated metamorphic burial and uplift. *Journal of Metamorphic Geology*, 7, p. 243-260.

Stover S.C., Ge S., Weimer P., McBride B.C., 2001. The effects of salt evolution, structural development, and fault propagation on Late Mesozoic-Cenozoic oil migration: A two-dimensional fluid-flow study along a megaregional profile in the northern Gulf of Mexico Basin. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 85 (11), 1945-1966.

Swanenberg H.E.C., 1980. Fluid inclusions in high-grade metamorphic rocks from S.W. Norway. *Geol Ultraiectina*, 25.

Sweeney J.J., Burnham A.K., 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74 (10), 1559-1570.

Tada R., Iturralde M.A., Matsui T., Tajika E., Oji T., Goto K., Nakano Y., (...), Rojas R., 2003. K/T boundary deposits in the paleo-western Caribbean basin. The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon Habitats, Basin Formation, and Plate Tectonics, 582-604.

Tarantola A., Diamond L.W., Stünitz H., 2007. Effect of plastic deformation on fluid inclusions in quartz: an experimental study. ECROFI-XIX, Bern, Switzerland, Abstract volume, 1.

Tardy M., Blanchet R., Ziimmermann M., 1989. Les linéaments du Texas et Caltam entre cordillères américaines et sierras madres mexicaines : Nature, origine et évolution structurale. *Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine Bulletin*, 13, 2, 219 - 227.

Teinturier, S., 2002. Diagénèse expérimentale du quartz en présence d'hydrocarbures. PhD thesis/Thèse, Université de Nancy I, 252p.

Teinturier S., Pironon J., 2003. Synthetic fluid inclusions as recorders of microfracture healing and overgrowth formation rates. *American Mineralogist*, 88, 1204-1208.

Teinturier S., Elie M. Pironon J., 2003. Evidence of oil cracking using synthetic petroleum inclusion. *Journal of Geochemical Exploration,* 78-79, 421-425.

Teinturier S. Pironon J., 2004. Experimental growth of quartz in petroleum environment. Part 1: Procedures and fluid trapping. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2495-2507.

Thiéry R., Pironon J., Walgenwitz F., Montel F., 2000 PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamics): a new modelling tool for the characterisation of hydrocarbon fluid inclusions from volumetric and microthermometric measurements. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, 701-704.

Thiéry R., Pironon J., Walgenwitz F., Montel F., 2002. Individual characterisation of petroleum fluid inclusions (composition and P-T trapping conditions) by microthermometry and confocal laser scanning microscopy: inferences from applied thermodynamics of oils. *Marine and Petroleum Geology*, 19, 847-859.

Thiéry R., 2006. Thermodynamic modelling of aqueous CH_4-bearing fluid inclusions trapped in hydrocarbon-rich environments. *Chemical Geology,* 227, 154-164.

Tissot B., Pelet R., 1971. Nouvelles données sur les mécanismes de genèse et de migration du pétrole - Simulation mathématique et application à la prospection. In: 8th World Petroleum Congress Proceedings, 2, Applied Science Publishers, London, 35-46. Tissot B.P., Welte D.H., 1984. Petroleum formation and occurence. Sringer Verlag, Berlin, 699p.

Tissot B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence, Springer Verlag, Second edition.

Tobin R.C., Claxton B.L., 2000. Multidisciplinary thermal maturity studies using vitrinite reflectance and fluid inclusion microthermometry: A new calibration of old techniques. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 84, 10, 1647-1665.

Tritlla J., Gonzalez-Partida E., Levresse G., Banks D., Pironon J., 2004. Fluorite deposits at Encantada-Buenavista, Mexico : products of Mississippi Valley type processes. *Ore Geology Reviews,* 25, 329-332.

Tritlla J., Levresse G., Pironon J., Carrillo-Chávez A., Gonzalez-Partida E., Teinturier S., Oviedo-Perez A. E., Martinez-Kemp H. L., Gonzalez-Posadas F., 2006. P-T conditions during methanogenesis and oil filling in Mesozoic dolostones from the Saramako oil field, SE Mexico. AAPG International Conference and Exhibition, Perth, Australia, Volume 90 Program Abstracts (Digital)

Tseng H.-Y., Pottorf R.J., 2002. Fluid inclusion constraints on petroleum *PVT* and compositional history of the Greater Alwyn-South Brent petroleum system, northern North sea: *Marine and Petroleum Geology*, 19, 797-809.

Tsui T.F. Jordan C.F., 1985. Fluid inclusions and porosity development in Arun Gas Filed, Indonesia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin,* 69, 312-313.

Tucker M., Wright V.P., 1990. Carbonate sedimentology. *Blackwell Scientific Publications*, Oxford, 442 p.

Tugarinov A.I., Naumov V.B., 1970. Dependence of the decrepitation temperature of minerals on the composition of their gas-liquid inclusions and hardness. *Academia Nauk. S.S.S.R. Doklady*, 195, 112-114.

Ungerer P., Burrus J., Doligez B., Chenet P.Y., Bessis F., 1990. Basin evaluation by integrated two-dimensional modeling of heat transfer, fluid flow, hydrocarbon generation, and migration. A*merican Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74 (3), 309-335.

Ulrich M.R., Bodnar R.J., 1988. Systematics of stretching of fluid inclusions II: barite at 1 atm confining pressure. *Economic Geology,* 83, 1037-1046.

Varela-Santamaria M., Rojas C.W., Gomez L.A., 1997. Tectonis, paleogeography and hydrocarbon entrapment at the Artesa-Mundo Nuevo platform, southeast Mexico, In: Oil and Gas Exploration and Production in Fold and Thrust Belts, second joint AAPG/AMPG Hedberg Research symposium, Veracruz, Mexico (Abstract), 6p.

Vendeville, B.C., 2005. Salt tectonics driven by sediment progradation: Part I - Mechanics and kinematics, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 89 (8), 1071-1079.

Visser W., 1982. Maximum diagenetic temperature in a petroleum source-rock from Venezuela by fluid inclusion geothermometry. *Chemical Geology,* 37, 95-101.

Vityk M.O., Bodnar R.J. and Schmidt C.S., 1994. Fluid inclusions as tectonothermobarometers: relation between pressure-temperature history and reequilibration morphology during crustal thickening. *Geology*, 22, 731-734.

Vityk M.O., Bodnar R.J., 1995. Do fluid inclusions in high-grade metamorphic terranes preserve peak metamorphic density during retrograde decompression? *American Mineralogist*, 80, 641-644.

Vityk M.O., Bodnar R.J., 1995. Textural evolution of synthetic fluid inclusions in quartz during reequilibration, with applications to tectonic reconstruction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121, 309-323.

Vityk M.O., Bodnar R.J., 1998. Statistical microthermometry of synthetic fluid inclusions in quartz during decompression. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* 132, 149-162.

Vityk MO, Bodnar RJ, Doukhan J.C., 2000. Synthetic fluid inclusions. XV. TEM investigation of plastic flow associated with reequilibration of fluid inclusions in natural quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139, 285-297.

Vityk M. O., Pottorf R. J., Gray G. G., Larese D., Hall D., 2001. Application of synthetic fluid inclusions to hydrocarbon system analysis. *ECROFI XVI,* Porto (Portugal). 455–456.

Warren J., 2000. Dolomite :occurence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, 52, 1-81.

Wilkinson M., Haszeldine R.S., Fallick A.E., 2006. Hydrocarbon filling and leakage history of a deep geopressured sandstone, Fulmar Formation, United Kingdom, North Sea. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90, 12, 1945-1961.

Wilson H.H., 1975. Time of hydrocarbon expulsion, paradox for geologists and geochemists. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 59, 1, 69-84.

Wilson H.H., 2005. A review of geological data that conflict with the paradigm of catagenic generatrion and migration of oil. *Journal of Petroleum Geology*, 28, 287-300.

Wopenka B., Pasteris J.D., Freeman J.J., 1990. Analysis of individual fluid inclusions by Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 519–533.

Wygrala B.P.,1989. Integrated study of an oil field in the southern Po basin, northern Italy. *Berichte Kernforschungsanlage Jülich*, 2313, 217.

Zhang Y., 1998. Mechanical and phase equilibria in inclusion-host systems. *Earth and Planetary Science Letters,* 157, 209-222.

Zhang Y., J.D. Frantz, 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-$CaCl_2$-H_2O using synthetic fluid inclusions: *Chemical Geology*, 64, 335-350.

Annexes 1

Echantillon	Minéral hôte	T_h (°C)	[NaCl]m	[CH_4] (molal)	[H_2S] (molal)
Tumut 1	Celestite	148,8	4,5	0,05	
		132,0	4,8	0,06	
		126,1	5,3	0,00	
		132,5	5,3	0,03	
		150,0	5,2	0,09	
Pokoch 1	Dolomite	139,0	4,4	0,06	
		144,0	5,1	0,07	
Musgo 101	Calcite	100,6	6,5	0,000	
		108,3	7,7	0,000	
		120	6,8	0,061	
		99	6,5	0,000	
		161,4	7,1	0,196	
		156,5	7,4	0,116	
		148,6	6	0,000	
		157,4	6	0,000	
		114,6	6,9	0,000	
		108	7	0,024	
		163	7,8	0,024	
		160	6,9	0,024	
		135	6,1	0,033	
Luna 15 N1 F17	Calcite	132,6	1,3	0,101	
		129,3	2,0	0,087	
		114,7	3,0	-	
		127,7	2,0	-	
Teco 147 N1 F6	Calcite	115	1,1	0,015	
		113	2,9	0,000	
		95	3,6	0,007	
		86	2,7	0,000	
		145	2,9	0,007	0,262
		73	1,4	0,000	
		78	1,5	0,000	
		75	1,5	0,000	
		mono-	0,8	0,000	
		mono-	1,8	0,000	
Paredon 1 N8 F34	Calcite	90	5,0	0,007	
		88	5,2	0,007	
		86	4,5	0,007	
Jacinto 24 N4	Calcite	113	5,4	0,052	
		112	5,0	0,052	
		110	5,6	0,052	
Iride 140 N4 F6		85	6	0,007	
		104,8	5,3	0,007	
		128,4	5,48	0,094	
	Calcite	128,1	4,88	0,087	
		97	6	0,000	
		118,8	6	0,000	
		134,7	5,3	0,044	
	Anhydrite	73	5,89	0,000	

	Célestite	128,5	6	0,095	
Tres pueblos 1A N6 F17	Calcite	116	3,6	0,007	
		113	3,1	0,007	
		72	3,8	0,000	
		78,6	6	0,000	
		49,5	5,3	0,000	
		32	5,2	0,000	
		69,5	6	0,000	
		110	5,3	0,095	
		91	5	0,087	
		-	6	-	
Samaria 105 N1 F3	dolomite	100	5,5	0,008	
		112	4,7	0,008	
		102	3	0,033	
		110	4	0,000	
		104,1	4	0,000	
Chintol 1 N4 C1	calcite	155,5	9,1	0,198	
		154,6	8,9	0,060	
		143	6	0,038	
		140	6	0,115	
		165	6	0,058	
		171	6	0,186	
		164,2	6	0,089	
		160	3,5	0,217	
		156	3,5	0,163	
		157,3	10,1	-	
		157,5	8,5	0,149	0,24
		157,9	8,65	0,176	0,12
		164,3	7,84	0,049	0,17
		164,2	9,32	0,129	0,38
		127,9	3,8	0,084	0,68
		164,9	6	0,117	0,25
		164,9	6	0,100	0,30
		163,7	6	0,120	0,26
		167,1	6,5	0,126	0,22
		167,5	6,8	0,133	0,23
		160	7,5	0,104	0,15
		165	7,33	0,099	0,17
			1,65	-	
		190	6	0,087	0,27
		190	6	-	
		163,3	6	0,077	0,41
		91,6	4	0,000	0,47
		83,9	5	0,000	0,51

Annexes 2

Echantillon	Minéral hôte	[CH4] (mol%)	[CO2] (mol%)	[Alk]m (mol%)	CH2/CH3m	*T*h (°C)
Tumut 1	Célestite	24,2	0,5	75,4	4,2	40,3
Pokoch 1	Dolomite	22,0	2,1	75,9	2,4	104,5
		28,7	2,7	68,7	2,3	104,7
Luna 15	Quartz	30,4	1,2	68,4	1,6	63,4
Tecominoacan 147	Calcite	21,9	0,0	78,1	2,2	35
		23,7	0,0	76,3	2,7	43
		19,2	0,0	80,8	3,9	58
Jujo 2A Dolomite	Dolomite	29,1	0,0	70,9	4,1	62
		19,3	0,0	80,7	3,5	45
Jacinto 24 Calcite	Calcite	20,2	0,0	79,8	2,7	27,5
		19,8	0,0	80,2	2,7	
		25,9	0,0	74,1	1,7	
		22,3	0,0	77,7	2,6	
Jacinto 24		19,2	0,0	80,8	3,2	37,4
		28,4	1,0	70,6	2,0	70
Arza 1	Calcite	34,0	0,0	51,2	5,0	73,5
		36,3	0,0	63,7	6,9	77
		38,0	0,2	41,4	5,4	73
		49,4	0,8	49,8	3,7	105,9
		42,1	0,0	57,9	3,9	100
		38,8	0,9	60,3	3,8	120
Iris	Calcite	41,5	0,7	57,7	3,2	99,5
		34,1	0,9	65,0	4,5	99,5
		40,0	1,0	47,4	3,5	80,5
		47,0	0,4	41,6	2,5	120
		50,0	0,2	49,8	2,2	116
		0,0	0,0	100,0	5,7	_
Luna 15	Quatrz	30,4	1,2	68,4	1,6	63,4
Iride 140	Célestite	29,7	0,3	70,1	2,1	65,2
Iride 140	Calcite	17,8	0,1	82,0	1,7	60,6
		29,5	0,3	70,2	2,5	62
Tres pueblos 1A	Calcite	28,2	0,5	71,4	4,0	107,7
		28,3	0,6	71,1	3,8	61,9
		34,5	0,8	64,7	3,5	65,0
		25,8	0,0	74,2	5,2	62,0
Chintol 1	Calcite	54,5	1,7	43,9	1,2	79,9
		48,8	1,7	49,5	0,5	54,0
		35,3	0,7	63,9	0,2	62,2

Annexe 3

Echantillon	Minéral hôte	Volume total (µm3)	Volume de la bulle (µm3)	Temperature de mesure (°C)	Th (°C)	φvap à 20°C (%)	Couleur de l'huile	Couleur UV
Tumut 1	Celestite	350	1,1	20	40,3	0,3	translucent	Green-yellow
		19,1	0,3	20	89,8	1,6	translucent	Green-yellow
		27	0,6	20	97,8	2,4	translucent	Green-yellow
	Dolomite	181	5,3	20	81,2	3,0	Clear yellow	Green-yellow
		857	34,2	20	80,7	4,0	translucent	Green-yellow
		450	9,8	20	95	2,2	Yellow	Green-yellow
		65,5	1,6	20	85,3	2,4	translucent	Green-yellow
		487	75,7	20	250	15,5	Clear yellow	Green-yellow
Pokoch 1	Dolomite	476	26,1	20	101,2	5,2	Translucent	Green-yellow
		767	56,4	20	100,1	7,4	Translucent	Green-yellow
		536	65,4	20	104,7	10,9	Yellow	Green-yellow
		259	23,0	20	108,2	8,9	Yellow	Green-yellow
		912	85,2	20	94,8	8,5	Translucent	Blue-green
		786	40,5	20	104,5	4,9	Translucent	Green-yellow
		2706	576,9	20	92,2	17,6	Clear yellow	Green-yellow
Musgo 101	Calcite	284	3,2	20	75,2	1,1	Yellow	Green-yellow
		85	0,4	20	28,1	0,5	Yellow	Green-yellow
		261	1,7	20	61,7	0,6	Yellow	Green-yellow
Luna 15 N1 F17	Quartz	1653,67	69,83	20	62,3	4,2	Yellow	Blue-green
		183,28	6,04	20	70,3	3,3	Yellow	Blue-green
	Calcite	133,68	1,15	20	45,9	0,9	Yellow	Blue-green
		240,6	0,76	20	23,5	0,3	Yellow	Blue-green
		240,6	28,72	20	116,3	11,9	Yellow	Blue-green
		92,76	1,23	20	44	1,3	Yellow	Blue-green
		210	1,20	20	40,2	0,6	Yellow	Blue-green
		46	0,39	20	42,5	0,8	Clear yellow	Blue-green
		100	0,90	20	57,6	0,9	Clear yellow	Blue-green
		107,34	1,44	20	40	1,3	Clear yellow	Dark blue
		107,34	6,37	20	79,2	5,9	Clear yellow	Dark blue
Tecominoacan 147	Calcite	117	0,90	20	53	0,8	jaune	Vert-jaune
		59	1,15	20	131,5	1,9	jaune	Vert-jaune
		107	0,90	20	52	0,8	jaune	Vert-jaune
		278	4,19	20	35,3	1,5	jaune	Vert-jaune
		240	0,18	0	3,2	0,1	jaune	Vert-jaune
		460	12,76	20	30	2,8	jaune	Vert-jaune
		156	3,05	20	31,5	2,0	jaune	Vert-jaune
		100	2,57	20	41	2,6	jaune	Vert-jaune
Jujo 2A	Dolomite	26,8	0,43	20	140	1,6	Jaune-brun	Vert-jaune
		53	0,25	20	65	0,5	Jaune-brun	Vert-jaune
		86,9	0,45	20	61,5	0,5	Jaune-brun	Vert-jaune
		309	4,19	20	85	1,4	Jaune-brun	Vert-jaune
		122	0,52	20	41,3	0,4	Jaune-brun	Vert-jaune
		65	1,20	20	72	1,9	Jaune-brun	Vert-jaune
		60	0,03	20	28	0,1	Jaune-brun	Vert-jaune
		200	3,31	20	63	1,7	Jaune-brun	Vert-jaune
		63,05	1,84	20	103	2,9	Jaune-brun	Vert-jaune
		120	2,35	20	63,5	2,0	Jaune-brun	Vert-jaune

		114	4,19	20	99	3,7	Jaune-brun	Vert-jaune
Paredon 1	Calcite	205	2,31	20	49,5	1,1	jaune	Vert-jaune
		134	0,70	20	55,2	0,5	jaune	Vert-jaune
		47	0,32	20	50	0,7	Jaune-brun	Vert-jaune
		72	0,90	20	84	1,3	Jaune-brun	Vert-jaune
		11	0,00	15	20	0,0	jaune	Vert-jaune
		21	0,00	20	27	0,0	jaune	Vert-jaune
		10,8	0,02	20	27	0,2	Jaune-brun	Vert-jaune
		37	1,32	20	120	3,6	jaune	Vert-jaune
		52,45	0,74	20	107	1,4	jaune	Vert-jaune
		20	0,00	15	18	0,0	jaune	Vert-jaune
		15,5	0,10	20	55,9	0,6	jaune	Vert-jaune
		122	1,99	20	53,8	1,6	jaune	Vert-jaune
Jacinto 24	Calcite	1594	11,03	20	27,5	0,7	Translucide	-
		2927	27,60	20	27	0,9	Translucide	-
Jacinto 24		600	33,49	20	69,7	5,6	Translucide	Bleu-vert
		89,2	4,19	20	72	4,7	Translucide	Bleu-vert
		154,43	1,02	20	52,6	0,7	Translucide	Bleu-vert
		500	8,18	20	57,2	1,6	Translucide	Bleu-vert
		125	1,15	20	66,1	0,9	Translucide	Bleu-vert
		1352,33	69,42	20	68	5,1	Translucide	Bleu-vert
Iride 140 N4 F6	Celestite	7700	143,72	20	65,2	1,9	Yellow	Blue-green
		48,9	0,49	20	69,2	1,0	Yellow	Blue-green
		34,48	0,32	20	59	0,9	Yellow	Blue-green
		48,49	0,52	20	59	1,1	Yellow	Blue-green
	Calcite	132,18	1,29	20	65,9	1,0	Dark-yellow	Blue-green
		351,76	3,70	20	67,8	1,1	Dark-yellow	Blue-green
		121,02	1,87	20	62,7	1,5	Dark-yellow	Blue-green
		126	1,26	20	62,3	1,0	Clear-yellow	Blue-green
		195,39	1,84	20	62	0,9	Clear	Blue-green
		158,87	1,60	20	62	1,0	Clear	Blue-green
Tres Pueblos 1A N6 F17	Calcite	2579	45,19	20	61,9	1,8	Light brown	
		237,67	3,52	20	76,6	1,5	Yellow	
		1486	29,86	20	57,7	2,0	Light brown	
		236,6	38,77	20	200	16,4	Light brown	
		260	1,70	20	29,5	0,7		
		260	8,78	20	65,7	3,4	Clear yellow	
		198,4	12,63	20	131,7	6,4	Yellow	
		89,82	6,97	20	151,2	7,8	Yellow	
		42,8	1,44	20	78,8	3,4	Clear yellow	
		223,7	7,60	20	53,3	3,4	Light brown	
		420	14,13	20	61,9	3,4	Light brown	
Samaria 105 N1 F3	Dolomite	150,63	17,1	20	119,7	11,4		
		72	4,6	20	89,8	6,4		
		152,1	17,1	20	112,5	11,3		
		49,3	4,2	20	108	7,8		
		265	5,4	20	95,7	2,0		
		43,1	2,8	20	105,9	6,1		
		19,6	0,4	20	99	2,1		
		11,54	0,8	20	112,5	7,1		
		17,5	0,5	20	109,7	3,0		
		79,23	1,2	20	128,5	1,5		
Chintol 1 N4 C1	Calcite	380	169,6	20	66,6	44,6	translucent	strong blue
		164	90,1	20	87	54,9	translucent	strong blue
		75	39,4	20	83	52,5	translucent	strong blue

		75	86,4	20	76	53,5	translucent	strong blue
		187	180,3	20	86,3	49,1	translucent	strong blue
		297	605,0	20		67,1	translucent	strong blue
		1016	1193,0	20	78,32	54,0	translucent	strong blue
		368	97,9	20	62,2	21,0	translucent	strong blue
		995	993,0	20	53,1	49,9	translucent	strong blue
Arza 1 N3 F35	Calcite	12,357	0,38	20	81,4	3,09		
		13,9	0,43	20	80	3,13		
		21,9	0,32	20	71	1,47		
		106,245	12,11	20	105,9	11,40		
		50,22	2,57	20	54,9	5,12		
		105,7	1,23	20	77,5	1,16		
		38,6	0,38	20	72	0,99		
			0,00	20	28	1,00		
		136,8	2,31	20	73,5	1,69		
Iris 1 N1F12	Calcite	48,36	1,84	20	65,2	3,80		
		211,76	14,13	20	80,5	6,67		
		258,454	25,87	20	96	10,01		
		381	118,79	20	116	15,59		
		3,52	0,11	20	126	3,21		
		21,33	1,77	20	126	8,28		

Histoire de la diagenèse et des remplissages des réservoirs pétroliers carbonatés d'âge Mésozoïque du Bassin du Sud-Est Mexicain

Les réservoirs pétroliers d'âge Mésozoïque du Sud du Golfe du Mexique sont des carbonates de plate-forme ou des brèches issues de la déstabilisation des bordures de cette plate-forme lors de l'impact météoritique de Chicxulub (-65 m.a.). Ils renferment principalement des huiles lourdes à extra-lourdes, ainsi que des huiles légères et des gaz à condensat. Ils sont actuellement enfouis entre 3500 m et 6500 m de profondeur sous d'épaisses séries détritiques tertiaires et peuvent être considérés comme des réservoirs très enfouis, non conventionnels. Ils constituent actuellement les plus importantes ressources en pétrole du Mexique. Les études pétrographiques et géochimiques des carottes de forage de 17 puits, distribués en onshore et en offshore sur le bloc tectonique de Reforma-Akal, par les outils de microscopie optique, de cathodoluminescence, de microscopie électronique à balayage, de sondes électronique et ionique ont permis l'établissement de l'histoire de la diagenèse.

Il ressort que ces niveaux présentent une dolomitisation totale dans la partie onshore centrale et dans la partie offshore ainsi que des étapes successives de fracturation et de cimentation. Les signatures isotopiques du carbone et de l'oxygène dans ces ciments indiquent une augmentation de la température, puis un brusque changement de la nature des fluides à la transition ciments dolomitiques/ciments calcitiques.

L'étude des fluides fossiles contenus dans les inclusions fluides des ciments dolomitiques et calcitiques et de la célestite a été menée afin de reconstruire leurs conditions *PT* de piégeage. Les outils analytiques et les procédures d'étude des inclusions fluides en contexte pétrolier (microthermométrie, microspectrométries infrarouge et Raman, microscopie confocale à balayage laser) ont été adaptés aux minéraux fragiles. La fragilité des carbonates a imposé de différencier les inclusions préservées des inclusions rééquilibrées au cours de l'histoire post-piégeage. Cette différenciation a été effectuée grâce à l'étude des caractéristiques physiques (densité, pourcentage volumique de la phase vapeur à 20°C) des inclusions à huiles en microthermométrie et microscopie confocale. Cette approche a permis la détermination des types d'hydrocarbures piégés.

L'étude des modalités de piégeage et de rééquilibrage des inclusions fluides aqueuses et hydrocarbonées a été réalisée aux travers d'expérimentations en autoclaves ayant conduit à la création d'inclusions fluides de synthèses dans la calcite et dans le quartz. Celles-ci montrent que les inclusions hydrocarbonées piégées à hautes pressions sont monophasées en conditions de laboratoire Elles montrent également que seules 4% des inclusions fluides aqueuses riches en méthane peuvent préserver les conditions *PT* de piégeage initiales après une chute progressive ou par paliers de la pression de confinement. 8% des inclusions montrent un rééquilibrage par stretching ou par fuite préférentielle du méthane. Les reconstructions *PVTX* de la majeure partie de ces inclusions (88%) ne reflètent plus les conditions expérimentales de piégeage ou de rééquilibrage. Les motifs pétrographiques du rééquilibrage ont été répertoriés.

Les données de puits ont permis la reconstruction de l'histoire de l'enfouissement par l'utilisation de l'outil de modélisation PetroMod® 1D. La combinaison de ces modèles 1D et des informations pétrographiques et géochimiques (inclusions fluides) pour chaque puits a permis de dater les remplissages des réservoirs et les événements de fracturation et de fuite.

La prise en compte des résultats expérimentaux et des adaptations des techniques analytiques et procédurales aux échantillons naturels mexicains a permis de dater l'arrivée des hydrocarbures dans les réservoirs entre 5,3 m.a. et 1 m.a.. Des épisodes de surpressions et de fracturations, influencés par l'activité diapirique du bassin plus intense dans la partie nord, ont abouti à la fuite des réservoirs au cours du Pliocène et du Pléistocène. L'étude est conclue par l'élaboration d'un modèle de fonctionnement des réservoirs très enfouis mexicains, transposable aux réservoirs très enfouis en contexte tectonique similaire.

Mots clés : Pétrole, Diagenèse, Carbonate, Inclusion fluide, Expérimentation, Fuite, Gisement non conventionnel, réservoir très enfouis.

Diagenetical and filling history of Mesozoic carbonate petroleum reservoirs of the Mexican Southeast Basin, Mexico

The Mesozoic oil reservoirs from South Gulf of Mexico are carbonate rock or breccias arising from the destabilization of a carbonated platform edges at the moment of the Chicxulub meteorite impact (-65 m.a.). They contain mostly heavy to extra-heavy oil, but also light oil and gas condensate. They are currently buried between 3500 m and 6500 m deep under thick Tertiary detritic deposits and can be considered as deeply buried reservoirs. They are the largest oil resources in Mexico. The petrographic and geochemical studies of well cores from 17 wells, distributed in onshore and offshore part of the Reforma-Akal tectonic block, by optical microscopy, cathodoluminescence, scanning electron microscopy, electronics and ionic micoprobes tools allowed the establishment of the diagenetical history.

It appears that these levels are totally dolomitised in the central onshore and in the offshore parts of the basin, and that successive fracturing and cementation stages occured. Carbon and oxygen isotopical measurements in these cements mark an increase in the precipitation temperatures, and then a change in the nature of the precipitation fluids is recorded by calcite cements.

Fossil fluids study contained in fluid inclusions in dolomite, calcite or celestite cements was carried out to reconstruct their *PT* trapping conditions. Then, procedures and fluid inclusions analytical tools, in petroleum context (microthermometry, infrared and Raman microspectrometries, confocal laser scanning microscopy) have been adapted to fragile mineral and carbonates. The fragility of these minerals imposed to differentiate preserved inclusions from reequilibrated inclusions during the post-trapping history. This distinction was carried out by the study of physical properties of petroleum inclusions (density, molar volume, vapor volume fraction) by microthermometry and confocal microscopy. This approach allowed the determination of petroleum types trapped in fluid inclusions.

The study of trapping and reequilibration phenomena of aqueous and petroleum fluid inclusions was conducted through batch reactor experiments with the creation of synthetic fluid inclusions in calcite and quartz. They showed that the petroleum inclusions trapped at high pressures are 1-phase at laboratory conditions. They also show that only 4% of methane-rich aqueous inclusions can preserve initial *PT* trapping conditions after a drop of the confining pressure or levels of the confining pressure. 8% of methane-rich aqueous inclusions show reequilbration by stretching or preferential leakage of methane. *PVTX* reconstructions of most of the inclusions (88%) in calcite do not reflect accurately anymore the experimental conditions. Reequilibration petrographic patterns were listed.

Wells Data allowed the reconstruction of the burial history using PetroMod® 1D modeling tool. The combination of these 1D models with petrographic and geochemical information (fluid inclusions) for each well allowed to date filling of the reservoirs, fracturing and leakage events.

Taking into account experimental results and the adjustments to the analytical techniques and procedures to the Mexican natural samples allowed to date the charging of the petroleum in Mesozoic reservoirs occuring between 5.3 m.a. and 1 m.a.. Overpressure and fracturing events, influenced by the salt diapiric activity more intense in the northern part of the basin, have resulted mostly to reservoirs leakages during the Pliocene and Pleistocene. This study is concluded by the development of a model of the deeply buried Mexican reservoirs, transferable to others deeply buried reservoirs in similar tectonic context.

Keywords: Petroleum, Diagenesis, Carbonate, Fluid inclusion, Experiments, Leakage, Unconventional ressources, Deeply buried reservoirs.

Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques
Faculté des Sciences & Techniques - 54500 Vandœuvre-lès-Nancy