

N° d'ordre :FS / UMBB / 2019

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenue par

M^r HAUCHE Redha

17 Juillet 2019

Thème

***Les corrélations géochimiques entre les empreintes
génétiques des extraits de la matière organique des roches
mères et des huiles du bassin de BERKINE***

Devant le jury :

M ^{me} B. DJEBARRI	Maitre de conférences B - FS-UMBB	Présidente
M^{me} H. GUEMMOUR	Maitre de conférences B - FS-UMBB	Promotrice
M ^{me} N. KHIER	Maitre de conférences B - FS-UMBB	Examinatrice
M ^r K. OUAAD	Maitre de conférences B - FS-UMBB	Examinateur
M ^r M. ALLILICHE	Ingénieur d'état/SONATRACH/CRD	Co-promoteur

Remerciement

*Louange à **ALLAH** le tout puissant, de nous avoir ouvert les portes du savoir et de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme le présent travail.*

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et témoigner notre profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué à l'accomplissement de ce projet.

Nous remercions infiniment :

*Monsieur chef de département de la géochimie de **SONATRACH** de nous avoir donné l'opportunité d'effectuer ce stage, pour sa coopération et son encouragement continu.*

*Ma promotrice, **M^{me} H. GUEMMOUR** qui m'a apportée le soutien dont j'avais besoin lors de la réalisation de ce projet de fin d'études. Je lui exprime ainsi ma gratitude pour sa disponibilité, ses précieux conseils tout au long de la préparation de ce mémoire, et sans qui, ce travail n'aurait pu être mené à terme.*

***M^r. ALLILICHE Mourad** mon Co-promoteur au sein de la société **SONATRACH** qui a fait tout son possible pour m'apporter le soutien et l'assistance nécessaire.*

*Mes sincères et respectueux remerciements à **M^{me} B. DJEBARRI**, Maître de conférences à l'UMBB, pour l'honneur de m'avoir fait en présidant le jury de ce mémoire.*

*Mes vifs remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de consacrer de leur temps pour juger ce travail : **M^{me} N. KHIER**, Maître de conférences à l'UMBB et **M^r K. OUAAD**, Maître de conférences à l'UMBB, leurs critiques et suggestions contribueront à l'amélioration de ce manuscrit.*

A tous ceux qui m'ont aidé de prêt ou de loin, à l'élaboration de ce modeste travail, et tous les enseignants du département de chimie, à qui je dois beaucoup.

Merci à tous et à toutes.

Dédicace

A la mémoire de mon père

Ce travail est dédié à mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études.

J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'un fils qui a toujours prié pour le salut de son âme, puisse dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

*A ma mère, mon frère et sœurs pour leurs soutien et support
qui ont été toujours auprès de moi dans toutes les circonstances*

*Ainsi que leur soutien moral qui m'a permis d'arriver à ce stade et achever le travail dans de
bonnes conditions.*

*Qu'ils trouvent dans ces travaux et ce manuscrit, le témoignage de toute la reconnaissance et
de l'amour.*

Que je leurs porte.

A mes très chers amis BOUGRIA abderrahime, HAMOUDI Imene. SOUALMI oussama.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques de l'introduction générale	3
Chapitre I	
Généralités sur la géochimie	
I.1. La géochimie	4
I.1.1. La géochimie organique	4
I.1.1.a. But de la géochimie organique	4
I.2. Le pétrole	5
I.3. L'origine et formation de la matière organique	5
I.4. Le système pétrolier	5
I.4.1. Roche mère	5
I.4.2. Migration des hydrocarbures	6
I.4.3. La roche réservoir	7
I.4.4. Les pièges	7
I.4.5. La roche couverture	7
I.5. Evolution de la matière organique en pétrole et en gaz	8
I.5.1. Transformation de la matière organique	8
I.6. Structure chimique et évolution thermique de la matière organique sédimentaire	9
I.6.1. La classification des kérogènes	10
I.6.2. Structure chimique des kérogènes	12
I.7. Evolution des pétroles dans le système pétrolier	13
I.7.1. Craquage thermique	13
I.7.2. La biodégradation	13
I.7.3. Lessivage à l'eau	13
I.8. Les composés pétroliers	14

I.8.1. Les hydrocarbures saturés	14
I.8.1.a. Les aliphatiques saturés linéaires (n-alcane, C_nH_{2n+2})	14
I.8.1.b. Les aliphatiques saturés ramifiés	14
I.8.1.c. Les cycloalcanes (C_nH_{2n})	15
I.8.2. Composés aromatiques	15
I.8.2.a. Composés aromatiques monocycliques	15
I.8.2.b. Composés aromatiques polycycliques	16
I.9. Les résines	17
I.10. Les asphaltènes	18
Références bibliographiques chapitre I	20

Chapitre II

Les marqueurs biologiques (Biomarqueurs)

II.1. Introduction	21
II.2. Origine des marqueurs biologiques	21
II.3. La nomenclature des marqueurs biologiques	21
II.4. Les types des biomarqueurs	22
II.5. Les composés acycliques	22
II.5.1. Les normaux alcanes (n-alcane)	22
II.5.2. Les iso-alcane (Les isoprénoïdes)	23
II.5.3. Les paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)	23
II.6. Les composés cycliques	24
II.6.1. Les terpanes	24
II.6.2. Les terpanes pentacycliques (Les hopanes)	25
II.6.3. Les nonhopanes	28
II.6.3.1. Les oléananes	28
II.6.4 Les stéranes	29
II.6.5. Les paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase	

gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)	30
II.6.5.1. Les terpanes	30
II.6.5.2. Les Stéranes	31
II.7. Autres marqueurs biologiques	32
II.8. Les corrélations géochimiques	33
II.8.1. But des corrélations	33
II.8.2. Problèmes des corrélations	33
II.9. Conclusion	34
Références bibliographiques chapitre II	35

Chapitre III

Matériels et méthode d'analyse

III.1. Introduction	36
III.2. Analyses des roches	36
III.2.1. Dosage de carbone organique total (COT)	36
III.3. Pyrolyse Rock-Eval	37
III.3.1. But de pyrolyse Rock-Eval	37
III.3.2. Principe de la pyrolyse Rock-Eval	37
III.3.3. Signification géochimique des paramètres calculés	38
III.4. Extraction de la matière organique des roches-mères	41
III.4.1. Description de soxhlet	41
III.4.2. Représentation schématique d'une extraction de soxhlet	41
III.4.3. Montage de Rotavapor	42
III.5. Analyses des huiles et des extraits de matière organique	43
III.5.1. Les méthodes chromatographiques	43
III.5.2. Chromatographie en phase liquide (CPL)	43
III.5.3. La chromatographie sur couche mince CCM (TLC/FID)	44
III.5.4. Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)	45
III.5.5. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de	

masse (GC/MS)	46
III.6. Prélèvement et préparation des échantillons	48
III.6.1. Extraction de la matière organique des roches-mères	48
III.6.2. Chromatographie en phase liquide (CPL)	51
III.7. Les procédés analytiques chromatographiques	55
III.7.1. La chromatographie sur couche mince CCM (TLC/FID)	55
III.8. Analyses par Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)	60
III.9. Analyses par Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)	61
Références bibliographiques chapitre III	62

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction	63
IV.2. Situation Géographique et Géologique du bassin de Berkine	63
IV.2.1. Situation géographique	63
IV.2.2. Situation géologique	63
IV.3. Interprétations des Résultats	65
IV.4. Etude des huiles par TLC FID	65
IV.5. Résultats d'analyse des huiles	66
IV.5.1. Etude de fraction légère d'huile par (CPGC)	66
IV.5.2. Etude de fraction lourde	68
IV.5.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC/MS)	71
IV.5.3.1. Etude de fraction saturée	71
IV.5.3.2. Etude de fraction aromatique	74
IV.6. Résultats d'analyse des extraits	75
IV.6.1. Etude de fraction lourde (CPGC)	75

IV.6.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC/MS)	77
IV.6.2.1. Etude de fraction saturée	77
IV.6.2.2. Etude de fraction aromatique	79
IV.7. Les corrélations	80
IV.7.1 Corrélation huile/huile	80
IV.7.2. Corrélation huile/extrait	82
Conclusion générale	85
Annexes	87
Résumé	

Liste des abréviations

COT : Carbone organique total.

CPGC : Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

CPL : Chromatographie en phase liquide.

DCM : Dichlorométhane.

CRD : Centre de recherche et développement.

FID : Détecteur à ionisation de flamme.

MSD : Détecteur spectrométrie de masse.

GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

TLC/FID : Chromatographie sur couche mince couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

H/C : Le rapport hydrogène/carbone.

IH : Index d'hydrogène.

IO : Index d'oxygène.

IP : Index de production.

MO : Matière organique.

M/Z : Masse de l'ion / numéro atomique.

Ph : Phytane.

PP : Potentiel pétrolier.

Pr : Pristane.

Tm : Trisnorhopane maturable.

Ts : Trisnorméohopane stable.

Tmax : Température maximale.

C : Carbone.

O : Oxygène

O/C : Le rapport oxygène /carbone.

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Pa : Pascale.

S : Seconde.

CHA : Composés hétéro-aromatiques.

Ex : Extrait.

H : Huile.

T : Température.

Liste des figures

Chapitre I

Généralités sur la géochimie

Figure I.1 : Migrations primaire et secondaire du pétrole conduisant à la formation d'un gisement	6
Figure I.2 : Schéma descriptif du système pétrolier	8
Figure I.3 : Types d'hydrocarbures générés à partir du kérogène en fonction de la profondeur d'enfouissement	10
Figure I.4 : Diagramme de Van Krevelen d'après Tissot et Welte (1978)	11
Figure I.5 : Diagramme de Van Krevelen (d'après Durand et Monin, 1980)	12
Figure I.6 : Modèle de structure chimique d'un kérogène du type II en début de diagenèse	12
Figure I.7 : La structure chimique des résines	17
Figure I.8 : La structure chimique des asphaltènes	18
Figure I.9 : Composés hydrocarbonés présents dans le pétrole brut	19

Chapitre II

Les marqueurs biologiques (biomarqueurs)

Figure II.1 : Les normaux alcanes fragmentogramme	22
Figure II.2 : La dégradation de chlorophylle en phytol puis la transformation en isoprénoïde	23
Figure II.3 : Terpane tétracyclique (R=H, Me, Et ou Pr)	25
Figure II.4 : Terpane tricyclique (R=Me ou chaîne isoprénoïde)	25
Figure II.5 : Les hopanes C ₃₀	26
Figure II.6 : Les norhopanes C ₂₉	26
Figure II.7 : 17 α (H)-22, 29,30-trisnorhopane. Maturable (Tm)	26
Figure II.8 : 18 α (H)-22, 29,30- trisnorneohopane	27
Figure II.9 : Précurseur des hopanes la bactériohopanetetrol	27
Figure II.10 : 17 α (H) 21 β (H) (Homohopane)	28
Figure II.11 : 17 β (H) 21 α (H) 22R (Moretane)	28
Figure II.12 : La division des angiospermes	28
Figure II.13 : Les oléananes	28
Figure II.14 : Terpanes fragmentogramme (m/z191)	29

Figure II.15 : Diastéranes de configuration plus stable 13 β (H) 17 α (H)	30
Figure II.16 : Les quinones	32
Figure II.17 : Acide muramique	32

Chapitre III

Matériels et méthode d'analyse

Figure III.1 : Doseur de carbone organique totale (LECO CS 230)	36
Figure III.2 : Appareil de pyrolyse (ROCK-EVAL 6)	38
Figure III.3 : Méthode Rock-Eval : Les trois pics S1, S2 et S3, et les températures correspondantes	39
Figure III.4 : Diagramme de Van Krevelen d'après Tissot et Welte (1978)	40
Figure III.5 : Schéma de soxhlet	41
Figure III.6 : L'appareil rotavapor	42
Figure III.7 : Schéma de la chromatographie en phase liquide (CPL)	44
Figure III.8 : Chromatographie sur couche mince TLC – FID	44
Figure III.9 : Schéma simplifié de la chromatographie en phase gazeuse (CPGC)	45
Figure III.10 : Schéma simplifié de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS)	47
Figure III.11 : Echantillons de carottes et de cuttings	48
Figure III.12 : Echantillons broyage par le un broyeur (FRITSCH)	49
Figure III.13 : La balance (AE 260 Deltarange)	49
Figure III.14 : Extraction par soxhlet	50
Figure III.15 : Rotavapor (Buchi R 110)	50
Figure III.16 : Elimination des asphaltènes par di-asphaltage, Photo de l'appareil centrifugeuse (ROTOFOX 7)	51
Figure III.17 : Colonne préparée	53
Figure III.18 : Nettoyage des chromarodes (scan blanche)	55
Figure III.19 : Les solvants et les cuve d'élution	56
Figure III.20 : Déposeur d'échantillon automatique et semi-automatique	57
Figure III.21 : Elution des saturés	58
Figure III.22 : Elution des aromatique	58
Figure III.23 : Le four pour sécher les chromarodes	59
Figure III.24 : Chromatographie sur couche mince TLC - FID (IatroscanMK6)	59

Figure III.25 : Appareil CPGC (2010-plus SHIMADZ) 60

Figure III.26 : Appareil GC /MS, Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse 61

Chapitre IV

Résultats et discussion

Figure IV.1 : Carte de situation du bassin de Berkine WEC 2007 64

Figure IV.2 : Chromatogramme de TLC-FID pour les huiles 66

Figure IV.3 : Diagramme de THOMPSON 67

Figure IV.4 : Diagramme de C7OTSD 67

Figure IV.5 : Diagramme de coefficient géochimique K1 69

Figure IV.6 : Diagramme de coefficient géochimique K2 69

Figure IV.7 : Diagramme de milieu de dépôt - maturité des huiles 70

Figure IV.8 : Diagramme de maturité des huiles 71

Figure IV.9 : Diagramme du type de matière organique des huiles 72

Figure IV.10 : Diagramme de milieu de dépôt des huiles 73

Figure IV.11 : Diagramme de maturité des huiles 73

Figure IV.12: Diagramme de maturité des huiles de la fraction aromatique 74

Figure IV.13: Diagramme la vitrinite réflectance équivalente calculé (%Req) 75

Figure IV.14 : Diagramme de milieu de dépôt - maturité des extraits 76

Figure IV.15 : Diagramme de maturité des extraits 76

Figure IV.16 : Diagramme du type de matière organique des extraits 77

Figure IV.17: Diagramme de maturité des extraits 78

Figure IV.18: Diagramme de milieu de dépôt des extraits 79

Figure IV.19: Diagramme de maturité des extraits 80

Figure IV.20 : Diagramme l'origine de matière organique huile/huile 81

Figure IV.21 : Diagramme des biomarqueur huile/huile 81

Figure IV.22 : Diagramme de milieu de dépôt huile/extrait (roche mère) 82

Figure IV.23 : Diagramme l'origine de matière organique huile/extrait (roche mère) 83

Figure IV.24 : Diagramme des biomarqueur huile/ extrait (roche mère) 83

Liste des tableaux

Chapitre I

Généralités sur la géochimie

Tableau I.1 : Grandeurs caractéristiques des BTEX	16
Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de quelque HAP	16
Tableau I.3 : Composés Hétéro-Aromatiques CHA	17

Chapitre II

Les Marqueurs biologiques (biomarqueurs)

Tableau II.1 : La variation du milieu de dépôt selon les rapports Pr/Ph	24
--------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre IV

Résultats et discussion

Tableau IV.1 : Résultats obtenus par TLC/FID	65
Tableau IV.2 : Les résultats des coefficients géochimique K1 et K2	68
Tableau IV.3 : Résultats obtenus par la CPGC des huiles	70
Tableau IV.4 : Résultats obtenus par la GC/MS des huiles	72
Tableau IV.5 : Résultats obtenus par la CPGC des extraits	75
Tableau IV.6 : Résultats obtenus par la GC/MS des extraits	77

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Notre monde moderne a un besoin croissant de matières premières et d'énergie qui sont principalement des hydrocarbures. Les hydrocarbures ont été, et demeurent plus que jamais le moteur déterminant de la vie contemporaine depuis le début du siècle, tant dans la paix que dans la guerre. Si l'on considère le rôle vital dans les nations modernes, les réseaux de distribution où ils circulent dans le monde, sont véritablement devenus les veines dans lesquels circule le sang noir de la terre des hommes. De là, il devient impératif de mieux comprendre les mécanismes de genèse, migration et d'altération du pétrole [1]. La matière organique (MO) sédimentaire est l'objet de recherches depuis de nombreuses années. Elle est à l'origine de nos ressources énergétiques et elle constitue également un enregistrement de la vie passée [2]. De plus, comme tous constituants d'un sédiment elle témoigne de son origine, de sa composition, du degré de dégradation ou de transformation et de son milieu de dépôt. La connaissance de tous ces processus se situe à l'interface entre la chimie et la géologie du pétrole. La discipline en question est désignée par la **géochimie** de la matière organique appliquée à l'exploration pétrolière [3]. Cette dernière consiste en l'étude de la composition de la matière organique et de sa variation depuis son incorporation dans les sédiments jusqu'à sa transformation. Sa maturation, son accumulation et sa migration sous forme de pétrole ou gaz vers les roches réservoirs. De plus, les thèmes basés sur l'altération de l'huile par les bactéries (biodégradation) ou par lessivage à l'eau sont des axes de recherche très importants qui sont traités dans le domaine de la géochimie de réservoirs ainsi, la géochimie organique propose des outils efficaces pour reconnaître et évaluer les roches-mères de pétrole, pour corréler les huiles brutes avec les roches-mères dont elles sont issues [4].

Le présent travail fait l'objet d'une corrélation entre les empreintes génétiques des extraits de la matière organique des roches-mères et les huiles de bassin de BERKINE, dans ce but une série d'analyses a été réalisée au laboratoire du département géochimie, unité étude des huiles et extraits organiques «DIVISION LABORATOIRES/SONATRACH» BOUMERDES.

Pour cette étude, 04 huiles (pétroles bruts) et 03 extraits de matières organiques (récupérés des roches par extraction avec un solvant organique) ont été étudiés. Ces échantillons ont été analysés par chromatographie sur couche mince (TLC/FID), fractionnés ensuite par chromatographie en phase liquide (CPL), analysés par chromatographie en phase gazeuse

capillaire (CPGC) et enfin par chromatographie en phase gazeuse capillaire couplée à la spectrométrie de masse (GCMS).

Ce mémoire de master est composé de quatre chapitres:

Le premier chapitre rassemble les notions fondamentales sur la géochimie et la géochimie organique, quelques définitions qui concerne pétrole, le système pétrolier.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur les différents types des biomarqueurs et les paramètres géochimiques issues de la chromatographie.

Le troisième chapitre présente la zone d'étude qui comporte la situation géographique du bassin et les différents matériels et les méthodes de caractérisation utilisées dans les manipulations.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et interprétations.

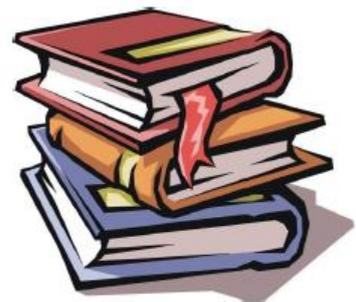
A la fin de ce mémoire, nous présentons une conclusion générale qui fera l'objet de toutes les conclusions.

Références bibliographiques de l'introduction générale

1. **B. P. Tissot et D. H. Welte**, Petroleum Formation and Occurrence, p88, **1978**.
2. **B. Durand**, A History of Organic Geochemistry, Oil and Gas Science and Technology – Revue de l'institut français du pétrole (IFP), Vol (58) N° 2, p203-231, **2003**.
3. **K.E. Peters et J.M. Modowan**, The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, **1993**.
4. **S. Roy**, Mémoire de Maître de Science (M. Sc), Diagenèse et potentiel en hydrocarbures des successions paléozoïques de la région du Lac Matapédia, Québec, **2004**.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA GEOCHIMIE



I.1. La géochimie

La géochimie est une science qui applique les outils et concepts de la chimie pour l'étude de la terre, qui affectent les enveloppes terrestres internes et externes.

Le terme « géochimie » a été créé en 1838 par le suisse Christian Friedrich Schönbein.

Selon la définition du « Glossary of Geology and Related » science publiée en 1960, qui définit la géochimie comme la science qui traite de l'abondance absolue et relative des éléments et des isotopes sur la terre entière, qui traite également de leurs distributions et de leurs migrations, en vue d'aboutir à des lois générales du comportement de la matière à l'échelle planétaire [1-2].

I.1.1. La géochimie organique

La géochimie organique est l'étude des substances organiques dans les roches. Il tente de comprendre leurs compositions, leurs origines, leurs mécanismes de formation, les modes de dépôt et la distribution, ainsi que leurs relations entre eux et avec le monde minéral.

C'est une jeune science, dont la plus grande avancée a été acquise en moins de 40 ans, les débuts sont étroitement liés à la recherche sur l'origine du pétrole. Son développement est lié pour l'instant à celui de l'exploration pétrolière [1].

Furent particulièrement productives. Pendant cette période, les mécanismes de la formation des gisements de pétrole et de gaz furent cernés et de nombreux biomarqueurs, témoins de l'origine organique du pétrole furent identifiés. La connaissance des kérogènes, matière première de la formation du pétrole, fit également des progrès décisifs et des outils d'aide à l'exploration pétrolière virent le jour, comme les méthodes de corrélation [1-2].

I.1.1.a. But de la géochimie organique

Les principaux buts de la géochimie organique dans un bassin sédimentaire sont :

- Déterminer les zones où les hydrocarbures qui ont pu se former ;
- Détecter les voies de migration des fluides, la caractérisation des différentes huiles est aussi un des objets de ses études ;

Les progrès de la géochimie organique rendent cette science aujourd'hui efficace et utile en exploration pétrolière des techniques analytiques performantes au service d'une connaissance mieux maîtrisée [2].

I.2. Le pétrole

L'histoire du pétrole remonte à l'antiquité, composé à partir des deux mots latins « *petra* » et « *oléum* », qui signifie littéralement « huile de pierre ». Il résulte de la dégradation thermique de matières organiques contenues dans certaines roches : les "roches-mères" du pétrole. Ce sont des restes fossilisés de végétaux aquatiques ou terrestres et de bactéries s'accumulant au fond des océans, des lacs. Appelés "kérogène", ces résidus organiques sont préservés dans des environnements où les eaux sont dépourvues d'oxygène, se mêlant ainsi aux sédiments minéraux pour former la roche-mère [3].

I.3. L'origine et formation de la matière organique

Les constituants chimiques majeurs, communs à tous les organismes vivants qui contribuent à la matière organique sédimentaire, sont les lipides, les protéines et les glucides.

Les végétaux supérieurs contiennent aussi de la lignine. Du point de vue élémentaire, ces êtres vivants sont essentiellement constitués de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et dans une moindre mesure, d'azote et de soufre. Après la mort des organismes, la majeure partie du matériel original subit une décomposition physique et chimique.

L'intensité de cette dernière ainsi que la nature et l'abondance des produits générés vont dépendre de la composition chimique initiale des organismes vivants et des conditions oxydo-réductrices du milieu. Les produits de cette décomposition, et la matière organique en général, sont ensuite biodégradés par différentes populations de microorganismes saprophytes et de bactéries aérobies puis anaérobies et utilisés comme source d'énergie, ou comme éléments de reconstruction cellulaires de ces organismes [4].

I.4. Le système pétrolier

I.4.1. Roche mère

La roche-mère désigne la roche où se forment des hydrocarbures. Ceux-ci sont issus de la transformation de sédiments riches en matière organique qui se déposent généralement sur les fonds océaniques. À l'échelle des temps géologiques, les sédiments marins s'enfoncent et se solidifient tandis que la matière organique (sous l'effet de l'enfouissement et de la température géothermique) se décompose en hydrocarbures liquides et gazeux [5].

I.4.2. Migration des hydrocarbures

✓ Migration primaire

Le pétrole brut est initialement contenu dans la roche-mère, compacte et imperméable. Par un mécanisme encore mal élucidé l'eau (certainement lié à une augmentation de pression dans la roche-mère au cours de son enfouissement), le pétrole et le gaz issus du kérogène peuvent être expulsés de leur formation d'origine, migrant alors éventuellement vers une future roche-réservoir [5].

✓ Migration secondaire

A lieu depuis le voisinage de la roche-mère jusqu'au réservoir où les hydrocarbures seront piégés.

Ce cheminement vers le haut peut se faire dans un ou plusieurs réservoirs par failles, zones de fissures, etc.

Le cheminement est vers le haut parce que la masse spécifique du gaz et de l'huile sont plus faibles que celle de l'eau. Sous l'effet de la gravité, les hydrocarbures remontent donc naturellement vers la surface [1].

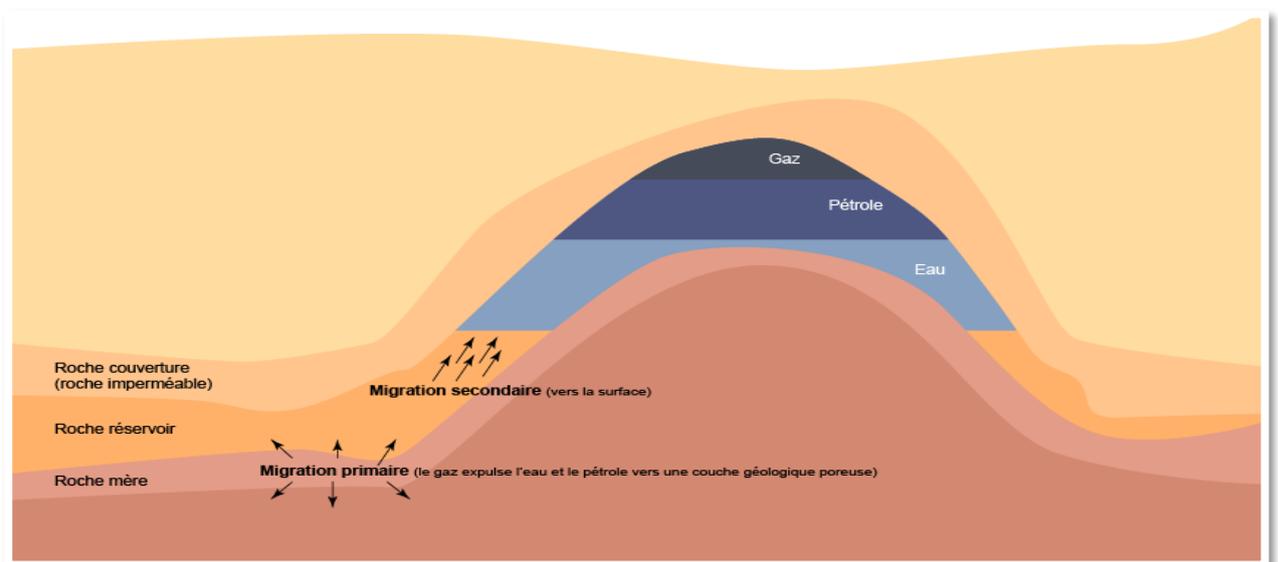


Figure I.1 : Migrations primaire et secondaire du pétrole conduisant à la formation d'un gisement [1].

I.4.3. La roche réservoir

La roche-réservoir se définit comme une roche où des hydrocarbures s'accumulent. De densités plus faibles que l'eau, les hydrocarbures de la roche-mère migrent vers la surface à travers les strates de roches sédimentaires. Au cours de cette migration, les hydrocarbures peuvent rencontrer une couche imperméable. Ils se retrouvent piégés en dessous de ce « toit » (appelé roche-couverture), au sein d'une roche poreuse et perméable qui devient la roche-réservoir. Celle-ci est capable de concentrer de grandes quantités d'hydrocarbures, aboutissant à des gisements de pétrole et/ou de gaz [5].

I.4.4. Les pièges

✓ Pièges structuraux

Le plus courant est le piège anticlinal, structure où les roches ont été plissées en forme de voûte par les mouvements terrestres. Pour le géologue, la présence d'un anticlinal est un indice en faveur de la présence de gisements. En effet, environ 80% des gisements de pétrole sont de ce type.

Lors de la création d'une faille, un bloc terrestre peut également glisser vers le haut ou vers le bas au niveau de la cassure. Une couche imperméable peut alors venir obstruer une couche perméable et arrêter le pétrole dans sa migration [6].

✓ Pièges stratigraphiques

Les dômes de sel (appelés diapirs) sont des masses de sel formées en profondeur qui remontent sous l'effet de la température et de la pression. En s'élevant, elles traversent des couches perméables et subdivisent les réserves de pétrole. En surplombant les roches-réservoirs, les dômes de sel imperméables constituent des roches-couvertures [6].

I.4.5. La roche couverture

L'étanchéité du réservoir vers le haut est assurée par la présence d'une couche de roche imperméable appelée couverture (argile, sel anhydrite le plus souvent) [2].

La figure I.2 résume les différentes roches du système pétrolier.

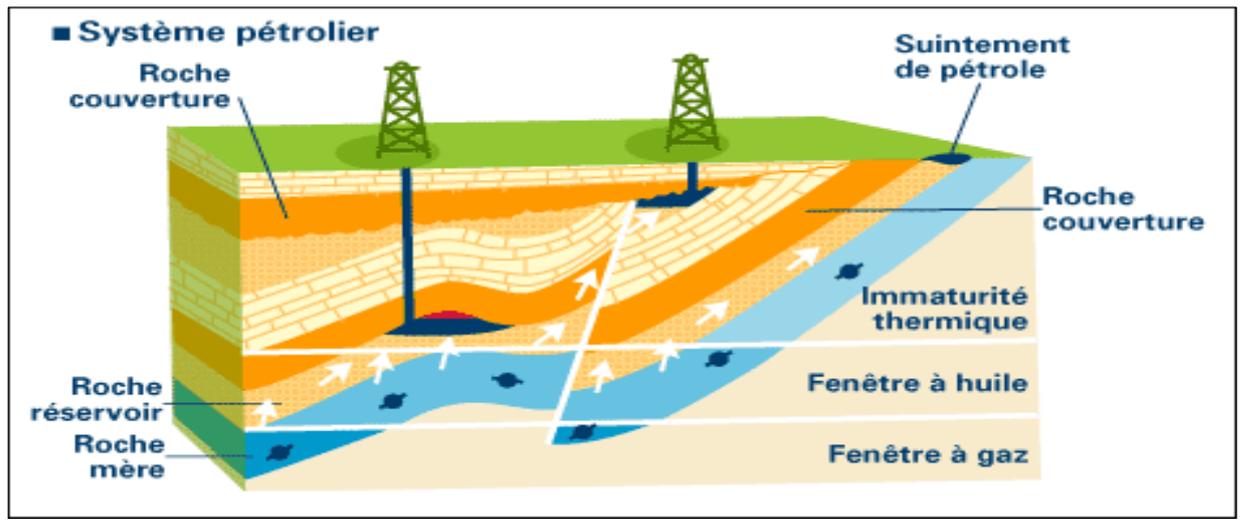


Figure I.2 : Schéma descriptif du système pétrolier [3].

I.5. Evolution de la matière organique en pétrole et en gaz

I.5.1. Transformation de la matière organique

Après l'incorporation de la matière organique dans le sédiment, l'évolution chimique et physique de la matière organique sédimentaire est essentiellement contrôlée par la dégradation bactérienne puis par la température. Trois stades principaux sont distingués en fonction de l'intensité du stress thermique subi par la matière organique. Ces trois stades sont :

✓ La diagenèse

La diagenèse précoce se caractérise par une intense activité bactérienne. Les bactéries présentes dans le sédiment sont le principal agent de la dégradation de la matière organique, mais l'oxydation et l'hydrolyse, c'est-à-dire les réactions avec l'oxygène et l'eau, jouent aussi un rôle non négligeable dans la dégradation de la matière organique sédimentaire. L'activité biologique a pour conséquence la fragmentation des biopolymères (glucides, protides, lipides...) en biomonomères (morceaux de molécules de glucides, protides, lipides...) et la minéralisation (transformation en CO_2) d'une partie de la matière organique. Les différentes familles de biomolécules sont dégradées à des vitesses différentes. Les acides nucléiques sont les premiers à être détruits puis ce sont les protéines et ensuite les glucides. Les lipides et surtout les terpénoïdes sont relativement bien préservés. Ces composés, du fait de leur

meilleure préservation, sont progressivement concentrés dans le sédiment au cours de la diagenèse, d'où leur importance géochimique [7].

✓ **La catagenèse**

La catagenèse correspond au stade au cours duquel les transformations physico-chimiques se produisent sous l'effet de la température. Du fait de la température, la matière organique devient imitable. Certaines liaisons carbone-carbone du kérogène et de la fraction lipidique sont rompues, c'est le craquage thermique. Au cours de ce craquage thermique, le kérogène génère des composés de bas poids moléculaire qui sont enrichis en hydrogène et en hétéroatomes (oxygène, soufre et azote) par rapport au kérogène. En conséquence, le kérogène s'enrichit progressivement en carbone au cours du craquage thermique. Les composés lipidiques libres et les produits issus du craquage peuvent être craqué à leur tour. Il en résulte une accumulation de composés de bas poids moléculaire qui forment le pétrole. La fenêtre à huile est l'étape au cours de laquelle un maximum de pétrole est généré. Si la température augmente toujours, l'huile se craque à son tour pour générer des composés de plus en plus légers qui sont les gaz humides. La fenêtre à gaz est l'étape au cours de laquelle un maximum de gaz naturel est généré [7].

✓ **La métagenèse**

La métagenèse correspond au stade au cours duquel les transformations se produisent sous l'effet du métamorphisme. Le craquage du kérogène résiduel et surtout du pétrole et du gaz naturel aboutit à la formation de gaz secs (composés d'alcanes possédant 1 à 4 atomes de carbone). Dans ce processus, le kérogène résiduel continue de s'appauvrir en hydrogène et sa composition tend progressivement vers celle du graphite (carbone pur dont les atomes forment un réseau cristallin). De la même manière, la composition des produits issus du craquage tend vers celle du méthane [7].

La figure I.3 récapitule les différents types d'hydrocarbures générés à partir du kérogène en fonction de la profondeur d'enfouissement et les transformations de la matière organique (M.O).

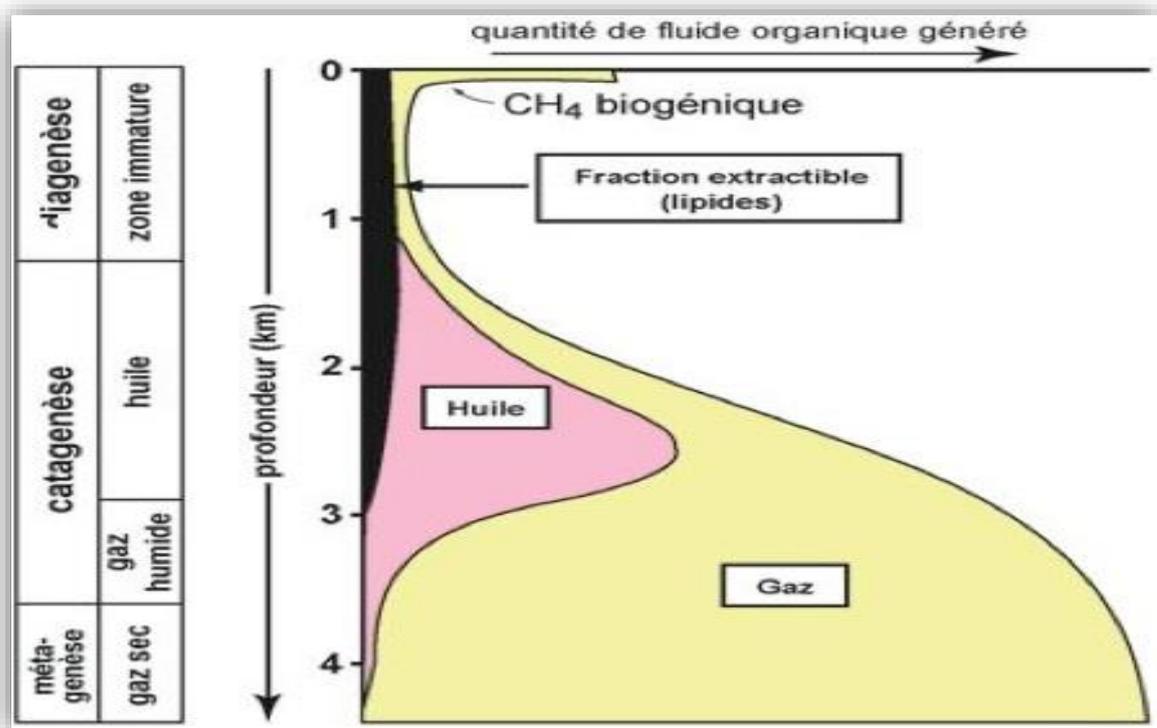


Figure I.3 : Types d'hydrocarbures générés à partir du kérogène en fonction de la profondeur d'enfouissement [1].

I.6. Structure chimique et évolution thermique de la matière organique sédimentaire

I.6.1. La classification des kérogènes

Les kérogènes sont constitués, tout comme la matière organique MO vivante, de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. Selon leur origine et leur degré d'évolution, les kérogènes présentent des compositions élémentaires très différentes. En reportant le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C, dans un diagramme dit de Van Krevelen [8].

On distingue trois principaux types de kérogènes :

✓ Type I

Le kérogène de type (I) immature caractérisé par des rapports H/C élevés (de l'ordre de 1.5) et au contraire des teneurs en oxygène faibles (rapport O/C d'environ 0,1). La structure chimique de ce kérogène est basée sur une abondance de longues chaînes hydrocarbonées linéaires et une proportion assez faible de structures cycliques, leur origine est supposée

algale ou bactérienne. Ils sont principalement issus de milieux de dépôts très confinés de type lacustre [8].

✓ Type II

L'origine des kérogènes de type (II) est marine. Ce kérogène est caractérisé par des rapports H/C moins élevés (environ 1,3) et au contraire des rapports O/C plus grands (environ 0,15) que ceux du type (I). Leur structure est peu différente des kérogènes du type I, toutefois les chaînes hydrocarbonées linéaires sont en général moins longues et ils possèdent plus de structures cycliques. Ils sont issus de matériel dérivé du phytoplancton, du zooplancton et des bactéries [8].

✓ Type III

L'origine du kérogène du type III est en particulier la cellulose et la lignine contenues dans les végétaux supérieurs.

Dans ce cas, le rapport H/C est (inférieur à 1) et le rapport O/C est de l'ordre (0,3 à 0,4). Ces kérogènes sont riches en structures cycliques (aromatiques) et portent de nombreuses fonctions oxygénées, en revanche, ils possèdent peu de chaînes aliphatiques [8].

Dans certains cas, les kérogènes présentent une teneur en soufre organique (S_{org}) très importante, ils sont caractérisés par un rapport atomique $S_{org}/C \geq 0,04$. Ils ont été différenciés en type I-S, type II-S et type III-S) [8].

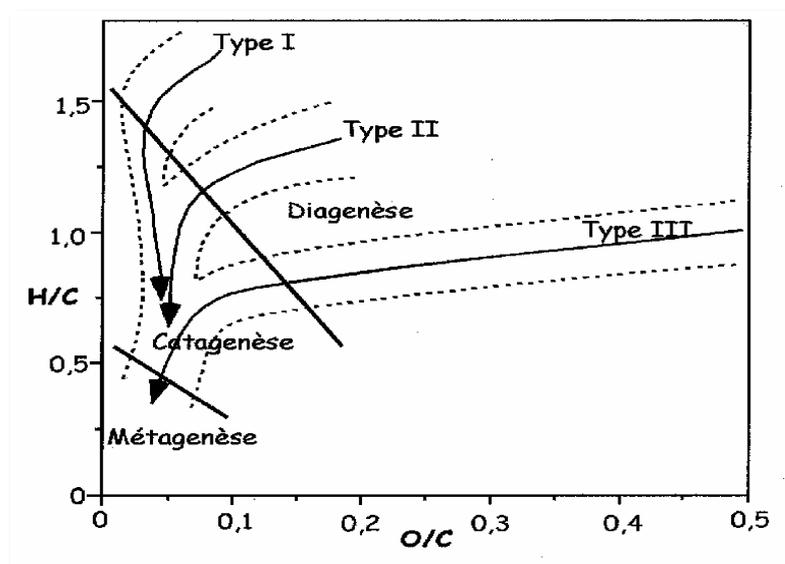


Figure I.4 : Diagramme de Van Krevelen d'après Tissot et Welte (1978) [9].

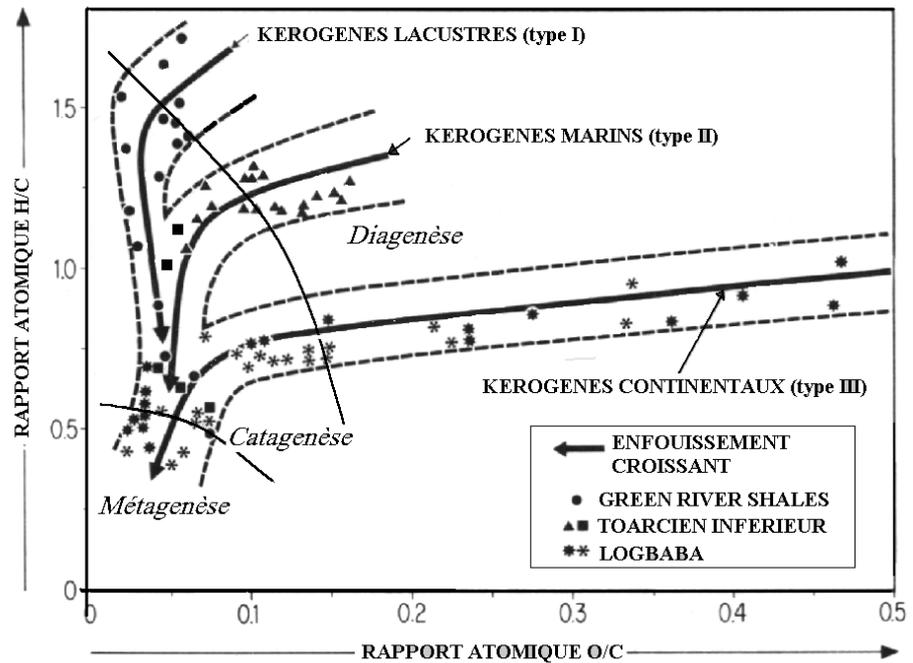


Figure I.5 : Diagramme de Van Krevelen (d'après Durand et Monin, 1980) [7].

I.6.2. Structure chimique des kérogènes

La matière sédimentaire provient de la dégradation de la biomasse initiale, qui est principalement constituée de phytoplancton, de bactéries et de plantes supérieures. Quels que soient ces organismes sources, la MO vivante est composée des mêmes constituants chimiques mais dans des proportions variables : les protéines, les carbohydrates, les lipides et la lignine pour les végétaux supérieurs [8].

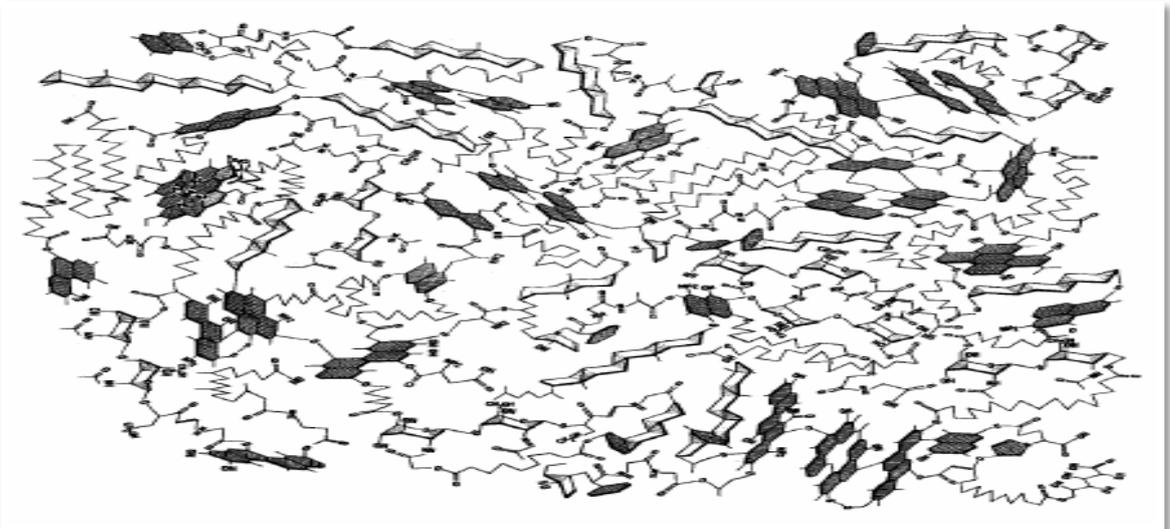


Figure I.6 : Modèle de structure chimique d'un kérogène du type II en début de diagenèse [10].

I.7. Evolution des pétroles dans le système pétrolier

Le pétrole est thermodynamiquement métastable dans les conditions géologiques. Sa composition dans les réservoirs varie dans le temps et en fonction de la température. Plusieurs facteurs influent sur ses constituants: le craquage thermique, la biodégradation, le lessivage à l'eau, l'adsorption, le désasphaltage et l'évaporation [7].

I.7.1. Craquage thermique

Le pétrole subit dans le réservoir une altération thermique appelée craquage secondaire. La température et le temps sont les facteurs principaux qui contrôlent ce processus et leurs effets sont compensatoires. Avec l'augmentation de la profondeur et donc de la température le pétrole brut a tendance à devenir de plus en plus léger [7].

Outre le craquage thermique, le pétrole peut subir dans le système pétrolier une biodégradation et un lessivage à l'eau.

I.7.2. La biodégradation

Les bactéries susceptibles d'attaquer les hydrocarbures, sont apportées par les eaux météoriques. Elles vivent dans les réservoirs peu profonds, à une température inférieure à 80°C et dans un milieu chargé en eau riche en oxygène. Il existe une centaine d'espèces capables de dégrader un ou plusieurs types d'hydrocarbures. Certaines bactéries sont capables d'adapter leur processus métabolique en fonction des hydrocarbures disponibles. Le mécanisme général de l'attaque bactérienne consiste en l'oxydation de l'hydrocarbure en alcool, cétone et acide. La biodégradation produit des huiles riches en composés lourds et pauvres en hydrocarbures [7].

I.7.3. Lessivage à l'eau

La solubilité dans l'eau croît des n-paraffines vers les aromatiques en passant par les iso-paraffines et les naphthènes. Ce phénomène de dissolution dans les eaux souterraines concerne surtout la fraction C₁₅. En général, la perte d'aromatiques légers est un indicateur que ce phénomène de lessivage a eu lieu et particulièrement la perte du benzène et du toluène. Les composés aromatiques soufrés sont encore plus solubles et donc plus lessivés. Le lessivage

peut arriver à des profondeurs faibles ou importantes, il augmente avec la température et diminue avec le degré de salinité de l'eau [7].

I.8. Les composés pétroliers

Les pétroles bruts sont constitués de différentes familles des composés (voir Figure I. 9) dont la composition chimique. Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante d'un brut pétrolier.

On classe les composés du pétrole en quatre familles: les hydrocarbures saturés, les aromatiques, les asphaltènes (phénols, acides gras, esters) et les résines (pyridines, quinolines, carbazoles, sulfoxides, et amides). Ces composés diffèrent par leur susceptibilité à l'attaque microbienne [11].

I.8.1. Les hydrocarbures saturés

Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures relativement linéaires et ramifiés, caractérisés par des températures d'ébullition oscillant entre 20°C et 220°C.

I.8.1.a. Les aliphatiques saturés linéaires (n-alcane, C_nH_{2n+2})

La longueur de chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone, Ils représentent la classe la plus abondante (10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier).

❖ Exemples de paraffines :

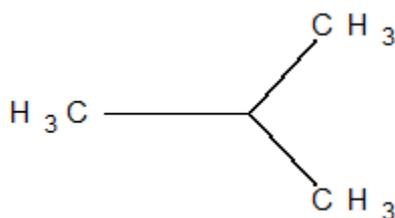
Formule générale d'une paraffine $CH_3-CH_2-(CH_2)_n-CH_3$ ($n \geq 7$, pour les paraffines).

I.8.1.b. Les aliphatiques saturés ramifiés

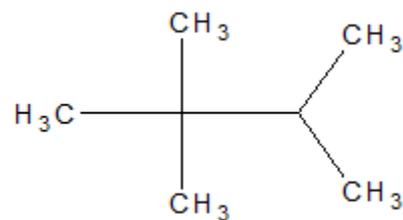
Les plus abondants sont les iso-alcane (groupement méthyle en position 2), les autres composés ramifiés antéiso (groupement méthyle en position 3).

Le pétrole brut d'origine fossile ne contient en général pas d'alcènes.

❖ Exemples d'isoparaffines



2-methylpropane



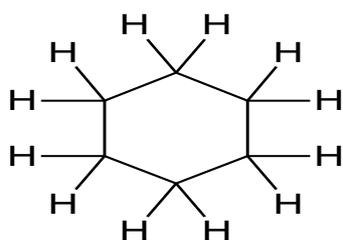
2, 2,3-trimethylbutane

I.8.1.c. Les cycloalcanes (C_nH_{2n})

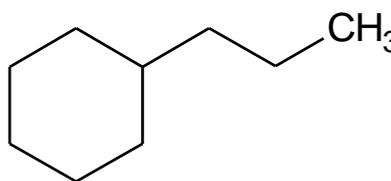
Les composés cycliques (ramifiés ou non) de formules générales. Ces composés sont appelés cycloparaffines dans l'industrie pétrolière.

Les alcanes sont caractérisés par une certaine hydrophobicité et une bonne volatilité pour les alcanes de 5 à 12 carbones et une volatilité plus modérée pour les alcanes de 12 à 26 carbones.

❖ Exemples cycloparaffines :



Cyclohexane



n-propylcyclohexane

I.8.2. Composés aromatiques

I.8.2.a. Composés aromatiques monocycliques

Les BTEX sont des hydrocarbures mono-aromatiques (c'est-à-dire, contenant un cycle benzénique C_6 qui peut être substitué par un ou plusieurs groupements aliphatiques).

Le terme BTEX correspond aux quatre composés suivants : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes. De par leur toxicité importante et leur solubilité relativement élevée, l'étude de leur comportement est prépondérante et nécessaire avant la mise en place de toute technique de réhabilitation afin de s'assurer qu'ils ne peuvent pas atteindre des récepteurs potentiels. Le tableau suivant (Tableau I.1) résume les principales caractéristiques des BTEX [12].

Ils représentent de **4 à 15%** de la fraction légère.

Tableau I.1: Grandeurs caractéristiques des BTEX [12].

Grandeurs à 25°C	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes
Solubilité (g/L)	1,83	0,52	0,15	Ortho : 0,18 Méta : 0,15 Para : 0,18
Densité	0,88	0,88	0,87	Ortho : 0,88 Méta : 0,86 Para : 0,86
Viscosité (Pa.s)	$0,65 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	$0,68 \cdot 10^{-3}$	Ortho : $0,81 \cdot 10^{-3}$ Méta : $0,62 \cdot 10^{-3}$ Para : $0,65 \cdot 10^{-3}$
Pression de vapeur (Pa)	10032	2922	944	Ortho : 663 Méta : 790 Para : 863

I.8.2.b. Composés aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP sont des molécules organiques comportant plusieurs noyaux benzéniques. Les HAP ont été retenus comme polluants prioritaires. Les propriétés physico-chimiques des HAP (Tableau I.2) sont conditionnées par le nombre de noyaux benzéniques [12].

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de quelque HAP [12].

Nombre de Cycles	HAP	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau (25°C, mg/l)
2	Naphtalène	128,19	218	31,0
3	Phénanthrène	178,2	339	1,1
4	Fluoranthène	202,3	375	0,26
	Pyrène	202,3	360	0,132
	Chrysène	228,3	448	0,0015

I.9. Les résines

Cette fraction correspond à des molécules hétérocycliques, telles que :

- ✓ Des composés oxygénés : phénols, acides carboxyliques, alcools, aldéhydes.
- ✓ Des composés sulfurés : mercaptans, sulfures, disulfures.
- ✓ Des composés azotés : pyridines, quinoléines [12].

Les dérivés sulfurés sont dans la plupart des cas plus abondants que les composés oxygénés ou azotés.

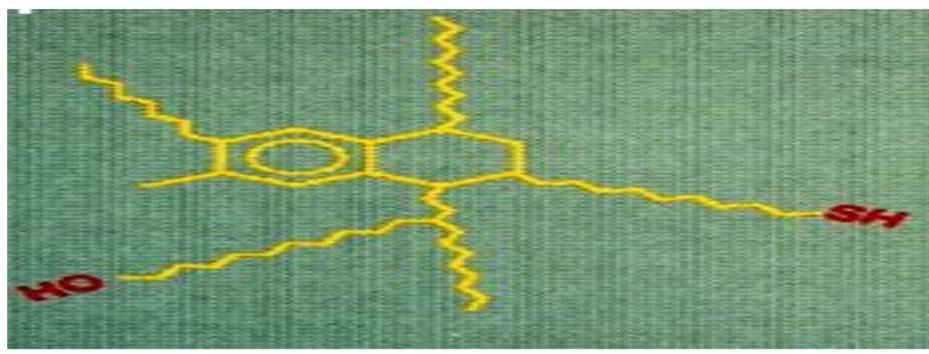
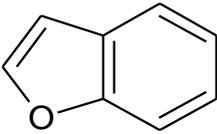
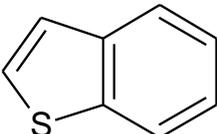
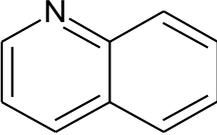


Figure I.7 : La structure chimique des résines [1].

Tableau I.3 : Composés Hétéro-Aromatiques CHA [12].

Composés hétéro-aromatiques CHA	Structure
Benzofurane	
Benzothiophène	
Quinoléine	

I.10. Les asphaltènes

Les asphaltènes correspondent à une classe de composés de hauts poids moléculaires, insolubles dans le pentane ou l'hexane. La structure de ces composés est mal connue du fait, d'une part de leur composition chimique complexe (à base de cycles aromatiques condensés, de naphtéo-aromatiques, de ramifications et d'hétéroatomes (O, N et S), d'autre part de méthodes analytiques difficilement utilisables [11].

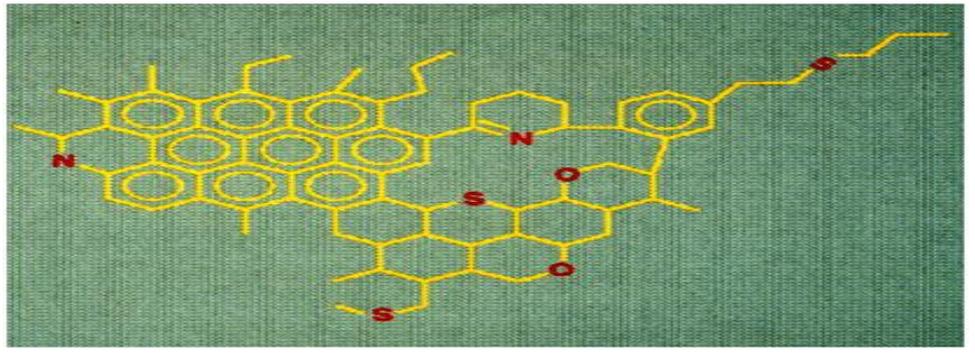


Figure I.8 : La structure chimique des asphaltènes [1].

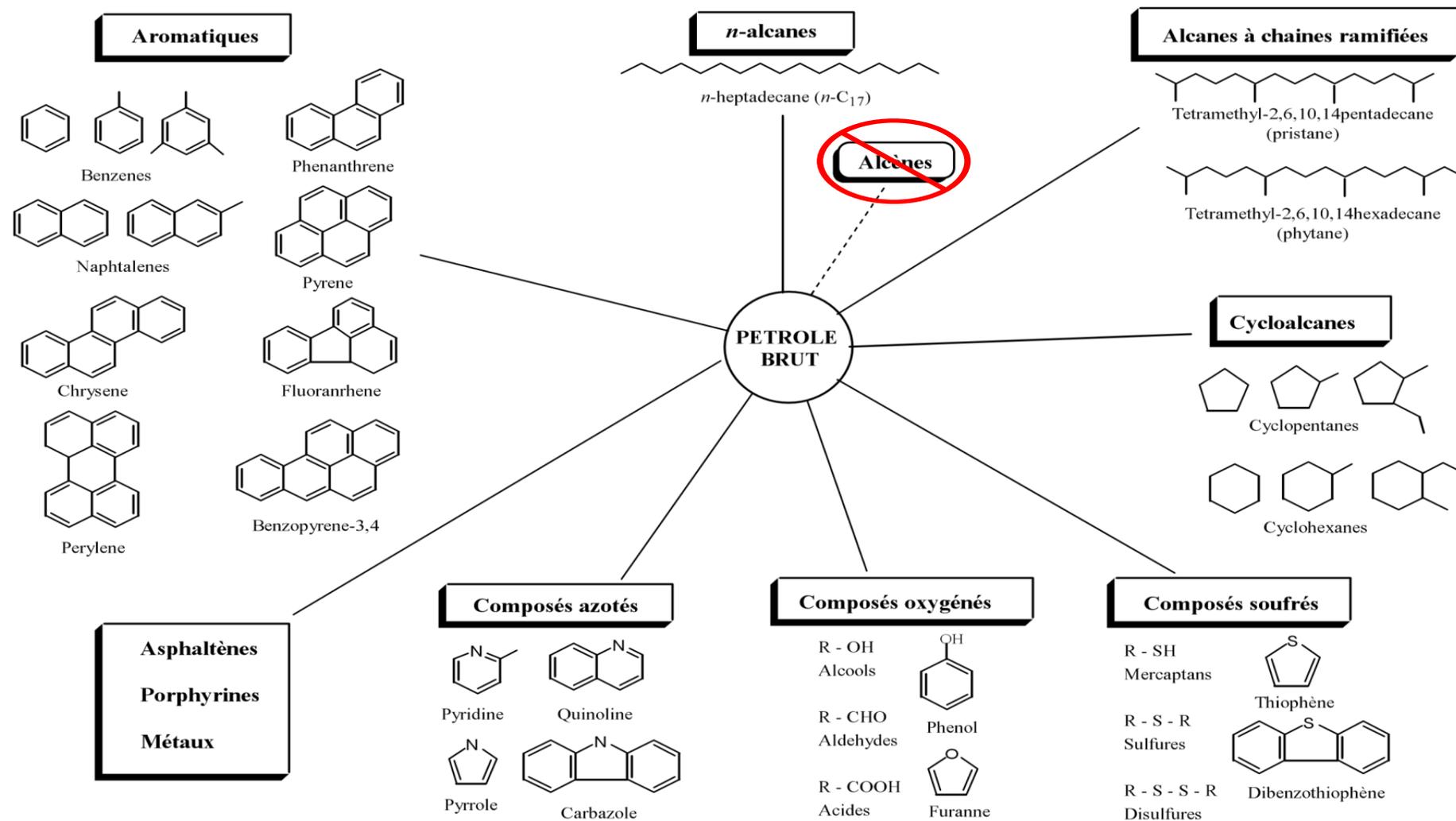


Figure I.9 : Composés hydrocarbonés présents dans le pétrole brut [11].

Références bibliographiques chapitre I

1. **M. Alliliche**, Rapport interne, Sonatrach CRD, Etude géochimique, **2015**.
2. **A. Benyahia, S. Fecih**, Mémoire master 2, L'université UMBB, Etude géochimique, **2017**.
3. <http://www.IFP Energies Nouvelles. Fr>.
4. **S. Noé Piedad**, Thèse de doctorat, L'université de nancy1, Prospection des 'hydrocarbures par une approche intégrée de pétrographie, Géochimie et modélisation de la transformation de la matière organique, **2004**.
5. **R. Coss**, Techniques d'exploitation pétrolière: Le glissement, Institut français du pétrole, **1998**.
6. **Boudis**, Rapport interne, Sonatrach CRD, Caractérisation géochimique, **2001**.
7. **T. Al Darouich**, Thèse de doctorat, université Paris IV, Stabilité thermique de la fracyion aromatique de l'huile Brute, **2005**.
8. **I. Deniau**, Thèse de doctorat, Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile **2002**.
9. **B. P. Tissot et D. H. Welte**, Petroleum Formation and Occurrence, p 88, **1978**.
10. **F. Behar et M. Vandenbroucke**, Chemical Modelling of Kerogens, Organic Geochemistry, **1987**.
11. **M. Soltani**, Thèse de doctorat, L'université Paris 6, Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram- négatives hydrocarbonoclastes, **2004**.
12. **S. Colombano, A. Saada, E. Victoire, V. Guerin, C. Zornig, L. Amalric, M. Blessing, D. Widory, D. Hube et C. Blanc Avec la collaboration de J-C. Honrado et B. Gassiat**, Étude réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM-MEEDDAT, Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement, Rapport final BRGM/RP-64174-FR, **2014**.

CHAPITRE II

MARQUEURS BIOLOGIQUES (BIOMARQUEURS)

II.1. Introduction

La matière organique, une fois piégée dans les sédiments, peut subir différents processus de dégradation. Ils peuvent être de nature biologique (biodégradation) ou chimique (maturation thermique, oxydation, radiolyse, etc) [1].

Les biomarqueurs sont des molécules organiques possédant des squelettes carbonés directement hérités des molécules synthétisées par des organismes vivants. Habituellement présent dans les huiles et les roches-mères [1].

II.2. Origine des marqueurs biologiques

Les biomarqueurs permettent de reconnaître au sein d'un mélange complexe de matière organique, des "empreintes moléculaires" capables de traduire un signal géochimique spécifique d'une origine ou d'un processus d'évolution physique, chimique ou biologique.

La notion de biomarqueur est liée à la découverte de molécules fossiles dans les sédiments et les pétroles, dont la caractérisation des structures moléculaires a permis de préciser non seulement l'origine biologique de la matière organique étudiée, mais aussi d'autres informations comme [2] :

- Le milieu de dépôt ;
- La maturation thermique et l'âge de la roche ;
- Le type de matière organique dans la roche-mère ;
- Le degré de biodégradation ainsi que la lithologie [3].

II.3. La nomenclature des marqueurs biologiques

La nomenclature utilisée dans le langage pétrolier est présentée comme suit :

ISO : Un groupement méthyle déplacé sur la structure ;

HOMO : Addition d'un atome de carbone sur la structure ;

SECO : Ouverture de la liaison C-C d'un cycle ;

NORO : Un carbone de moins en structure ;

NEO : Le méthyle de C₁₈ déplacé à C₁₇ dans les hopanes [4].

II.4. Les types des biomarqueurs

Parmi les marqueurs biologiques les plus fréquents ; on distingue plusieurs types des composés acycliques et cycliques :

II.5. Les composés acycliques

II.5.1. Les normaux alcanes (n-alcanes)

Le kérogène libéré généralement une série complète de n-alcanes, sans prédominance paire ou impaire et sans préférence de longueur de chaîne.

Les n-alcanes dérivent des algues, des bactéries et les plantes supérieures, acides gras, esters ou alcools etc. Les n-alcanes ramifiés sont plus résistants à la biodégradation. Les n-alcanes linéaires sont de bons fossiles géochimiques, car ils sont stables au cours de la catagenèse.

Leur utilisation comme fossiles géochimiques peut nous informer sur [5] :

- La prédominance des n-alcanes pairs lourds indique un environnement carbonaté.
- La prédominance des n-alcanes impairs (C_{23} - C_{31}) lourds peut nous renseigner sur l'immaturation pour la matière organique d'origine terrestre (continentale).
- La prédominance des n-alcanes impairs légers comme (nC_{15} , nC_{17} , nC_{19}) dans la fraction saturée des huiles et des extraits indique une origine algale marine.

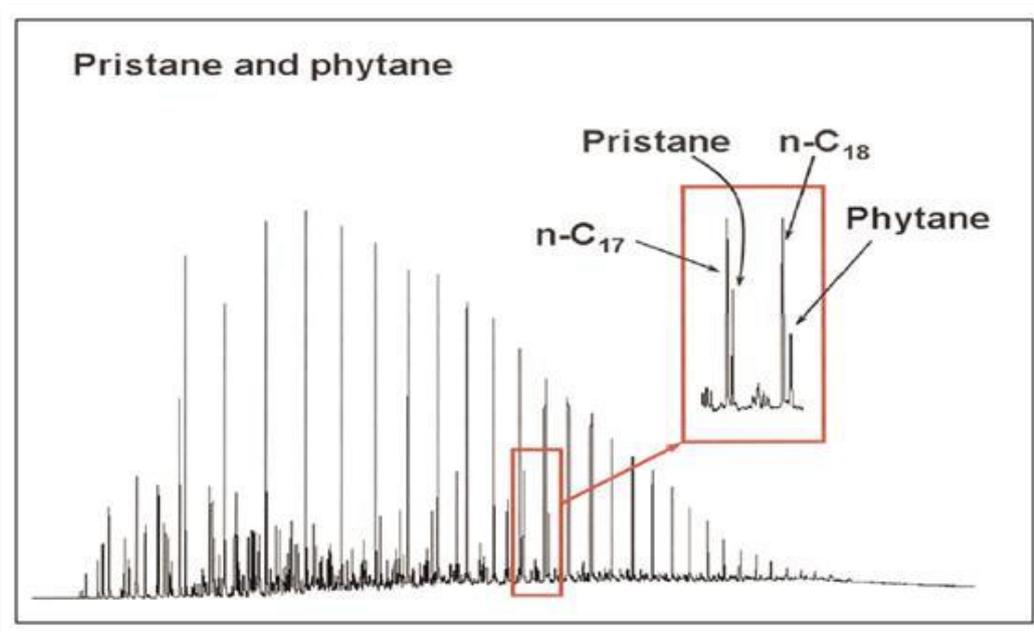


Figure II.1 : Les normaux alcanes fragmentogramme.

II.5.2. Les iso-alcanes (les isoprénoïdes)

Parmi les iso-alcanes, deux isoprénoïdes (Figure I.2) sont couramment utilisés par les géochimistes, Les termes en C₁₉ (pristane) et C₂₀ (phytane) sont les plus abondants [5].

En milieu oxygène, le phytol principalement issu de la chaîne latérale de la chlorophylle des organismes phototrophiques conduit à la formation de pristane, alors qu'en conditions anoxiques, le phytol est réduit en phytane [1].

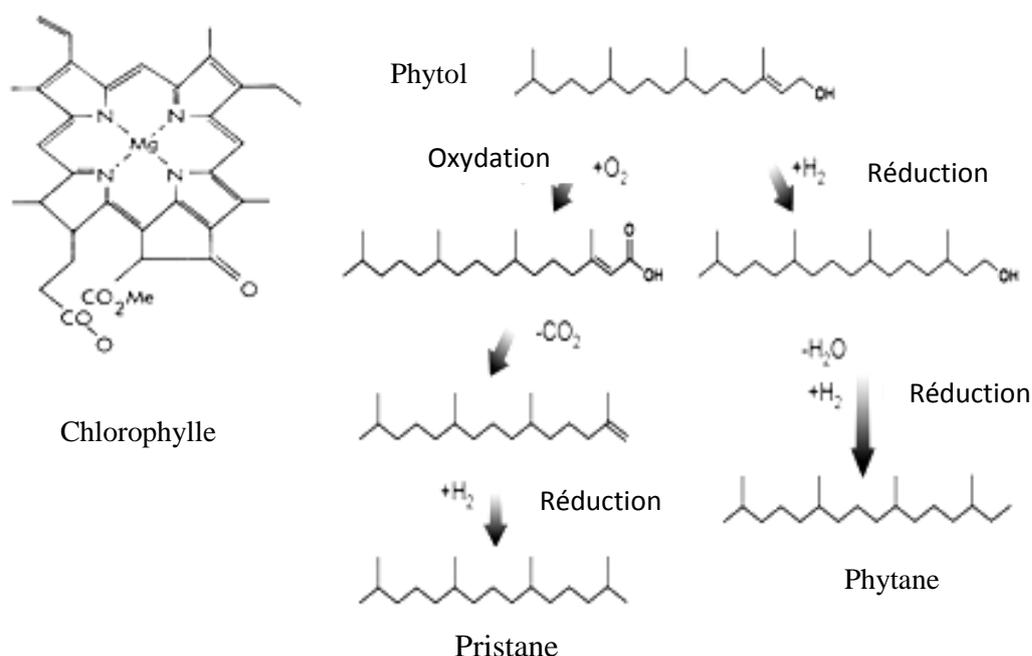


Figure II.2 : La dégradation de chlorophylle en phytol puis la transformation d'isoprénoïde.

II.5.3. Les paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)

a) Le rapport Pr/Ph (Le pristane / Le phytane)

Ces deux composés sont facilement mesurables en utilisant la CPGC, leur abondance relative, mesurée par le rapport Pr/Ph, est utilisée comme indicateur de l'environnement de dépôt [4].

L'interprétation est basée sur le travail de Powel et McKirdy en 1975, les résultats sont regroupés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : La variation du milieu de dépôt selon les rapports Pr/Ph [4].

Pr/Ph	Milieu de dépôt
<1	Hyper – réducteur
1 – 3	Relativement réducteur
3 – 4.5	Réducteur/ Oxydant
>4.5	Relativement oxydant

b) Le rapport Pr/ nC₁₇

Ce paramètre utilisé comme indicateur de maturation, car il diminue avec l'augmentation de la maturation.

c) Le rapport Pr/ nC₁₈

Ce rapport est utilisé comme paramètre qualificatif de maturation (diminue avec l'augmentation de la maturité), elle est sur tout utilisée pour faire le lien génétique entre les extraits organiques des roches-mères et les huiles [4].

d) La relation entre les deux rapports

Les deux diminuent avec l'augmentation de la maturité à cause de la dilution des isoprénoïdes par les nouveaux n-alcane formés suite à la dégradation thermique du kérogène [4].

II.6. Les composés cycliques**II.6.1. Les terpanes**

De nombreuses terpanes (de 3 à 6 cycles) présents dans les pétroles dérivent des membranes lipidiques de bactéries (procaryotes). Ils regroupent des composés bicycliques, tricycliques (figure II.4), tétracycliques (figure II.3) et pentacycliques (hopanes 5 cycles). Parce que les bactéries sont généralement présentes dans tous les sédiments superficiels, les terpanes sont présents dans pratiquement tous les pétroles [1].

Le fragmentogramme de masse $m/z=191$ permet également de visualiser la distribution des terpanes tricycliques et tétracycliques [5].

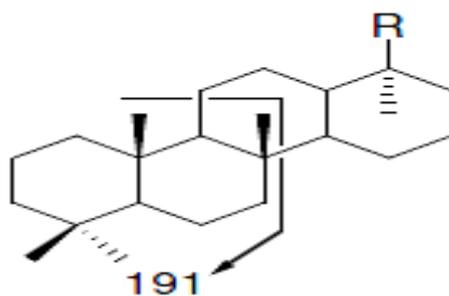


Figure II.3 : Terpane tétracyclique
(R=H, Me, Et ou Pr). M/Z=191.

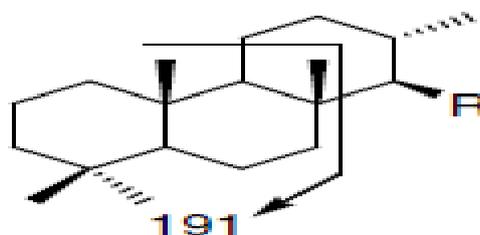


Figure II.4 : Terpane tricyclique
(R=Me ou chaîne isoprénoïde). M/Z=191.

Ils sont résistants à la biodégradation par conséquent leur présence permet une corrélation entre huiles fortement biodégradées, l'augmentation de la maturité provoque un changement dans la configuration stéréochimique des composés $13\alpha(H)$, $14\beta(H)$ stéréo-isomères à la configuration la plus stable $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ stéréo-isomères [4].

II.6.2. Les terpanes pentacycliques (Les hopanes)

Ces composés sont des terpanes pentacycliques, sous leur forme saturée (hopanes C_{30}) montrent l'importance de la contribution bactérienne à la matière organique sédimentaire. La chaîne latérale des hopanes fossiles est variable, conduisant à des squelettes carbonés allant de 27 atomes de carbone à plus de 40 [5].

Le norhopane (C_{29} hopane) est obtenu par élimination d'un groupement méthyle se trouvant en position 30 de la chaîne latérale (molécule de C_{30} hopane) [4].

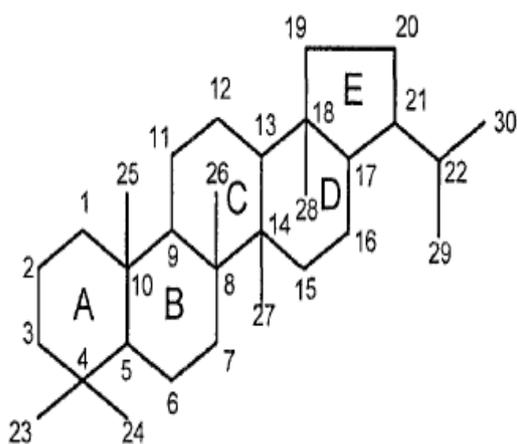


Figure II.5 : Les hopanes C₃₀.

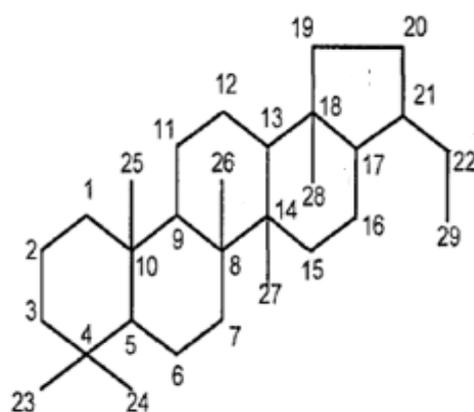


Figure II.6 : Les norhopanes C₂₉.

Le trisnorhopane maturable (Tm) est représenté par la même structure C₃₀ hopane qui possède trois groupements de méthyle en moins dans la chaîne latérale (figure II.7) [4].

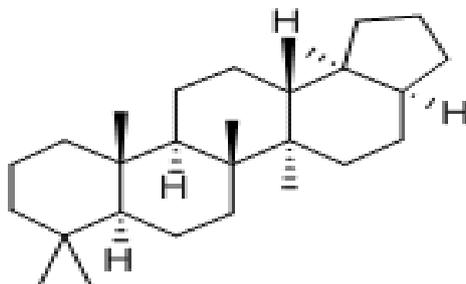


Figure II.7 : 17 α (H)-22, 29,30-trisnorhopane maturable (Tm).

Le trisnornéohopane stable (Ts) a la même formule brute mais de structure chimique différente que le trisnorhopane, pour le Ts, le groupement méthyle se trouve à la position 17 et non à la position 18 (cas des hopanes en général) (figure II.8) [5].

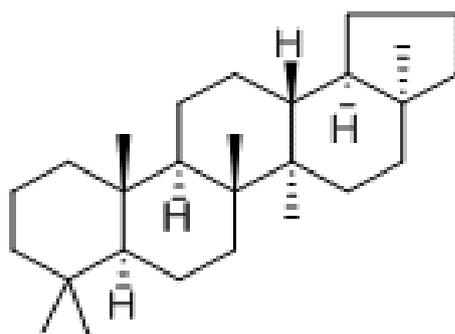


Figure II.8 : 18 α (H)-22, 29,30- trisnorhopane.

Les trisnorhopanes maturable (Tm) et les trisnorhopanes stable (Ts) elles sont représentées par la même structure les hopanes, généralement utilisés comme indicateurs de milieu de dépôt et de maturation [4].

Le principal précurseur des hopanes est la bactériohopane tétrol à une configuration 17 β (H) 21 β (H) 22R ; cette configuration est instable. Au cours de l'enfouissement de la matière organique sédimentaire, cette configuration tend à se convertir en isomères plus stables :

- Le 17 β (H) 21 α (H) 22R (Moretane).
- Le 17 α (H) 21 β (H) (Homohopane) ayant un mélange d'isomères 40% : 60% respectivement 22R et 22S [5].

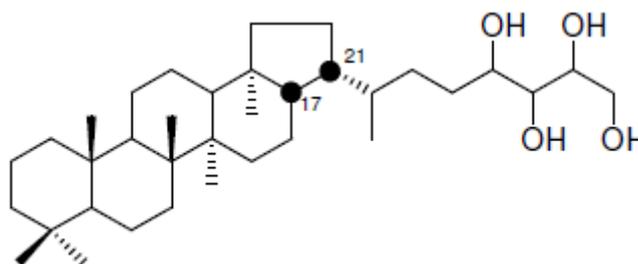


Figure II.9 : Précurseur des hopanes la bactériohopane tétrol.

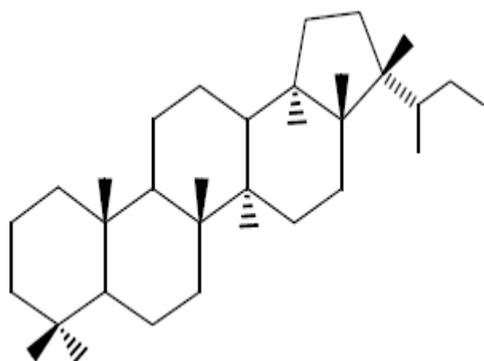


Figure II.10 : 17α (H) 21β (H)
(Homohopane).

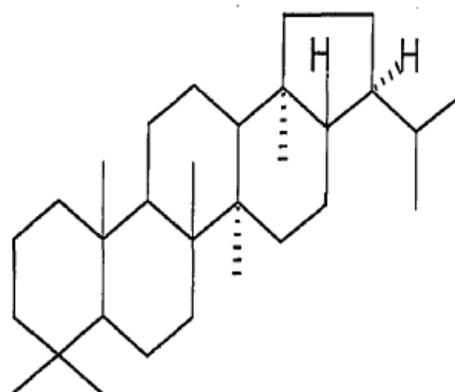


Figure I.11 : 17β (H) 21α (H) $22R$
(Moretane).

II.6.3. Les nonhopanes

Ils constituent un autre groupe des pentacyclic terpanes. Les composés les plus répandus et utilisés comme indicateur d'origine sont les gammacéranes, les oléananes et les lupanes [4].

II.6.3.1 Les oléananes

Ces composés sont rencontrés dans les extraits et les huiles à partir des sédiments terrestres lacustres et les argiles marines pour le tertiaire. Les principaux précurseurs des oléananes sont généralement les angiospermes (végétaux supérieurs continentaux) [6].



Figure II.12 : La division des angiospermes.

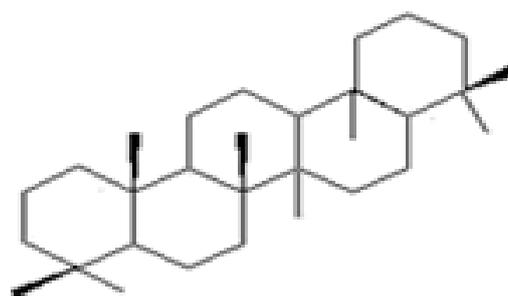


Figure II.13 : Les oléananes.

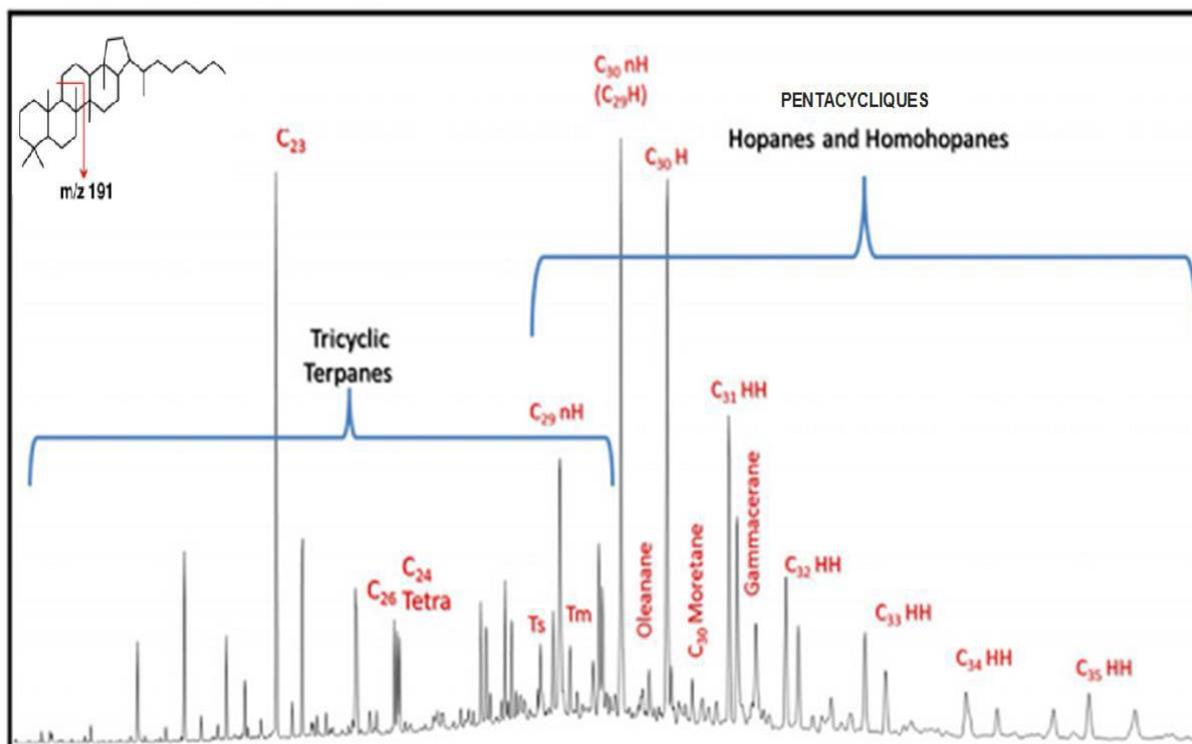


Figure II.14 : Terpanes fragmentogramme (m /z 191).

II.6.4. Les stéranes

Les stéranes sont issus de la transformation au cours de la diagenèse des stérols présents dans les membranes lipidiques d'un grand nombre de végétaux supérieurs, Ils possèdent, généralement, un squelette hydrocarboné de base à 27 atomes de carbone dont la chaîne latérale peut être substituée par des groupements méthyles, éthyles, propyles, conduisant à des structures de C₂₇ jusqu'en C₃₀ [5].

Cette famille de biomarqueurs, l'une des plus appréciées pour l'étude des environnements de dépôt et de corrélations huile/huile et huile/roche-mère.

Ils peuvent avoir des isomères régulières, iso ou diastéranes, les réguliers et les iso sont appelées stéranes par ce qu'ils ont la même structure de base [5].

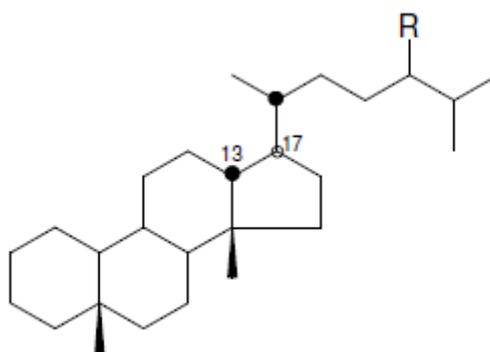


Figure II.15 : Diastéranes de configuration plus stable $13\beta(H)$ $17\alpha(H)$ avec ($R=H, Me, Et$).

Les hopanes et les stéranes sont de bons marqueurs de contamination pétrolière en raison de leur structure moléculaire très spécifique témoignant de la maturation de la matière organique pendant des millions d'années. Leurs isomères sont couramment utilisés en géochimie pétrolière pour comparer la maturité des roches-mères avec celle des pétroles [7].

II.6.5. Les paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

Des changements dans certains rapports de stéranes et de terpane ont été utilisés comme indicateurs de niveau de maturité des extraits et des pétroles bruts. Plusieurs biomarqueurs dépendent du faciès ainsi que du niveau de maturité. Les principaux paramètres utilisés sont les suivants :

II.6.5.1. Les terpanes

a) Le C_{29} norhopane/ C_{30} hopane

- D'après « Zumberge (1984), Cannon (1986), Clark et Philip (1989) » le milieu évaporite carbonaté, si le rapport C_{29} norhopane/ C_{30} hopane est supérieur à leur unité.
- Les roches-mères en matière organique terrestre [6].

b) Le rapport des terpanes tricycliques / pentacycliques (hopane)

- Ce rapport a été proposé comme un indicateur qualitatif de la maturité car les terpane tricyclique sont plus stables thermiquement que les pentacycliques (hopane), Il augmente avec la maturité.

- Ces deux composés résultent des différents précurseurs biologiques dans la membrane bactérienne durant la diagenèse donc on peut différencier entre les huiles issues des roches-mères d'origines (algaires ou bactérienne) [4].

c) Le rapport $Ts/(Ts+Tm)$

- L'augmentation de la maturité Ts en dépend de Tm .
- Le rapport $Ts/(Ts+Tm)$ est très utile pour l'estimation de la maturité du pétrole.
- Ce paramètre est fort dans les faciès hypersalins.
- Les valeurs faibles de ce paramètre ont été reportées aux huiles générées à partir des carbonates [4].

d) Oléanane

- L'oléanane est un terpane pentacyclique (hopane) qui est dérivé à partir de plantes supérieures en deux isomères : le $18\alpha(H)$ et le $18\beta(H)$.
- Le rapport de $18\alpha(H) / 18\beta(H)$ ainsi que leurs concentrations absolues varient avec la maturité [4].

e) Distribution des C_{31} - C_{35} homohopanes

- La présence de ces composés est décroissante et régulière quand elle est associée aux faciès argileux.
- Les grandes concentrations de C_{35} ($17\alpha(H)$ -homohopane) ont associées aux faciès carbonatés marines [4].

II.6.5.2. Les stéranes

a) Les C_{27} – C_{29} stéranes

Les proportions relatives des C_{27} , C_{28} et C_{29} stéranes réguliers sont généralement très utilisés pour l'interprétation, Huang et Meinshein (1997) ont proposé l'utilisation d'un diagramme ternaire pour distinguer les différents faciès :

- Un pourcentage élevé de C_{27} stéranes : matière organique algaire ;
- Un pourcentage élevé de C_{28} stéranes : matière organique lacustre ;
- Un pourcentage élevé de C_{29} stéranes : il peut s'agir d'une matière organique algaire ou terrestre [6].

b) Le rapport 20S/(20S+20R) des C₂₉ stéranes

- L'isomère 20R est d'origine biologique qui se trouve en grande concentration dans les pétroles immatures.
- Le pourcentage de l'isomère 20S augmente proportionnel avec la diminution de l'isomère 20R, jusqu'à l'atteindre de l'équilibre entre ces deux isomères.
- La valeur d'équilibre est atteinte à un niveau de maturité entre le début de la génération d'huile et le sommet de la génération [4].

c) Le rapport ββ/ (ββ + αα) stéranes

- Les isostéranes (ββ) sont formés à partir des stéranes réguliers (αα). La valeur de ce rapport augmente avec la maturation [4].

II.6. Autres marqueurs biologiques

Parmi ces composés, on peut citer les quinones (benzoquinones et naphtoquinones), l'acide muramique, les hopanes etc. Les structures de ces composés sont représentées sur les figures II.16,17.

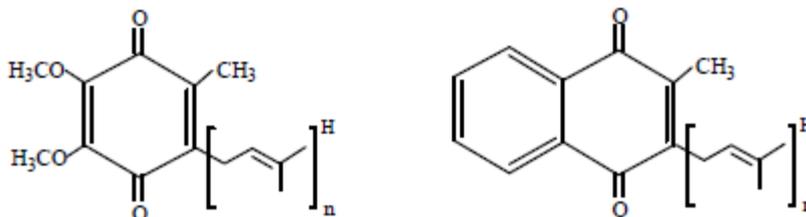


Figure II.16 : Les Quinones.

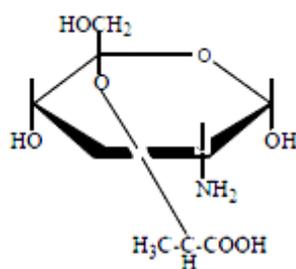


Figure II.17 : Acide muramique.

II.7. Les corrélations géochimiques

Dans une étude régionale, ces corrélations sont d'un grand intérêt, car si on peut prouver que l'huile d'un gisement a été générée par une des roches-mères identifiées, on prouve par la même occasion que cette roche mère et/ou a été prolifique. Ceci non seulement valorise toute aire située en position structurale favorable et à proximité de roche-mère mature mais aussi de prévoir à quel type d'huile peut-on s'attendre à rencontrer. Ces corrélations requièrent aussi la composition de pétrole depuis la roche jusqu'au réservoir. Elles sont établies à partir des paramètres géochimiques obtenus par l'analyse des huiles et les extraits de roche et permettent ainsi de repérer les analogies ou les différences dans l'origine, l'environnement de dépôt et le degré d'évolution et de conservation de la matière organique [8].

II.7.1. But des corrélations

Dans le cas d'une corrélation huile/huile, il est possible de déterminer si les deux huiles ont été générées par la même roche-mère ou par deux roches mères différentes. Dans le cas d'une corrélation huile/roche-mère, il est possible de localiser les roches qui sont à l'origine de ces huiles en comparant les valeurs du même paramètre indicatif de la maturation, du milieu de dépôt et le type de la matière organique [8].

II.7.2. Problèmes des corrélations

Les problèmes rencontrés au cours d'une corrélation sont les suivants :

- Les extraits contiennent des contaminants provenant de la boue de forage ou d'autres sources.
- Les extraits sont moins matures que les huiles.
- La variation dans la composition des huiles durant l'expulsion et la migration jusqu'aux réservoirs.

Ceci peut être affecté par :

- Le phénomène de lessivage à l'eau.
- Une rencontre de deux ou plusieurs huiles.
- La vitesse de migration des différents composés n'est pas la même, en effet la migration.

se fait continuellement durant le processus de génération de l'huile et puisque les différents composés sont générés à des temps différents durant ce processus, la composition de l'huile dans le réservoir n'est pas très représentative [8].

II.8. Conclusion

Les biomarqueurs sont un outil indispensable pour faire les corrélations en donnant des informations sur le type de la matière organique, son degré d'évolution thermique et son environnement de dépôt. Vu leur importance, le chapitre suivant regroupe les différentes méthodes d'analyse qui peuvent être utilisées pour les étudier.

Références bibliographiques chapitre II

1. **S. Noé Piedad**, Thèse de doctorat, L'université de Nancy1, Prospection des hydrocarbures par une approche intégrée de pétrographie, Géochimie et modélisation de la transformation de la matière organique, **2004**.
2. **M. Soltani**, Thèse de doctorat, L'université Paris 6, Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram- négatives hydrocarbonoclastes, **2004**.
3. **S. Roy**, Mémoire de Maître de Science (M. Sc), Diagenèse et potentiel en hydrocarbures des successions paléozoïques de la région du Lac Matapédia, Québec, **2004**.
4. **S.Sefia**, Rapport interne, Sonatrach IAP, Etude géochimique, **1999**.
5. **S. MÉHAY**, Thèse de doctorat, biodégradés Etude de pétroles, **2006**.
6. **B. Durand**, A History of Organic Geochemistry, Oil and Gas Science and Technology – Revue de l'institut français du pétrole (IFP), Vol (58) N° 2, p203-231, **2003**.
7. **LICHTFOUSE**, Habilitation à Diriger des Recherches, Institut National Polytechnique de Lorraine, Fossiles moléculaires d'intérêt microbiologique, pétrolier, agronomique et environnemental, **1998**.
8. **K.E. Peters et J.M. Modowan**, The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, **1993**.

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODE D'ANALYSE

III.1. Introduction

Les principaux moyens analytiques pour l'étude de la structure et la composition de matière organique peuvent être classés en méthodes chimiques, physiques et optiques.

Il faut mener une étude géochimique approfondie, qui repose sur une gamme de méthodes et de procédés d'analyses, dont les principaux sont :

- Dosage de carbone organique total (COT).
- La pyrolyse au Rock Eval.
- La chromatographie...etc.

III.2. Analyses des roches

III.2.1. Dosage de carbone organique total (COT)

Il est nécessaire d'éliminer la fraction de carbone minéral de l'échantillon avant de commencer la manipulation. La solution est ensuite filtrée dans un creuset semi-perméable, puis séchée dans une étuve.

Le creuset est ensuite introduit dans un doseur de carbone (Figure III.1) après étalonnage, il subit, alors, une combustion à haute température, sous flux d'oxygène, et en présence de catalyseurs.

Les atomes d'oxygène et de carbone combinés sous forme de gaz carbonique (CO_2) [1].



Figure III.1 : Doseur de carbone organique totale (LECO CS 230).

Le dosage du carbone est un critère important d'évaluation de la richesse d'une roche en matière organique, sans pour autant être suffisant, il faut, également étudier le type de matière organique ainsi que sa maturation [1].

III.3. Pyrolyse Rock-Eval

III.3.1. But de pyrolyse Rock-Eval

Cette méthode sert à quantifier le potentiel pétrologène du kérogène. Pour déterminer le potentiel d'une roche-mère, la qualité de la matière organique, son type et l'état de son évolution, on en réalise une pyrolyse dans des conditions expérimentales précises, et on les étudie les différents produits libérés. Cette pyrolyse reproduit, sur un temps beaucoup plus court (environ 20 minutes) et à des températures beaucoup plus élevées, la décomposition thermique des kérogènes qui intervient lors de la subsidence des bassins sédimentaires. La méthode de référence est la pyrolyse Rock-Eval, développée dans les années 1970 par l'institut français du pétrole (IFP) [2].

III.3.2. Principe de la pyrolyse Rock-Eval

Le principe de la pyrolyse Rock-Eval est celui d'une pyrolyse graduelle en milieu ouvert environ 65mg de roche préalablement séchée et broyée.

Les produits hydrocarbonés générés lors de la montée en température sont analysés à leur sortie du four grâce à un détecteur à ionisation de flamme ou FID (Flame ionisation detector) (Figure III.2) [2].



Figure III.2 : Appareil de pyrolyse (ROCK-

III.3.3. Signification géochimique des paramètres calculés [2]

Durant un cycle, le système Rock-Eval mesure donc plusieurs paramètres :

- ✓ **Le pic S₁** : Ce premier pic du Rock-Eval, définit la quantité des hydrocarbures libres, dans la roche au début de l'analyse à la température de 300°C, avec la différenciation possible de l'huile (pic S₁) et du gaz (pic S₀) présents dans l'échantillon. Ces hydrocarbures peuvent être indigènes ou migrés.
- ✓ **Le pic S₂** : Le potentiel pétrolière résiduel du kérogène au stade de maturité atteint par la roche-mère lors de son échantillonnage est obtenu par la mesure de la quantité d'hydrocarbures générée entre [300°C-650°C] dans le four de pyrolyse.
- ✓ **Le pic S₃** : Le procédé Rock-Eval mesure également, grâce à des cellules infrarouges, la quantité du CO et de CO₂ produite lors de la pyrolyse ; il s'agit du pic S₃, donnant ainsi une information complémentaire sur la teneur en oxygène de la matière organique.
- ✓ **La température maximale (T_{max})** : C'est la température du four lorsque le pic S₂ est à son maximum est appelée T_{max}. Elle est d'autant plus élevée que le kérogène a connu une transformation thermique poussée dans les conditions naturelles, ce qui en fait un paramètre de maturité des roches-mères.

La figure III.3 présente les trois principaux pics S₁, S₂ et S₃ et les températures correspondantes.

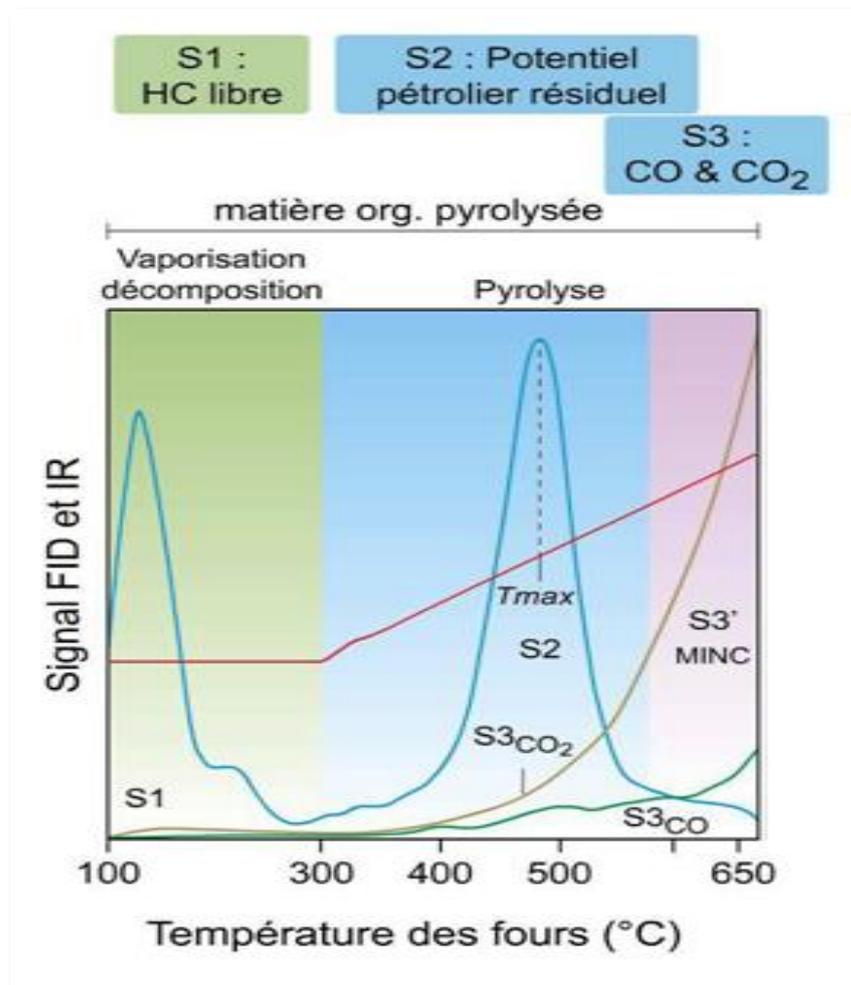


Figure III.3 : Les trois pics S₁, S₂ et S₃, et les températures correspondantes par la méthode Rock-Eval [2].

La combinaison de ces paramètres (S_1 , S_2 , S_3 et ces températures) de pyrolyse dans un diagramme de « Van-Krevelen » permet de caractériser les potentiels pétroliers des roches-mères.

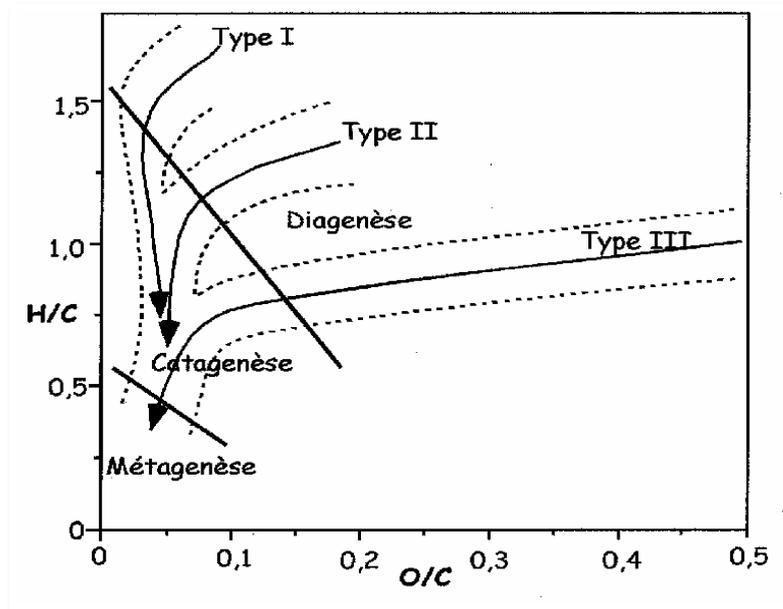


Figure III.4 : Diagramme de Van Krevelen d'après Tissot et Welte (1978) [3].

A partir des données S_1 , S_2 et S_3 et des COT, on calcule les paramètres suivants :

✓ **L'index d'hydrogène IH :**

$$IH = \frac{S_2 * 100}{COT}$$

IH est un paramètre clé qui est absolument nécessaire à la caractérisation du type du kérogène. Il nécessite cependant une bonne appréciation du niveau de maturité atteinte et ne peut être un indicateur de la nature de la matière organique que lorsque celle-ci est immature (c'est-à-dire avec un $T_{max} < 440^{\circ}C$) [1].

✓ **L'index d'oxygène IO :**

$$IO = \frac{S_3 * 100}{COT}$$

IO est utilisé en association avec l'index d'hydrogène pour caractériser les kérogènes en tenant compte du niveau de maturité [1].

✓ **Le potentiel pétrolier PP :**

$$PP = S_1 + S_2$$

Il est exprimé en mg d'hydrocarbures par gramme de roche [1].

III.4. Extraction de la matière organique des roches-mères

Cette opération est généralement pratiquée sur les échantillons de carotte ou de cuttings ayant une valeur élevée de S_1 dans les conditions ($COT > 0.5$ et $S_1 > 0,2 \text{ mg HC /g COT}$).

Nous avons utilisé l'extraction au dichlorométhane CH_2Cl_2 , dans un extracteur à reflux (Soxhlet) et à l'abri de la lumière.

III.4.1. Description de soxhlet

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites, et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles.

Le solvant continue alors de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon (leur température d'ébullition doit être nettement supérieure à celle du solvant extracteur) [4].

III.4.2. Représentation schématique d'une extraction de soxhlet (Figure III.5)

- [1] Agitateur magnétique
- [2] Ballon à col rodé
- [3] Retour de distillation (tube d'adduction)
- [4] Corps en verre
- [5] Cartouche
- [6] Haut du siphon
- [7] Sortie du siphon
- [8] Raccord
- [9] Condenseur
- [10] Entrée de l'eau de refroidissement
- [11] Sortie de l'eau de refroidissement

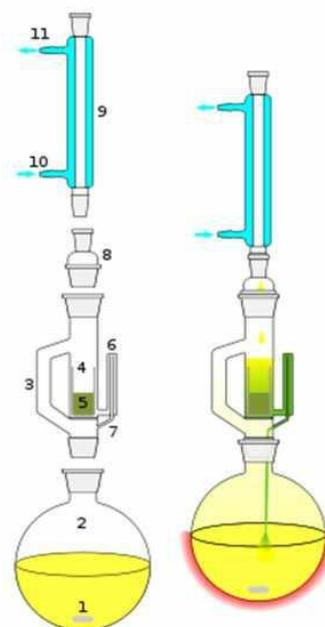


Figure III.5: Schéma de soxhlet [4].

III.4.3. Montage de rotavapor

Dans cet appareil on réalise une évaporation sous vide en utilisant une pompe à vide avec une vanne de contrôle. Pendant l'évaporation le ballon est mis en rotation et plongé dans un bain liquide chauffé. L'appareil est muni d'un réfrigérant avec un ballon-collecteur de condensat. La rotation du ballon crée une surface d'échange plus grande et renouvelée permettant donc d'effectuer une évaporation rapide [4].



Figure III.6: Montage de rotavapor.

Le poids de la matière organique est alors déterminé après élimination de toutes traces du solvant.

Matière organique extraite

$$\text{MOE}\% = \frac{P_m * 100}{P_x}$$

Avec :

- **P_x** : le poids de la roche broyée contenu dans la cartouche en grammes.
- **P_m** : le poids de 1 ml x 10 de l'extrait de la matière organique [6].

III.5. Analyse des huiles et des extraits de matière organique

III.5.1. Les méthodes chromatographiques

Il existe plusieurs méthodes chromatographiques [5].

- ✓ La chromatographie sur couche mince (CCM) (Thin Layer Chromatography (TLC) en anglais).
- ✓ La chromatographie sur papier.
- ✓ La chromatographie en phase gazeuse (CPG). (Gas Chromatography (GC) en anglais)
- ✓ La chromatographie sur gel.
- ✓ La chromatographie liquide haute pression (CLHP). (High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) en anglais)

Le but général de la chromatographie d'identifier des solutés qualitativement ou quantitativement [5].

III.5.2. Chromatographie en phase liquide (CPL)

Est une technique de séparation de certains analytes dans des matrices complexes à l'aide d'un sorbant en phase stationnaire. La matrice interférente qui n'est pas retenue est ainsi éliminée. Cela permet ainsi d'analyser l'analyte désirée avec une meilleure sensibilité. Dans les dernières années, la technique de rétention des composantes d'une matrice est devenue très populaire. Dans cette technique, le sorbant est choisi de façon à retenir les composantes non-désirées de la matrice et les analytes choisis ne sont pas retenus.

En éliminant les interférents, une meilleure sensibilité est obtenue lors des analyses. Cette technique est très utilisée dans le domaine pétrolier. Dans les deux cas, le sorbant est placé dans une cartouche ou une colonne de chromatographie liquide qui peut retenir différentes quantités d'échantillons.

Le but de cette technique est de séparer les différentes familles d'hydrocarbures, saturés et aromatique, les résines et les asphaltènes (**SARA**).

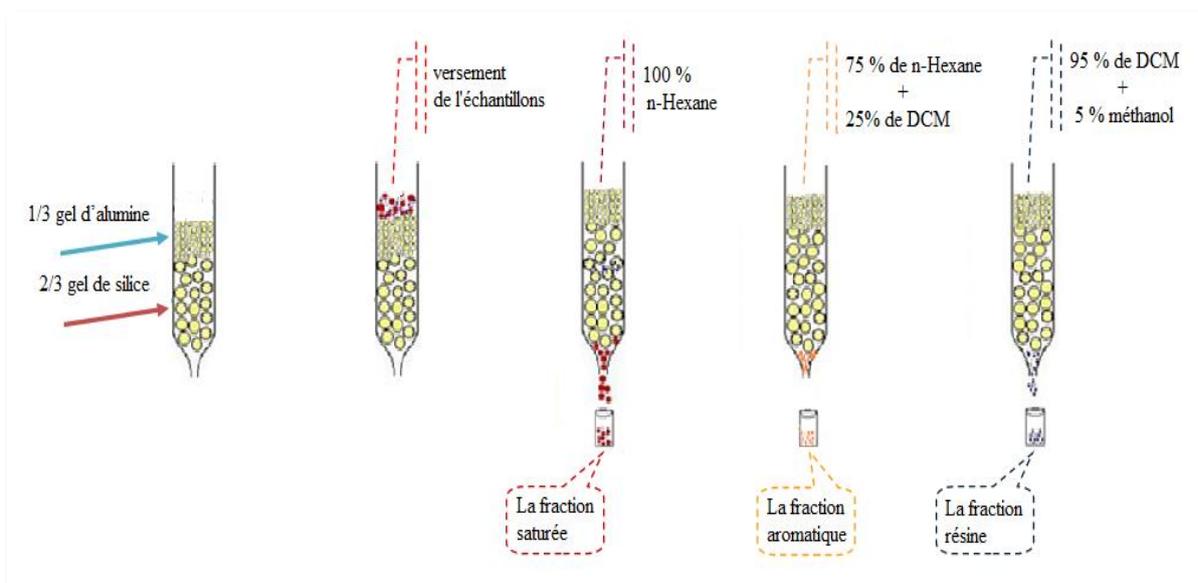


Figure III.7 : Schéma de la chromatographie en phase liquide (CPL).

III.5.3. La chromatographie sur couche mince CCM (TLC/FID)

Cette technique est pratiquée sur un appareil spécifique TLC/ FID, dans cette appareil les plaques en verres sont remplacées par des chromarodes (tiges très fines en verre) recouvertes par une couche mince de gel de silice Si_2O_2 qui ont été activée à 110°C , La détection se fait grâce à un détecteur à ionisation de flamme (FID), l'extrait de la matière organique ou l'huile sont solubilisés dans un solvant de 1,2-dichlorométhane (DCM), pour avoir une meilleure séparation des différentes fractions [6].



Figure III.8: Chromatographie sur couche mince TLC – FID [6].

III.5.4. Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle utilise comme mobile une phase gazeuse (gaz inerte comme l'hélium ou l'azote) et une phase stationnaire solide.

Le mélange à séparer est introduit au moyen d'une seringue dans un injecteur ou il est instantanément vaporisé, le mélange est ensuite introduit dans une colonne capillaire.

Le mélange vaporisé voyage alors le long de la colonne et est séparé. A la sortie de la colonne, les composés rencontrent un organe essentiel qui est appelé détecteur, cet appareil doit donner un signal au passage de chaque constituant, sans interaction avec le gaz vecteur.

Dans notre cas c'est le détecteur FID (détecteur à ionisation de flamme), le gaz pénètre dans une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air. Les composés organiques forment alors des ions collectés par des électrodes, entre lesquelles on applique une différence de potentiel.

Il en résulte un courant électrique recueilli par un électromètre qui le transforme en courant que l'on peut enregistrer [6].

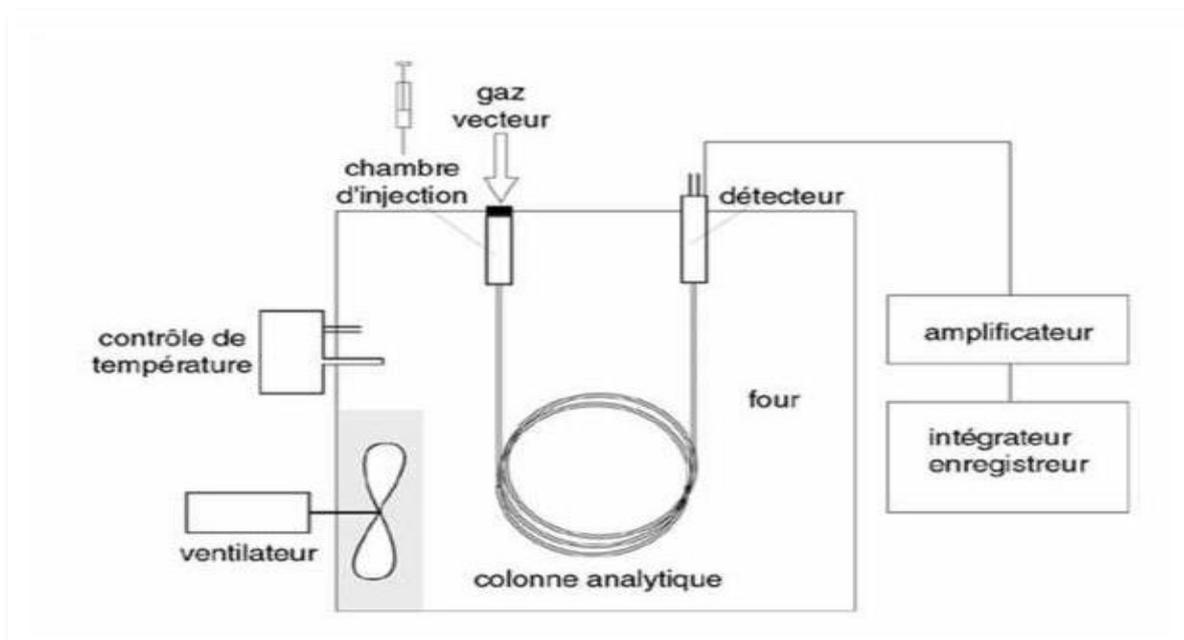


Figure III.9 : Schéma simplifié de la chromatographie en phase gazeuse (CPGC) [7].

III.5.5. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

Le GC/MS se repose sur le même principe que la chromatographie à phase gazeuse à la différence près que cette dernière est équipée d'un détecteur d'ionisation de flamme FID utilisé pour l'analyse des particules organique alors que là GC/MS est équipée d'un spectromètre de masse universelle et surtout plus précise.

Cette méthode Permet l'identification et l'évolution des mélanges complexes (biomarqueurs), contenus dans les extraits de la matière organique et dans huiles brutes.

Ces biomarqueurs, qui sont des composés organiques ayant préservé leur structure de base (fossiles géochimiques), constituent de bons indicateurs de type de la matière organique, sa maturité, son milieu de dépôt et permettent aussi d'établir des corrélations entre, d'une part, les extraits et les huiles (extraits de roche/huile) et d'autre part, entre les huiles (huile/huile).

La procédure analytique comprend les étapes suivantes :

- ✓ Séparation des composés par CPGC.
- ✓ Transfert des composés à la chambre d'ionisation puis l'ionisation.
- ✓ Analyse des masses.
- ✓ Détection de l'ion par (Electron-multiplié).
- ✓ Acquisition et traitement de résultats.

Après la séparation des composés par la CPGC, chaque composé passera dans le spectromètre de masse (SM) où il sera ionisé par un faisceau d'électrons.

Les fragments ionisés sont dérivés dans le champ magnétique du SM où les lourds sont les moins déviés. Le spectre enregistré permettra d'identifier la structure des molécules [6].

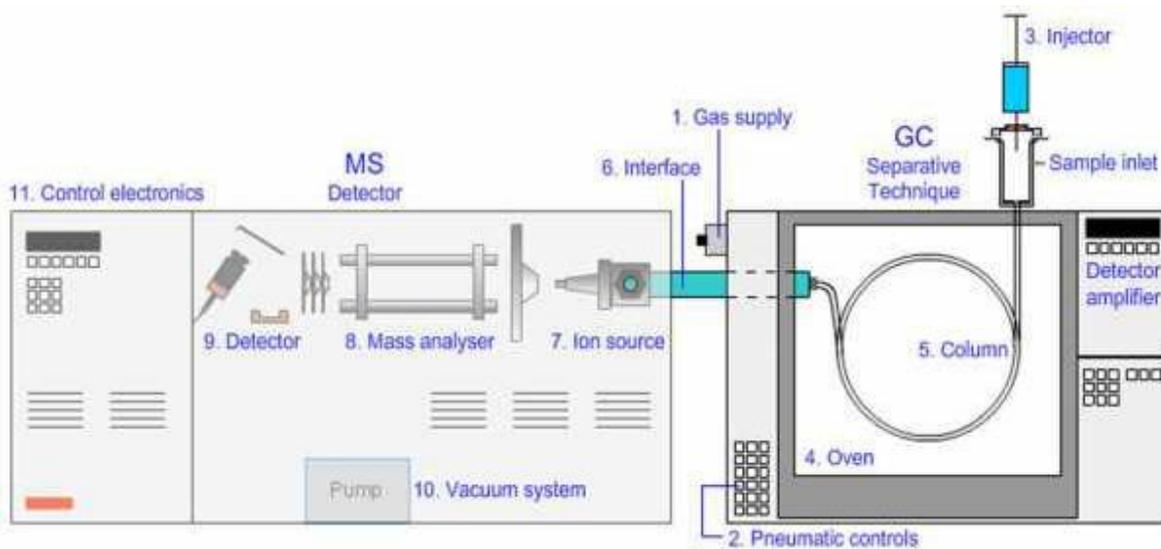


Figure III.10 : Schéma simplifié de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS) [1].

III.6. Prélèvement et préparation des échantillons

L'étude commence par la préparation des échantillons en les lavant à l'eau, en le nettoyant et séchant (figure III.11).



Figure III.11 : Echantillons de carottes et de cuttings.

III.6.1. Extraction de la matière organique des roches-mères

a) Produit :

1. Echantillons de carottes.
2. Dichlorométhane.

b) Equipement de préparation :

1. Broyeur (FRITSCH).
2. La balance.
3. Capsule (Durieux).
4. Montage de soxhlet.
5. Montage de rotavapor.

Ensuite on effectue un broyage fin (figure III.12).



Figure III.12 : Broyage d'échantillons par un broyeur (FRITSCH).

On pèse 20g de roche broyée est mise dans une capsule (Durieux) portant le nom du puits et la côte de l'échantillon.



Figure III.13 : La balance (AE 260 Deltarange).

On introduit la cartouche dans un « Soxhlet » que l'on place entre un réfrigérant où circule de l'eau et un ballon en verre rempli au $\frac{3}{4}$ de dichlorométhane.

La chauffe ballon porté à une température de 40°C, l'extraction de la matière organique s'effectue par dissolution dans le dichlorométhane.

L'extraction est réalisée pendant 72 heures (max) de reflux. L'extraction est terminée lorsque le dichlorométhane devient incolore dans le soxhlet (figure III.14).



Figure III.14: Extraction par soxhlet.

La séparation du solvant de l'extrait est faite à l'aide d'un Rotavapor (figure III.15).



Figure III.15: Rotavapor (Buchi R 110).

III.6.2. Chromatographique en phase liquide (CPL)

a) **Produit :**

1. Echantillons d'huile.
2. Dichlorométhane (DCM).
3. Gel de silice activé.
4. Gel d'alumine activé.
5. 100% N-hexane.
6. Mélange de 75 % de n-Hexane et 25% de DCM.

b) **Equipement de préparation :**

1. La colonne.
2. Filtre.
3. Flacons.
4. Seringue de 10 ml.
5. Bécher.
6. Centrifugeuse.
7. Support de colonne.

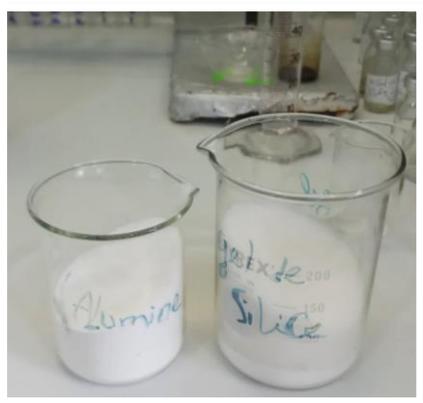
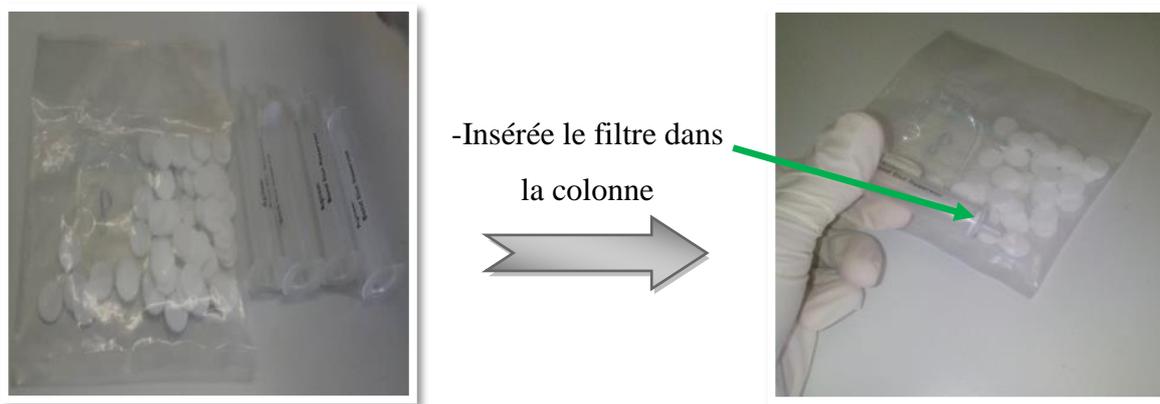
La fraction asphaltènes étant éliminée de l'huile brute (par di-asphaltage) ou de l'extrait de matière organique cas de pétrole brut (Figure III.16).



Figure III.16: Elimination des asphaltènes par di-asphaltage à l'aide d'une centrifugeuse (ROTOFOX 7).

Le filtrat obtenu ou la fraction maltène est soumis à une séparation sur colonne en verre remplie au 2/3 gel de silice (Si_2O_2) et au 1/3 de gel d'alumine (Al_2O_3) préalablement activés à 110°C (Figure III.17).

a) La préparation de la colonne



-Les deux gels activés à 110°C dans l'étuve

-Remplissage 2/3 gel de silice



-Remplissage 1/3 gel d'alumine

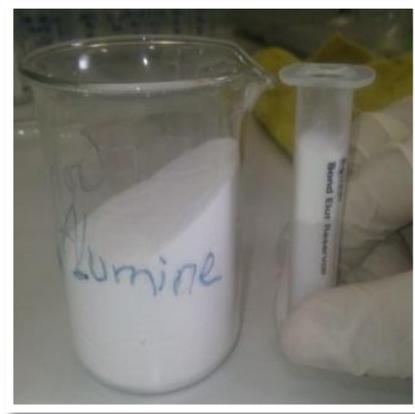




Figure III.17: Colonne préparée.

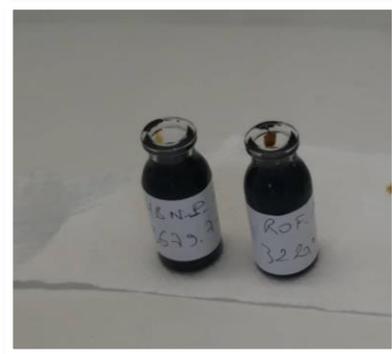
Les solvants organiques sont :

- ✓ La fraction saturée, éluee par le 100% n-Hexane.
- ✓ La fraction aromatique, éluee par un mélange de 75 % de n-Hexane et 25% de DCM.
- ✓ La fraction résine, éluee par un mélange de 95 % de DCM et 5 % méthanol.

b) Récupération des fractions

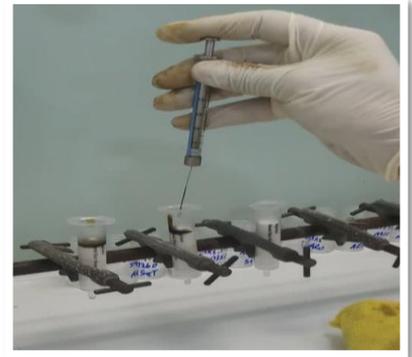


-Remplissage des flacons





-Introduction les échantillons
dans les colonnes



-Versement de
100 % n-Hexane



-Versement un
mélange de 75 %
de n-Hexane et
25% de DCM

III.7. Les procédés analytiques chromatographiques

III.7.1. La chromatographie sur couche mince CCM (TLC/FID)

a) Produits :

1. L'huile ou l'extrait de la matière organique.
2. N-hexane.
3. Mélange 20 % n-Hexane 80 % Toluène.
4. Mélange 95 % de DCM et 5 % de Méthanol.
5. DCM.
6. L'acide sulfurique.
7. D'eau distillée.

b) Equipement de préparation :

1. Vial.
2. Balance.
3. Les chromarodes.
4. Seringue de 10 ml.
5. Déposeur d'échantillon automatique.
6. TLC (CCM).
7. Détecteur à ionisation de flamme (FID), l'IATROSCAN MK-6.
8. Trio cuve.
9. Le four de séchage.

Pour avoir une meilleure séparation des différentes fractions on doit suivre les étapes suivantes :

- **Etape 1 :** Saturation des tiges dans une cuvette contenant un mélange de 35 % d'acide sulfurique (l'acide sulfurique concentré est un agent hydratant efficace, il fixe l'humidité des composés) et 65 % d'eau distillée pendant 11 minutes.
- **Etape 2 :** Nettoyage des chromarodes par le brulage successif à température de [800°C-1000°C] dans l'IATROSCAN MK-6 (Figure III.18).



Figure III.18: Nettoyage des chromarodes (scan blanche).

- **Etape 3 :** Préparation des solvants d'élution pour chaque fraction :
 - solution I : 100% n-Hexane pour la fraction saturée.
 - solution II : Mélange 20 % n-Hexane 80 % Toluène pour la fraction aromatique.
 - solution III : Mélange 95 % de DCM et 5 % de Méthanol pour la fraction des résines.
- **Etape 4 :** Préparation de la cuve de développement ; installer le papier filtre sur un coté de la cuve (pour la saturation de cette dernière), mettre le solvant organique dans la cuve de façon à ce que le niveau ne dépasse pas le haut des clips métalliques du support des chromarodes. Fermé la cuve et laisser saturer (Figure III.19).



Figure III.19: Les solvants et les cuve d'élution.

- **Etape 5 :** Préparation et dépôt de l'échantillon d'huile.
Peser 100 mg de l'huile dilué dans 1 ml de DCM.



-Prélèvement de l'échantillon.



On pèse 100 mg.



-L'huile diluée dans 1 ml
de DCM.



Installer les chromarodes préalablement nettoyés sur le déposeur d'échantillon semi-automatique ou automatique (Figure III.20).



Figure III.20: Déposeur d'échantillon automatique et semi-automatique.

Pour une bonne précision on utilise le déposeur automatique.

- **Etape 6 :** Elution des hydrocarbures saturés dans une cuvette contenant 100 ml de n-Hexane, on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 9.5 cm (Figure III.21).



Figure III.21: Elution des saturés.

- **Etape 7 :** Les hydrocarbures aromatiques sont élués ensuite dans une cuvette contenant 100 ml d'un mélange 20 % n-Hexane et 80 % Toluène jusqu'à une hauteur de 5 cm (Figure III.22).

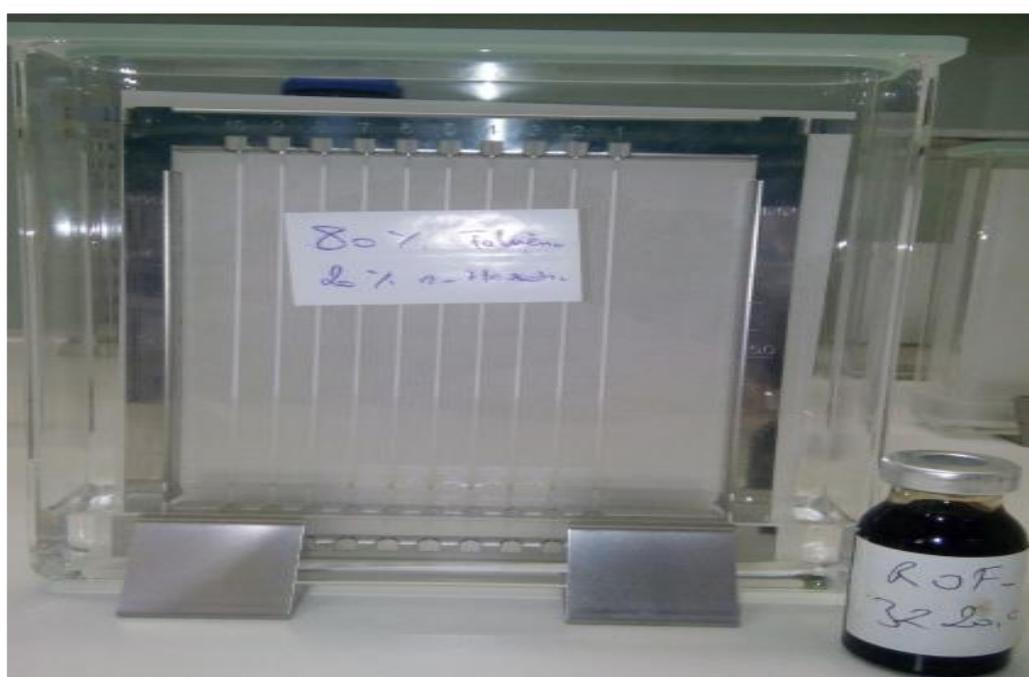


Figure III.22: Elution des aromatiques.

- **Etape 8 :** Les résines sont éluées ensuite dans une cuvette contenant 100 ml d'un mélange 95 % de DCM et 5 % de Méthanol jusqu'à une hauteur de 2.5 cm.



Figure III.23: Le four pour sécher les chromarodes.

Les différentes fractions sont brûlées et détectées à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme - FID (Figure III.24). La détection s'effectue au sein d'une flamme dans laquelle les éluants sont vaporisés puis ionisés, la cathode piège les ions positifs et donne un signal. On obtient finalement un chromatogramme, après traitement par le logiciel on obtient des pourcentages des différentes familles d'hydrocarbures SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphalthènes).



Figure III.24: Chromatographie sur couche mince TLC - FID (IatroscanMK6).

III.8. Analyse par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)

Les analyses en chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC) ont été effectuées dans le laboratoire de CRD sur le chromatographe SHIMADZ (Agilent technologies, 7890B). Les conditions opératoires sont les suivantes :

1. L'analyse de la fraction lourde est réalisée dans les conditions suivantes :
 - a. **Injecteur** : (FID) Température : 280°C.
 - b. **Gaz vecteur** : Hélium N60.
 - c. **Four** : Température initiale 60°C pendant 5 minutes puis une pente de 4°C par minute Jusqu'à T finale=300°C pendant 10 minutes.
 - d. **Colonne** : HP-1 (méthyl sicloxane) ; 30m x 0,20mm x 0.33µm.
2. L'analyse de la fraction légère est réalisée dans les conditions suivantes :
 - a. **Injecteur** : (FID) Température : 280°C.
 - b. **Gaz vecteur** : Hélium N60.
 - c. **Four** : Température initiale 60°C pendant 5 minutes puis une pente de 4°C par minute Jusqu'à T finale=300°C pendant 10 minutes.
 - d. **Colonne** : HP-1 (méthyl sicloxane) ; 60m x 0,20mm x 0.33µm.



Figure III.25: Appareil CPGC (2010-plus SHIMADZ).

III.9. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

La fraction saturée ou aromatique récupérée grâce à la CPL est laissée sécher sous une hotte, puis elle est solubilisée avec du dichlorométhane (DCM) avant d'être injectée manuellement. Les analyses ont été effectuées avec une chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) ; SHIMADZ (Agilent technologies, 5977A, MSD) avec les paramètres d'acquisition suivants :

- a. **Injecteur** : injection manuelle ; température : 280°C.
- b. **Gaz vecteur** : Hélium N60.
- c. **Four** : Température initiale 60°C, Temps initial=0 min ; Pente 1= 8°C /min
 - Température 1= 175°C. Pente 2 = 6°C/min.
 - Température 2= 225°C. Pente 3= 4°C /min.
 - Température finale = 300°C temps final = 20 min.
- a. **Colonne** : HP-5 (crosslinked 5% phenyl méthyl siloxane) ; 30m x 0,25mm x 0.25µm. Ions demandés (M/Z) :191 et 217.



Figure III.26: Appareil GC /MS, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Références bibliographiques chapitre III

1. **A.Mouzaia**, Rapport interne, Sonatrach CRD, Etude géochimique, d'oued Mya, **2015**.
2. **IFP**, pyrolyse Rock-Eval 6 training-Vinci-Technologies, Sonatrach CRD, **2014**.
3. **B.P.Tissot et D.H.Welte**, Petroleum formation and occurrence, Berlin, **1978**.
4. **N. Djermane**, Mémoire de magister, Biochimie appliquée, Biochimie des produits naturels d'origine végétale.
5. **L.Melle Hadeif**, Mémoire de magister, Médecine vétérinaire, hygiène alimentaire, **2008**.
6. **B. Durand**, A History of Organic Geochemistry, Oil and Gas Science and Technology – Revue de l'institut français du pétrole (IFP), Vol (58) N° 2, p203-231, **2003**.
7. **P. Petko Ivanov**, Thèse de doctorat, Université de toulouse, Étude des procédés d'extraction et de purification, **2010**.

CHAPITRE IV

RESULTAT ET DISCUSSION

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord la zone du prélèvement des différents échantillons étudiés : Huile (H) et Extrait (Ex).

Ensuite, on procédera à l'étalement des différents résultats expérimentaux avec leurs interprétations. Les différentes méthodes d'analyse utilisés : TLC/FID, CPGC et GC/MS sur 04 échantillons des huiles et 03 extraits du bassin de BERKINE.

IV.2. Situation Géographique et Géologique du bassin de BERKINE

IV.2.1. Situation géographique

Le bassin de BERKINE se situe dans l'erg oriental, du Sahara algérien entre les latitudes 29° et 34° Nord et les longitudes 5° et 10° Est, à l'Est des champs de Hassi Messoud, Rhourde El Baguel et Rhourde Nouss. Il s'étend sur trois pays, La partie occidentale située en Algérie, la partie orientale située en Libye et le sud de la Tunisie pour sa partie septentrionale.

IV.1.2. Situation géologique

De point de vue géologique, le bassin de BERKINE, est de type intracratonique, il se situe dans la partie Nord Est de la plate forme saharienne. Sa superficie globale est de 102 395 km².

Les limites du bassin de BERKINE sont :

- a) Les frontières : tunisiennes et libyennes à l'est.
- b) Bassin d'Illizi au sud.
- c) Dôme de Dahar au nord.
- d) Hassi-Messoud à l'ouest.

IV.3. Interprétations des Résultats

Dans le but d'établir des corrélations huiles-roches mères et huiles-huiles, trois échantillons de roches (03 échantillons appartenant de différentes natures carotte et cuttings), ainsi que les 04 échantillons des huiles appartenant au réservoir ont été sélectionnés, sur la base des résultats du carbone (COT) et de la pyrolyse (S1) pour l'extraction et l'analyse par CPGC et GCMS de leurs hydrocarbures libres.

IV.4. Etude des huiles par TLC/FID

Le tableau IV.1 regroupe la composition par famille des hydrocarbures (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) obtenus par chromatographie sur couche mince couplée à un détecteur à ionisation de flamme (TLC/FID).

Tableau IV.1 : Résultats obtenus par TLC/FID.

Extraits/Huiles	%Saturés	%Aromatiques	%Résines	% Asphaltènes
H1	75.00	20.50	3.80	0.70
H2	60.50	27.20	6.30	6.00
H3	63.10	24.50	7.50	4.80
H4	64.60	23.80	6.90	4.70

Ces résultats peuvent nous aider à interpréter les résultats obtenus par les CPGC et CGMS.

La comparaison des pourcentages des saturés et aromatiques par rapport aux produits lourds (résines + asphaltènes) (figure IV.2).

La composition par famille des hydrocarbures montre que les huiles contiennent une teneur élevée en hydrocarbures saturés et aromatiques d'où une nature mature de ces huiles.

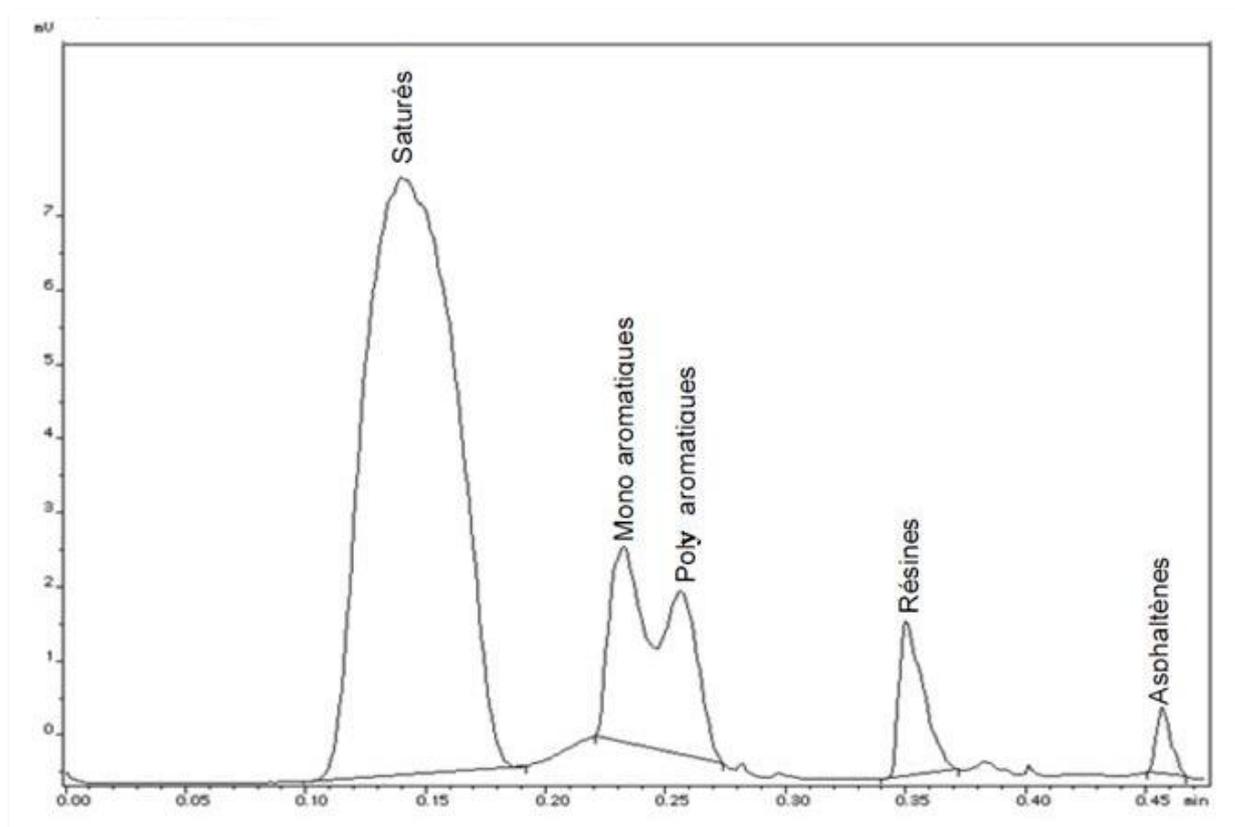


Figure IV.2: Chromatogramme de TLC-FID pour les huiles.

IV.5. Résultats d'analyse des huiles

IV.5.1. Etude de fraction légère des huiles par (CPGC)

a) Paraffinité/Aromaticité : Diagramme de THOMPSON

La figure IV.3 illustre le diagramme proposé par THOMPSON [2], en se basant sur la faible volatilité du toluène ($T_{\text{ébu}} = 110.6^{\circ}\text{C}$) et du méthylcyclohexane ($T_{\text{ébu}} = 100.9^{\circ}\text{C}$) par rapport au n-Heptane C_7 ($T_{\text{ébu}} = 98.5^{\circ}\text{C}$).

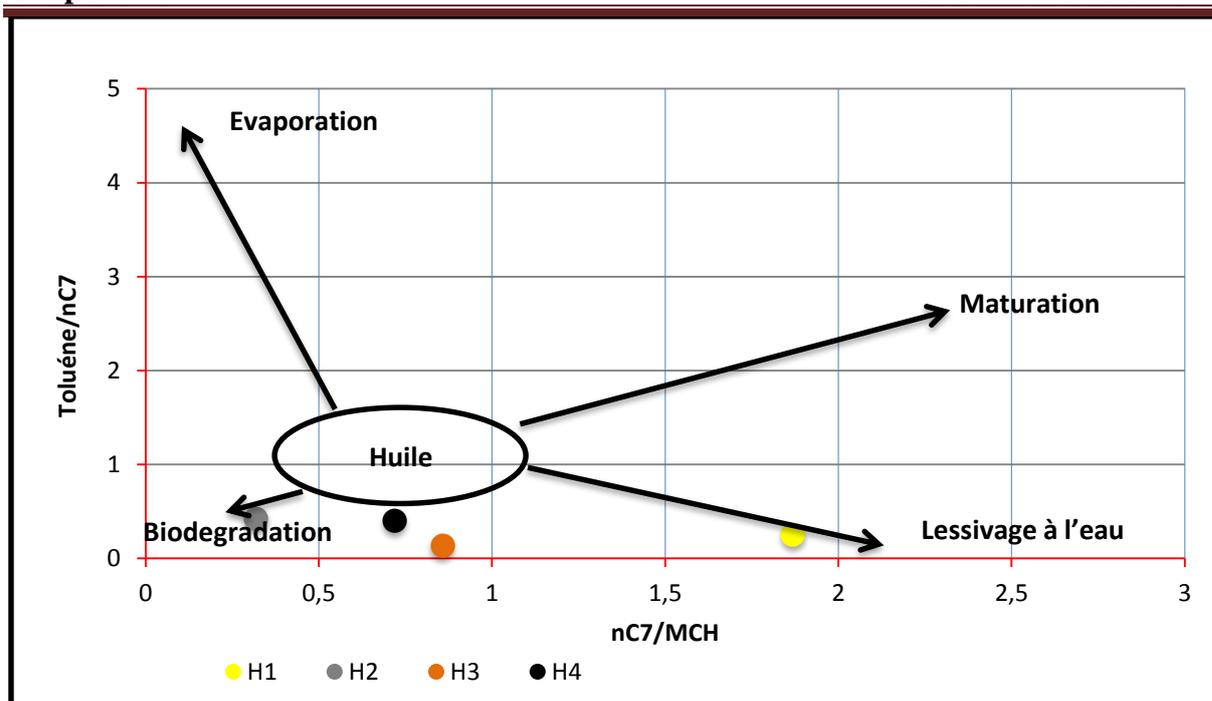


Figure IV.3: Diagramme de THOMPSON [2].

- On remarque d'après ce diagramme (figure IV.3) que l'échantillon H1 a subi un lessivage à l'eau, et par contre l'huile H2 a été affecté par une biodégradation.
- Les deux huiles H3 et H4 ont subi un lessivage à l'eau avec une légère biodégradation pour confirmer ce résultat on utilise le diagramme C7OTSD (C7 oïl transformation star diagramme) (figure IV.4).

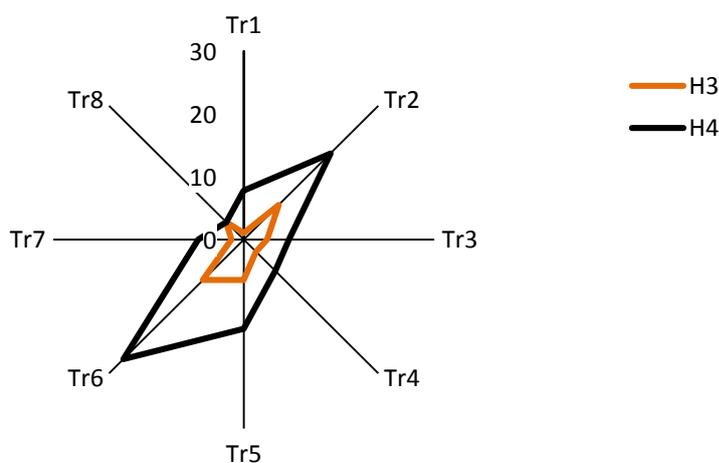


Figure IV.4: Diagramme de C7OTSD.

Les paramètres Tr1, Tr2, Tr3, Tr4, Tr5, Tr6, Tr7 et Tr8 utilisées pour expliquer toute sorte de transformation subite par les huiles dans les gisements ou au cours de la migration. Le paramètre Tr1 mesure l'affectation des huiles par le lessivage à l'eau. Le paramètre Tr6 mesure l'affectation des huiles par le fractionnement. Le paramètre Tr2, Tr3, Tr4, Tr5 et Tr7 mesure l'affectation des huiles par la biodégradation. Le paramètre Tr8 est le plus stable et n'est pas affecté par aucune transformation.

- Le diagramme de C7OTSD (C7 oil transformation star diagram) (figure IV.4) montre que les deux huiles H3 et H4 ont subi un lessivage à l'eau avec une légère biodégradation d'après la faible affectation des paramètres Tr2, Tr3, Tr4, Tr5 et Tr7 qui indique une légère biodégradation. Le Tr1 confirme l'affectation des huiles par le lessivage à l'eau.

IV.5.2. Etude de fraction lourde

a) Classification des échantillons par le calcul des coefficient géochimique K1et K2 :

La répartition des normaux alcanes est traduite par des coefficients géochimiques K1 et K2, ceux-ci nous ont permis de classer les échantillons en huile et condensats (lourde et légère), Les résultats sont présentés sur le tableau IV.2 et illustrés par les diagrammes de coefficients géochimiques (figures IV.5 et IV.6).

Tableau IV.2: les résultats des coefficients géochimique K1 et K2.

	K1	K2	Nature
H1	0.84	1.97	Huile légère
H2	0.86	1.81	Huile légère
H3	0.92	1.53	Huile légère
H4	0.78	1.65	Huile légère

Avec
$$K1 = \frac{nC13 - nC15}{nC15 - nC19}$$

$$K2 = \frac{nC15 - nC19}{nC19 - nC23}$$

N.B : Le coefficient K2 a été utilisé pour confirmer les résultats de K1.

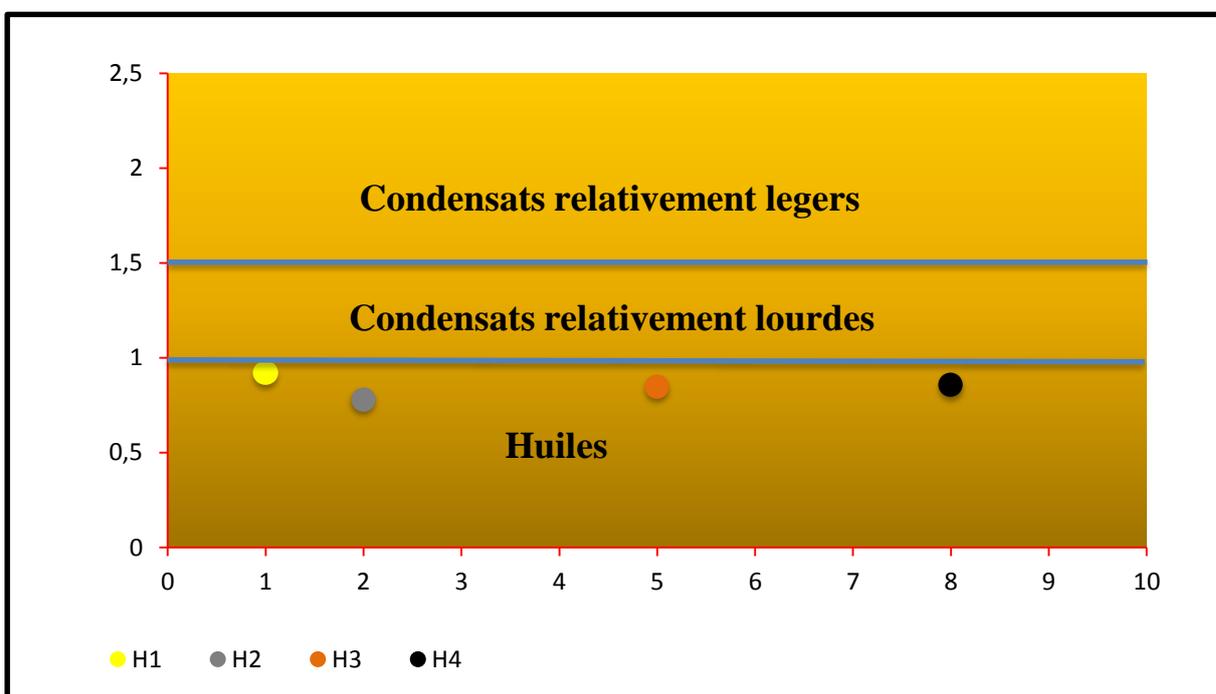


Figure IV.5: Diagramme de coefficient géochimique K1.

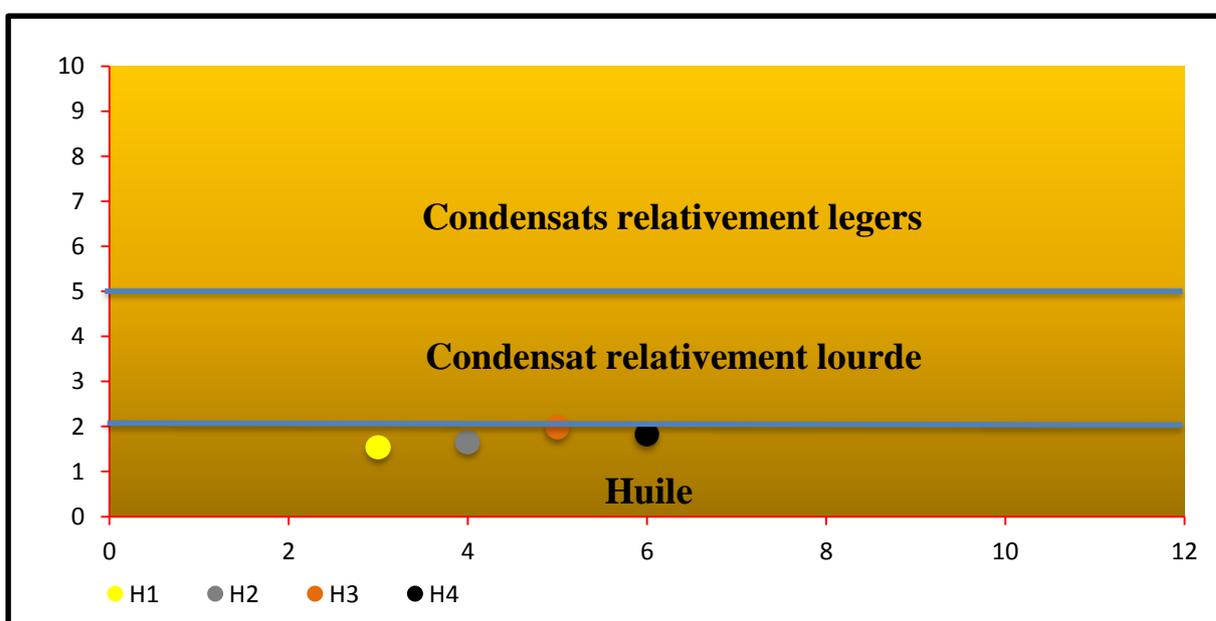


Figure IV.6: Diagramme de coefficient géochimique K2.

b) Milieu de dépôt et l'origine/ maturité :

- D'après la distribution des n-alcanes pour les quatre échantillons sont unimodaux uniformément décroissants (voir annexes : les chromatogrammes des huiles par CPGC la fraction lourde) montrent que les 04 huiles sont issues d'une matière organique du type marine.
- L'analyse par CPGC effectuée sur les fractions lourdes des quatre échantillons montre que la matière organique qui a généré ces échantillons, est déposée dans un milieu relativement réducteur. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Résultats obtenus par la CPGC des huiles.

Sondage	Pr/Ph	Pr/nC17	Ph/nC18
H1	1.55	0.32	0.25
H2	1.57	0.26	0.20
H3	1.60	0.21	0.20
H4	1.05	0.38	0.42

La figure IV.7. présente le milieu de dépôt et de maturité des huiles.

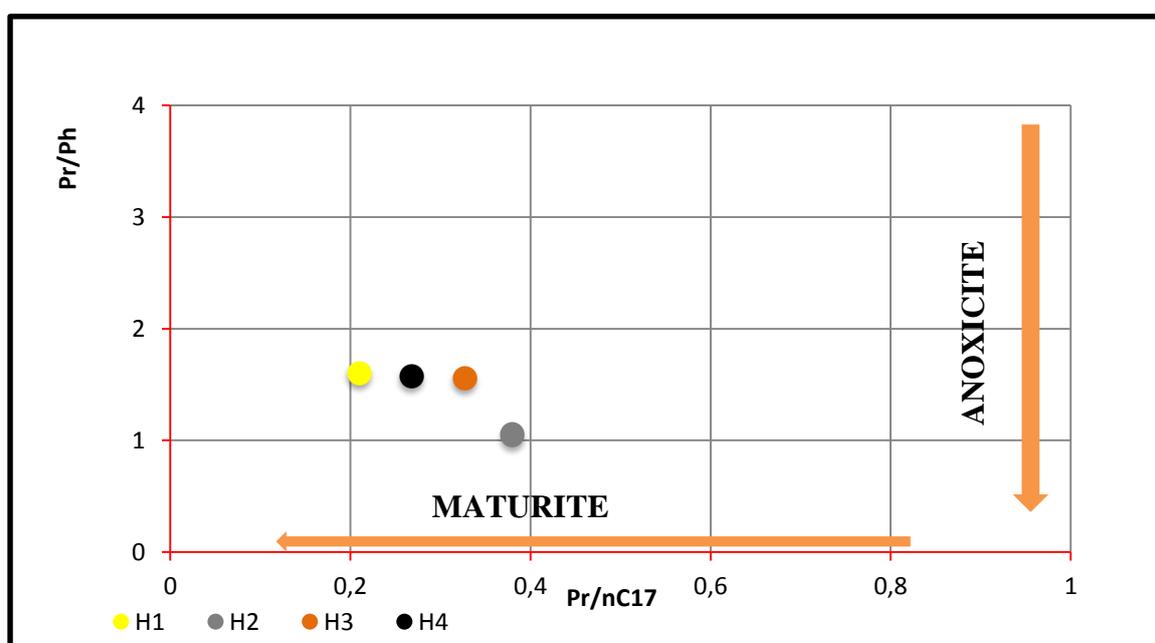


Figure IV.7: Diagramme de milieu de dépôt - maturité des huiles.

• D'après le tableau IV.3 montre que les valeurs des rapports Pr/nC17 et Ph/nC18 varient de 0,21 à 0,38 et 0,20 à 0,42 respectivement. L'ensemble des valeurs des rapports Pr/nC17 et Ph/nC18 sont inférieures à 0.5. Donc, l'abondance des n-alcanes nC17 et nC18 sont supérieures par rapport aux isoprénoïdes (Pr et Ph) (figure IV.8). Ce résultat confirme que les 4 huiles sont matures [3].

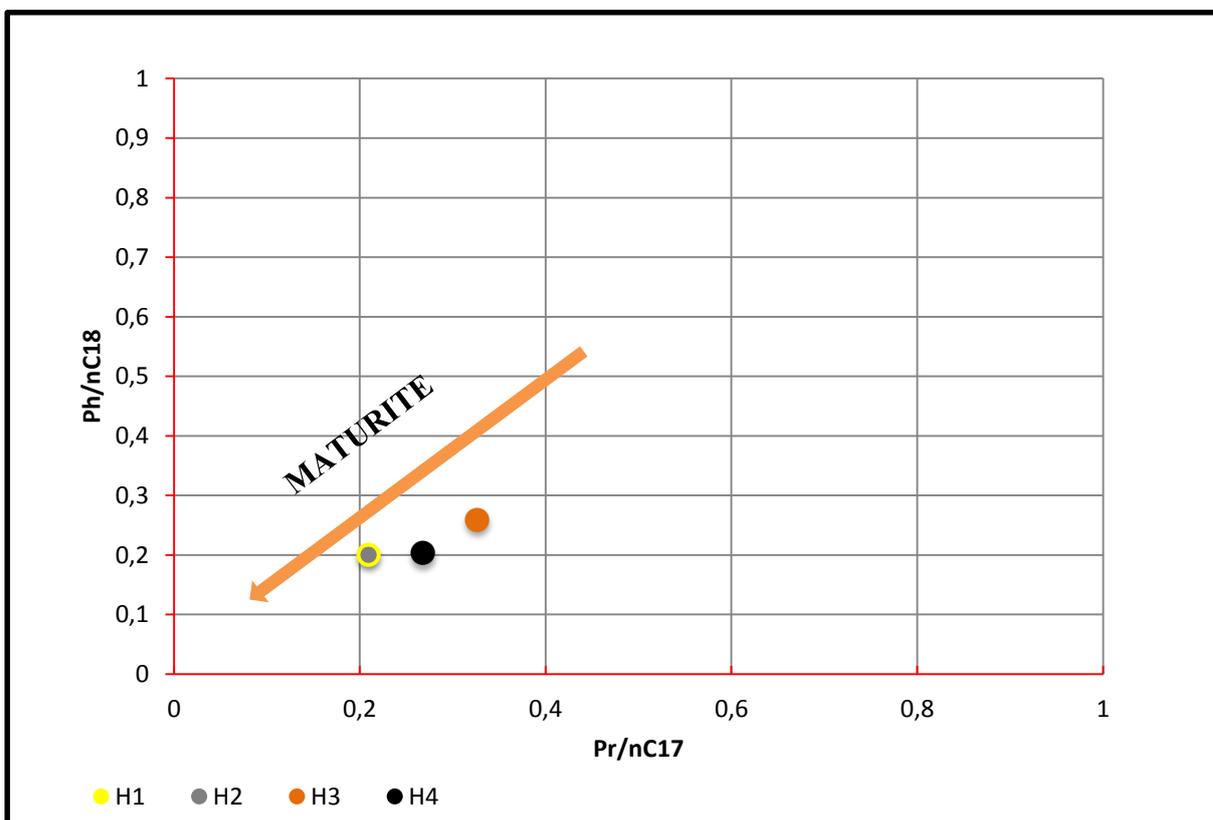


Figure IV.8: Diagramme de maturité des huiles.

IV.5.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC/MS)

IV.5.3.1. Etude de fraction saturée

Les échantillons H1, H2, H3 et H4 ont été analysés par GC/MS pour les biomarqueurs saturés et aromatiques.

- Les résultats obtenus par GC/MS sont rapportés dans le tableau IV.4 pour les biomarqueurs saturés (les terpanes $M/Z=191$ et les stéranes $M/Z=217$). D'après les résultats, nous constatons que la matière organique qui a généré les huiles H1 et H2 est marine bactérienne. Nous observons aussi la prédominance des pentacycliques (hopane) par rapport aux tricycliques et par rapport aux stéranes pour les deux échantillons

étudiés (H1 et H2). Par contre, l'origine de l'huile H4 est marin algaire qui est dû à la prédominance des tricycliques par rapport aux pentacycliques (hopane) (Figure IV.9).

- D'autre part, l'huile H3 est générée par une matière organique d'origine marine mixte (bactérienne et algaire).

Tableau IV.4: Résultats obtenus par la GC/MS des huiles.

Les huiles	C23tri/C23tri +C30hop	C29 $\alpha\alpha$ R/C30hop	C29norhop/C30hop	Ts/Ts+ Tm	C29stérane $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	C29 $\alpha\alpha$ S/C29 $\alpha\alpha$ S+C29 $\alpha\alpha$ R
H1	0.12	0.21	0.79	0.49	0.52	0.44
H2	0.16	0.26	0.83	0.46	0.37	0.45
H3	0.47	0.20	0.30	0.54	0.44	0.51
H4	0.62	0.13	0.67	0.47	0.48	0.54

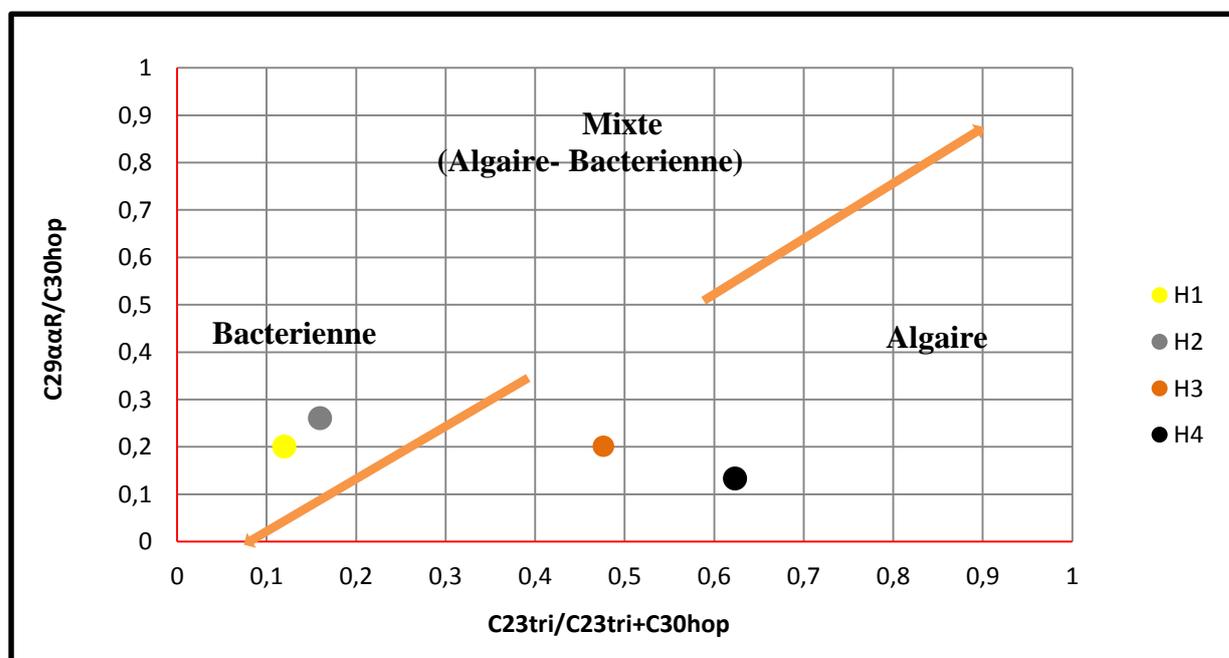


Figure IV.9: Diagramme du type de matière organique des huiles.

- Pour les huiles H1, H2 et H4 (tableau IV.4). Les valeurs Ts/Ts+Tm sont inférieures à 0.5 et les valeurs du rapport C29Nhop/C30hop sont inférieures à 1. Ces résultats montrent que la matière organique est déposée dans un milieu marneux (mélange carbonaté et argileux) (figure IV.10) [3].
- Par contre, l'huile H3 a des valeurs C29norhop/C30hop < 1 et Ts/Ts+Tm > 0.5. Ces résultats montrent que la matière organique est déposée dans un milieu argileux (figure IV.10).

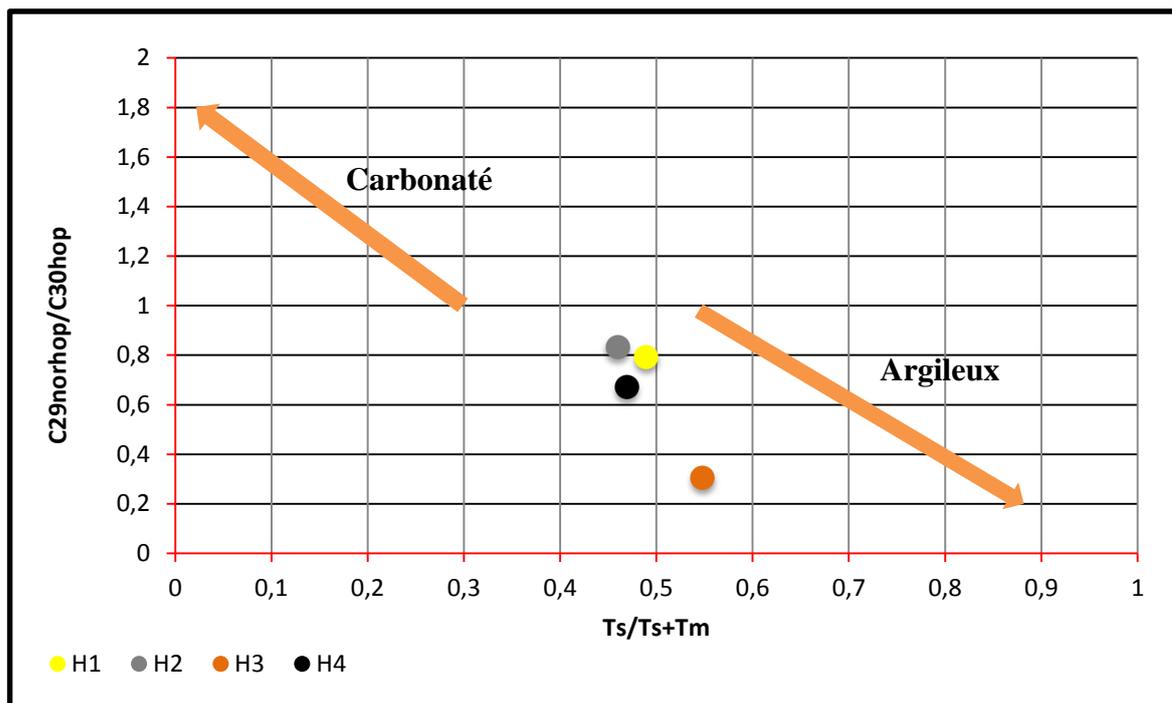


Figure IV.10: Diagramme de milieu de dépôt des huiles.

- Le rapport C29stérane $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ variant de 0,44 à 0,52. Ce résultat montre que les huiles analysées sont matures (figure IV.11).

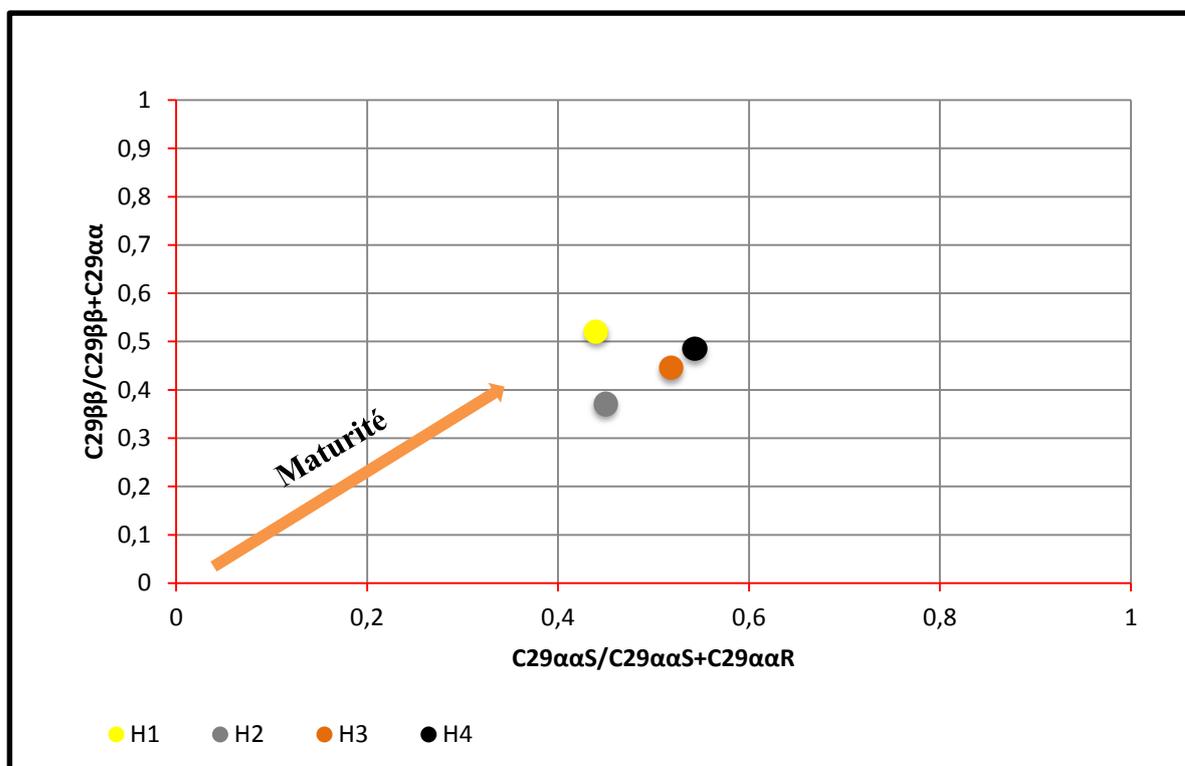


Figure IV.11: Diagramme de maturité des huiles.

IV.5.3.2. Etude de fraction aromatique

D'après l'analyse par GC/MS des biomarqueurs aromatiques (phénanthrènes, tri-aromatiques stéranes et thiophènes) a confirmé la maturité de ces huiles, ceci d'après les valeurs du 1-méthyle phénanthrènes Index (1-MPI) variant de 0.67 à 1.10 (figure IV.12) et les valeurs de la vitrinite réflectance équivalente calculée (%Req) allant de 0.80 à 1.06 (figure IV.13).

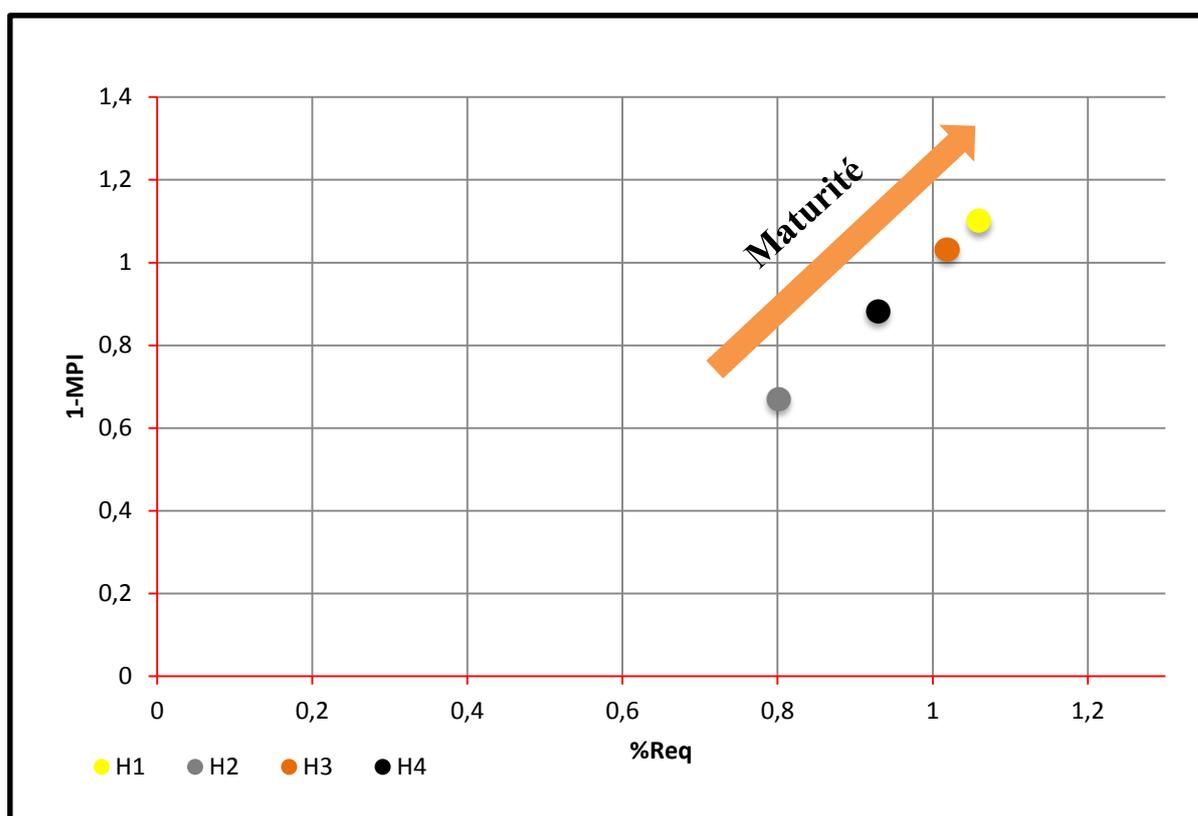


Figure IV.12: Diagramme de maturité des huiles de la fraction aromatique.

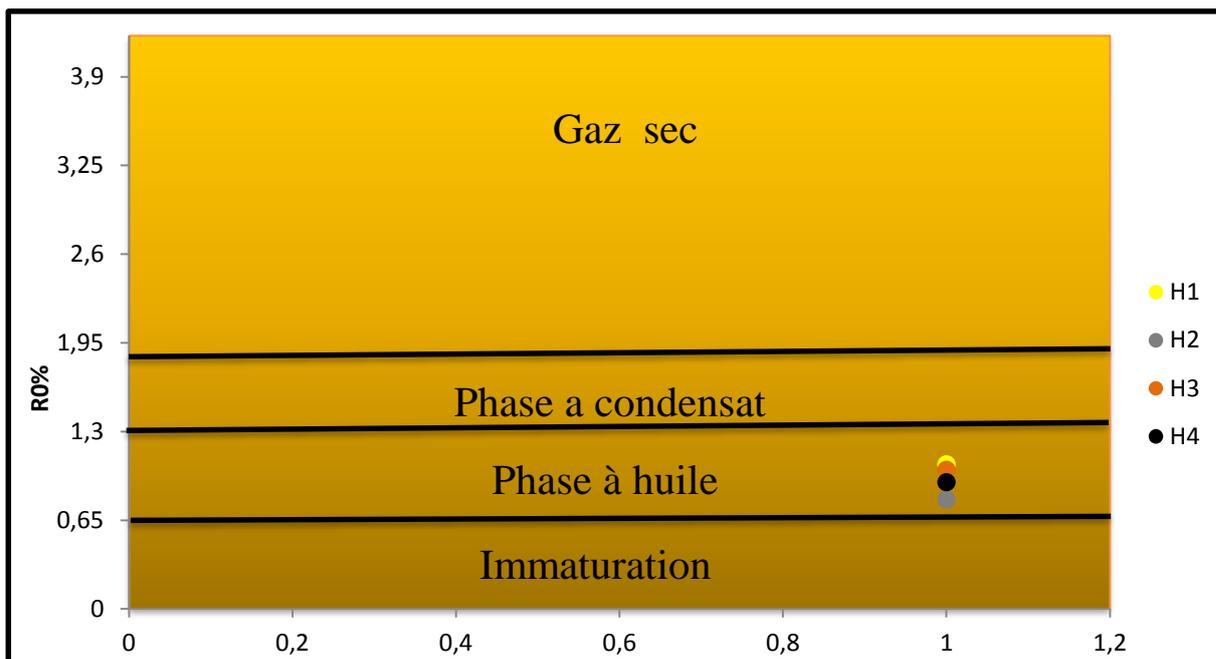


Figure IV.13: Diagramme la vitrinite réflectance équivalente calculée (%Req).

IV.6. Résultats d'analyse des extraits

IV.6.1. Etude de fraction lourde (CPGC)

a) Milieu de dépôt et l'origine/maturité

Les résultats de l'analyse par CPGC des extraits Ex1, Ex2 et Ex3 sont regroupés dans le tableaux IV.5.

Tableau IV.5: Résultats obtenus par CPGC des extraits.

Sondage	Pr/Ph	Pr/nC17	Ph/nC18
Ex1	1.59	0.06	0.02
Ex2	1.43	0.07	0.05
Ex3	2.08	0.03	0.01

- L'analyse par CPGC effectuée sur les fractions lourdes des (03) échantillons d'extraits de matière organique montre que la distribution des n-alcanes est régulière décroissante appartenant au type marin pour tous les échantillons (voir annexes chromatographie des extraits par CPGC la fraction lourde).

- Les valeurs du rapport Pr/Ph sont comprises entre 1.43 et 2.08 indiquent que les extraits sont issus d'un milieu relativement réducteur ($1 > \text{Pr/Ph} < 3$) (figure IV.14) [3].

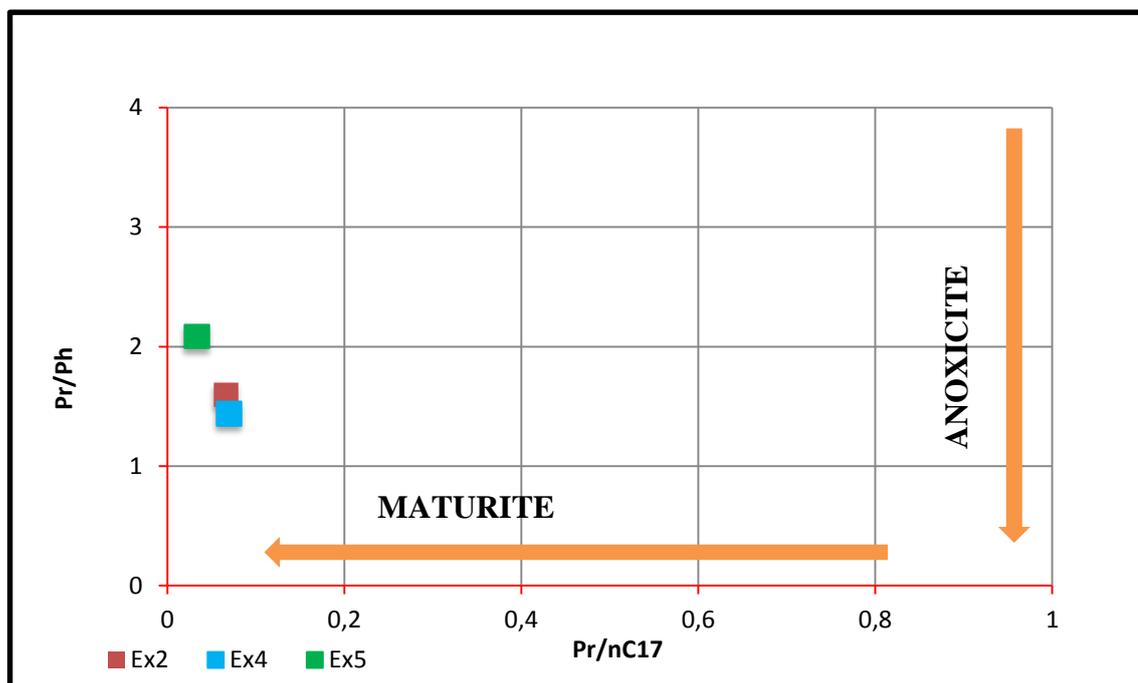


Figure IV.14: Diagramme de milieu de dépôt - maturité des extraits.

- Les valeurs du rapport Ph/nC18 variant de 0.01 à 0.05 (tableau IV.5). Ces résultats confirment que tous les échantillons sont matures (figure IV.15).

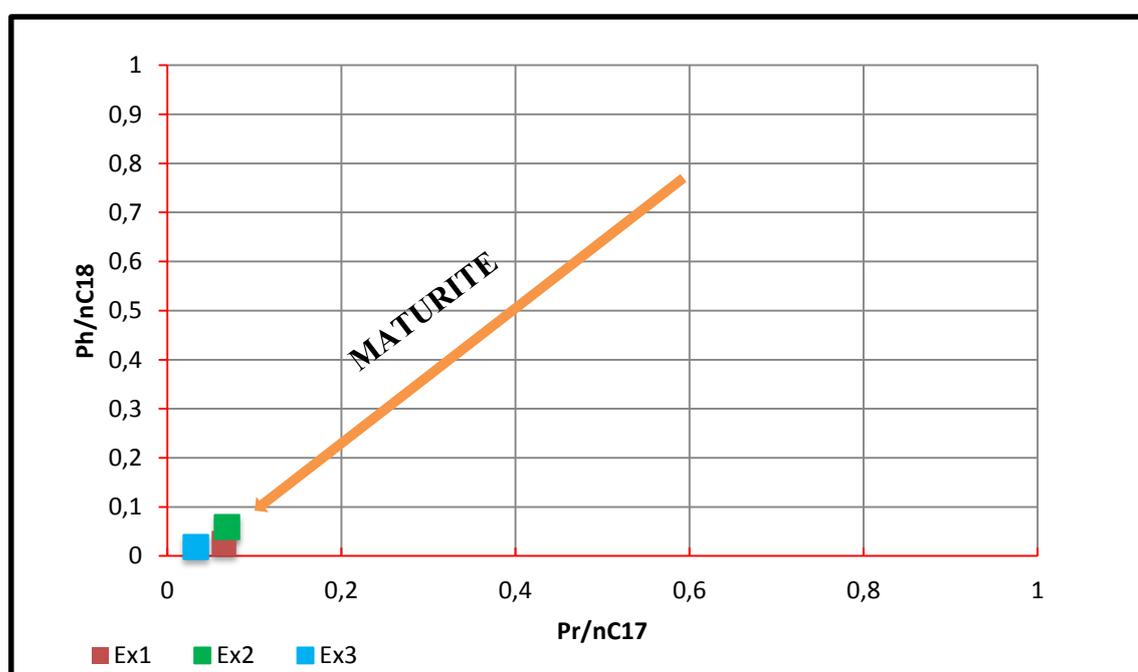


Figure IV.15: Diagramme de maturité des extraits.

IV.6.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC/MS)

IV.6.2.1. Etude de fraction saturée

La distribution des triterpanes et les stéranes montre la prédominance des pentacycliques par rapport aux tricycliques et par rapport aux stéranes, d'après le (tableau IV.6), les valeurs du rapport $C_{23}tricy / C_{23}tricy + C_{30}hop$ varient entre 0.08 et 0.52 et les valeurs du rapport $C_{29}stér20\alpha / C_{30}hop$ sont comprises entre 0.05 et 0.25.

Tableau IV.6: Résultats obtenus par la GC/MS des extraits.

	$C_{23}tri / C_{23}tri + C_{30}hop$	$C_{29}\alpha R / C_{30}hop$	$C_{29}norhop / C_{30}hop$	$Ts / Ts + Tm$	$C_{29}\alpha S / C_{29}\alpha S + C_{29}\alpha R$	$C_{29}\beta\beta / C_{29}\beta\beta + C_{29}\alpha$
Ex1	0,48	0,18	1,16	0,39	0,42	0,44
Ex2	0,17	0,05	0,21	0,71	0,40	0,51
Ex3	0,08	0,25	0,83	0,48	0,42	0,34

Les résultats obtenus des Ex2 et Ex3 montrent que l'origine de la matière organique est marin bactérienne. Par contre l'origine de Ex1 est marin mixte (Algaire-Bactérienne) (figure IV.16).

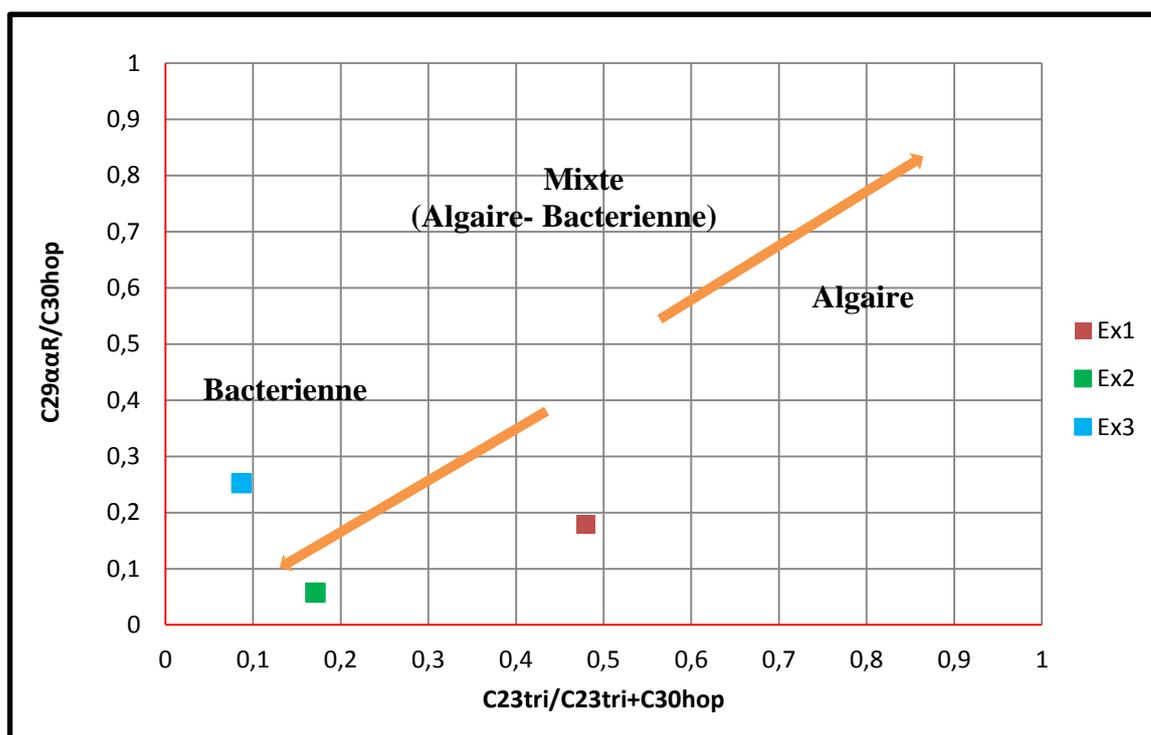


Figure IV.16: Diagramme du type de matière organique des extraits.

- Les valeurs des deux rapport $C_{29}\text{stéran}\alpha_{20S}/(S\alpha\alpha+R\alpha\alpha)$ et $C_{29}\text{stéran}\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ confirment que tous les extraits sont au même stade de maturation (figure IV.17)[3].

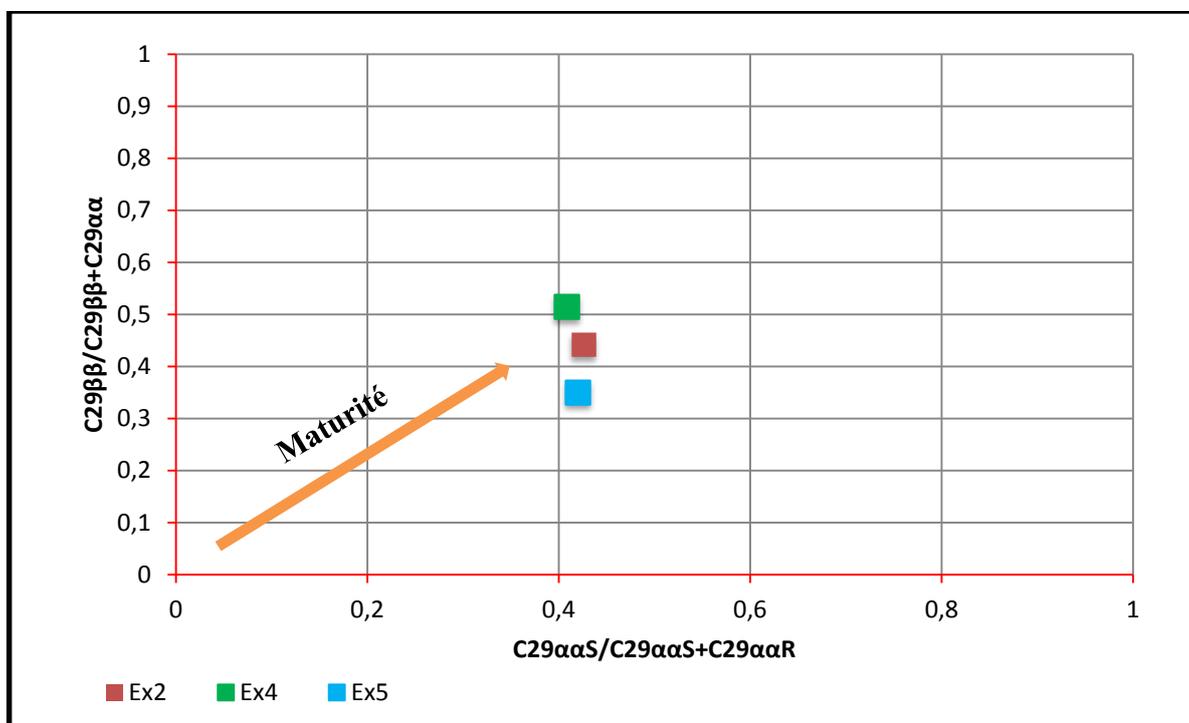


Figure IV.17: Diagramme de maturité des extraits.

- Le rapport $T_s/T_s+T_m \approx 0.5$ et $C_{29}N_{hop}/C_{30hop} < 1$ indiquent que Ex3 issu d'un milieu dépôt marneux (carbonaté et argileux) (figure IV.17).
- L'extrait Ex2 a des valeurs $T_s/T_s+T_m > 0.5$ et $C_{29}norhop/C_{30hop} < 1$.

Ces résultats confirment que la matière organique est déposée dans un milieu argileux. D'autre part Ex1, a des valeurs de $C_{29}norhop/C_{30hop} > 1$ et $T_s/T_s+T_m < 0.5$. Donc, l'échantillon a une matière organique déposée dans un milieu carbonaté (figure IV.18) [3].

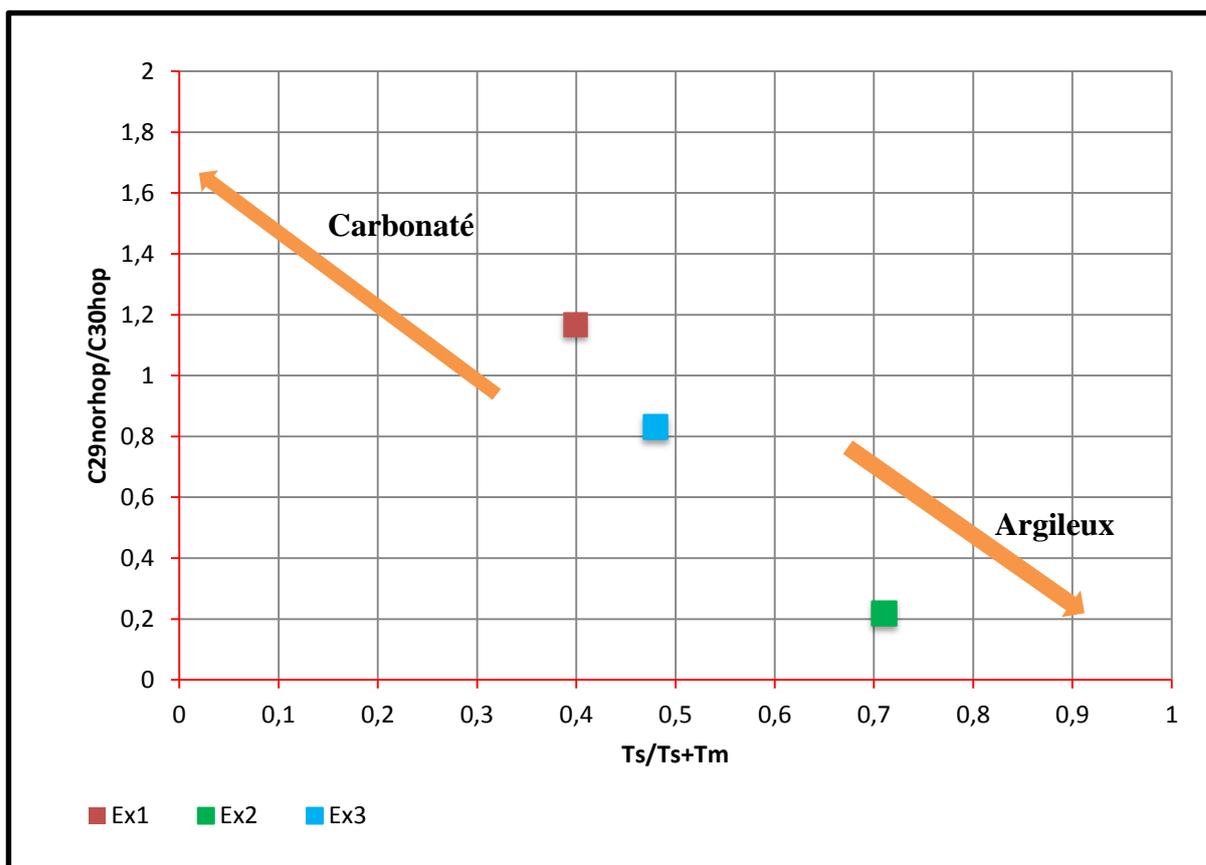


Figure IV.18: Diagramme de milieu de dépôt des extraits.

IV.6.2.2. Etude de fraction aromatique

- D'après l'analyse par GC/MS des biomarqueurs aromatiques (phénanthrènes, tri-aromatiques stérans et thiophènes) a confirmé la maturité de ces extraits, ceci d'après les valeurs du 1-méthyle phénanthrènes Index (1-MPI) variant de 0.40 à 0.99 et la vitrinite réflectance équivalente calculée (%Req) allant de 0.64 à 0.99.

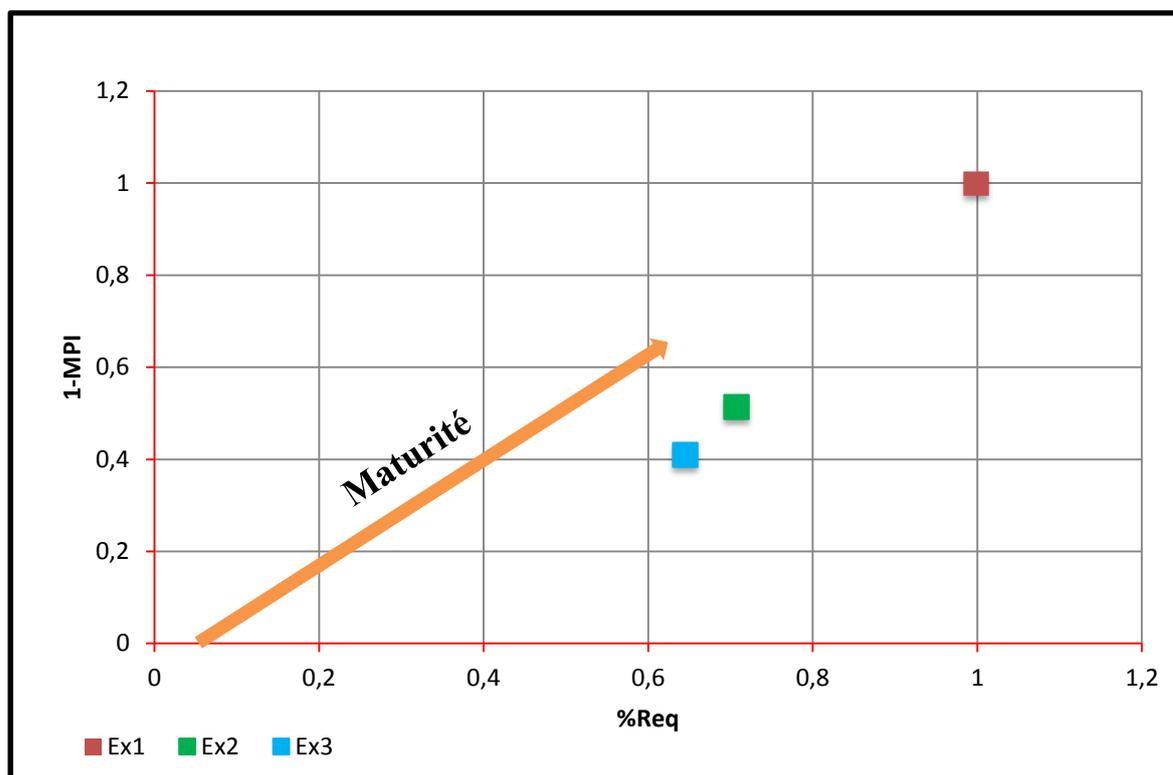


Figure IV.19: Diagramme de maturité des extraits.

IV.7. Les corrélations

IV.7.1 Corrélation huile/huile

D'après les résultats d'analyse par CPGC et GC/MS les huiles se divisent en trois groupes (figure IV.20).

- Le premier groupe est marin bactérien pour les huiles H1 et H2.
- Le deuxième groupe est marin mixte (algair- bactérien) pour l'huile H3.
- Enfin le troisième groupe est marin algair pour l'huile H4.

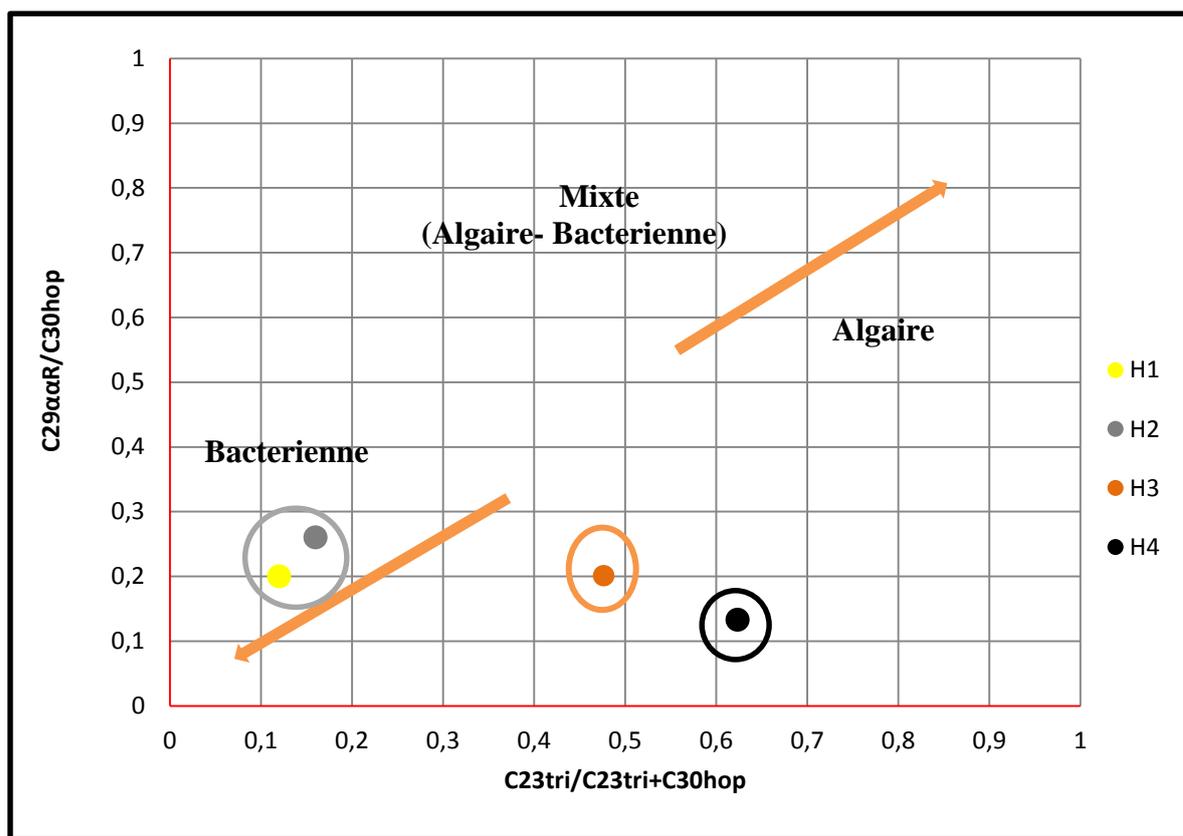


Figure IV.20: Diagramme d'origine de matière organique huile/huile.

- On conclut que les empreintes génétiques des huiles H1 et H2 sont presque similaires dans le diagramme des biomarqueurs (figure IV.21).

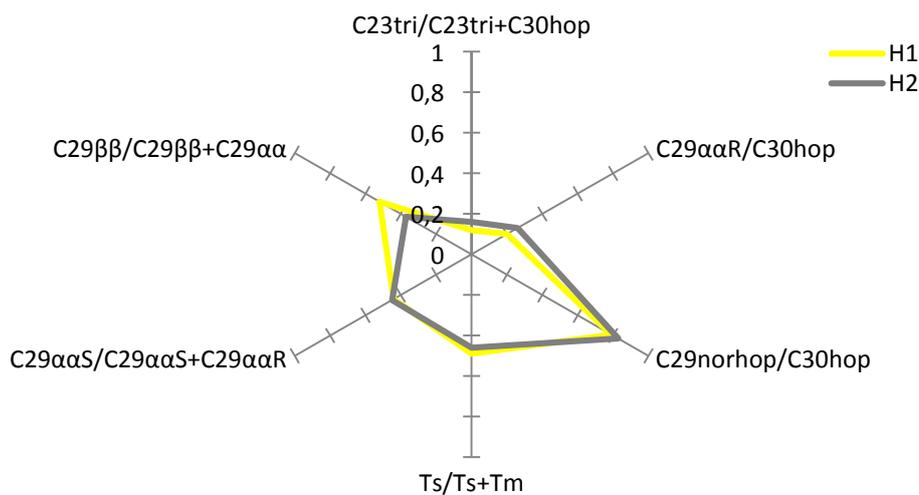


Figure IV.21: Diagramme des biomarqueurs huile/huile.

IV.7.2. Corrélation huile/extrait

D'après les résultats des analyses en se basant sur l'origine et le milieu de dépôt nous pouvons dire que :

- Les huiles H1 et H2 ont été probablement générées par l'extrait Ex3 car elles sont de la même origine de matière organique (bactérienne) qui est déposée dans un milieu marneux relativement réducteur.
- L'huile H3 n'a pas été générée par l'extrait Ex1 car n'ont pas le même milieu de dépôt (H3 est argileux et Ex1 est carbonaté). Par contre, elles sont presque de la même origine de la matière organique qui est déposée dans un milieu relativement réducteur.
- Ex2 n'a pas été attribué à la génération des huiles étudiées.
- Les différents extraits de roche étudiée n'ont pas été générée l'huile H4 qui est du type marin algaire (figure IV.22 et figure IV.23).

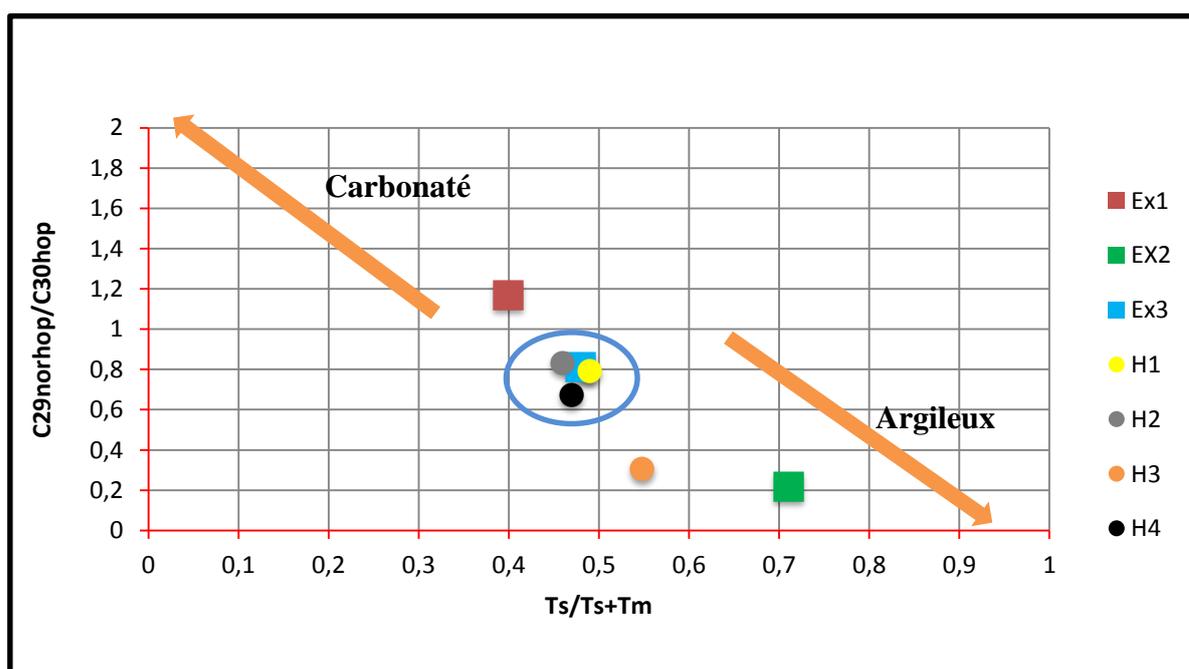


Figure IV.22: Diagramme du milieu de dépôt huile/extrait (roche mère).

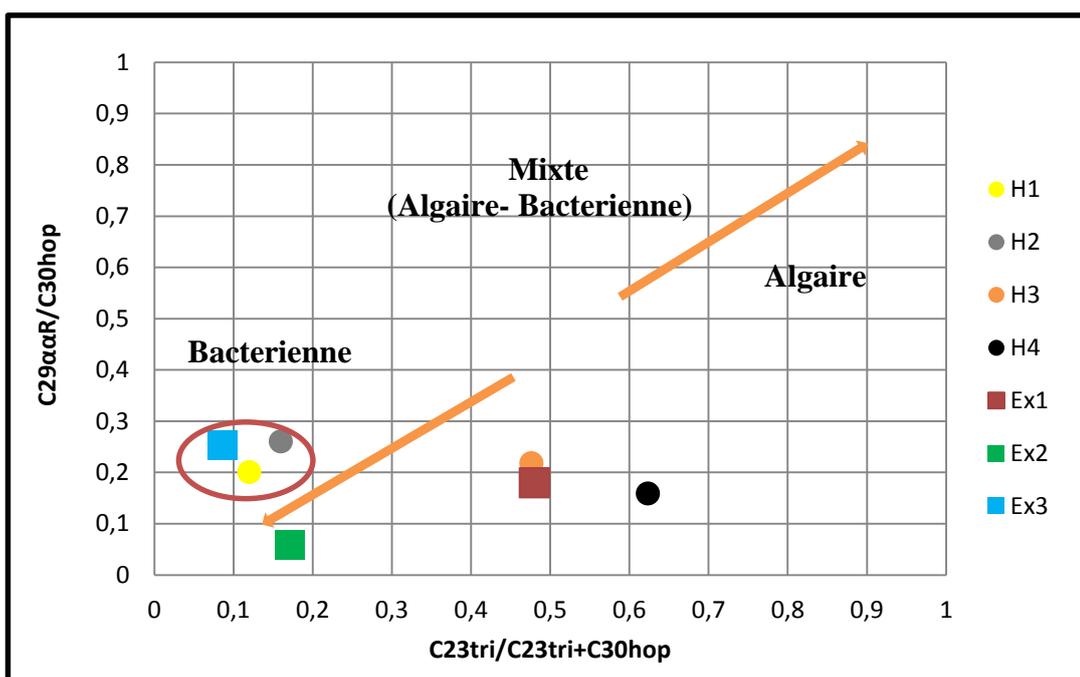


Figure IV.23: Diagramme de l'origine de matière organique huile/extrait (roche-mère).

- Les empreintes génétiques des huiles H1 et H2 sont similaires à ceux de l'extrait Ex3 (figure IV.24).

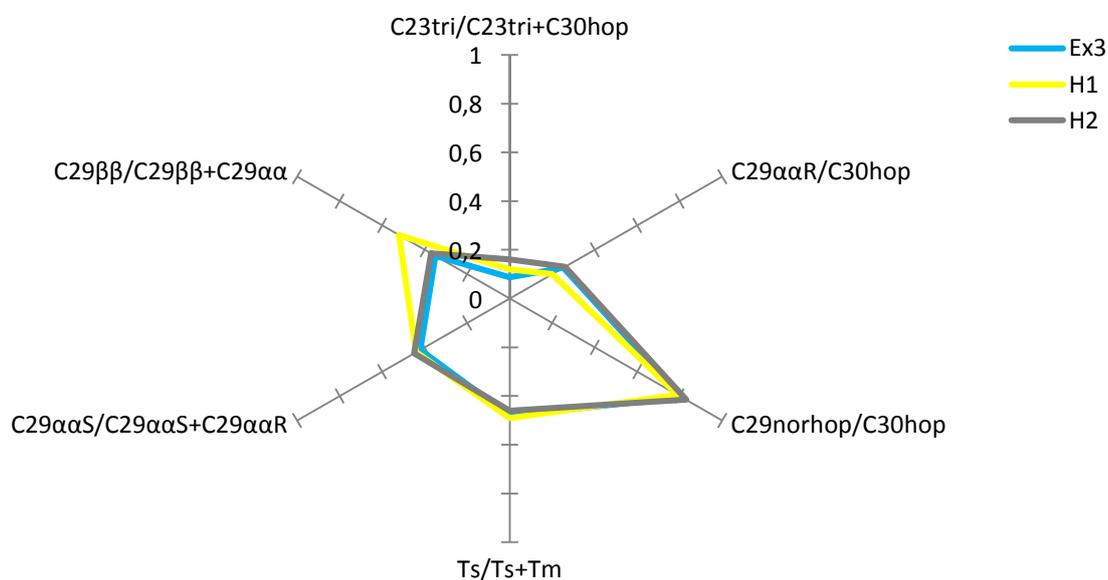


Figure IV.24: Diagramme des biomarqueurs huile/ extrait (roche-mère).

Références bibliographiques chapitre IV

1. **S. Sefia**, Rapport interne, Sonatrach IAP, Etude géochimique, **1999**.
2. **S. MÉHAY**, Thèse de doctorat, biodégradés Etude de pétroles, **2006**.
3. **K.E. Peters et J.M. Modowan**, The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, **1993**.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule sur les corrélations géochimiques entre les empreintes génétiques des huiles et des extraits de la matière organique de bassin de BERKINE. Les échantillons de roche et des huiles ont été pyrolysés (Rock-Eval), puis analysés par chromatographie sur couche mince couplée à un détecteur à ionisation de flamme (TLC-FID) et par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC), fractionnée par la chromatographie en phase liquide (CPL), enfin fragmentés par chromatographie sur colonne capillaire couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

A l'issue des résultats obtenus par la pyrolyse Rock Eval et l'analyse élémentaire du carbone organique total (COT), nous pouvons conclure que les roches étudiées sont très riches en matière organique et cette dernière est mature du type II.

La composition par famille des hydrocarbures obtenue par TLC/FID montre que les huiles contiennent une teneur élevée en hydrocarbures saturés et aromatiques, d'où ces huiles légères et sont matures.

L'analyse par CPGC a montré que les extraits et les huiles sont marins, ainsi que toutes les huiles étudiées, sont matures issues d'un milieu relativement réducteur.

L'analyse par GC/MS a montré que tous les extraits sont matures, les huiles H1 et H2 sont issues d'une matière organique d'origine bactérienne et se sont déposées dans un milieu marneux (carbonaté et argileux) et l'huile H3 d'origine mixte (bactérienne et algaire) est déposée dans un milieu argileux, l'huile H4 est déposée dans un milieu marneux est d'origine algaire. L'extrait Ex3 est déposé dans un milieu marneux, d'autre part l'Ex2 est déposé dans un milieu argileux. Par contre l'Ex1 est déposé dans un milieu carbonaté.

L'extrait Ex2 et Ex3 d'origine bactérienne, par contre l'Ex1 est d'origine d'une matière organique mixte (algaire et bactérienne).

En se basant sur l'origine de la matière organique et le milieu de dépôt nous pouvons conclure que:

- Les huiles H1 et H2 qui sont du type marines marneux bactérien ont été probablement générées par l'extrait 3.
- Ex2 n'a pas attribué à la génération des huiles étudiées.

- Les différents extraits des roches étudiés n'ont pas été attribué à la génération d'huile H4 qui est du type marine algaire.

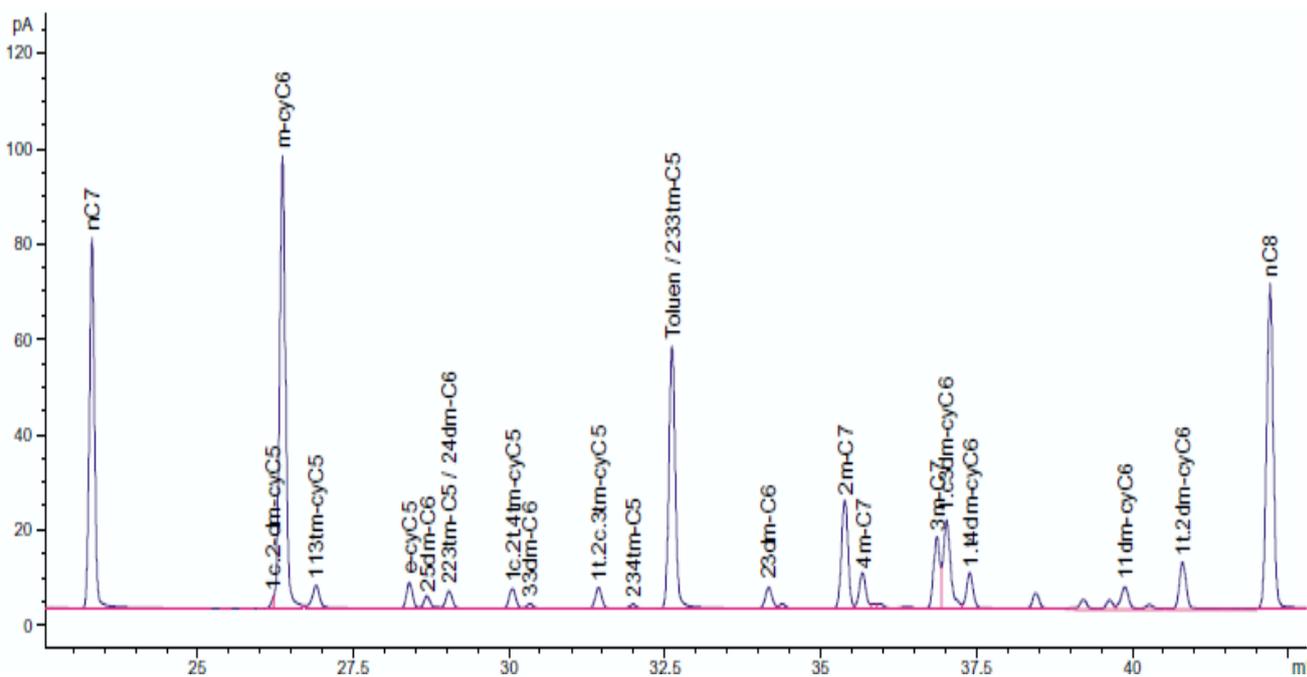
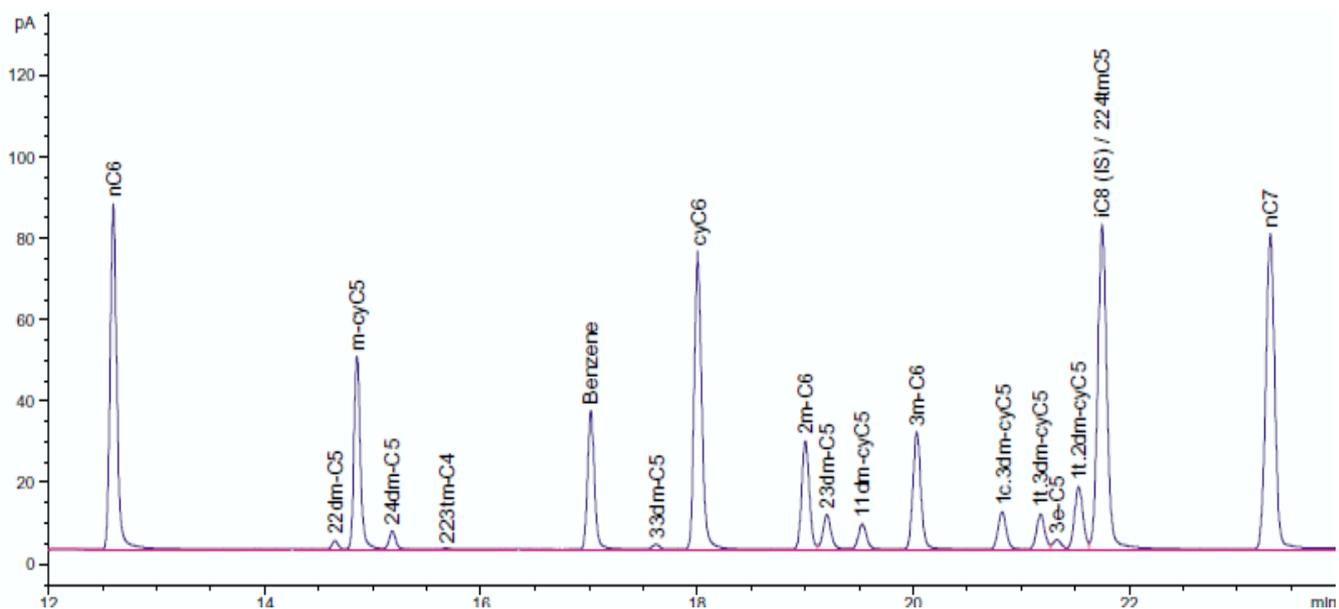
Malgré le rapprochement des résultats de l'Ex1 et l'huile H3, il n'y a pas de corrélation, ceci est dû à la différence du milieu du dépôt.

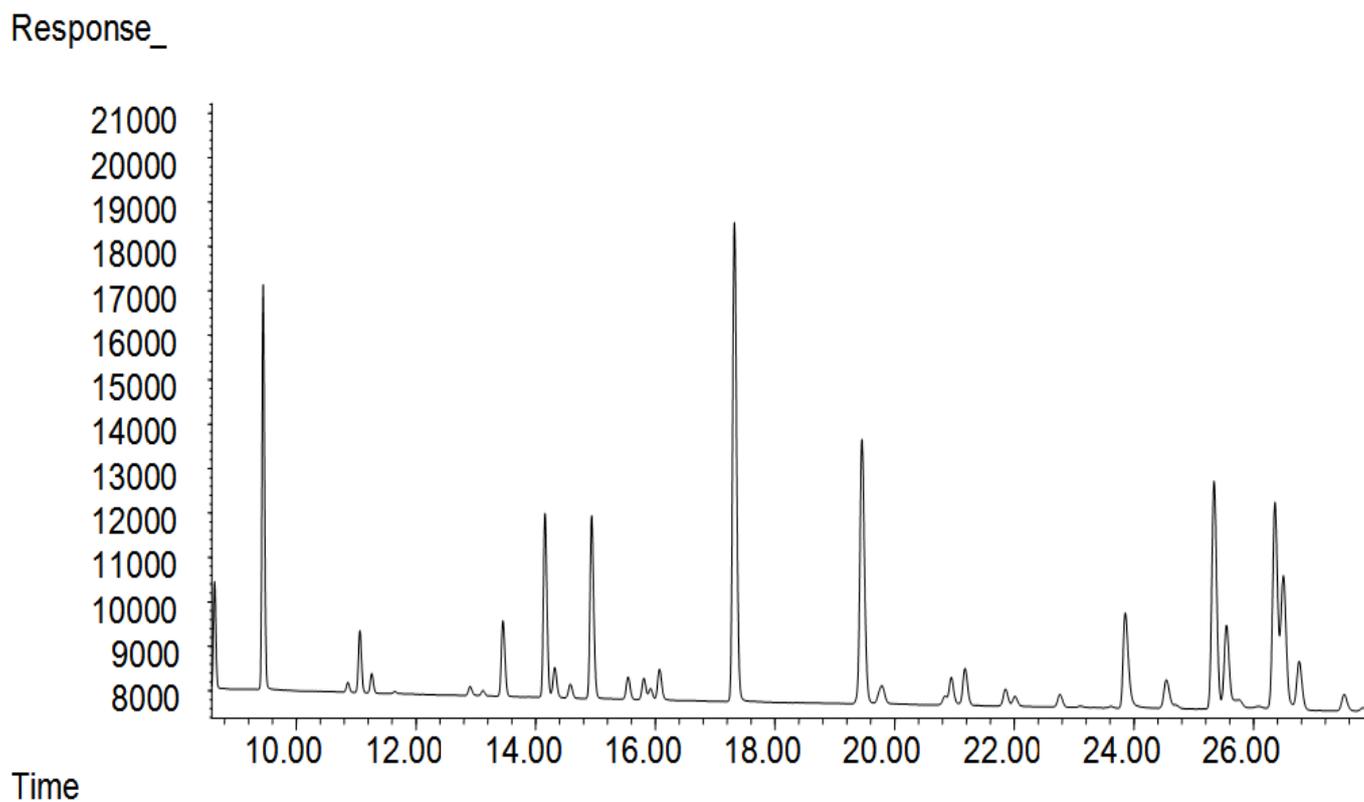
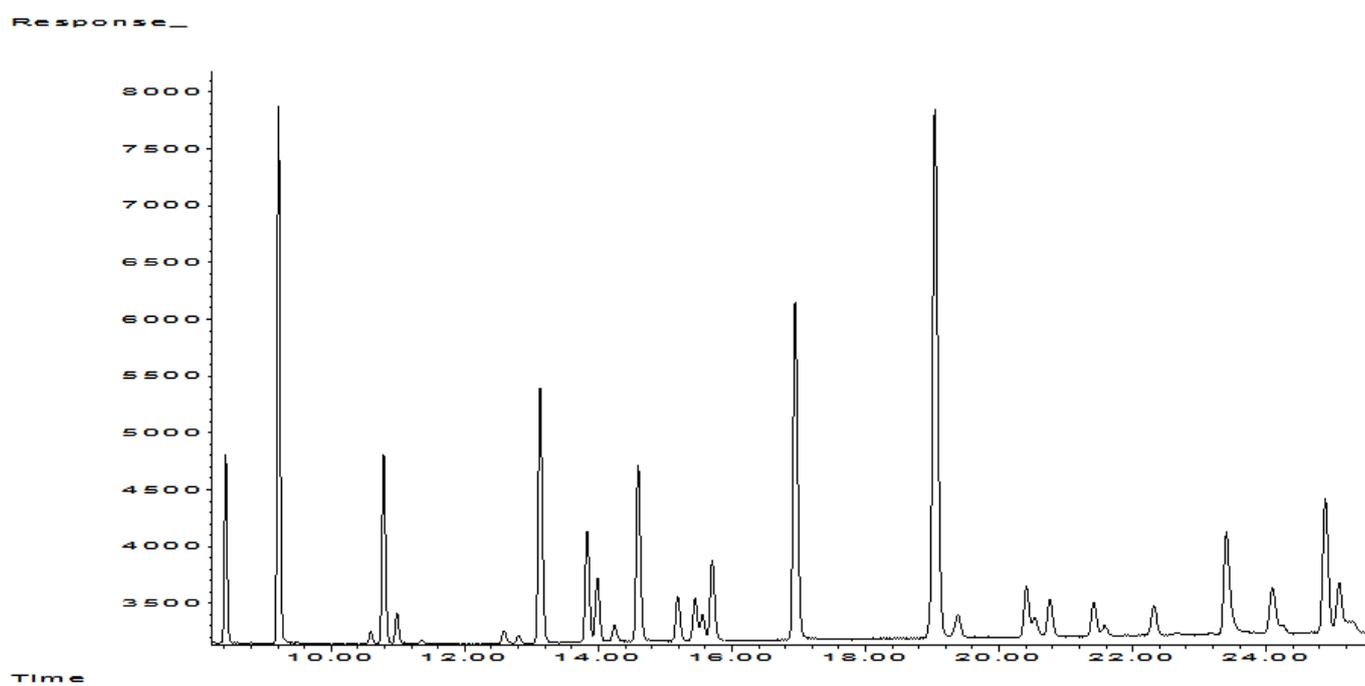
Comme perspectives, ces résultats nécessitent une continuation à la recherche d'une bonne corrélation entre les huiles et les extraits des roches mères, dans le but d'exploiter toute la zone de BERKINE.

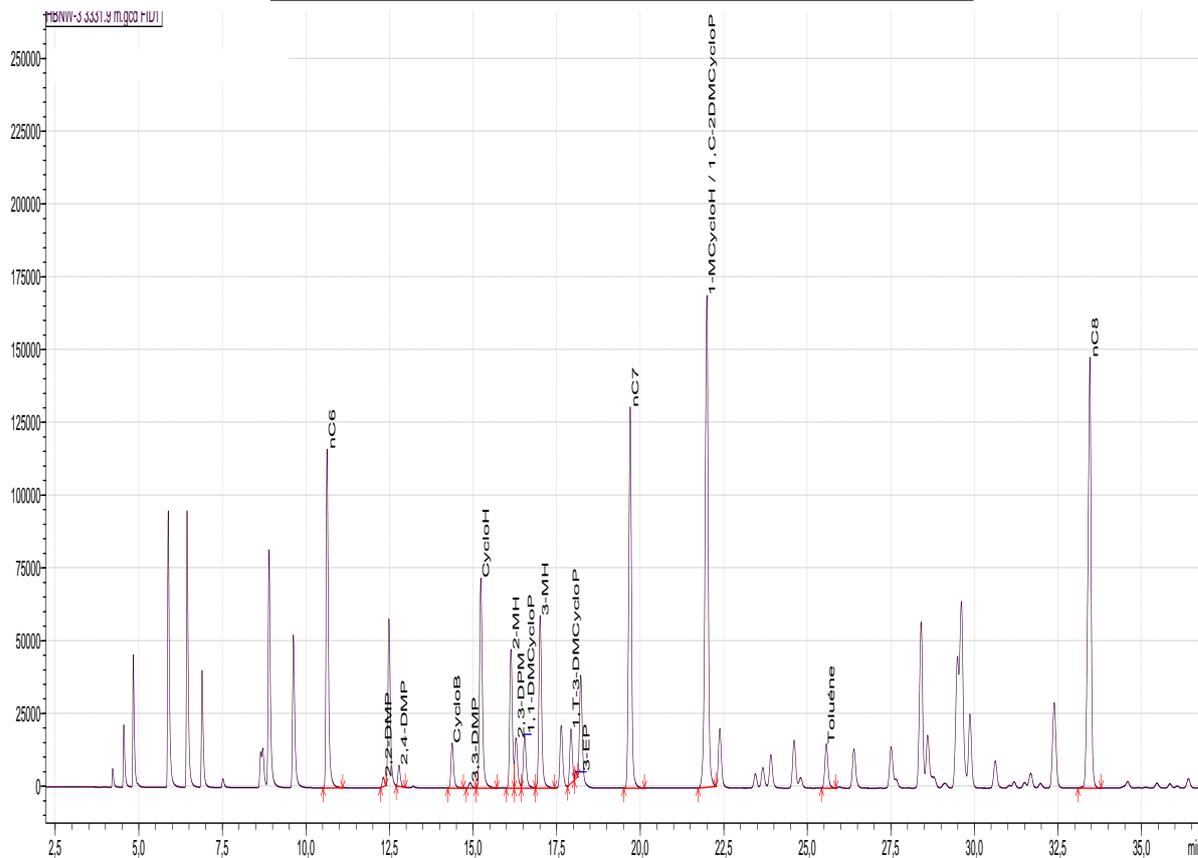
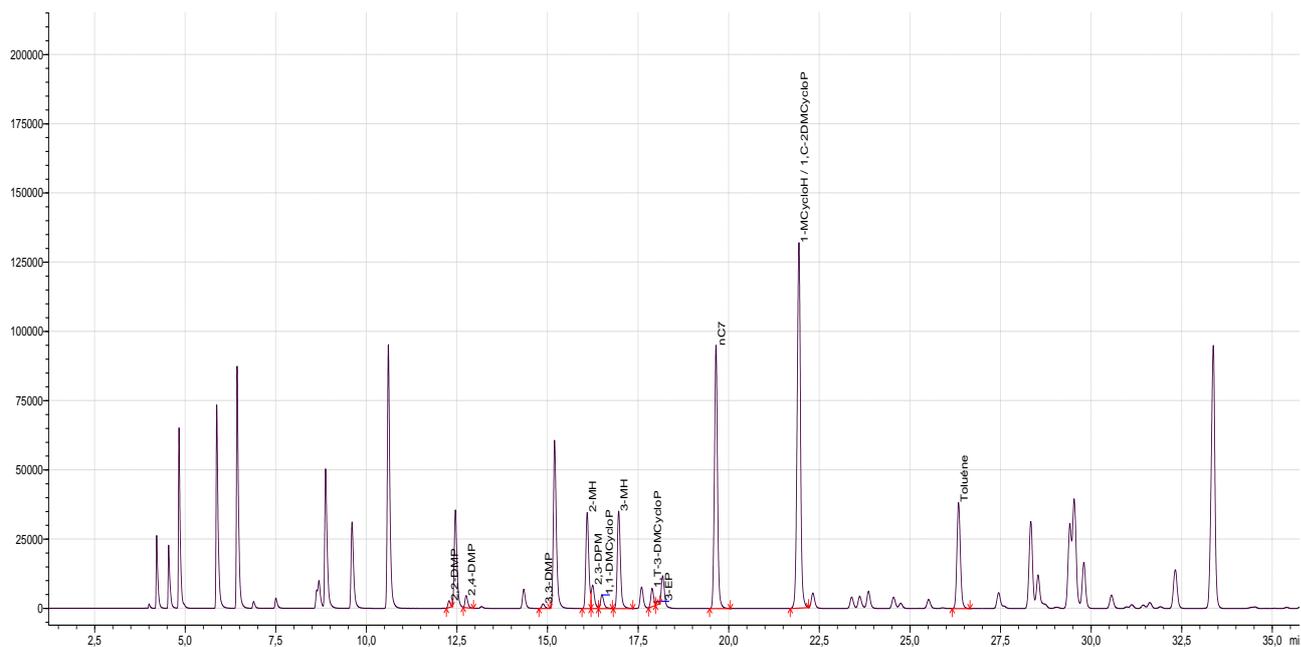
ANNEXES

**LES CHROMATOGRAMMES
DES HUILES PAR CPGC**

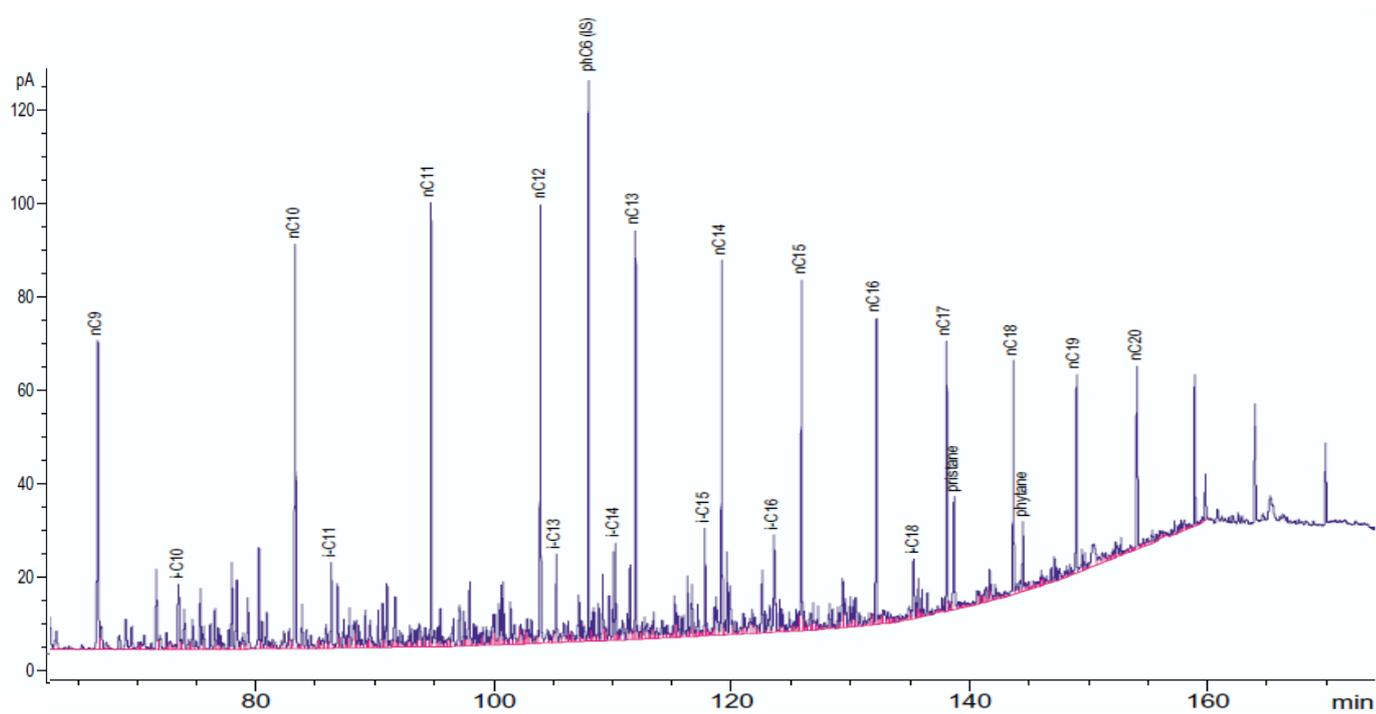
Le chromatogramme de référence de la fraction légère



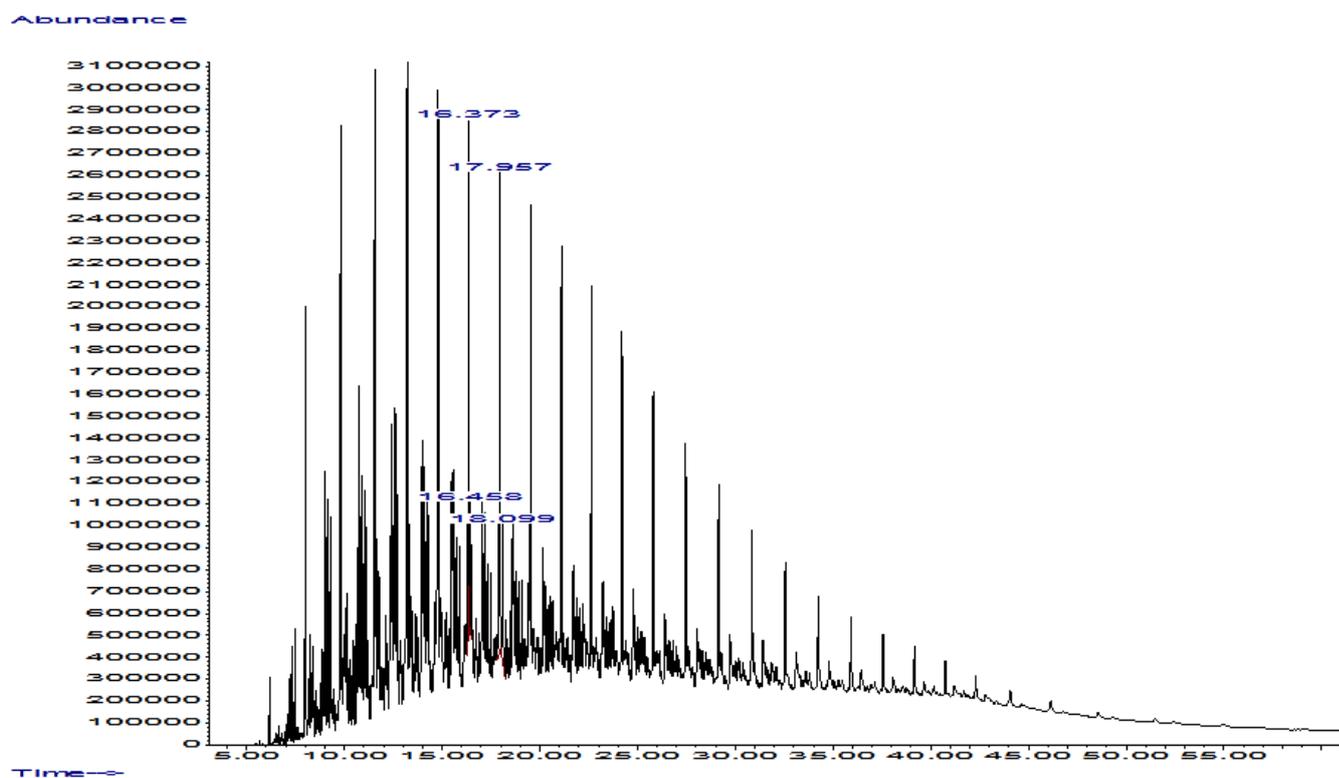
Le chromatogramme de H1 de la fraction légère**Le chromatogramme de H2 de la fraction légère**

Le chromatogramme de H3 de la fraction légère**Le chromatogramme de H4 de la fraction légère**

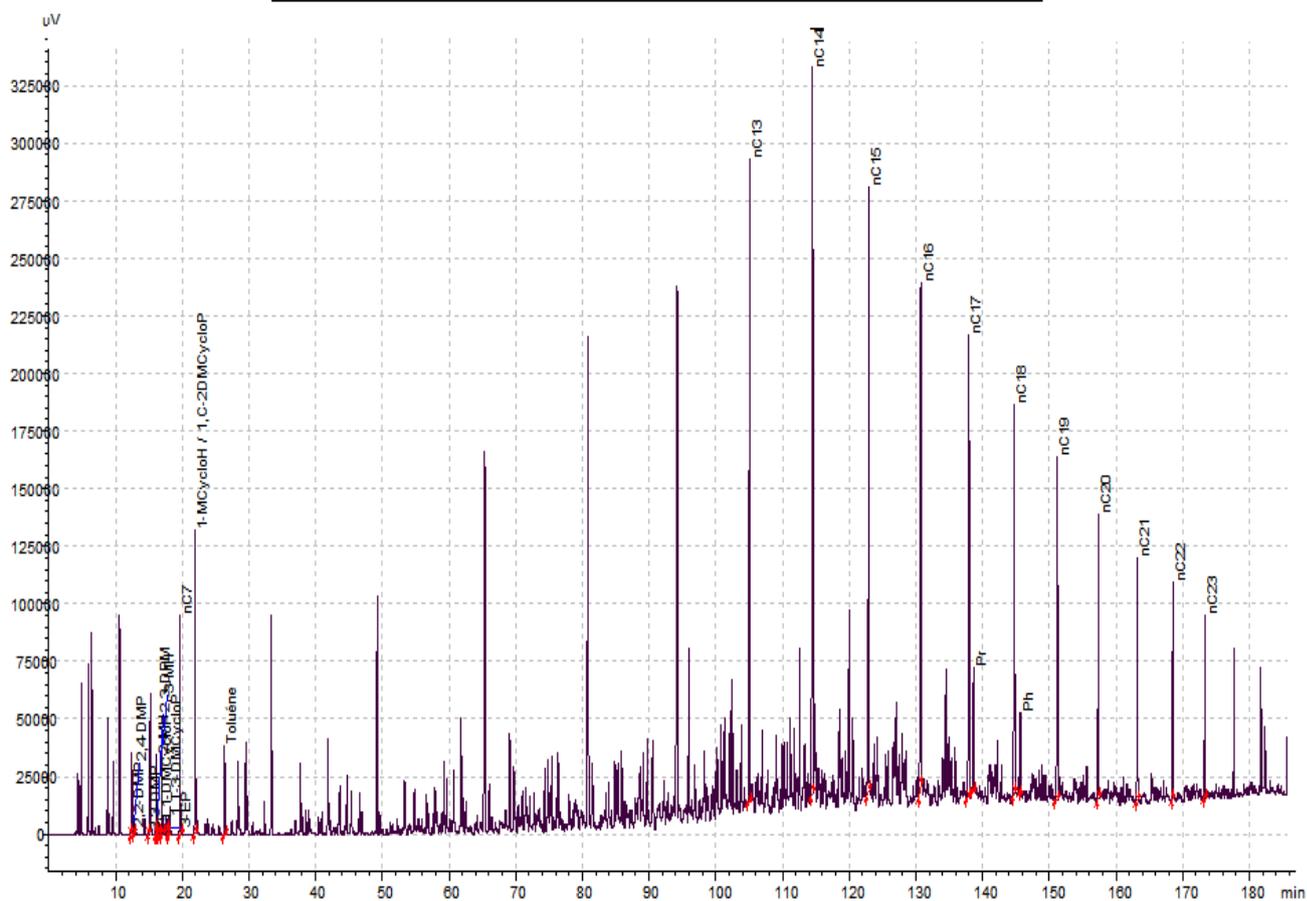
Le chromatogramme de référence de la fraction lourde



Le chromatogramme de H1 de la fraction lourde

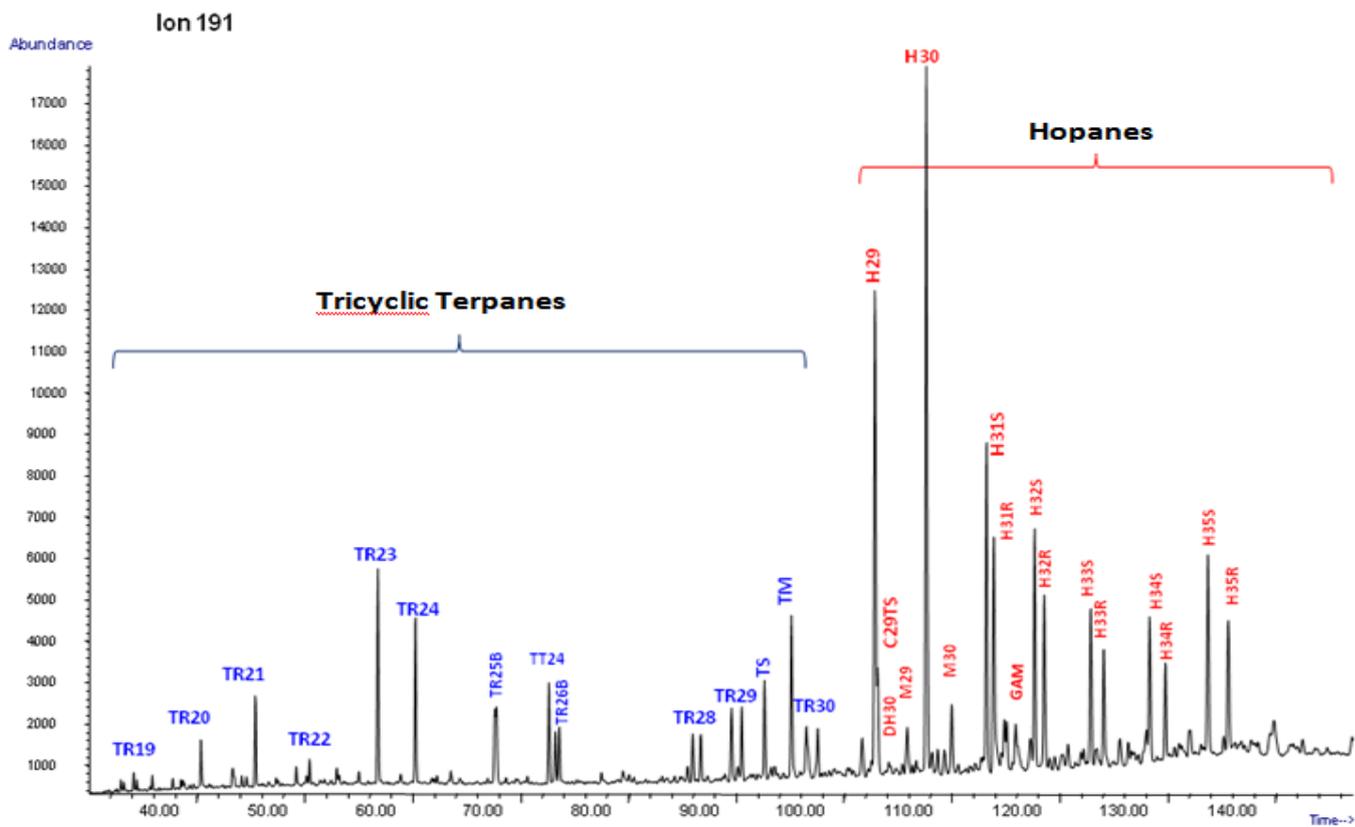


Le chromatogramme de H4 de la fraction lourde

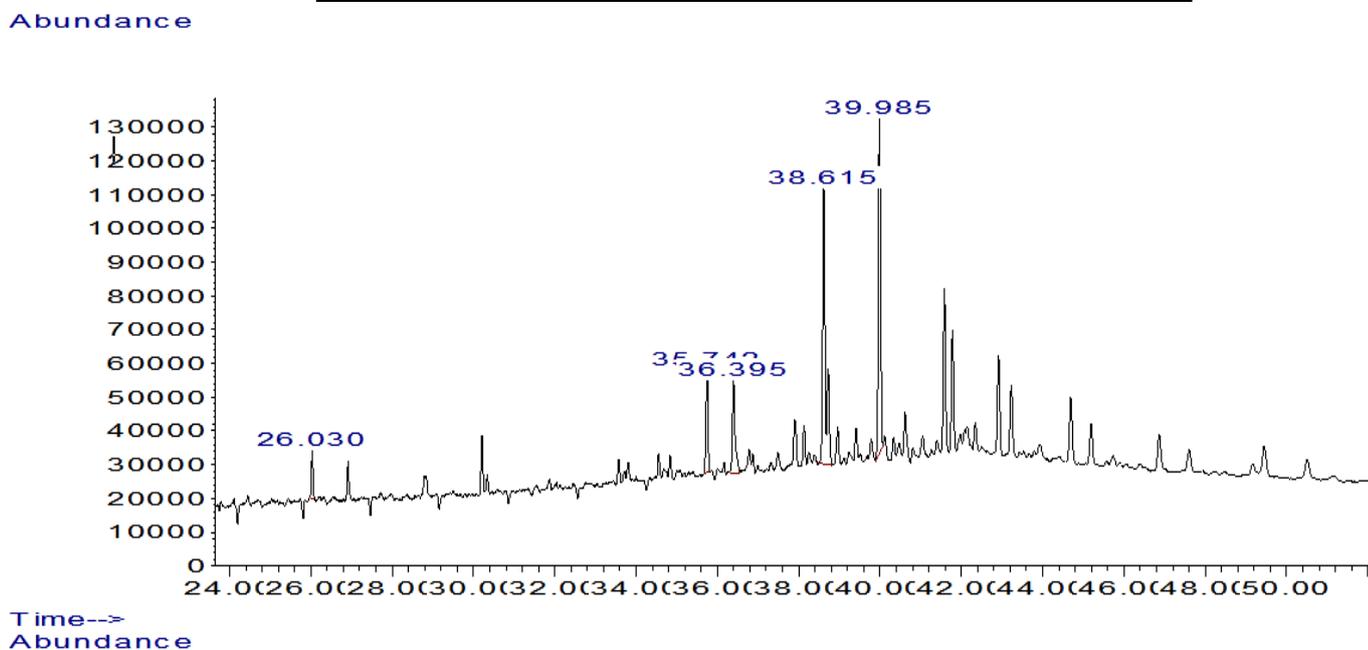


LES CHROMATOGRAMMES DES HUILES PAR GC/MS

**Le chromatogramme de référence de la fraction saturée
les terpanes et les hopane m/z=191**

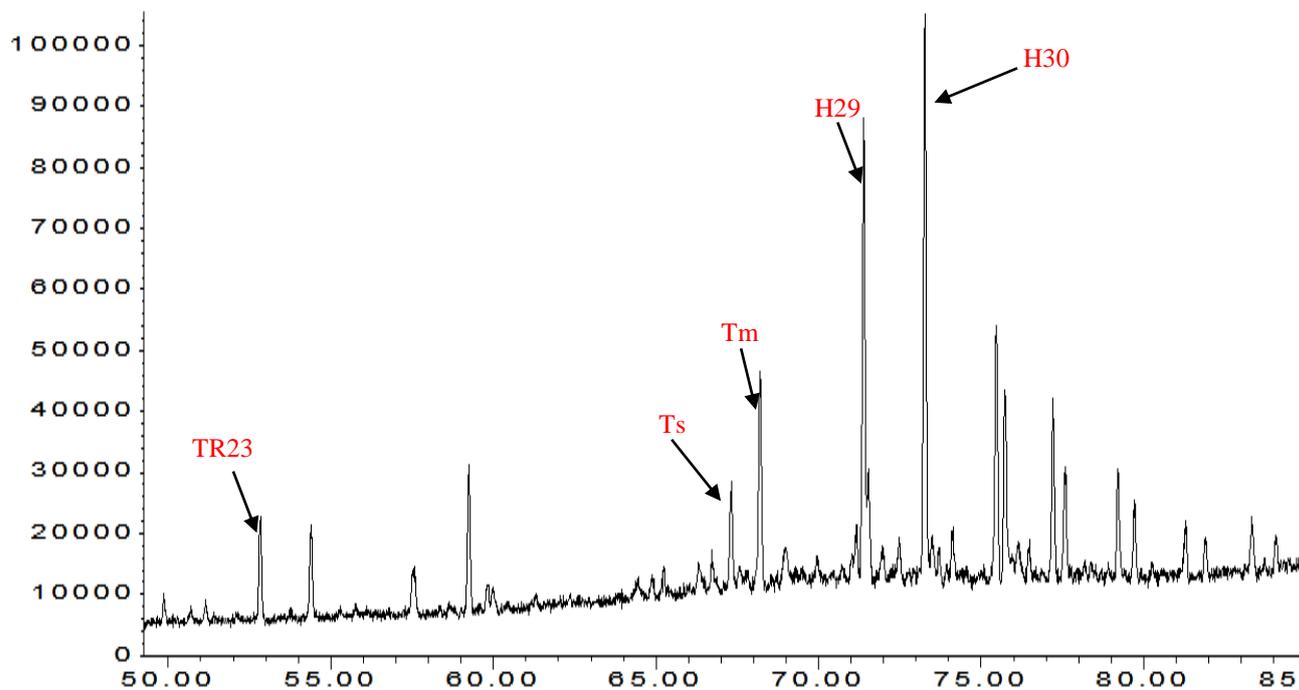
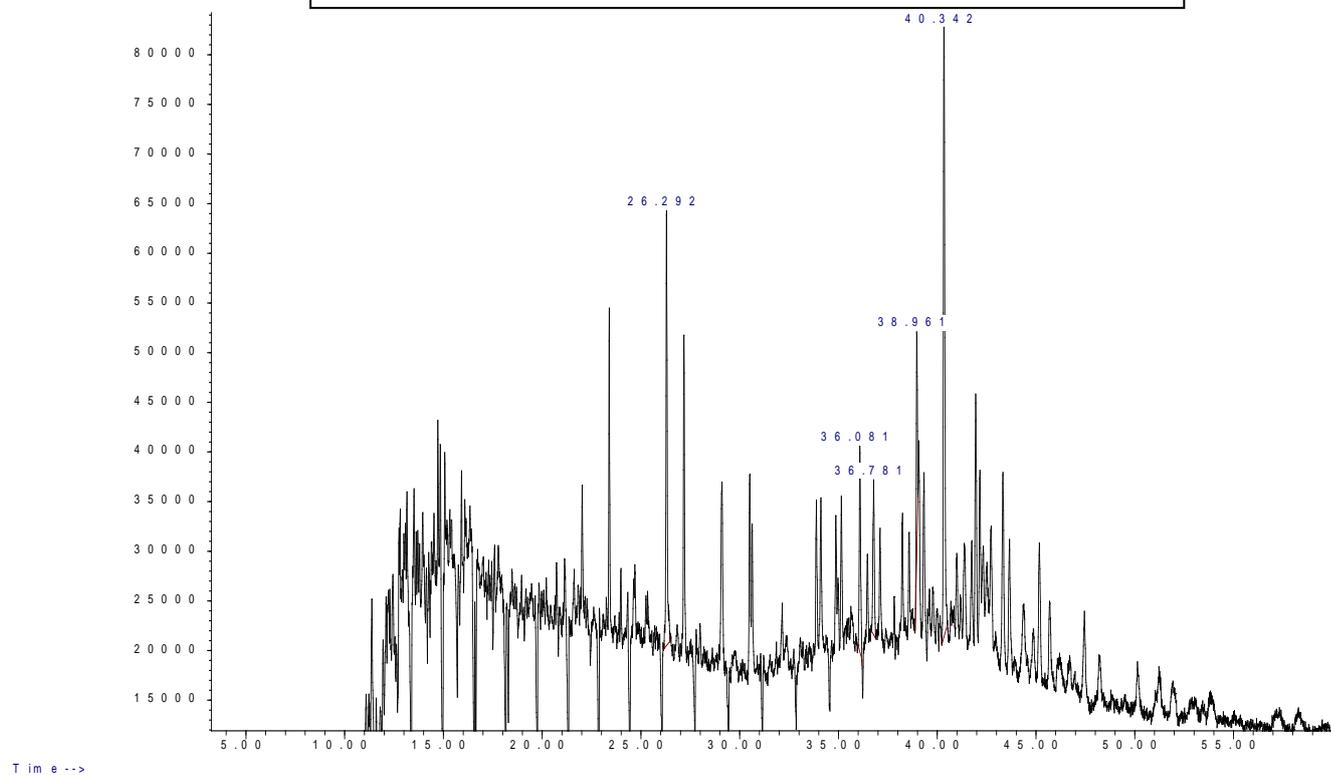


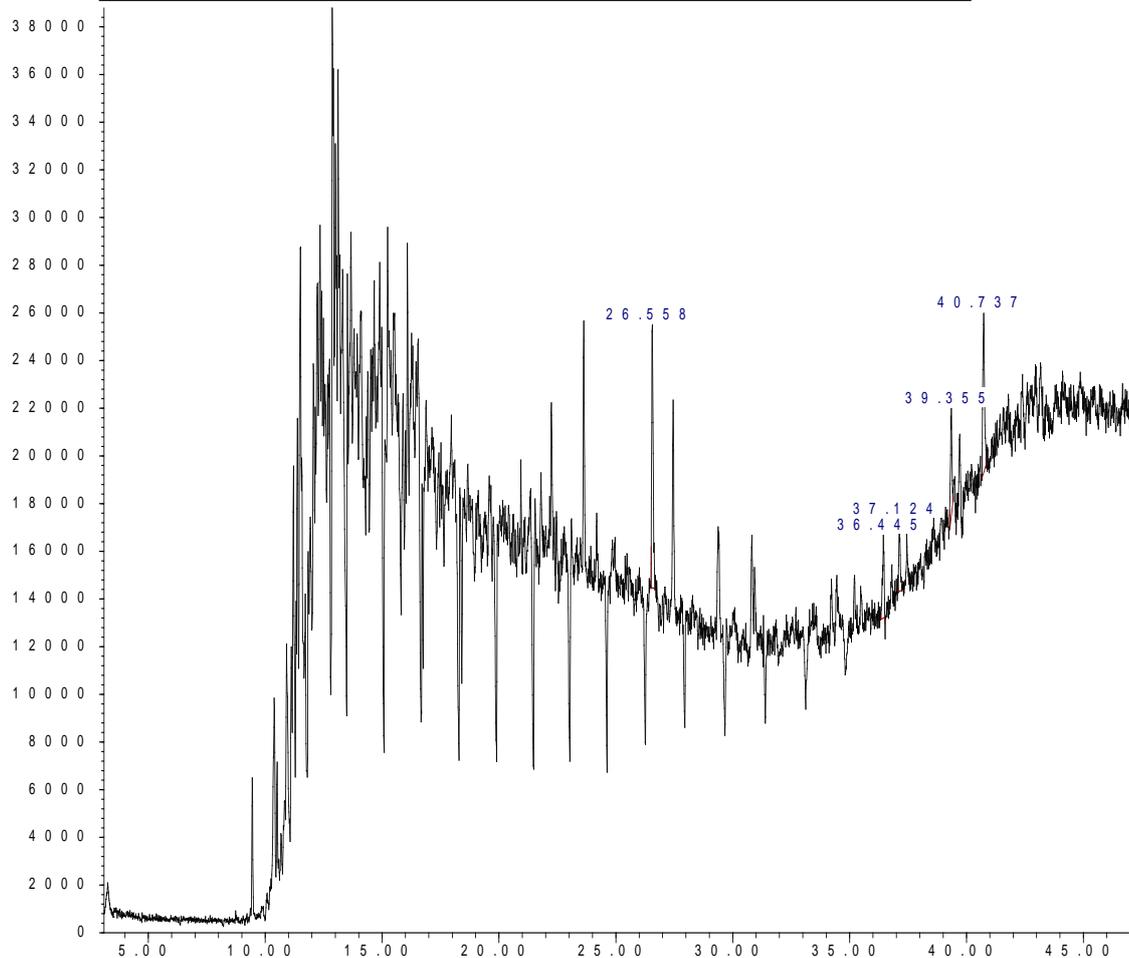
Le chromatogramme de H1 de la fraction saturée m/z=191



Le chromatogramme de H2 de la fraction saturée $m/z=191$

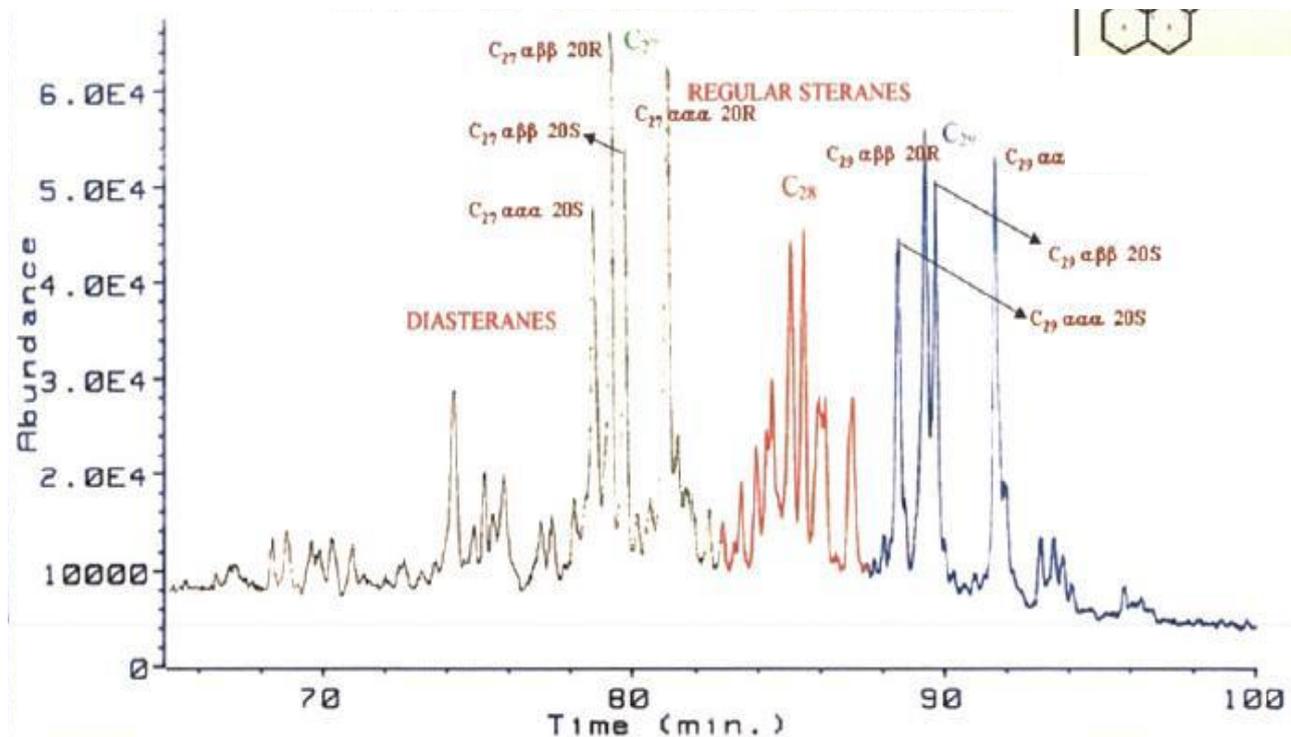
Abundance

Time-->
AbundanceLe chromatogramme de H3 de la fraction saturée $m/z=191$ 

Le chromatogramme de H4 de la fraction saturée m/z=191

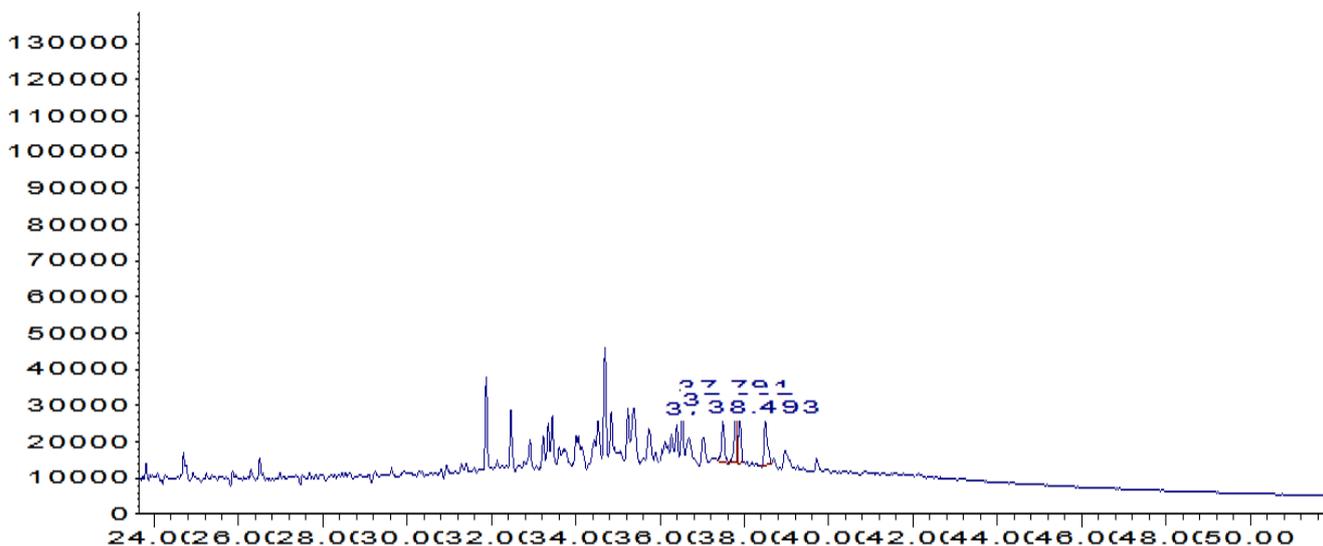
Time -->

Le chromatogramme de référence de la fraction saturée
les stérane m/z=217



Le chromatogramme de H1 de la fraction saturée m/z=217

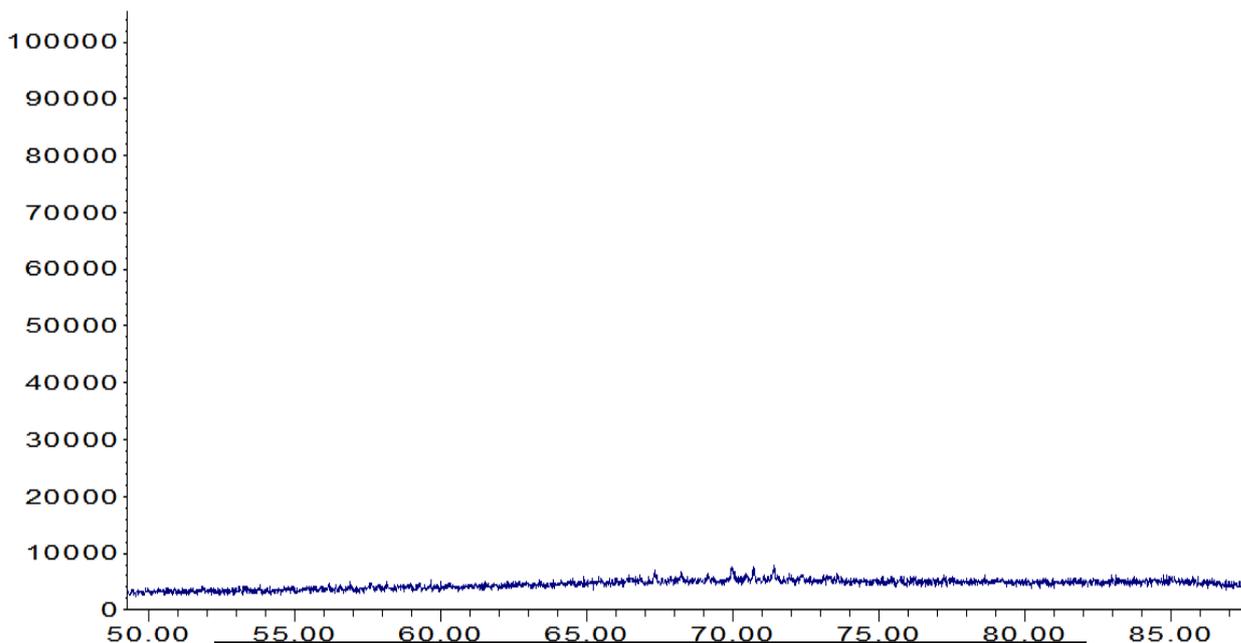
Time -->
Abundance



Time -->

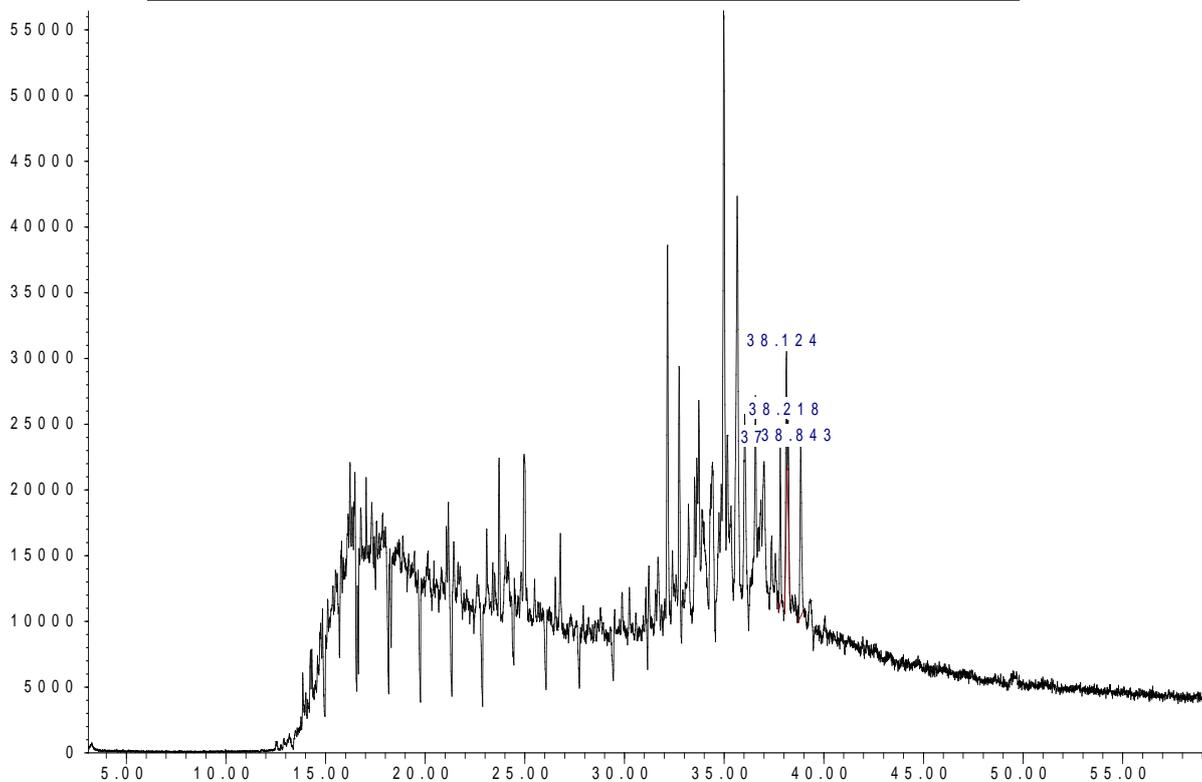
Le chromatogramme de H2 de la fraction saturée m/z=217

Time-->
Abundance

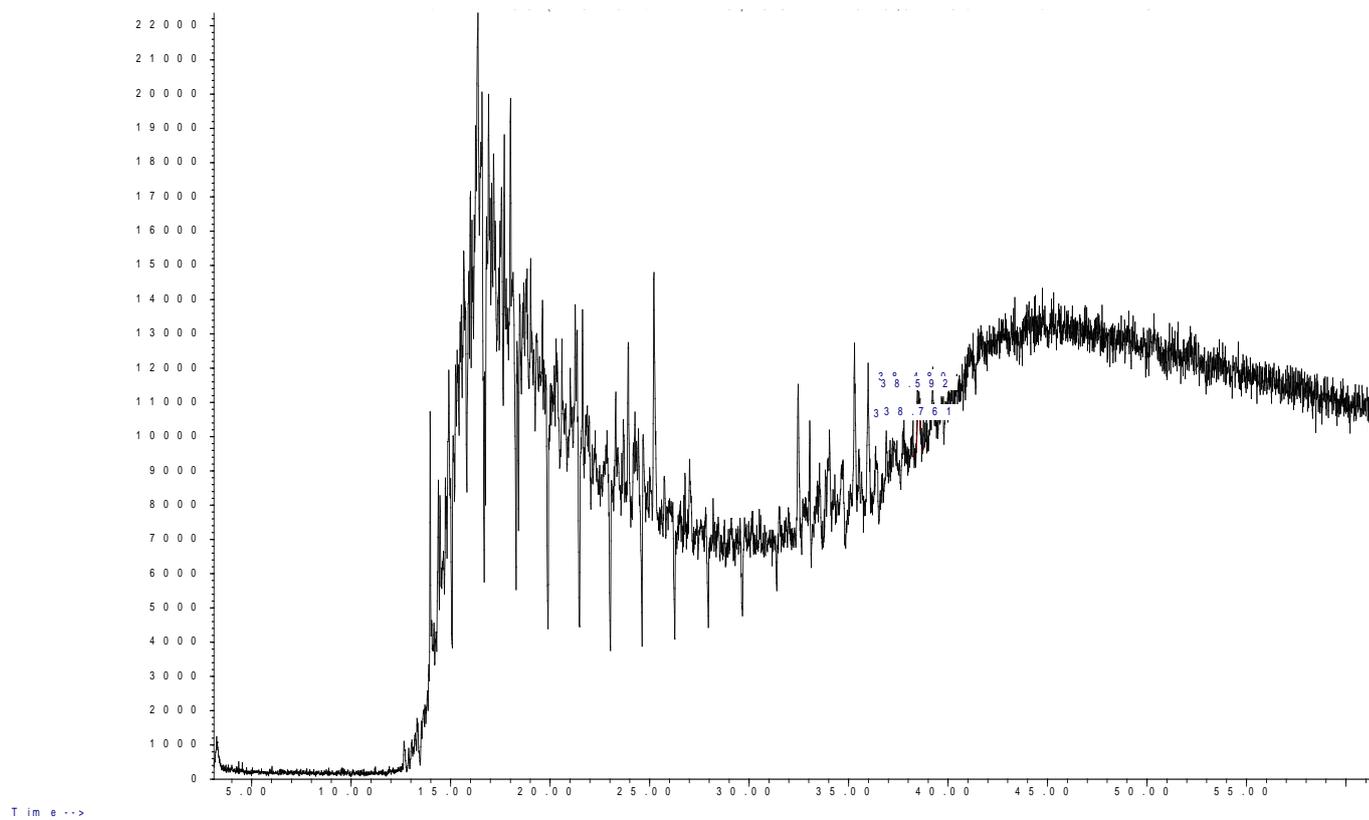


Le chromatogramme de H3 de la fraction saturée m/z=217

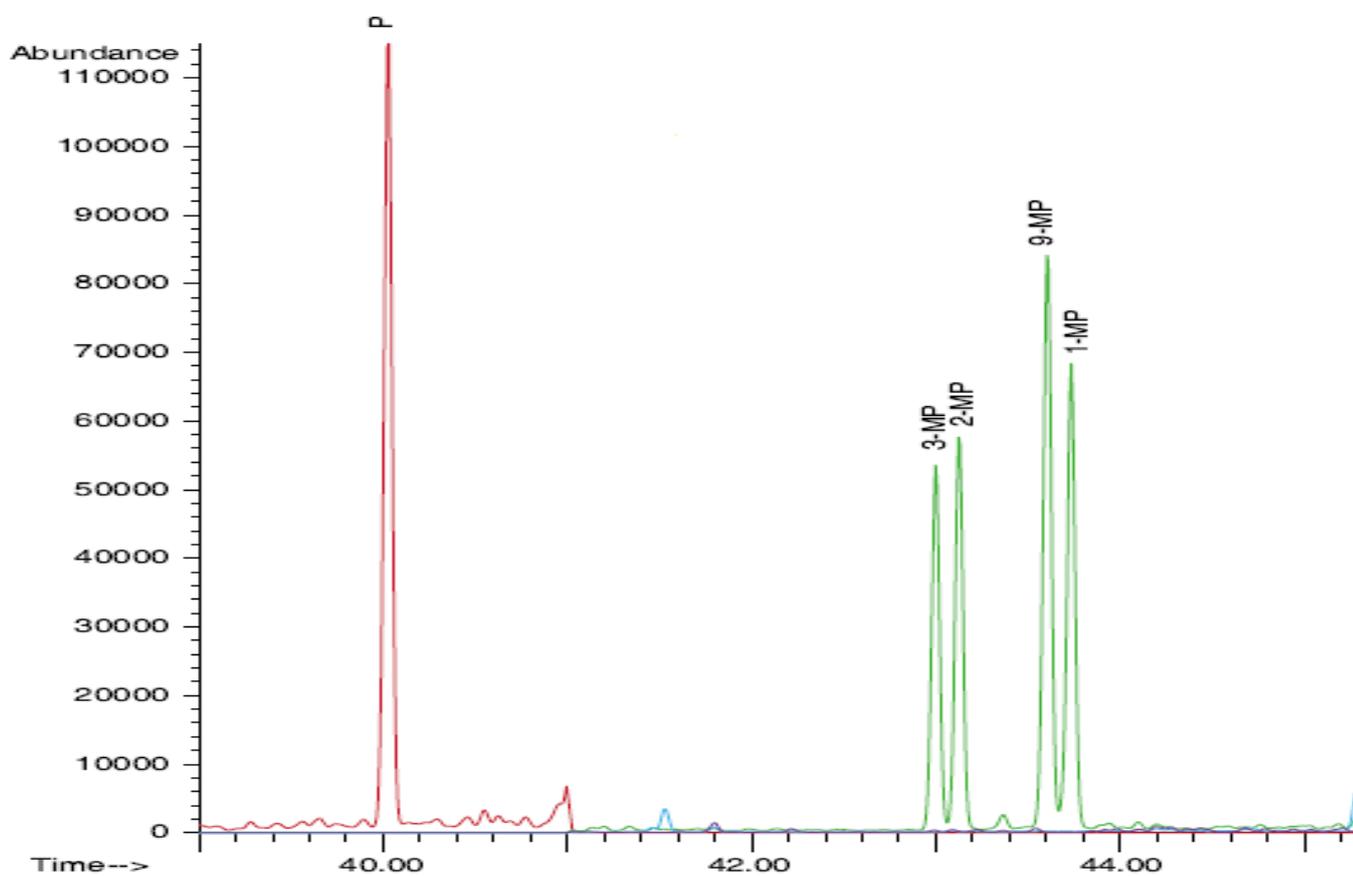
Time-->



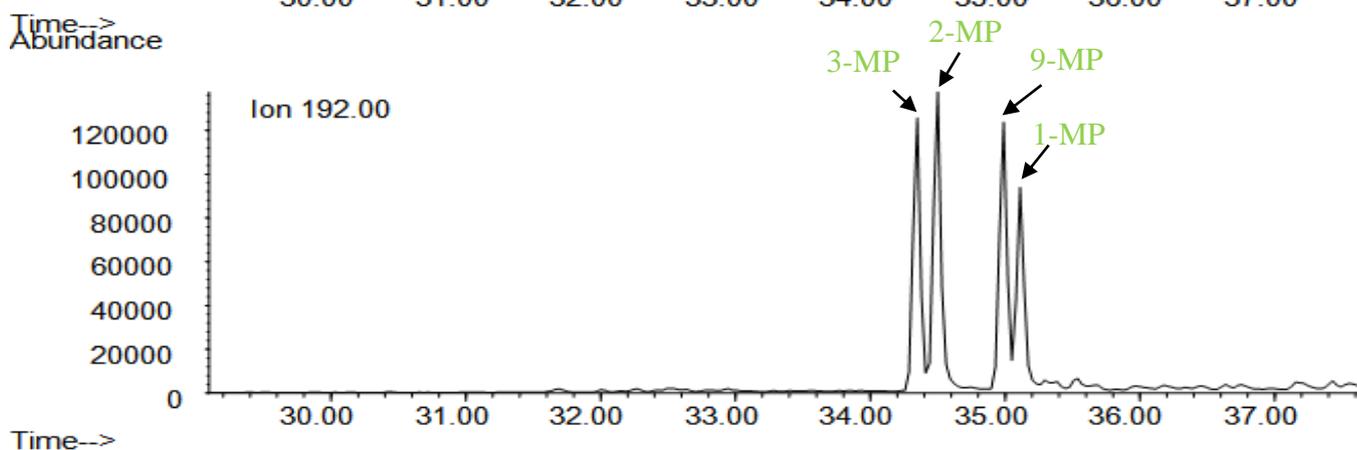
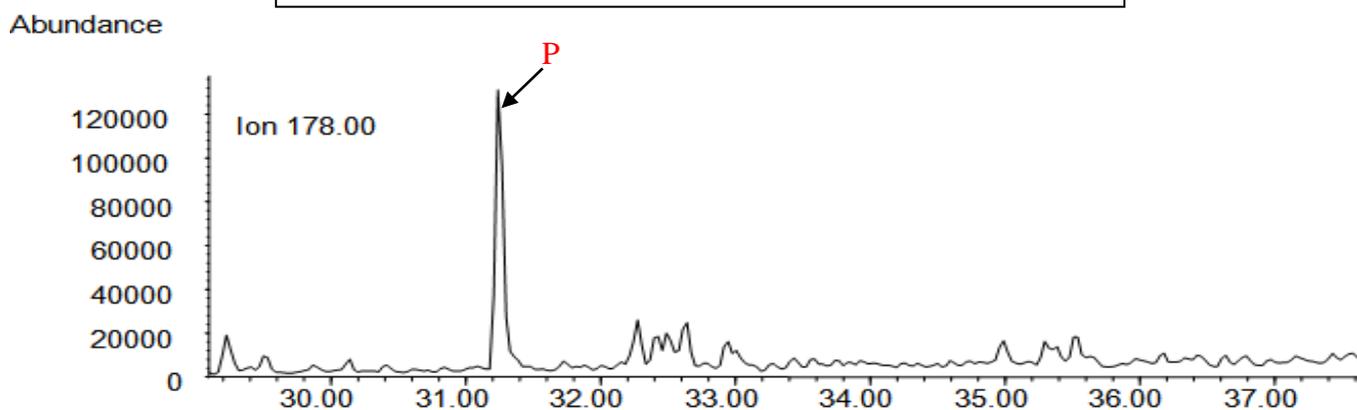
Time-->

Le chromatogramme de H4 de la fraction saturée m/z=217

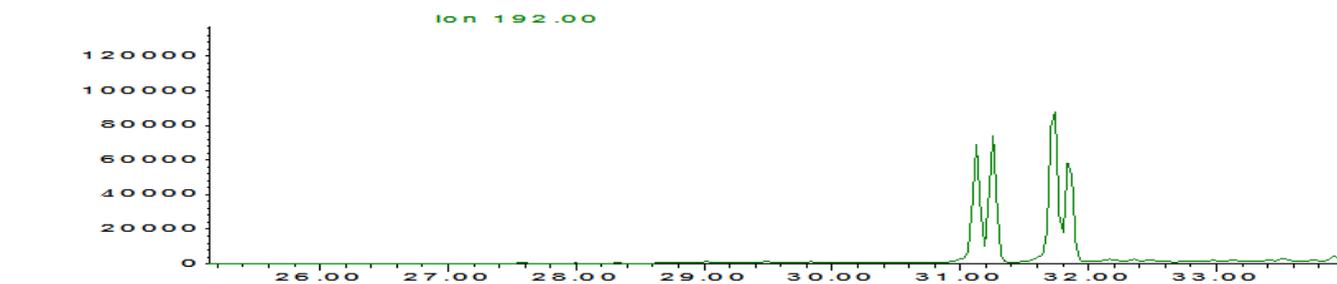
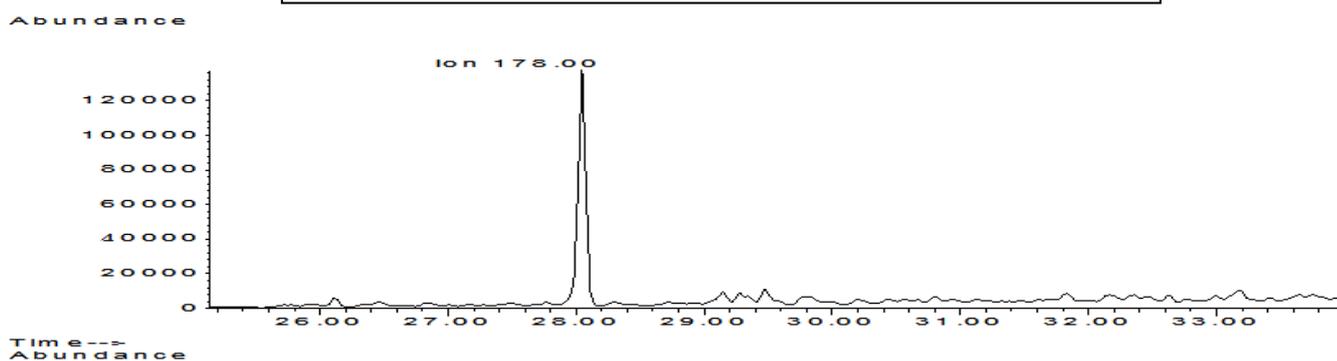
Le chromatogramme de référence de la fraction aromatique
phénanthrène $m/z=178$ et méthèyl phènnanthrène $m/z=192$



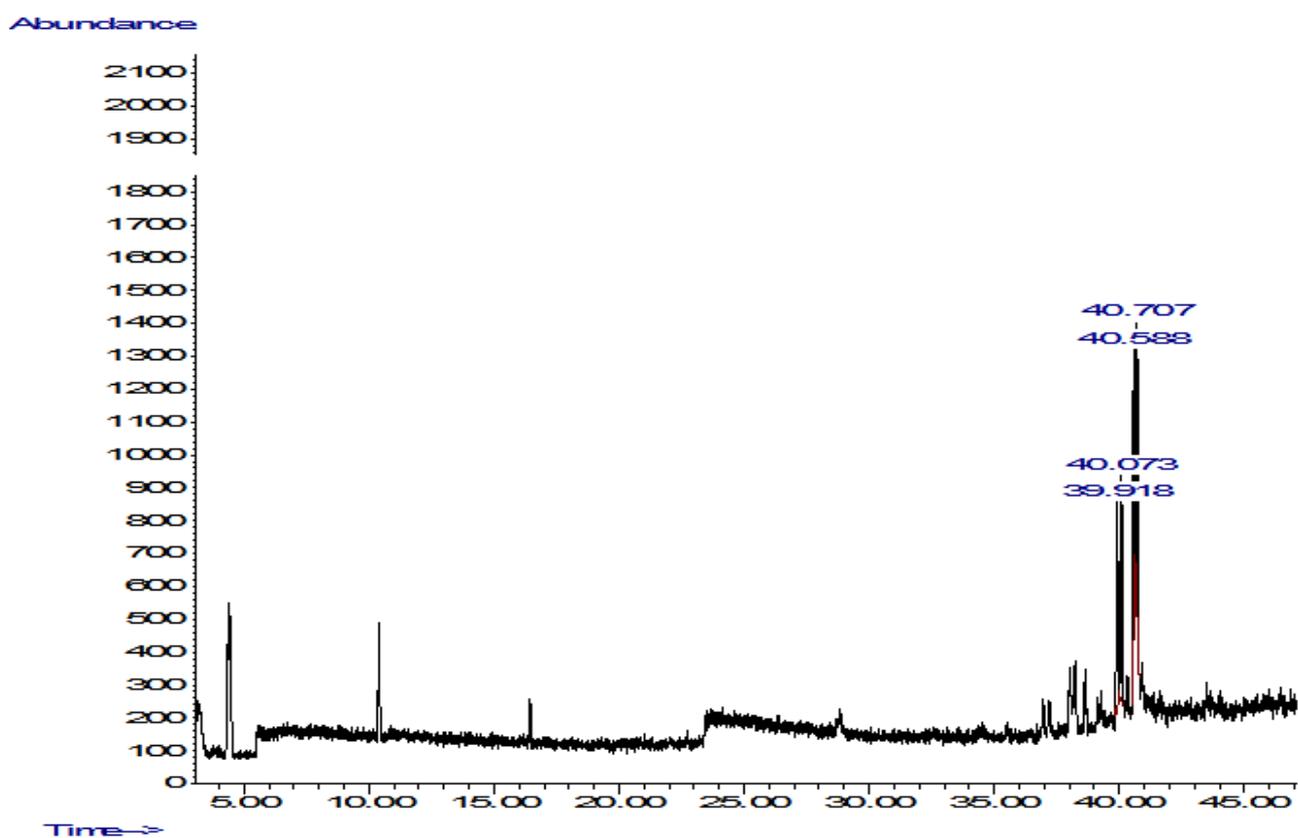
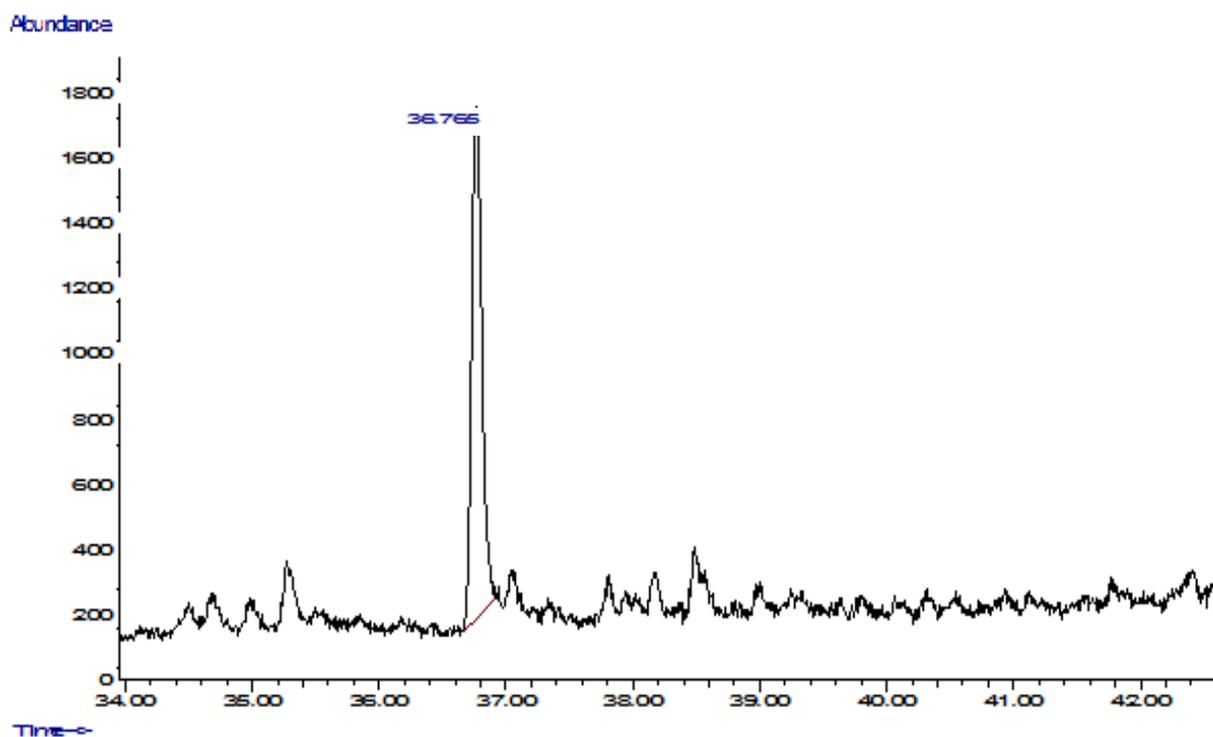
**Le chromatogramme de H1 de la fraction aromatique
phénanthrène $m/z=178$ et méthèyl phènnanthrène $m/z=192$**



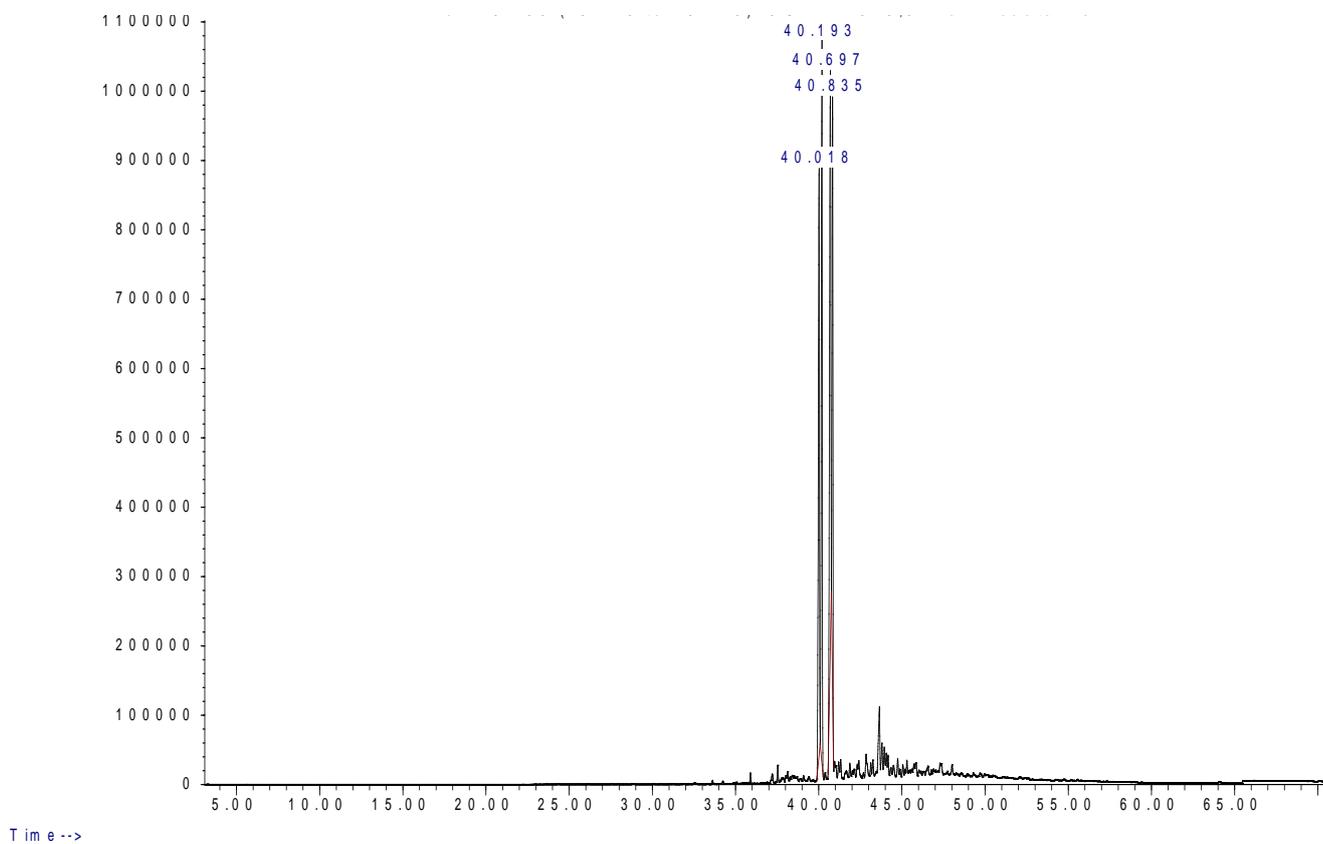
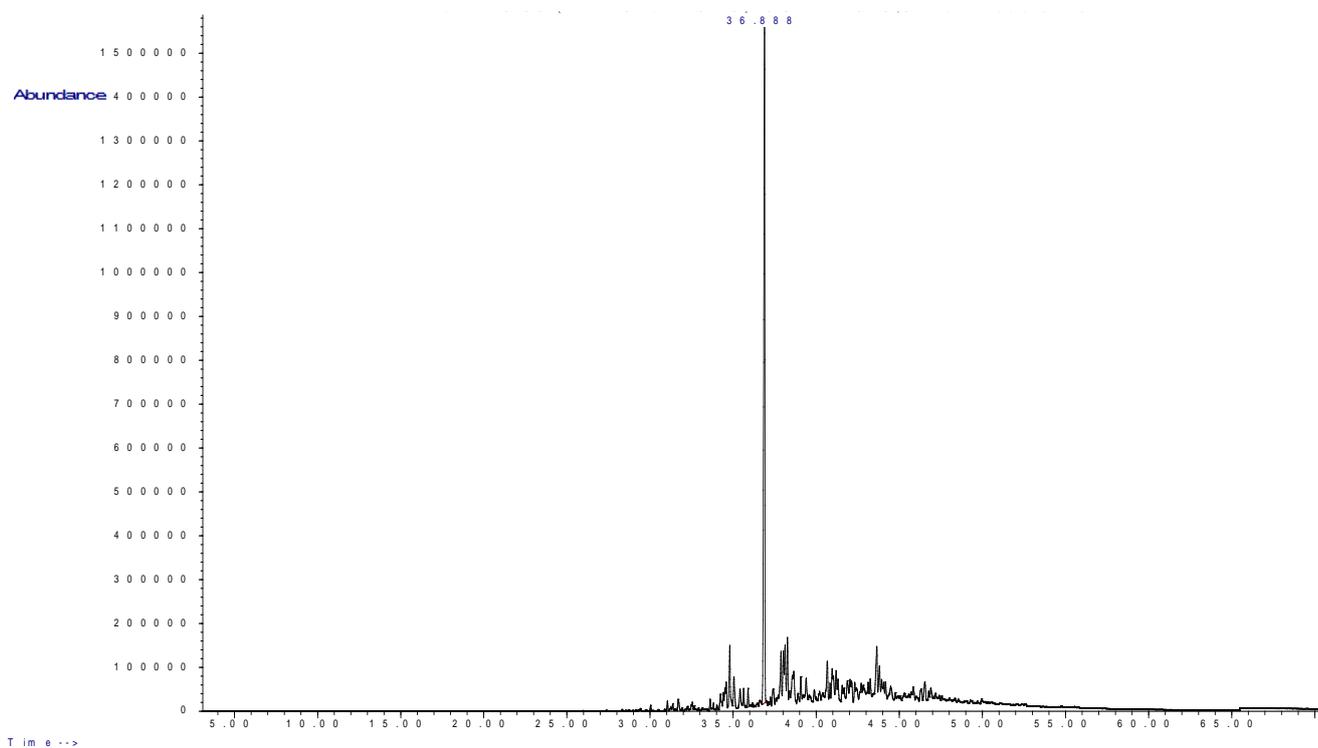
**Le chromatogramme de H2 de la fraction aromatique
phénanthrène $m/z=178$ et méthèyl phènnanthrène $m/z=192$**



Le chromatogramme de H3 de la fraction aromatique
phénanthrène $m/z=178$ et méthèyl phènnanthrène $m/z=192$



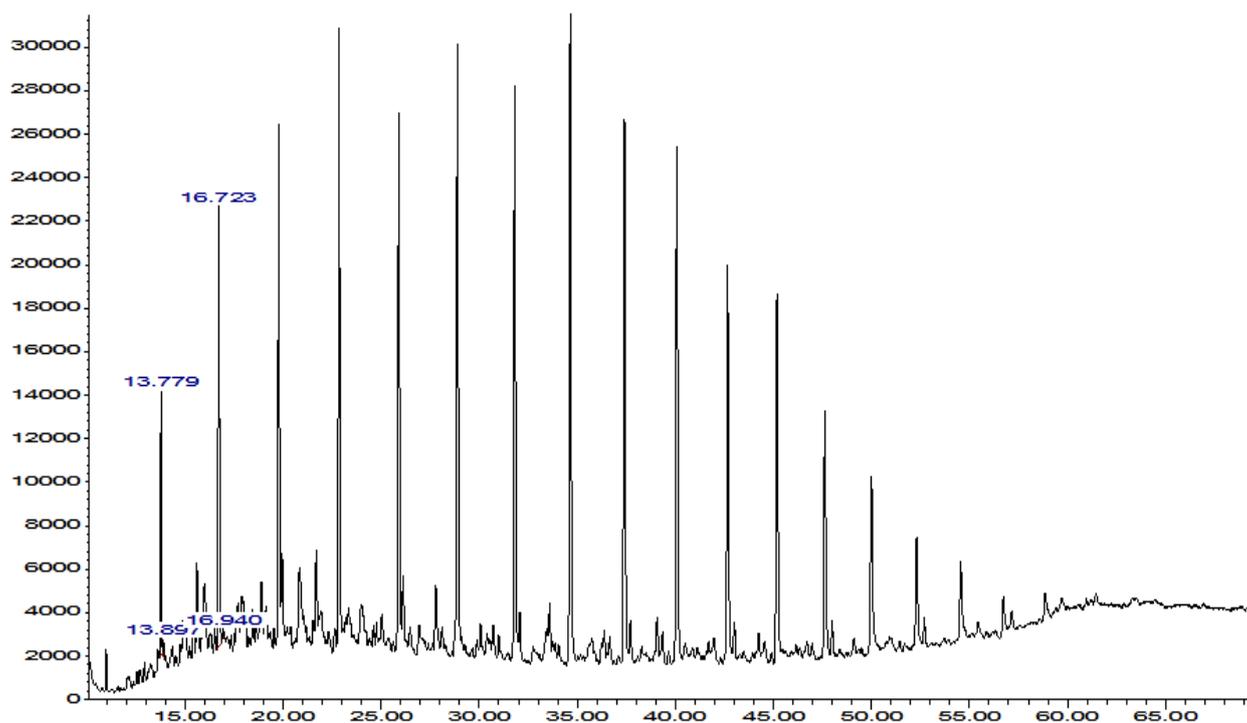
**Le chromatogramme de H4 de la fraction aromatique
phénanthrène $m/z=178$ et méthèyl phènnanthrène $m/z=192$**



**LES CHROMATOGRAMMES
DES EXTRAITS PAR CPGC**

Le chromatogramme d'Ex1 de la fraction lourde

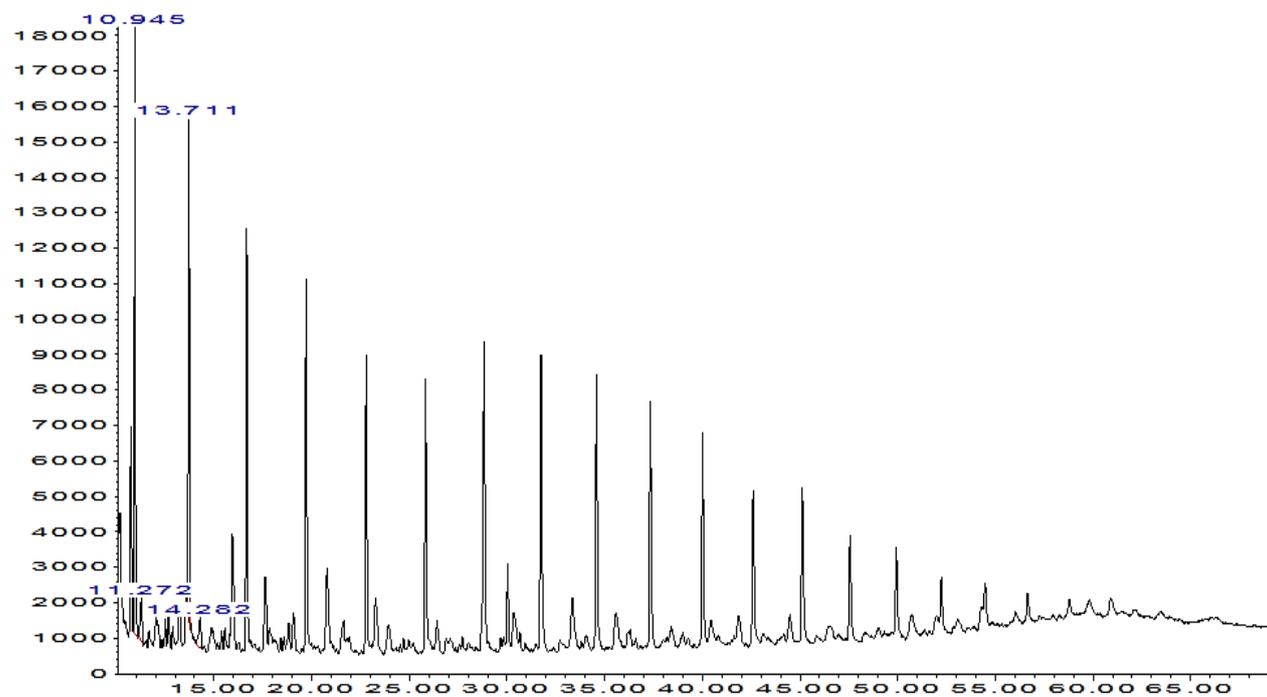
Abundance



Time-->

Le chromatogramme d'Ex2 de la fraction lourde

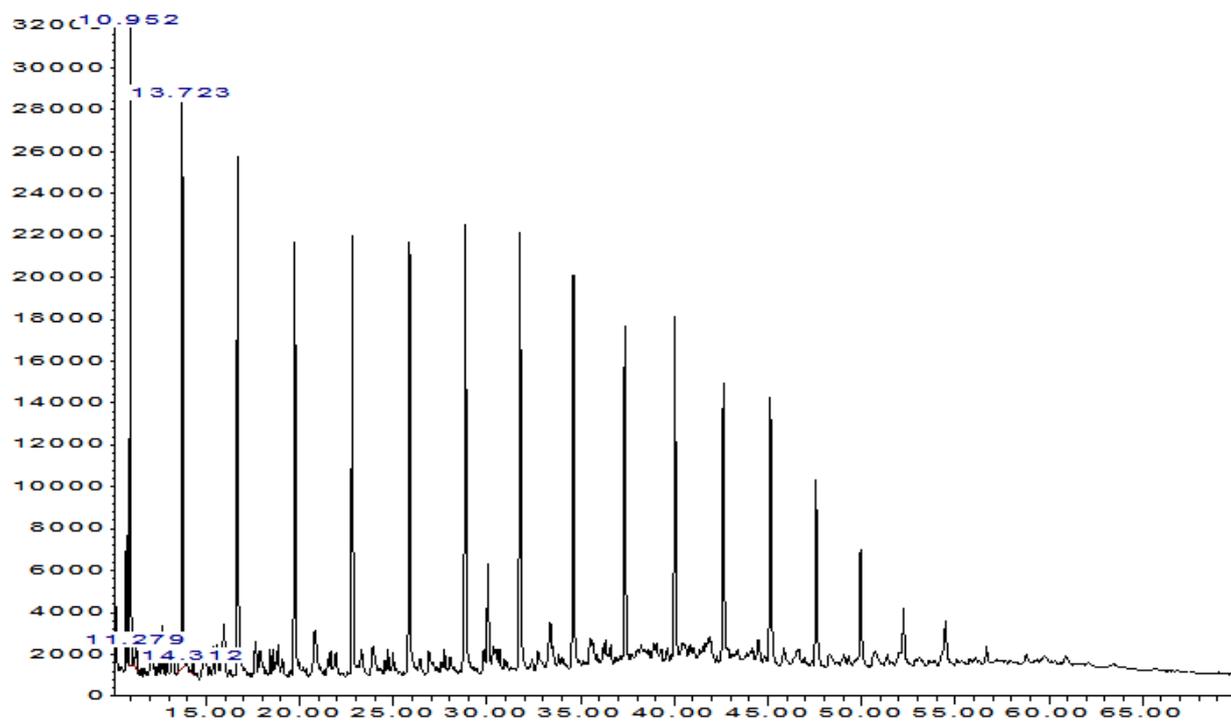
Abundance



Time-->

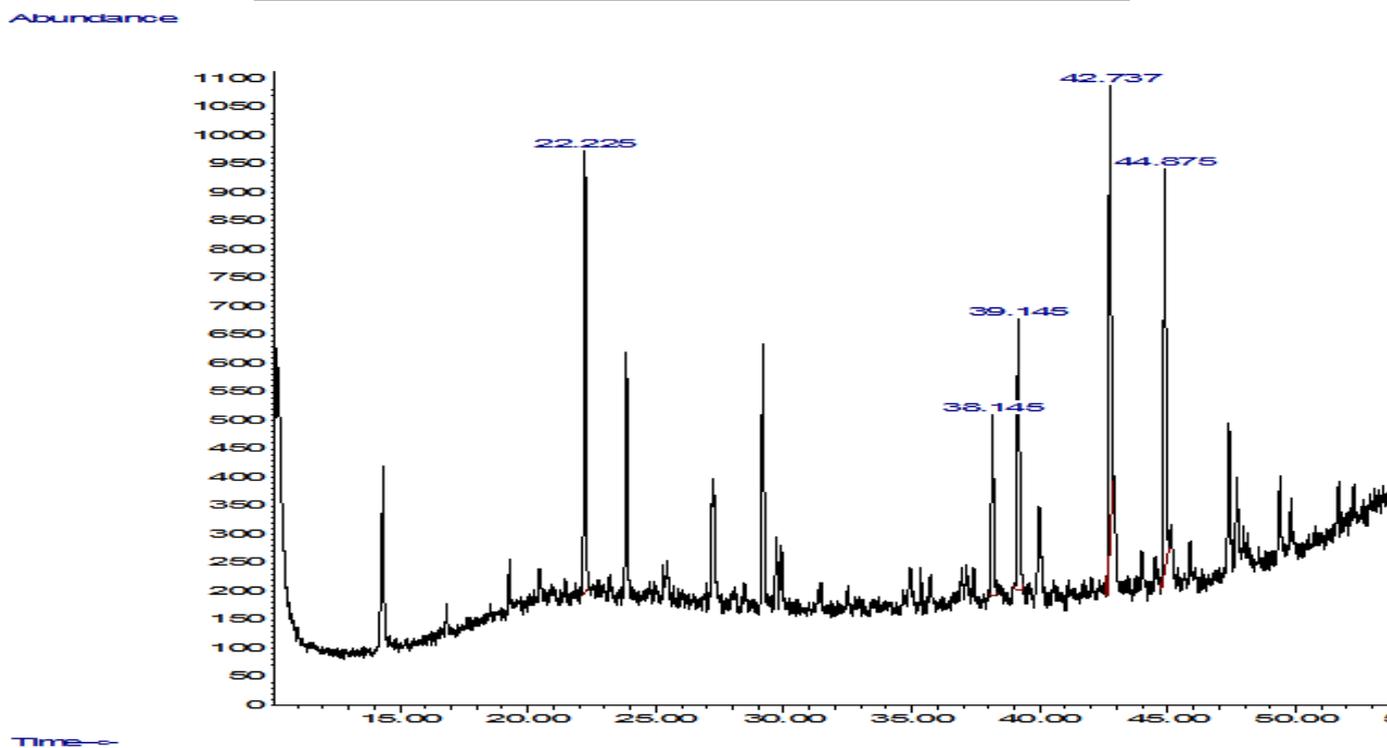
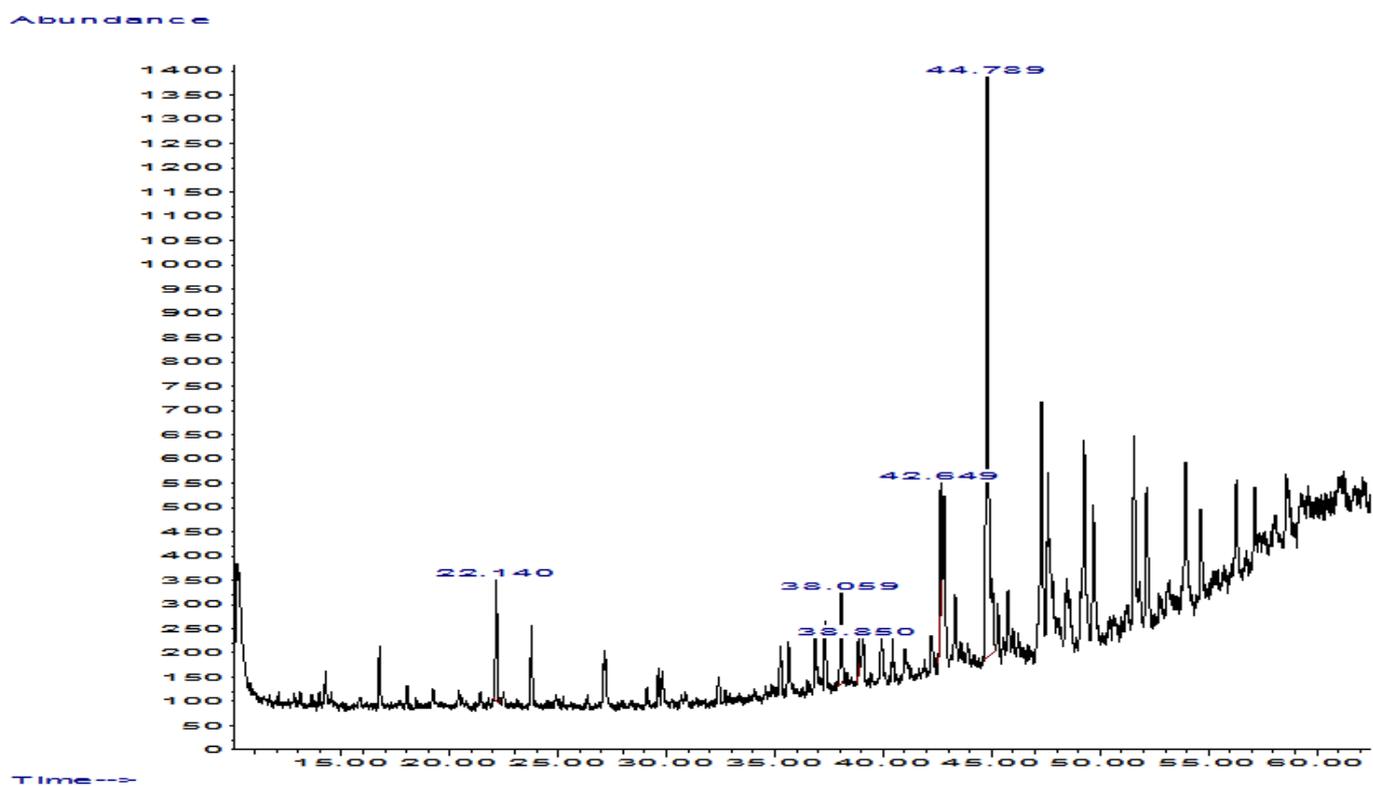
Le chromatogramme d'Ex3 de la fraction lourde

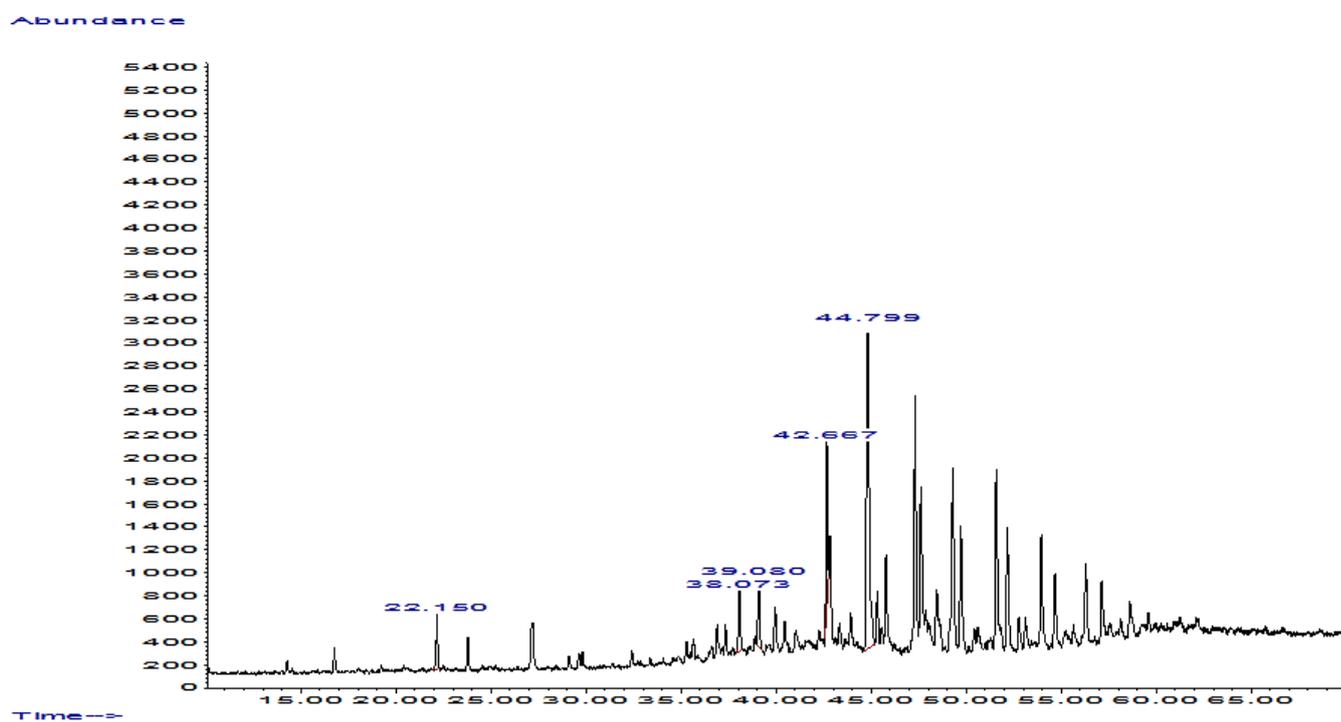
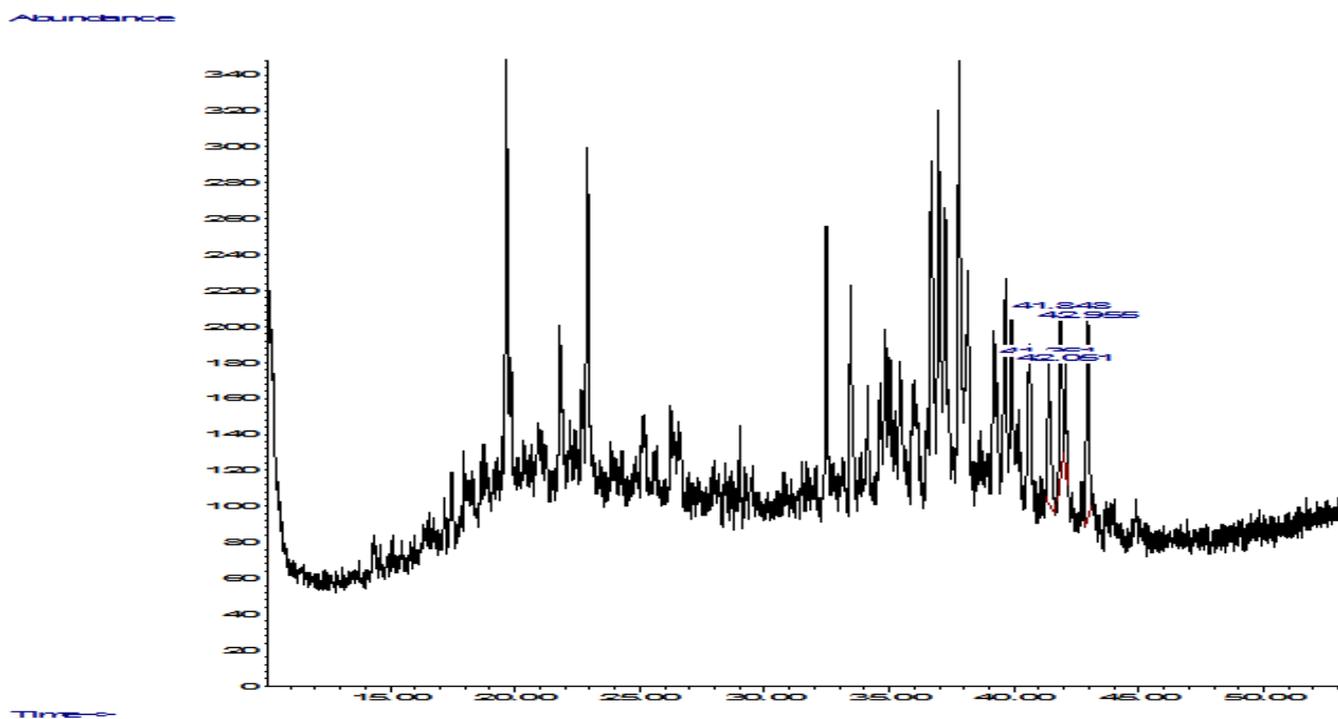
Abundance

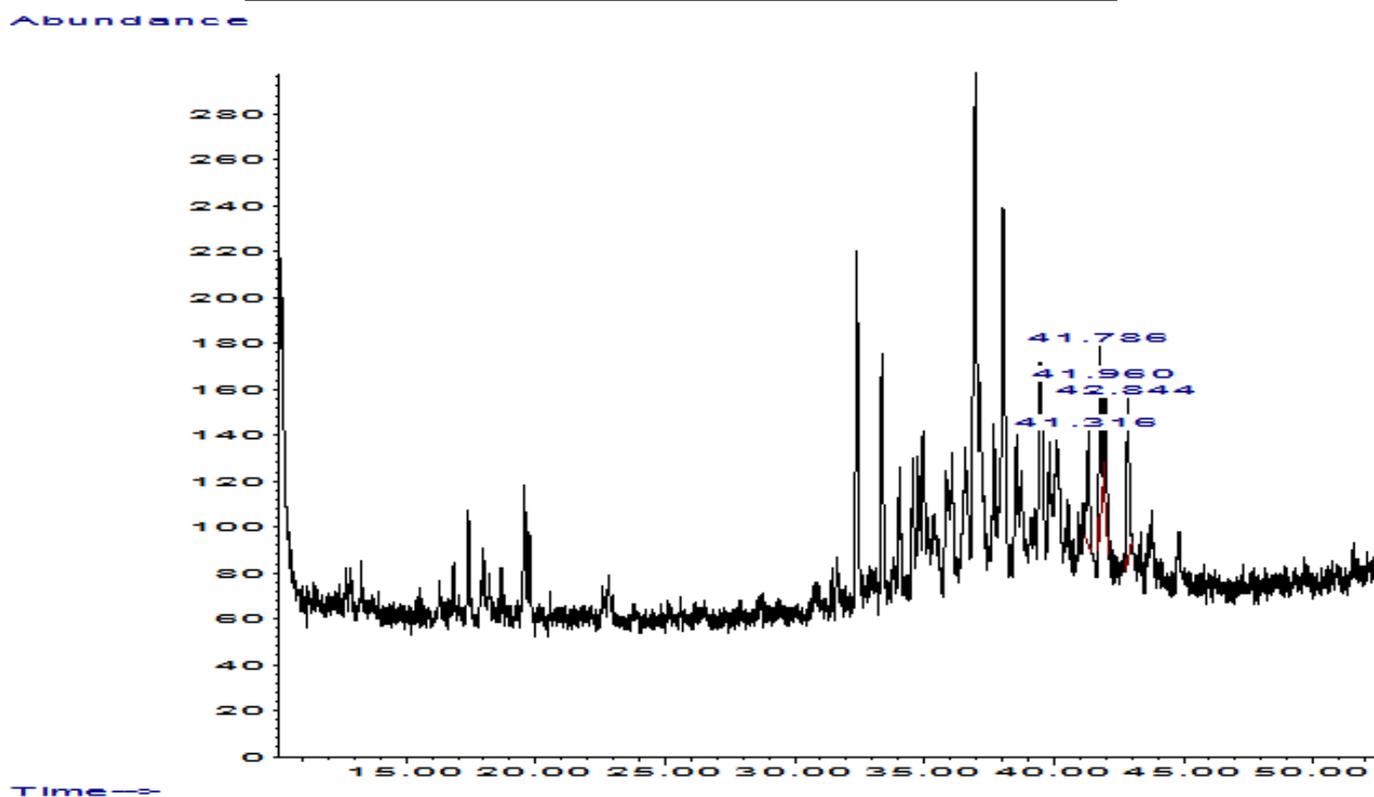
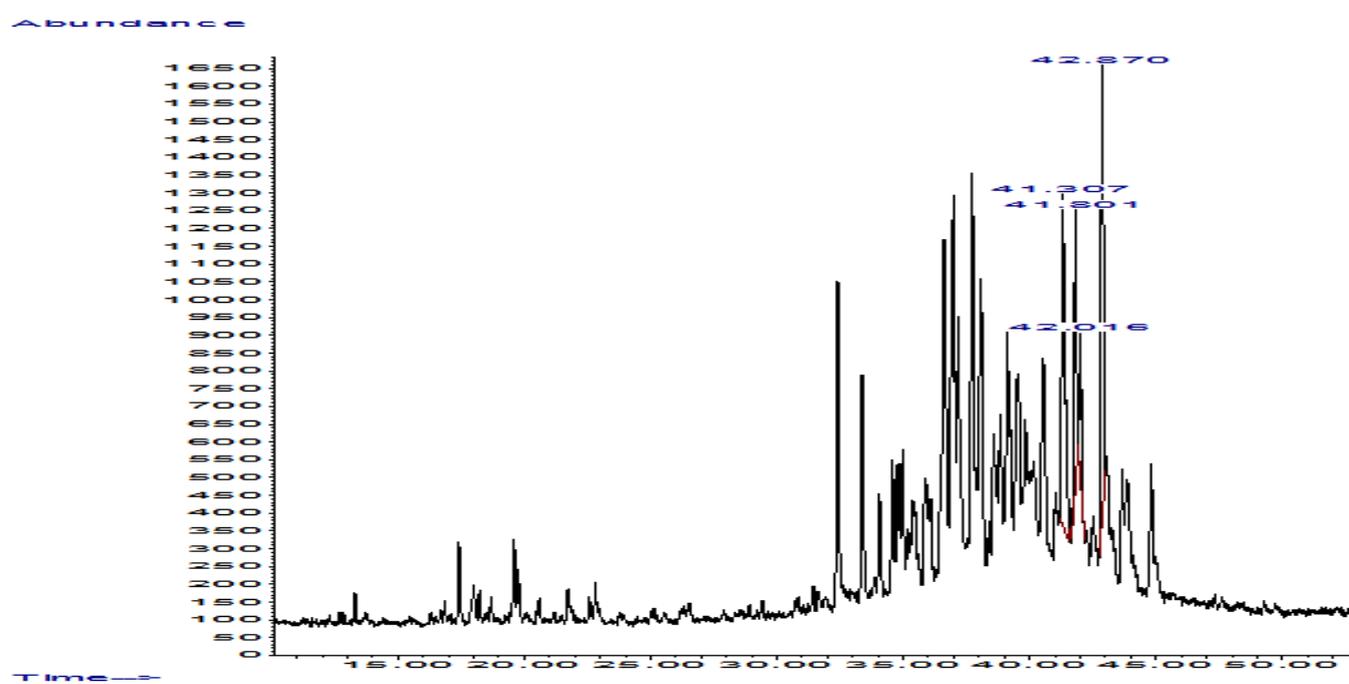


Time-->

**LES CHROMATOGRAMMES
DES EXTRAITES PAR GC/MS**

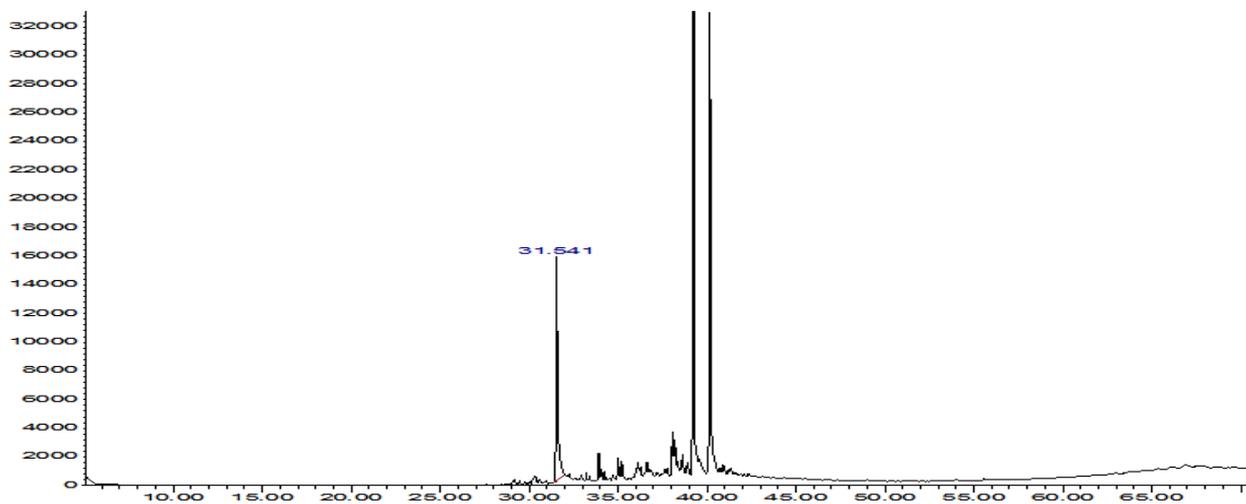
Le chromatogramme d'Ex1 de la fraction saturée $m/z=191$ Le chromatogramme d'Ex2 de la fraction saturée $m/z=191$ 

Le chromatogramme d'Ex3 de la fraction saturée m/z=191**Le chromatogramme d'Ex1 de la fraction saturée m/z=217**

Le chromatogramme d'Ex2 de la fraction saturée $m/z=217$ Le chromatogramme d'Ex3 de la fraction saturée $m/z=217$ 

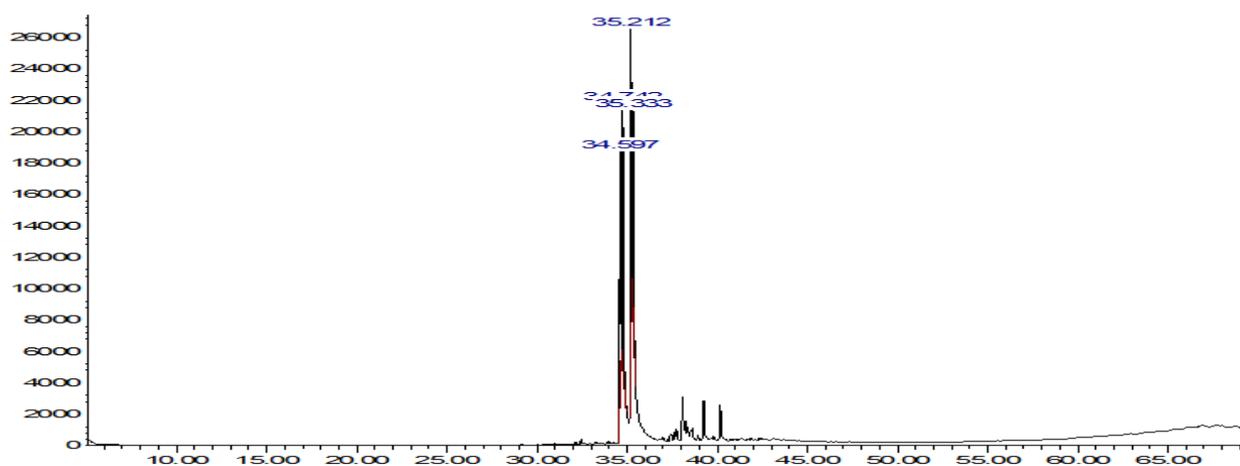
**Le chromatogramme d'Ex1 de la fraction aromatique
phénanthrène $m/z=178$ et méthèyl phènnanthrène $m/z=192$**

Abundance



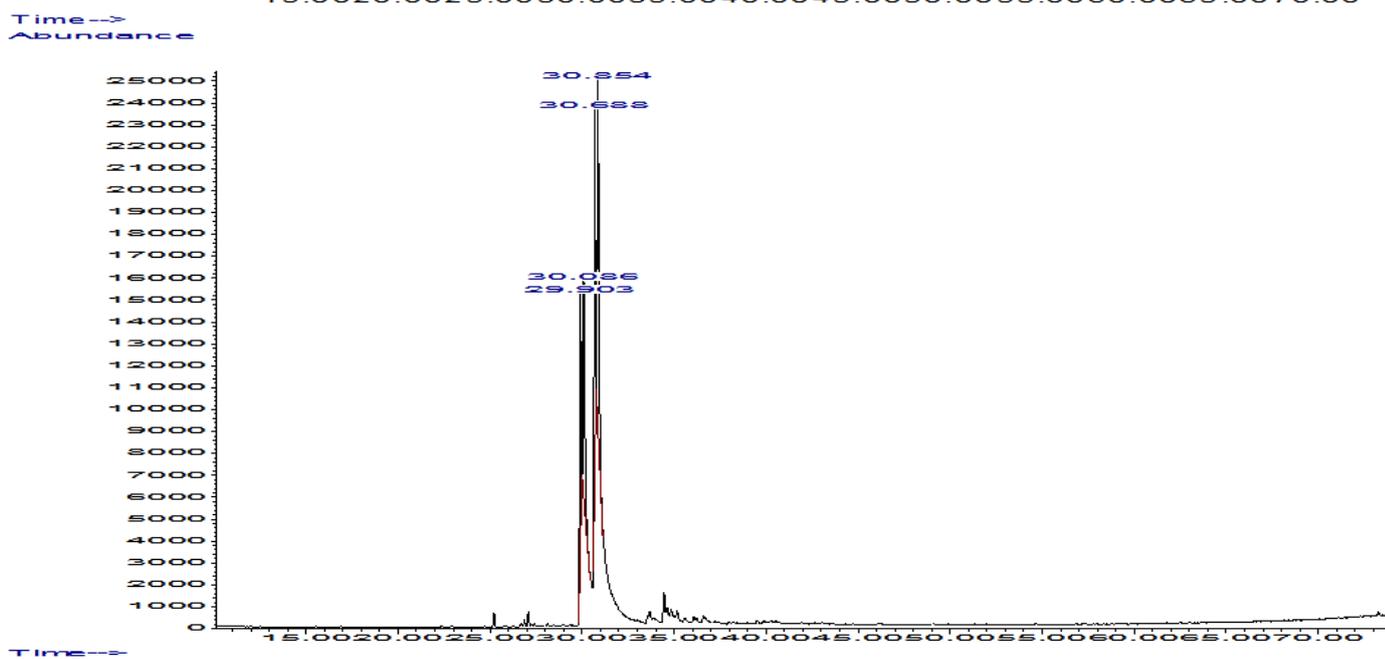
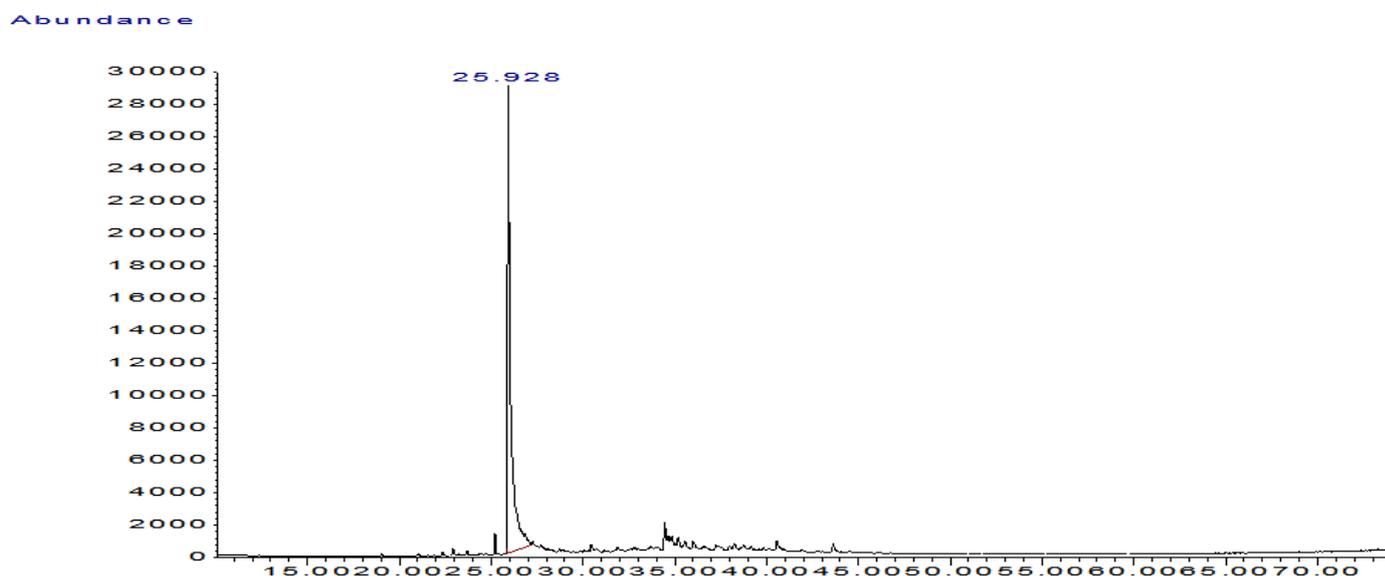
Time-->

Abundance



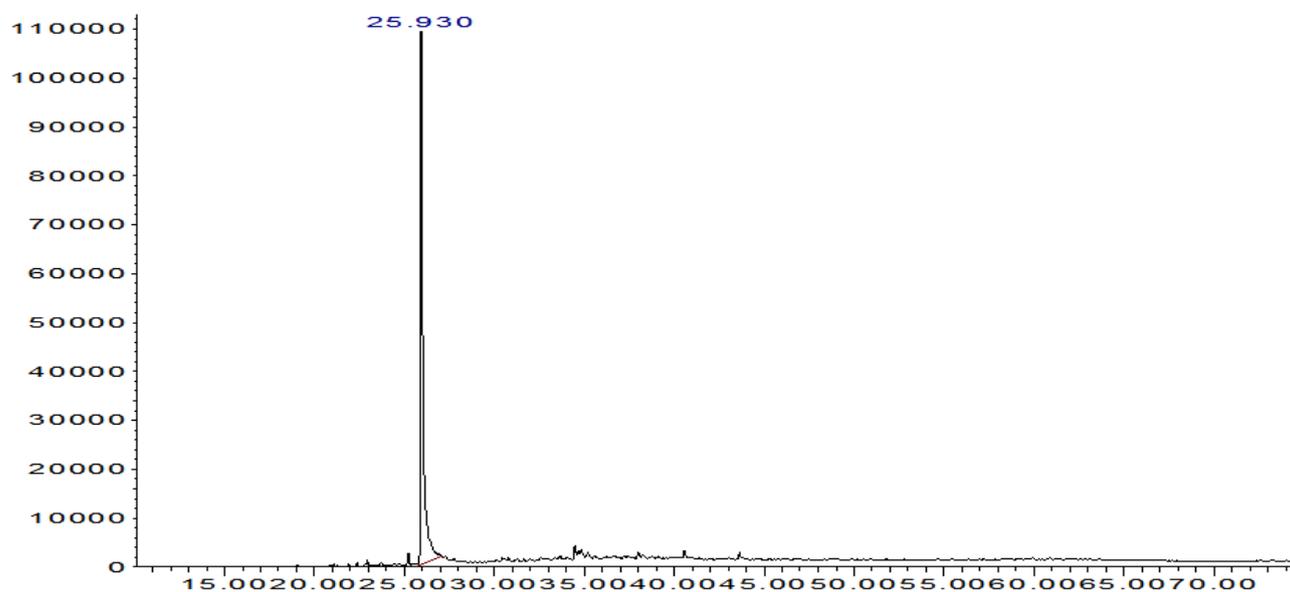
Time->

Le chromatogramme d'Ex2 de la fraction aromatique
phénanthrène $m/z=178$ et méthèyl phènnanthrène $m/z=192$



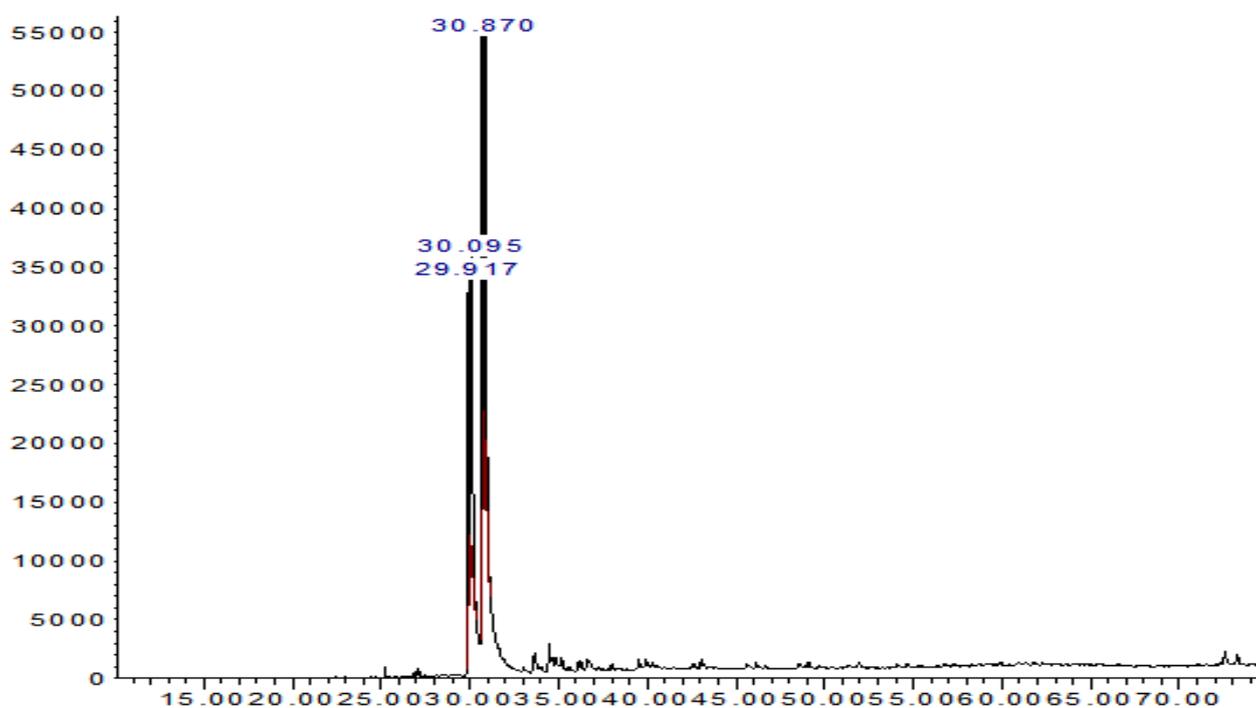
Le chromatogramme d'Ex3 de la fraction aromatique
phénanthrène $m/z=178$ et méthèyl phènnanthrène $m/z=192$

Abundance



Time-->

Abundance



Time-->

Résumé

Ce travail a pour objectif de faire une étude géochimique sur les roches et les huiles du bassin du BERKINE, afin de déterminer le type de la matière organique, le milieu d'évolution, et aussi le degré d'évolution de ces huiles, et ces extraits, afin d'effectuer des corrélations entre eux.

Pour cela nous avons étudié, 04 huiles (pétroles bruts) et 03 extraits de matières organiques (récupérés des roches par extraction avec un solvant organique). Ces échantillons ont été analysés par chromatographie sur couche mince (TLC/FID), fractionnés ensuite par chromatographie en phase liquide (CPL), analysés par chromatographie en phase gazeuse capillaire (CPGC) et enfin par chromatographie en phase gazeuse capillaire couplée à la spectrométrie de masse (GCMS). Nous avons constaté la corrélation entre les deux huiles H1 et H2 qui sont du type marines marneux bactérien ont été probablement générées par l'extrait Ex 3.

Abstract

The aim of this work is to study a geochemical on the rocks and oils of the BERKINE basin, in order to determine the type of the organic matter, the environment of evolution, and also the degree of evolution of these oils, and these extracts, in order to make correlations between them.

For this we studied, 04 oils (crude oils) and 03 extracts of organic matter (recovered rocks by extraction with an organic solvent). These samples were analyzed by thin layer chromatography (TLC / FID), then fractionated by liquid chromatography (CPL), analyzed by capillary gas chromatography (GCPC) and finally by capillary gas chromatography coupled with spectroscopy mass (GCMS). We found the correlation between the two H1 and H2 oils that are marine marnosal type bacteria were probably generated by the extract 3.