

COMPOSITION D'UN FLUIDE ET TRACE DE L'ISOCHORE DANS LE SYSTEME H₂O-NaCl-CO₂¹

par

Anne DARIMONT²

(1 figure)

RESUME.- Les deux méthodes de détermination de la composition d'un fluide appartenant au système H₂O-NaCl-CO₂, de Touret (1977) et Burruss (1981), sont confrontées.

La comparaison des isochores construites à partir des données microthermométriques (Th CO₂ et TH) à celles définies expérimentalement par Gehrig (1980) montre une correction de pression à effectuer énorme et invite à la prudence dans l'interprétation des données thermiques en l'absence de données expérimentales.

ABSTRACT.- The two methods of determination of fluid composition into the H₂O-NaCl-CO₂ system (Touret, 1977; Burruss, 1981) are compared.

The isochores constructed with the microthermometric data (Th CO₂ and TH) are largely different than the Gehrig's (1980) isochores. The pressure correction is very important.

1.- INTRODUCTION

Bien souvent, l'étude des inclusions fluides conduit à se pencher sur la composition et l'évolution par rapport à la température et à la pression de fluides appartenant au système H₂O-NaCl-CO₂. Deux méthodes sont proposées dans la littérature : Touret (1977) et Burruss (1980). Il s'avère intéressant de confronter les deux méthodes.

D'autre part, l'évolution des fluides par rapport à la température et à la pression ne peut être envisagée que si l'isochore du fluide peut être tracée dans le plan P-T. En l'absence de données expérimentales, le tracé de l'isochore s'effectue par extrapolation à partir de la droite qui joint les températures de transformation de phases, la température d'homogénéisation des phases carboniques Th CO₂ et la température d'homogénéisation finale TH. La comparaison des isochores construite et expérimentale (Gehrig, 1980) permet d'estimer l'erreur commise.

2.- CALCUL DES COMPOSITIONS

En l'absence d'autres composés volatils que le CO₂, il existe plusieurs façons de calculer les teneurs en H₂O (NaCl) et CO₂ d'un fluide, soit directement (Touret, 1977) soit par l'utilisation d'abaques particulières (Burruss, 1981) :

2.1.- METHODE TOURET

La fraction molaire en CO₂ peut s'obtenir comme suit :

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaCl}}}$$

avec $n_{\text{CO}_2} = v_{\text{CO}_2} \frac{d_{\text{CO}_2}}{44} + \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{18} \frac{1}{100}$

1. Manuscrit reçu le 7 janvier 1988, texte révisé reçu le 22 avril 1988.

2. Laboratoire de Géologie Appliquée, avenue des Tilleuls, 45, 4000 Liège (Belgium).

$$\text{avec } n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}} d_{\text{H}_2\text{O}}}{18}$$

$$\text{avec } n_{\text{NaCl}} = n_{\text{H}_2\text{O}} x;$$

où n représente le nombre de moles, v les volumes des phases carbonique et aqueuse, d_{CO_2} la densité de la phase carbonique déduite de la température d'homogénéisation des phases liquide et gazeuse CO_2 (Th CO_2), $d_{\text{H}_2\text{O}}$ la densité de la phase aqueuse à 25°C compte tenu de la salinité (Potter *et al.*, 1977), et enfin x la fraction molaire de NaCl dans la phase aqueuse déduite de la température de fin de fusion T_f par la formule de Potter *et al.* (1978) et des poids moléculaires :

$$x \text{ mole \% NaCl} = \frac{w_s/58,45}{w_s/58,45 + (100-w_s)/18}$$

où w_s représente la salinité en % poids.

2.2.- METHODE BURRUSS

Dans le plan P-T, la température d'homogénéisation des phases carboniques liquide et gazeuse en une seule phase, Th CO_2 , permet de tracer l'isochore de la phase carbonique. Entre +31°C et +50°C, les phases coexistantes sont considérées comme des produits purs aqueux et carbonique. Dans cette gamme de température, la solubilité de H_2O dans CO_2 est inférieure à 0,6 mole% et la solubilité de CO_2 dans H_2O est inférieure à 3 mole% pour une pression inférieure à 500 bars. En fixant la température à +40°C, la pression est fixée sur l'isochore. Cette pression et le volume de la phase aqueuse à +40°C, reportés sur un diagramme P- ρ_B isothermique, permettent de déduire la densité globale de l'inclusion ou son volume molaire \bar{v} exprimé en cm^3/mole :

$$\rho_B = \frac{10^3}{\bar{v}_B}$$

Enfin sur un diagramme volume molaire-fraction molaire en H_2O , la valeur de \bar{v}_B et de Th CO_2 conduit à la détermination de la fraction molaire en eau.

2.3.- APPLICATION

L'inclusion choisie présente un volume de la phase carbonique de 14 %, c'est-à-dire un volume de la phase aqueuse de 86 %. Les données microthermométriques, $\text{Th CO}_2 = 26,5^\circ\text{C}$ et $T_f = -3,7^\circ\text{C}$ correspondent à une densité de la phase

carbonique de 0,68 et à une salinité de 6 % poids NaCl. La densité de l'eau à 25°C vaut 1,039 et la fraction molaire en NaCl, $x = 0,02$.

Par la méthode de Touret,

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2} &= 0,00234 \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= 0,04964 \\ n_{\text{NaCl}} &= 0,00099 \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} X_{\text{CO}_2} &= 4,4 \% \\ X_{\text{H}_2\text{O}} &= 93,7 \% \\ X_{\text{NaCl}} &= 1,9 \% \end{aligned}$$

la densité globale de l'inclusion est égale à 0,99 et le volume molaire global vaut 20,12 cm^3/mole .

Par la méthode de Burruss,

pour une Th CO_2 de 26,5°C, on a $P = 130$ bars; si $P = 130$ bars et $v_{\text{H}_2\text{O}} = 86$ % alors ρ_B vaut 50 et $\bar{v}_B = 20$ cm^3/mole . Par le deuxième abaque, la fraction molaire en H_2O est déterminée et égale à 95 %, ce qui correspond à une fraction molaire en CO_2 égale à 5 %.

2.4.- COMPARAISON DES METHODES

Sans tenir compte de l'erreur faite sur l'estimation visuelle des phases carbonique et aqueuse, qui peut être diminuée par approximation (Bodnar, 1983 et parry, 1986), les deux méthodes employées pour le calcul des compositions à partir des données microthermométriques, donnent des résultats tout à fait comparables, quant à la fraction molaire en CO_2 . La méthode de Touret présente toutefois un grand avantage, puisqu'elle tient compte du contenu en sel de la phase aqueuse.

3.- TRACE DE L'ISOCHORE

Un autre problème posé par l'interprétation des données obtenues en microthermométrie, est la détermination du tracé de l'isochore caractéristique du fluide de composition et densité connues dans le plan P-T.

Dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$, où l'on dispose maintenant d'isochores expérimentales (Gehrig, 1980), il est aisé de montrer l'erreur commise dans l'extrapolation qui consiste à tracer l'isochore à partir de l'isochore du CO_2 pour une Th CO_2 donnée. Comme l'a montré Touret (1977) qualitativement, la correction de pression à apporter au tracé de l'isochore entre celle construite et celle expérimentale peut être importante.

Nous allons le montrer quantitativement. Pour ce faire, nous allons partir d'une composition et d'un volume molaire qui correspondent à une isochore connue expérimentalement (Gehrig, 1980). La détermination de la Th CO₂ correspondant à ce fluide permet de tracer l'isochore qui aurait été extrapolée. Comment calculer cette Th CO₂ ?

On sait que

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}} d_{\text{H}_2\text{O}}}{18}$$

$$n_{\text{NaCl}} = n_{\text{H}_2\text{O}} x$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{v_{\text{CO}_2} d_{\text{CO}_2}}{44}$$

où n est le nombre de moles; v le volume; d la densité et x la fraction molaire en NaCl dans l'eau.

Les fractions molaires des différents constituants sont :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{H_2\text{O}}{N} = \frac{H_2\text{O} d_{\text{H}_2\text{O}}}{18 N} \quad (1)$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{N} = \frac{v_{\text{CO}_2} d_{\text{CO}_2}}{44 N} \quad (2)$$

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{N}$$

où N représente le nombre total de moles dans l'inclusion. Comme la densité globale D vaut $d_{\text{CO}_2} v_{\text{CO}_2} + d_{\text{H}_2\text{O}} v_{\text{H}_2\text{O}}$, avec $v_{\text{CO}_2} = 1 - v_{\text{H}_2\text{O}}$ puisque $V = 1$, alors,

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(D - d_{\text{CO}_2})}{(d_{\text{H}_2\text{O}} - d_{\text{CO}_2})} \quad (3)$$

à partir de (2) on a

$$\begin{aligned} N &= v_{\text{CO}_2} d_{\text{CO}_2} / 44 X_{\text{CO}_2} \\ &= (1 - v_{\text{H}_2\text{O}}) d_{\text{CO}_2} / 44 X_{\text{CO}_2} \end{aligned} \quad (4)$$

en introduisant la valeur de $v_{\text{H}_2\text{O}}$ (3) dans (1) et (4), on a la fraction molaire X en H₂O qui vaut :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(D - d_{\text{CO}_2}) d_{\text{H}_2\text{O}} / 18 (d_{\text{H}_2\text{O}} - d_{\text{CO}_2})}{(1 - (D - d_{\text{CO}_2}) / (d_{\text{H}_2\text{O}} - d_{\text{CO}_2})) d_{\text{CO}_2} / 44 X_{\text{CO}_2}}$$

d'où l'on peut déduire que

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{44 d_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{CO}_2} D}{18 X_{\text{H}_2\text{O}} d_{\text{H}_2\text{O}} - 18 X_{\text{H}_2\text{O}} D + 44 d_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{CO}_2}} \quad (5)$$

De cette densité, va être déduite la Th CO₂, pied de l'isochore extrapolée, en déterminant D à partir de \bar{v} .

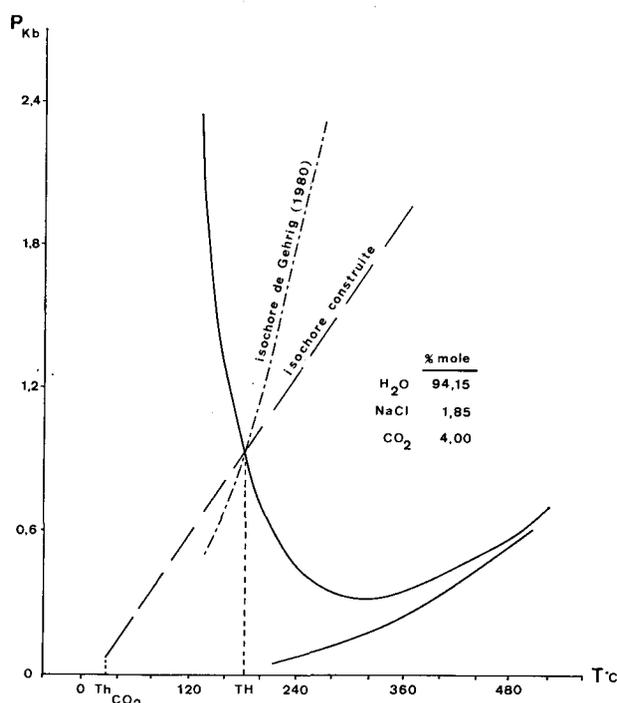


Figure 1

Représentation des isochores expérimentale et construite pour un fluide appartenant au système H₂O-NaCl-CO₂, avec une composition donnée et un volume molaire de 20 cm³/mole.

L'exemple chiffré va conduire à une estimation réelle de l'erreur commise sur la pression en utilisant l'isochore extrapolée, et en la comparant à l'isochore expérimentale. Soit une inclusion dont la composition est la suivante :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 94,15 \text{ \% mole}$$

$$X_{\text{NaCl}} = 1,85 \text{ \% mole}$$

$$X_{\text{CO}_2} = 4,00 \text{ \% mole, pour un volume molaire de } 20 \text{ cm}^3/\text{mole.}$$

L'isochore spécifique du fluide est donnée d'après Gehrig (1980) (fig. 1).

Voyons quelle Th CO₂ serait observée par microthermométrie, pour cette inclusion.

Si $\bar{v} = 20 \text{ cm}^3/\text{mole}$, alors D vaut 0,99. La fraction molaire en NaCl correspond à 6 % poids NaCl; et la densité de l'eau contenant 6 % poids NaCl, à 25°C vaut 1,039 (Potter *et al.*, 1977). L'équation (5) permet de déduire d_{CO_2} qui vaut 0,68; ce qui correspond à une Th de 26,5°C et à l'isochore construite, reportée sur la figure 1.

Les deux isochores sont divergentes; pour une température de 270°C, la correction de pression vaut déjà un Kbar.

4.- CONCLUSIONS

Le calcul des compositions pour les fluides appartenant au système H₂O-NaCl-CO₂ peut se faire de façon très satisfaisante par la méthode rapide proposée par Touret (1977) qui présente l'avantage de tenir compte de la salinité.

Quant au tracé des isochores, la comparaison des isochores extrapolées à partir des données microthermométriques, aux isochores expérimentales montre à quel point il est impératif de se servir d'isochores expérimentales ou dérivées d'équation d'état. Cette démonstration doit non seulement inciter à la prudence mais surtout inviter à la multiplication de l'expérimentation pour tout autre système de composition.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les lecteurs pour les conseils qu'ils m'ont prodigués; parmi ceux-ci J. Touret de la Vrije Universiteit d'Amsterdam.

BIBLIOGRAPHIE

- BODNAR, R.J., 1983.- A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids. *Econ. Geol.*, 78 : 535-542.
- BURRUSS, R.C., 1981.- Analysis of phase equilibria in C-O-H-S fluid inclusions, in «short course in fluid inclusions: applications to petrology», M.A.C., Calgary, 6, Hollister L.S. & Crawford, M.L. (eds).
- GEHRIG, M., 1980.- Phasengleichgewichte und PVT-Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und natriumchlorid bis 3 kbar und 550°C. *Hochschulsammlung Naturwissenschaft Chemie*, Band 1, Freiburg.
- PARRY, W.T., 1986.- Estimation of X CO₂, P, and fluid inclusion volume from fluid inclusion temperature measurements in the system H₂O-NaCl-CO₂. *Econ. Geol.*, 81 : 1009-1013.
- POTTER, R.W. & BROWN, D.L., 1977.- The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0°C to 500°C and pressures up to 2000 bars based on a regression of a available data in the literature. *U.S. Geol. Survey, Bull.* 1421-C : 36 p.
- POTTER, R.W., CLYNE, M.A. & BROWN, D.L., 1978.- Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol.*, 73 : 284-285.
- TOURET, J., 1977.- The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks. in : «thermodynamics in geology», Fraser, D.G., (ed.), Reidel Publ. Co., Pays-Bas : 203-225.