



Université de Lorraine, Collegium Sciences et Technologies  
Ecole Doctorale RP2E "Ressources, Procédés, Produits, Environnement"

## **Thèse**

Présentée pour l'obtention du grade de  
**Docteur de l'Université de Lorraine**  
mention "Géosciences"

Par Guillaume BARRÉ

---

# **Rôle de la spéciation du soufre dans les fluides géologiques en contexte orogénique : application aux processus d'oxydo- réduction affectant la Nappe des Gypses (Alpes françaises)**

---

Soutenance publique le 20/10/2017

Membres du jury:

Directeurs de thèse:

M. Raymond MICHELS  
M. Laurent TRUCHE

Chargé de Recherche, Université de Lorraine  
Professeur, Université Grenoble Alpes

Rapporteurs:

M. Pascal PHILIPPOT  
M. Damien GUILLAUME

Professeur, Géosciences Montpellier  
Professeur, Université Jean Monnet

Examineurs:

Mme. Isabelle KOWALEWSKI  
Mme. Anne-Sylvie ANDRE-MAYER  
M. Éric GAUCHER

Ingénieure de Recherche, IFP Energies nouvelles  
Professeure, Université de Lorraine  
Expert en interaction fluide-roche, TOTAL

Invités:

Mme. Marta GASPARRINI  
M. Pierre CARTIGNY  
M. Pierre STRZERZYNSKI

Ingénieure de Recherche, IFP Energies nouvelles  
Directeur de Recherche, IPGP  
Maitre de conférences, Université du Maine

## Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement du soufre dans des fluides hydrothermaux soumis à un métamorphisme de bas grade. Elle est séparée en trois études interconnectées couplant étude naturelle et expérimentale : i) une étude du cycle du soufre dans les évaporites carniennes de la "Nappe des Gypses" des Alpes françaises comme cas d'étude naturelle a été réalisée, ii) une étude de la spéciation du soufre dans les inclusions fluides associées à ces évaporites triasiques, et iii) une étude expérimentale du rôle de la spéciation du soufre sur le mécanisme de la Thermo-Réduction des Sulfates (TSR) et l'altération des hydrocarbures associée. La première étude repose sur le couplage d'une approche pétrographique classique et d'une étude détaillée des inclusions fluides, des isotopes stable ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{36}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ ,  $\Delta^{36}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ ) et de la matière organique dans la "Nappe des Gypses". Ces études couplées ont permis d'identifier le processus de TSR comme la réaction contrôlant le comportement du soufre dans cette formation en système fermé. La seconde étude repose sur une nouvelle approche analytique couplant spectroscopie Raman *in-situ* et platine microthermométrie permettant de réchauffer jusqu'à 300°C les échantillons (naturel et synthétique). Ainsi, à température >100°C la présence de l'ion radicalaire  $\text{S}_3^-$  et d'autres espèces polymériques du soufre ( $\text{S}_n^x$ ) a été mise en évidence dans la "Nappe des Gypses". Cette étude confirme le rôle indispensable à la TSR de l'ion  $\text{S}_3^-$  et des  $\text{S}_n^x$  dans les fluides naturels. Cette étude naturelle a été complétée par une étude expérimentale préliminaire qui a permis de mettre en place de nouveaux protocoles expérimentaux en autoclave et en capillaires de silice couplés à des analyses spectroscopiques et isotopiques. Ceci afin de mieux comprendre le rôle de la spéciation du soufre dans les interactions entre une phase aqueuse et un fluide hydrocarboné lors de la TSR. Cette thèse conduit à une meilleure compréhension du rôle de la spéciation du soufre et son lien avec des composés organiques lors de la TSR en condition métamorphique de bas grade. Cela ouvre de nouvelles perspectives de compréhension des formations géologiques basées sur le couplage d'études géologiques classiques et d'études géochimiques plus fines.

## Abstract

The aim of this thesis is to study the sulfur behavior in hydrothermal fluids subjected to low grade metamorphism. It is separated into three interconnected studies linking natural and experimental study: i) a study of the sulfur cycle in the Carnian evaporites of the "Nappe des Gypses" from the French Alps as a natural case study is performed, ii) a study of the sulfur speciation in fluid inclusions associated to these Triassic evaporites, and iii) an experimental study of the role of sulfur speciation on the Thermochemical Sulfate Reduction (TSR) mechanisms and the associated hydrocarbons alteration. The first study is based on the coupling of a classical petrographic approach associated to a detailed study of fluid inclusions, stable isotopes ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{36}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ ,  $\Delta^{36}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) and organic matter in the "Nappe des Gypses". The coupling study allows to identify the TSR process as the reaction controlling the behavior of sulfur in this formation in a closed system. The second study is based on a new analytical approach coupling *in-situ* Raman spectroscopy and microthermometric stage. This technique allows to heat up to 300°C samples (natural and synthetic). Thus, at temperature >100°C, the presence of the radical ion  $\text{S}_3^-$  and other polymeric sulfur species ( $\text{S}_n^x$ ) is demonstrated in the "Nappe des Gypses". This study confirms the essential role in the TSR process of  $\text{S}_3^-$  and  $\text{S}_n^x$  species in natural fluids. This study natural was completed by a preliminary experimental study allowed to set up new experimental protocols in autoclave and fused silica capillaries coupled to spectroscopic and isotopic analyses. This to better understood the role of sulfur speciation in the interactions between an aqueous phase and a hydrocarbons fluid during the TSR. This thesis leads to a better understanding of the role of sulfur speciation and its link with organic compounds during TSR under low grade metamorphic conditions. This opens new perspectives to understand geological formations based on coupling of classical geological studies and finer geochemical studies.