

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'Hamed Bougara de Boumerdes
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

Thème:

**Etude Géochimique des Huiles et des Extraits
du Bassin Sud-Est Constantinois**

Réalisé par:

- M^{lle} Benaziz Khedidja
- M^{lle} Fodil Lidia

Soutenu le **30** Août **2020** devant le jury composé de:

M ^r AKSAS Hamouche	(MCA) Président du jury	FT-UMBB
M ^{me} ABDALLAOUI Radia	(MAA) Membre du jury	FT-UMBB
M ^{me} GHEMATI Djamila	(MCA) Promotrice	FT-UMBB
M ^r YAHIA.T.A	(Ing) CoPromoteur	CRD-Boumerdes

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

Remerciements

Nous remercions « Dieu », qui nous a donné la volonté et la patience pour aboutir la réalisation de ce travail.

Mille mercis à notre promotrice Mme GHEMATI Djamila, Maître de conférences (classe A) à la faculté de technologie-UMBB, pour avoir accepté de diriger ce mémoire et pour l'intérêt qu'elle a manifesté, notamment par ses conseils et par son attention critique mais toujours bienveillante.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à Mr YAHIA ABDELGHANI, de nos avoir suivi au niveau de CRD pour réaliser notre mémoire de fin d'études.

Nous remercions aussi toute l'équipe du groupe « SONATRACH » qui nous a orientée et encouragée durant notre stage pratique.

Un gros merci également à nos familles pour leurs soutiens aussi bien moralement que financièrement et pour leurs sacrifices.

Nous remercions l'ensemble des enseignants et des enseignantes de département de génie des procédés.

Nous remercions également les membres du jury qui nous font l'honneur en acceptant d'examiner et de juger notre travail.

Enfin, que toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, soient chaleureusement remerciées.

Dédicace

*Du profond du mon cœur Je dédie ce travail a tous
Ceux qui me sont chers.*

*A mon père Boualem, mon plus fort repère, un être unique et
magnifique, mon meilleur.*

*A ma très chère mère Fettouma, à qui je dois tout ce que j'ai été et tout ce que je suis
devenue, merci du fond du cœur, pour son dévouement, sa disponibilité, et son action tout
au long de mes études.*

*Aucun dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu vous préserve et vous
procure santé et longue vie.*

A mon mari Mounir qui était toujours présent avec moi.

A mes chères sœurs:

Amel, Karima, Laila, Fairouz, Fatima.

A mes frères:

Samir et Nacer Addin.

A toute la famille Benaziz et Khoula.

*A mon binôme et amie, qu'elle a été patiente et compréhensive,
et que j'ai l'honneur de travailler avec elle et à toute sa
Famille.*

A ma très chère copine Sara et à tous mes amies.

A toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

A toute personne qui mérite l'appréciation et le respect de ma part Merci à vous.

A tout veuillez accepter cette dédicace de ma part.

Khedidja

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à:

A ma très chère mère Fatiha,

A mon très cher père Hamoud.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A mes chers et adorables frères: Rjad, Ali, Mohamed et Khiredidine

A meschers petits neveux et nièces:

Alaa, Adem, Malak, Rachid, Layen et Arwa.

A la mémoire de mon cousin Ali.

A toute la famille Fodil et Agraniou.

A mon binôme et amie, que j'ai l'honneur de travailler avec elle.

A mes chères amies.

A toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

A toute personne qui mérite l'appréciation et le respect de ma part Merci à vous.

A tout veuillez accepter cette dédicace de ma part.

LIDIA

SOMMAIRE

Présentation de lieu de stage CRD SONATRACH

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....1

CHAPITRE I

I. Généralités sur la géochimie et le pétrole3

I.1 La géochimie3

I.1.1 Définition.....3

I.1.2 La géochimie organique3

I.1.3 But de la géochimie4

I.2 Le pétrole4

I.2.1 Définition4

I.2.2 Géologie de pétrole5

I.3 Origine et formation de la matière organique8

I.3.1 Caractérisation et classification de kérogène9

I.4 Transformation de la matière organique au pétrole11

I.5 Migration des hydrocarbures14

I.6 Évolution de pétrole dans le système pétrolier15

I.7 Les composés pétroliers16

CHAPITRE II

II Les biomarqueurs.....21

II.1 Définition21

II.2 Stéréochimie des biomarqueurs21

II.3 L'origine des marqueurs biologique22

II.3.1 Stéranes22

II.3.2 Les tritrépanes ou les trépanes22

II.3.3 Les isoprénoides.....26

II.3.4 Les normaux alcanes27

II.4 Les empreintes digitales de la CPGC27

II.4.1 Le rapport pristane /phytane (Pr/Ph).....28

II.4.2 Le rapport Pr/n-C17.....	28
II.4.3 Le rapport Ph/r-C18.....	29
II.5 Paramètres géochimiques issus de la GC-MS	29
II.5.1 Les stéranes.....	29
II.5.2 Les tritrepanes.....	30
II.6 Les corrélations géochimiques.....	31
II.6.1 But des corrélations.....	31
II.6.2 Les problèmes des corrélations	31

CHAPITRE III

III Partie expérimentale	33
III.1 Introduction	33
III.2 Analyses des roches	34
III.2.1 Prélèvement et préparation des échantillons	34
III.2.2 Dosage de carbone organique total	34
III.2.3 La pyrolyse « ROCK-EVAL ».....	36
III.2.4 Observation microscopique du kérogène.....	39
III.3 Analyses des huiles et des extraits de la matière organique.....	40
III.3.1 Extraction de la matière organique soluble des roches-mère.....	40
III.3.2. Les méthodes chromatographiques.....	41
Conclusion générale.....	48
Bibliographie	49

*PRESENTATION De
LIEU Du STAGE*

Présentation de la division technologie et développement CRD Boumerdès

La SONATRACH « Société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures » est la plus importante compagnie d'hydrocarbure en Algérie et en Afrique, elle intervient dans l'exploration, la production, le transport par canalisations, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures et de leurs dérivés. Adoptant une stratégie de diversification, SONATRACH se développe dans les activités de génération électrique, d'énergies renouvelables, de dessalement d'eau de mer, de recherche et d'exploitation minière.

La division technologie et développement est la structure de soutien technique de l'entreprise SONATRACH. Ses propres laboratoires sont consacrés aux travaux de prestations d'études, d'essais et d'expertise dans le domaine de l'amont pétrolier. Elle a été créée en 1973 à Dar El Beida sous le nom « le laboratoire central des hydrocarbures ». Elle a été ensuite installée à Boumerdès en 1975 et devient le centre de recherche et développement «CRD» en 1987, et après le redéploiement de CRD en 2009, cette structure est devenue la division laboratoires en 2014, elle est devenue division technologies et développement.

La division dispose de 40 laboratoires, dont 30 à Boumerdès et le reste à Hassi Messaoud répartis dans les trois directions techniques fonctionnant en étroite collaboration:

- Direction géologie,
- Direction gisement,
- Direction assistance aux unités industrielles (AUD) où ce présent travail a été réalisé.

- **Direction Géologie:**

La direction géologie est chargée de réaliser tous les travaux de géologie de laboratoire nécessaires à l'étude d'un puit, d'un bassin ou d'une région, d'interpréter et de synthétiser les résultats obtenus dans le but de détecter les zones contenant des Hydrocarbures.

- **Département Géochimie:**

« La géochimie est l'étude des éléments chimiques constitutifs de l'écorce terrestre ».

L'outil de géochimie est aujourd'hui incontournable pour la recherche pétrolière (Exploration et production). Par la mise en place d'un arsenal analytique basé sur des concepts physico-chimiques, la géochimie permet d'estimer l'intérêt pétrolier de bassins ou de zones de même qu'elle donne la possibilité de concevoir une politique de développement de gisement d'hydrocarbures.

L'activité s'articule entre deux axes principaux:

- La recherche et l'étude de la matière organique (source d'hydrocarbure).

- L'investigation de son support inorganique (minérale).

- **Service géochimie organique:**

Les déterminations du carbone organique par pyrolyse (méthodologie Rock-Eval) et les analyses chromatographiques en phase gazeuse, sont effectuées pour l'étude géochimique de la matière organique dispersée dans les sédiments (Kérogène) et des hydrocarbures extraits des roches. Tous les appareils de laboratoire de géochimie sont entièrement automatisés ou reliés à un ordinateur pour le traitement informatique des données.

Liste des abréviations

CM	Carbone minéral
COT	Carbone organique total
CPGC	Chromatographie phase gazeuse capillaire
CPL	Chromatographie phase liquide
FID	Directeur a ionisation de flamme
GC/MS	Chromatographie phase gazeuse capillaire Couplée au spectromètre de masse
HOMO	Addition d'un atome de carbone sur la structure
H /C	Le rapport hydrogène /Carbone
IH	Index d'hydrogène
ISO	un groupement méthyle déplacé sur la structure
IO	Index d'oxygène
NORO	Un carbone de moins en structure
NEO	Le méthyle de C18 déplacé à C17 dans les hopanes
M/Z	Le rapport masse molaire / nombre atomique
MO	Matière organique
MOE	Matière organique extraite
O/C	Le rapport oxygène /carbone
Ph	Phytane
pp	Potentiel pétrolier
Pr	Pristane
SECO	Ouverture de la liaison C-C d'un cycle
Tm	T maturable
Tmax	Température maximum
Ts	T stable

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1 : La variation du milieu de dépôt selon les rapports de la CPGC.....	28
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 :Classification des roches en fonction de la teneur en carbone Organique Total(COT).....	35
--	----

Tableau III.2 : L'ensemble des paramètres obtenus grâce à la pyrolyse et leur interprétation	39
--	----

Tableau III.3 Classification des roches mères suivant la teneur en extrait de matière Organique (MOE) mg/g COT.....	41
---	----

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Les principaux types de pièges à pétrole.....	7
Figure I.2: Composition de la matière organique dans les sédiments.....	9
Figure I.3: Diagramme de Van Krevelen et les types de kérogène.....	11
Figure I.4: Types d'hydrocarbures générés à partir du kérogène en fonction de la profondeur de l'enfouissement.....	13
Figure I.5: Migration des hydrocarbures.....	14
Figure I.6: Chaînes linéaires: n-alcanes.....	17
Figure I.7: Chaînes ramifiées: iso-alcanes.....	17
Figure I.8: Cyclo-alcanes.....	18
Figure I.9: Les hydrocarbures aromatiques.....	19
Figure I.10: Schéma des résines et asphaltènes.....	20

Chapitre II

Figure II.1: Molécule de stérane.....	23
Figure II.2: Molécule de tricyclique térapane.....	24
Figure II.3: Molécule de tétracycliquetérpane.....	24
Figure II.4: Molécule pentacycliquetérpane.....	25
Figure II.5: Molécule d'Oléane et Gammacerane.....	25
Figure II.6: Formation de pristane et phytane à partir de phytol.....	26

Chapitre III

Figure III.1: Un échantillon de roche concassé et broyé.....	34
Figure III.2: Doseur de carbone (LECO CS 230)	36
Figure III.3: Pics S1, S2 et S3 issues de la pyrolyse Rock-Eval.....	37
Figure III.4: Appareil Rock Eval 6.....	38
Figure III.5: Extraction par soxhlet.....	41
Figure III.6: Schéma représentatif d'un appareil de chromatographie sur couche mince (TLC/FID).....	42
Figure III.7: Chromatographie sur couche mince IATROSCANMK-6 TLC/FID.....	43

Figure III.8: Schéma d'une chromatographie phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC).....	44
Figure III.9: Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (Perkin elmer Clarus 500).....	45
Figure III.10: Schéma d'une chromatographie GC/MS.....	46
Figure III.11: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).....	47

Résumé

ملخص :

لا يزال الشمال الجزائري مهتمًا بمكتشفي النفط ، ويرجع هذا الاهتمام إلى وجود رواسب نفطية ، بالإضافة إلى مؤشرات النفط والغاز المهمة التي تمت مواجهتها أثناء الحفر. حوض جنوب شرق قسنطينة هو جزء من الأطلس الصحراوي الجنوبي الشرقي ، ويقع على بعد حوالي 570 كم جنوب شرق الجزائر العاصمة. الهدف من هذا العمل هو إجراء دراسة جيوكيميائية على الصخور المصدر والزيوت ومستخلصات حوض القسنطيني الجنوبي الشرقي ، لتحديد نوع وأصل المادة العضوية ووسط التطور ، لذلك استخدمنا مقتطفات من العينات المأخوذة من الجزر. سمح لنا التحليل بواسطة مقايصة TOC ، الانحلال الحراري ، TLC ، CPGC و CG / MS الكروماتوجرافي ، بإيجاد الارتباطات بين العينات ، وتحديد نوع وأصل المادة العضوية وكذلك البيئة د التطور ، وأخيرًا درجة تطور العينات. **الكلمات المفتاحية:** البترول ، الكيمياء الجيولوجية ، المؤشرات الحيوية ، الكروماتوجرافيا ، الكيروجين.

Abstract

The Algerian North is still interested in oil explorers, this interest is motivated by the presence of oil deposits, as well as the important oil and gas indices encountered during drilling. The South East Constantine basin is part of the Saharan Atlas South East, it is located about 570 km south east of Algiers.

The aim of this work is to make a geochemical study on the source rock, the oils and the extracts from the Constantine Sud East basin, in order to determine the type and origin of organic matter and the evolution medium. We used extracts from the samples held from the carrots. Analysis by TOC assay, pyrolysis, TLC, CPGC and CG / MS chromatography allowed us to find correlations between the samples, and to determine the type and origin of organic matter as well as the environment d evolution, and finally the degree of evolution of the samples.

Key words: Petroleum, geochemistry, biomarkers, chromatography, kerogen.

Résumé

Le Nord algérien est toujours intéressé aux explorateurs pétroliers, cet intérêt est motivé par la présence de gisements d'huile, ainsi que les importants indices d'huile et de gaz rencontrés au cours des forages. Le bassin du Sud Est Constantinois fait partie de l'Atlas saharien Sud oriental, il est situé à environ 570 km au Sud Est d'Alger.

Ce travail a pour objectif de faire une étude géochimique sur la roche mère, les huiles et les extraits du bassin de Sud Est constantinois, afin de déterminer le type et l'origine de la matière organique et le milieu d'évolution, Pour cela nous avons utilisé les extraits des échantillons a tenus à partir des carottes. L'analyse par le dosage de COT, la pyrolyse, la chromatographie CCM, CPGC et CG/MS nous a permis de trouver des corrélations entre les échantillons, et de déterminer le type et l'origine de la matière organique ainsi que le milieu d'évolution, et enfin le degré d'évolution des échantillons.

Mots clés: Pétrole, géochimie, biomarqueurs, chromatographie, kérogène.

INTRODUCTION

Introduction générale

Le pétrole a été une chance formidable pour l'homme; c'est le concentré d'énergie parfait liquide, facilement transportable et en le brûlant en petites quantités, on obtient suffisamment d'énergie pour faire tourner des moteurs qui entraînent toutes sortes de véhicules. Le gaz naturel, qui appartient à la même famille que le pétrole, celle des hydrocarbures, l'accompagne systématiquement. De plus, on peut le transformer en une grande quantité de produits qui sont devenus les matières premières de notre environnement quotidien: plastique, textiles. De là, il devient impératif de mieux comprendre les mécanismes de genèse, migration, accumulations et les biomarqueurs du pétrole.

Depuis deux siècles le développement industriel s'appuie essentiellement sur une importante consommation de matière organique (MO) fossile comme source principale d'énergie et de matières premières. Longtemps dominée par le besoin d'améliorer la prospection pétrolière, la recherche dans le domaine s'est ensuite tournée vers des questions plus fondamentales.

La MO sédimentaire est en effet à la base de nos ressources énergétiques; cependant, elle constitue également un enregistrement de la vie passée. De plus, comme tout constituant d'un sédiment, elle témoigne de son environnement de dépôt et des variations de celui-ci. La connaissance des conditions de dépôt de la MO et de ses processus de préservation est donc une question clé dont la réponse se situe à l'interface entre la géologie, la chimie et la biologie.

Le développement des techniques d'analyses chimiques a permis de proposer des outils adaptés à l'étude de ces mélanges complexes, dont certains constituants ne sont présents qu'à de très faibles concentrations dans le sédiment. L'étude de la matière organique fossile, et en particulier l'étude des biomarqueurs, permet d'aborder des problématiques liées à l'étude de la nature des mécanismes chimiques affectant la biomasse pendant sa sédimentation et au cours de son enfouissement, et la reconstitution de paléo environnements de dépôts. Pour cela on utilise des techniques d'analyses comme la pyrolyse Rock-eval, la chromatographie en phase gazeuse capillaire (CPGC), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/MS), la chromatographie en phase liquide et la chromatographie sur couche mince (CPL, TLC/FID).

Dans les années qui viennent, la géochimie organique aura encore un rôle important à jouer dans l'exploration et la production du pétrole et plus généralement des combustibles fossiles.

Les roches mères sont des sédiments renfermant de la matière organique ayant généré ou étant en mesure de générer des quantités commerciales d'hydrocarbures. La qualité et la quantité de ces derniers sous formes liquides ou gazeuses dépendent de la nature ou du type de la matière organique initiale, de l'intensité de la température régnant dans la roche mère et son milieu de dépôt. Donc, il est important de connaître la composition de la roche mère, de comprendre son fonctionnement actuel et antérieur, de déterminer sa maturité et d'évaluer son potentiel pétrolier et sa porosité.

Pour tous ces objectifs énumérés précédemment, le présent travail fait l'objet d'une étude géochimique des extraits et des huiles du bassin de Sud Est CONSTANTINOIS. La présente étude fait partie d'une synthèse en cours de réalisation au département de géochimie du centre de division de technologie et de développement SONATRACH (CRD)-BOUMERDES.

Ce mémoire est articulé autour de trois chapitres:

- ✓ Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la géochimie et le pétrole, en expliquant la géochimie organique, la géologie de pétrole, l'origine et les types de la matière organique, classification du kérogène, l'évolution de pétrole dans le système pétrolier, et les composés pétroliers.
- ✓ Le deuxième chapitre aborde les biomarqueurs, en commençant par la définition et l'origine des biomarqueurs, avec quelques rappels sur la stéréochimie, les paramètres géochimiques issus de la GC-MS et les différents problèmes des corrélations.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à une partie expérimentale, dans ce chapitre les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation de la matière organique ont été citées: analyse des roches, des extraits, des huiles et des biomarqueurs de la matière organique par les différentes méthodes, on se basant sur la CPGC et la GC/MS.

Enfin ce mémoire se termine par une conclusion générale et une liste complète des références bibliographiques pour l'ensemble des chapitres.

CHAPITRE I

Chapitre I

I. Généralités sur la géochimie et le pétrole

I.1. La géochimie:

I.1.1. Définition:

La géochimie est une science qui applique les principes de la chimie à l'explication des processus géologiques, passés et présents, qui affectent les enveloppes terrestres internes (noyau, manteau, croûtes) et externes (océans, atmosphère, biosphère). Le *Glossaire of Geology and Related Sciences*, publié en 1960, 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 leur distribution et de leurs migrations, en vue d'aboutir à des lois générales du comportement de la matière à l'échelle planétaire ». Mais c'est à partir des années 1950, avec le développement de nouvelles techniques d'analyses, permettant notamment de mesurer des concentrations élémentaires ou des rapports isotopiques, que cette science a pris son essor. Aujourd'hui, la géochimie est la source de multiples découvertes et avancées de premier ordre comme la datation d'objets géologiques, l'étude du climat, le traçage de flux de matière entre des ensembles géologiques [1].

I.1.2. La géochimie organique:

La géochimie organique pétrolière est la science qui étudie la matière organique sédimentaire et ses transformations avec son enfouissement dans les bassins géologiques, depuis son incorporation aux sédiments et jusqu'à la production, la migration et l'accumulation du pétrole dans des structures pièges. En exploration pétrolière, la géochimie organique apporte des outils de plus en plus indispensables aux géologues chargés de la recherche et de l'estimation des gisements d'huile, de gaz et de bitume [2].

C'est une jeune science, dont la plus grande avancée a été acquise en moins de 40 ans et dont les débuts sont étroitement liés à la recherche sur l'origine de pétrole. Le développement de la géochimie organique est pour l'instant lié à celui de l'exploration pétrolière. Les années 1965-1985 furent particulièrement productives. Pendant cette période, les mécanismes de 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 pétrolier virent le jour, comme les méthodes de corrélation [3].

I.1.3. But de la géochimie organique:

Les principaux buts de la géochimie organique, dans un bassin sédimentaire, sont de déterminer les zones où les hydrocarbures ont pu se former et de détecter les voies de migration des fluides. La caractérisation des différentes huiles est aussi l'un des objets de ces 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, apportent aux géochimistes organiciens les moyens d'en dire plus et d'aller plus loin dans leurs interprétations [4].

I.2. Le pétrole:

I.2.1. Définition:

Le mot pétrole est composé de deux mots latins «Petra» et «Oleum» et signifie littéralement «huile de pierre». On trouve en effet le pétrole dans les roches sédimentaires de la croûte terrestre sous forme liquide. Il existe également sous forme gazeuse ou solide. Chimiquement, le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures avec de petites quantités d'azote, d'oxygène et de soufre [5].

Les gisements de pétrole correspondent à une accumulation dans une zone où le réservoir présente des caractéristiques favorables et constitue un piège, ainsi la fuite du pétrole moins dense que l'eau est rendu impossible vers le haut par la présence d'une couverture imperméable constituée souvent d'argiles ou de sels et latéralement par une géométrie favorable tels que un dôme anticlinal, un biseau de sable dans des argiles.

Le pétrole a pour origine la substance des êtres, animaux ou végétaux, vivant à la surface du globe et particulièrement en milieu aquatique. A la mort de ses organismes, la matière organique ainsi produite se dépose au fond des mers et des lacs où elle est incorporée aux sédiments. À mesure que ceux-ci sont enfouis, les constituants organiques se transforment, principalement sous l'action de la température, en hydrocarbures dont une partie vient progressivement s'accumuler dans les pièges des réservoirs poreux [6].

Le pétrole sous forme liquide, il est facilement mobile et stockable. C'est la matière première des raffineries et des complexes pétrochimiques. Le pétrole est aussi utilisé comme combustible pour le chauffage domestique et comme source d'énergie pour l'industrie; 50 % du pétrole brut est utilisé par les transports. La part du pétrole dans les transports tend à augmenter alors que sa part dans la production d'électricité diminue constamment depuis une trentaine d'années, pour ces applications, d'autres énergies sont aujourd'hui privilégiées; ce sont le nucléaire, le gaz naturel et le charbon. La production mondiale de pétrole brut en 2013 s'est établie à 4 130.2 millions de tonnes; il occupe de ce fait l'avant de la scène énergétique et économique mondiale [4].

I.2.2. Géologie du pétrole:

Le pétrole, chimiquement complexe par sa composition, est constitué de plusieurs centaines de composés chimiques différents, en majeure partie des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques. De nature mobile, tout comme l'eau, il se déplace au sein des sédiments qui l'abritent, ce qui implique qu'il ne se rencontre généralement pas là où il a pris naissance, il est fragile et se décompose sous l'action de températures supérieures à 200 ou 300 °C ou au contact de l'atmosphère. Du fait de ces caractéristiques, le chemin est long et souvent difficile à suivre depuis la formation du «sédiment pétrole» jusqu'à sa concentration dans des gisements. Trois conditions sont en effet nécessaires pour qu'un gisement soit réalisé:

- 1- Il faut évidemment la présence d'hydrocarbures, c'est-à-dire la présence de conditions favorables à leur genèse, que l'on définit généralement par l'existence de roches mères.
- 2- Il faut que les hydrocarbures formés rencontrent des roches- réservoirs où ils puissent circuler et se rassembler.
- 3- Il faut enfin que ces roches- réservoirs forment des pièges, dans lequel le pétrole est arrêté dans leur migration et puisse se concentrer [7].

I.2.2.a. Roche mère:

Les roches mères sont des sédiments renfermant de la matière organique ayant généré ou étant en mesure de générer des quantités commerciales d'hydrocarbures. Simultanément, sous l'effet de la pression, les hydrocarbures formés sont progressivement expulsés de la roche mère vers des roches à plus forte porosité et perméabilité [8].

Il est important de connaître la composition de la roche mère, de comprendre son fonctionnement actuel et antérieur, de déterminer sa maturité et d'évaluer son potentiel pétrolier et sa porosité [9].

I.2.2.b. La roche réservoir:

Par opposition aux roches mères, compactes et finalement imperméables. Les roches réservoirs sont caractérisées par la présence en leur sein de vides généralement inférieurs à quelques millimètres de diamètre, leur conférant des qualités de porosité et de perméabilité.

Les roches- réservoirs sont constituées essentiellement par des roches détritiques, formées par l'empilement de petits grains de quartz ou de calcaire, comme les sables et les grès et par certaines roches carbonatées [7].

I.2.2.c. La roche couverture:

La roche couverture est la barrière naturelle qui empêche les accumulations d'hydrocarbures de se disperser et qui les maintienne dans le réservoir, il s'agit d'une roche imperméable d'une épaisseur et une continuité latérale importantes [9].

I.2.2.d. Les pièges:

Sont des volumes fermes étanches créés par des déformations des couches géologiques. Ils empêchent la dispersion du pétrole et du gaz en direction de la surface, ils sont normalement identifiés par des méthodes sismiques [10].

Les principaux pièges à hydrocarbures sont: les pièges stratigraphiques, les pièges structuraux et les pièges mixtes.

- **Les pièges structuraux:** ils sont due à une déformation de la roche, anticlinaux simple ou faille, on parlera de dômes lorsqu'ils sont de forme ronde.
- **Les pièges stratigraphiques:** le piégeage est dû à des variations de faciès, la roche devenant latéralement imperméable.
- **Les pièges mixtes:** les anticlinaux érodés et les pièges associés aux dômes de sel [8].

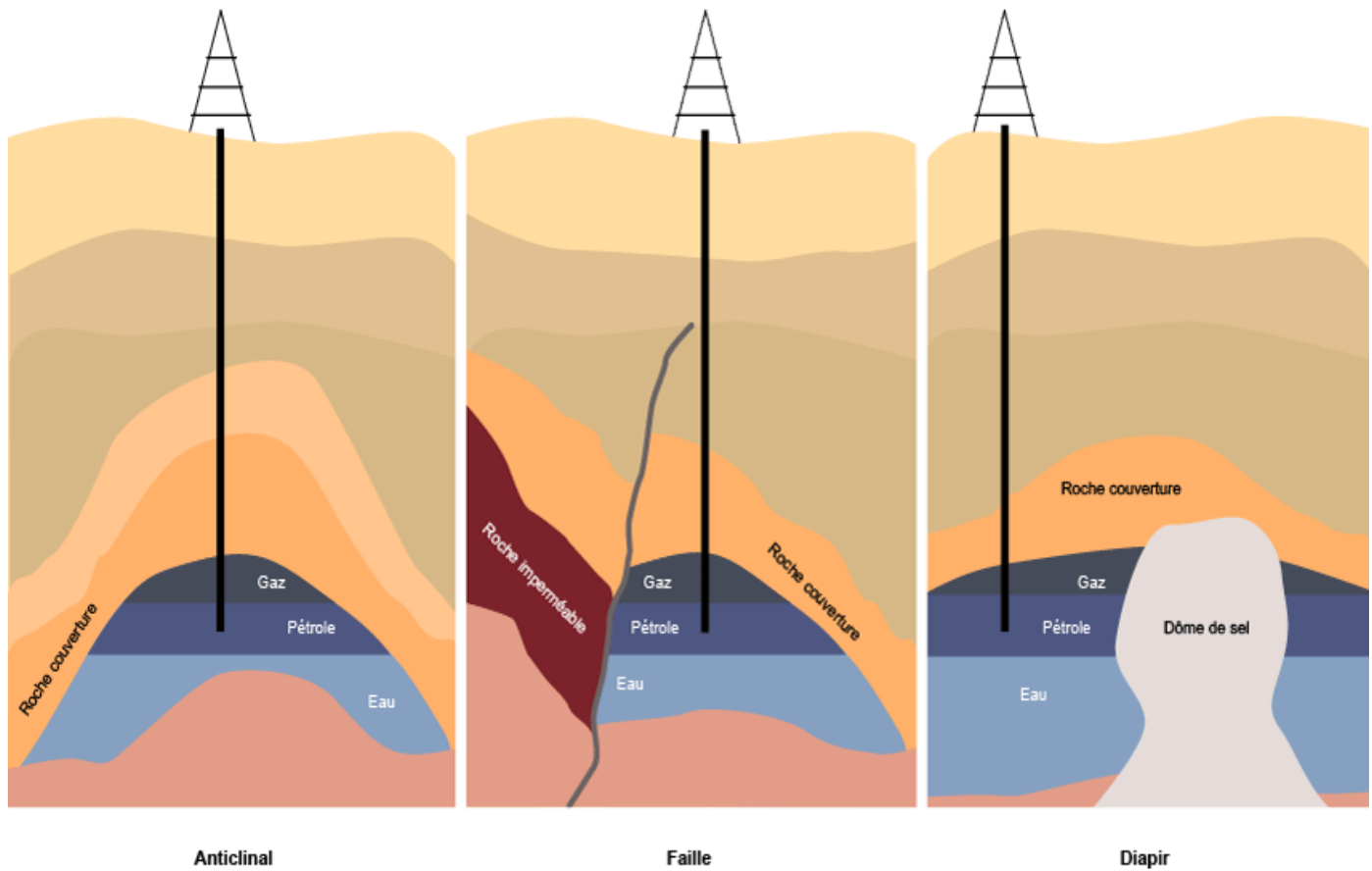


Figure I.1: Les principaux types de pièges à pétrole [4]

I.2.2.e. Les gisements:

Un gisement pétrolier est constitué d'un ou de plusieurs réservoirs superposés ou proches latéralement, certains gisements sont constitués de plusieurs dizaines ou plusieurs centaines de réservoirs, on les appelle des «multicouches» [8].

I.3. Origine et formation de la matière organique:

La matière organique est constituée principalement de débris d'algues lacustres, de plancton marin, de plantes supérieures ou de bactéries. Elle est incorporée aux sédiments lors de leur dépôt environs 0.5-1 % de la biomasse est sédimenté [11].

Les principaux organismes vivants qui sont à l'origine de la matière organique sont le phytoplancton, le zooplancton, les végétaux et les bactéries. Ces organismes sont constitués de lipides, de protéines et d'hydrates de carbone. La lignine fait partie également des constituants majeurs des végétaux supérieurs. Parmi ces constituants, ce sont les lipides et la lignine qui échappent le plus facilement au cycle biologique du carbone [12].

Le processus de sédimentation est un processus permanent qui se produit dans les océans et lacs à l'échelle des temps géologiques, sur de millions d'années, l'incorporation de la matière organique dans les sédiments est favorisée par une faible vitesse de déposition et une faible énergie des grains fins des sédiments argileux ou carbonatés. L'abondance de la matière organique se trouve généralement dans les zones profondes des bassins.

Après la phase de sédimentation, la matière organique subit une première transformation contrôlée par l'activité bactérienne dite dégradation biochimique. Le produit obtenu est appelé kérogène, ce dernier représente 80-95 % de la matière organique totale. Le kérogène est défini comme étant une matière organique insoluble aux solvants organiques. Au cours de l'enfouissement des sédiments et par l'action du temps et de la température, le kérogène subit une dégradation thermique sous l'action de la température. C'est la phase dite de maturation. Il est alors transformé en bitume, une matière organique soluble dans les solvants organique. Le bitume mature peut alors quitter la roche mère et migrer vers une roche réservoir sous forme d'hydrocarbures liquides ou huile brute.

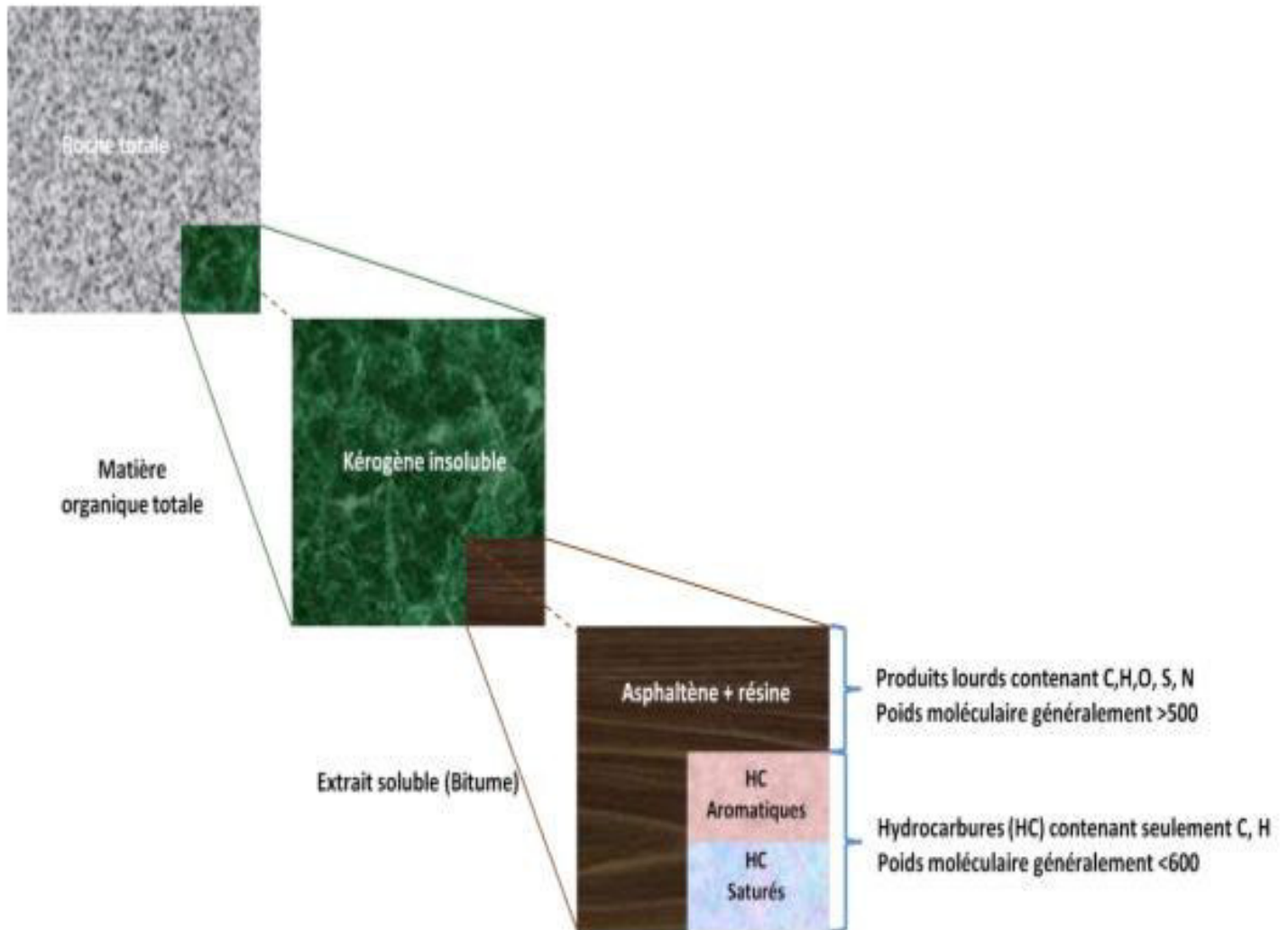


Figure I.2: Composition de la matière organique dans les sédiments [9].

I.3.1. Caractérisation et classification de kérogène:

Les kérogènes sont constitués, tout comme la 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, on distingue quatre principaux types de kérogènes [13].

- **Les kérogènes de type I:** immatures sont caractérisés 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 ces kérogènes 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, où les conditions de préservation sont très bonnes.
- **Les kérogènes de type II:** la matière organique est d'origine marine, principalement planctonique et bactérienne, ces kérogènes se caractérisent 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 de 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 [14].
- **Les kérogènes de type III:** ces kérogènes ont une origine végétale terrestre. Les rapports H/C et O/C sont de l'ordre de (0.7-0.9) et (0.3-0.4) respectivement. Ils contiennent des structures aromatiques et des fonctions oxygénées. Ils sont moins favorables à la génération de pétrole, mais ils donnent du gaz à grande profondeur. [12]
- **Kérogène de type IV:** Le kérogène de type IV est produit par l'altération au cours du cycle sédimentaire des roches, il montre à l'analyse élémentaire de très faibles quantités d'hydrocarbures et en fortes proportions en oxygène, il provient de l'altération des trois autres types. Ce kérogène fortement altéré est sans intérêt pétrolier car il a perdu toute capacité à produire des hydrocarbures [15].

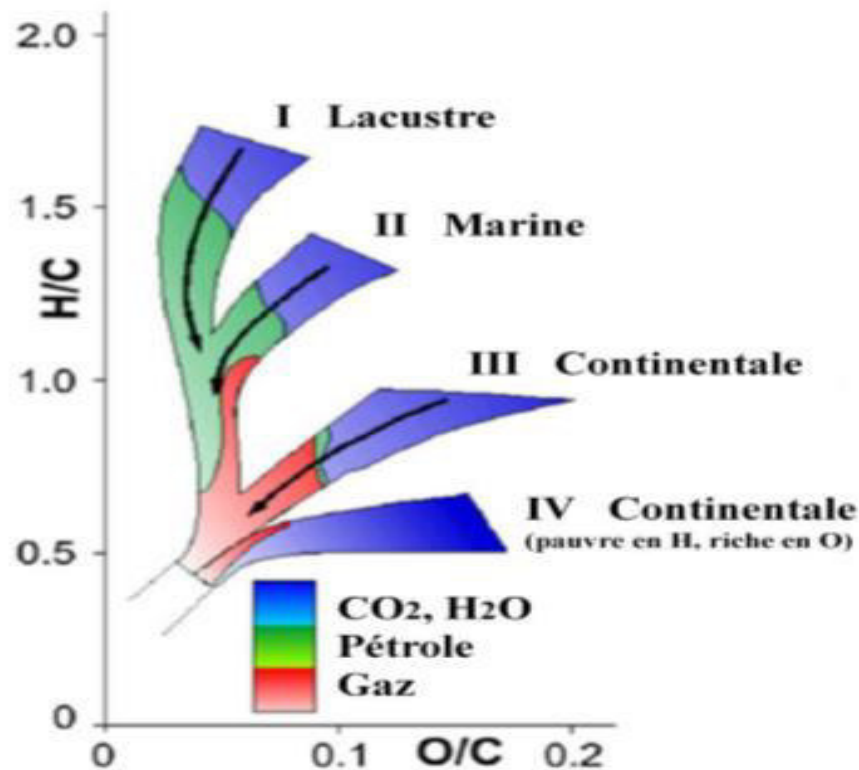


Figure I.3: Diagramme de Van Krevelen et les types de kérogène [9]

I.4. Transformation de la matière organique au pétrole:

Du point de vue chimique, le kérogène se présente comme une macromolécule ayant une composition complexe. Il occupe une place de choix pour une investigation géochimique, vu qu'il constitue la source de toute production en hydrocarbures. En effet, le craquage des liaisons chimiques sous l'influence de la température, en présence de la matrice minérale permet d'aboutir à la génération de molécules d'hydrocarbures. La qualité et la quantité de ces derniers sous formes liquides ou gazeuses dépendent de la nature ou du type de la matière organique initiale, de l'intensité de la température régnant dans la roche mère et son milieu de dépôt.

Les transformations que subit la matière organique au cours de son enfouissement sont tout d'abord d'ordre biochimique, thermodynamique et puis thermique. Elles sont matérialisées par

la mise en évidence de trois phases de maturation par lesquelles transite la matière organique depuis sa fossilisation jusqu'à sa dégradation finale, ces trois phases sont: la diagenèse, la catagenèse, la métagenèse [7].

I.4.1. La diagenèse (zone immature):

L'ensemble des transformations physico-chimiques et micro biologiques que subit la matière organique directement après son enfouissement, est appelé diagenèse. Ce sont des transformations précoces qui ont lieu à faible températures ($<60^{\circ}\text{C}$) et à faible profondeur (dans le premier kilomètre de l'enfouissement). Dans cette étape l'activité bactérienne continue de jouer un rôle important et elle est responsable de la production du méthane biogénique. La polycondensation des matières organiques, les transforme en acides fulviques et humiques. Un élément clé de ces transformations est la perte des groupements fonctionnels, la perte d'azote et d'oxygène. A la fin de la diagenèse la matière organique sédimentaire est transformée en bitume et en kérogène.

I.4.2. Catagenèse (zone mature):

Avec l'augmentation de l'enfouissement, le kérogène subit des températures et des pressions de plus en plus élevées. Dans cette deuxième étape de l'évolution de la matière organique sédimentaire, et à température supérieure à 60°C , le kérogène va subir la catagenèse que nous pouvons définir comme un processus de craquage thermique du kérogène conduisant à la formation de pétrole et de gaz. La perte de substance du kérogène durant cette étape est considérable, la majeure partie du kérogène (50 à 90 % en masse) est transformée en produits fluides (gaz et liquides), le kérogène résiduel est plus dense, pauvre en hydrogène et riche en carbone, il a un caractère aromatique plus marqué. La fenêtre à huile est l'intervalle de profondeur où la roche mère génère et expulse le maximum de pétrole, ce qui correspond à une température de 60°C à 120°C . Les profondeurs correspondantes dépendent du bassin (2 à 4 km) [12].

I.4.3. La métagenèse (zone hyper-mature):

Ou « fenêtre à gaz », dans ce stade et à cause de la grande augmentation de la température; les hydrocarbures liquides (pétrole) générés dans la catagenèse se craquent en hydrocarbures gazeuses (gaz secs). La composition des produits issus du craquage tend

progressivement vers celle du méthane. La déméthylation du kérogène joue aussi dans ce stade un rôle important dans la génération du méthane. Des gaz non hydrocarbonés (H_2O , CO_2 , N_2) sont générés en raison de la dégradation tardive de liaisons hétéro atomiques les plus stables. Au cours de la métagenèse le kérogène acquiert une structure hautement aromatique beaucoup plus stable. Ces transformations se produisent lorsque la température atteint en moyenne 160° à $180^\circ C$, et se poursuivent jusqu'au métamorphisme [16].

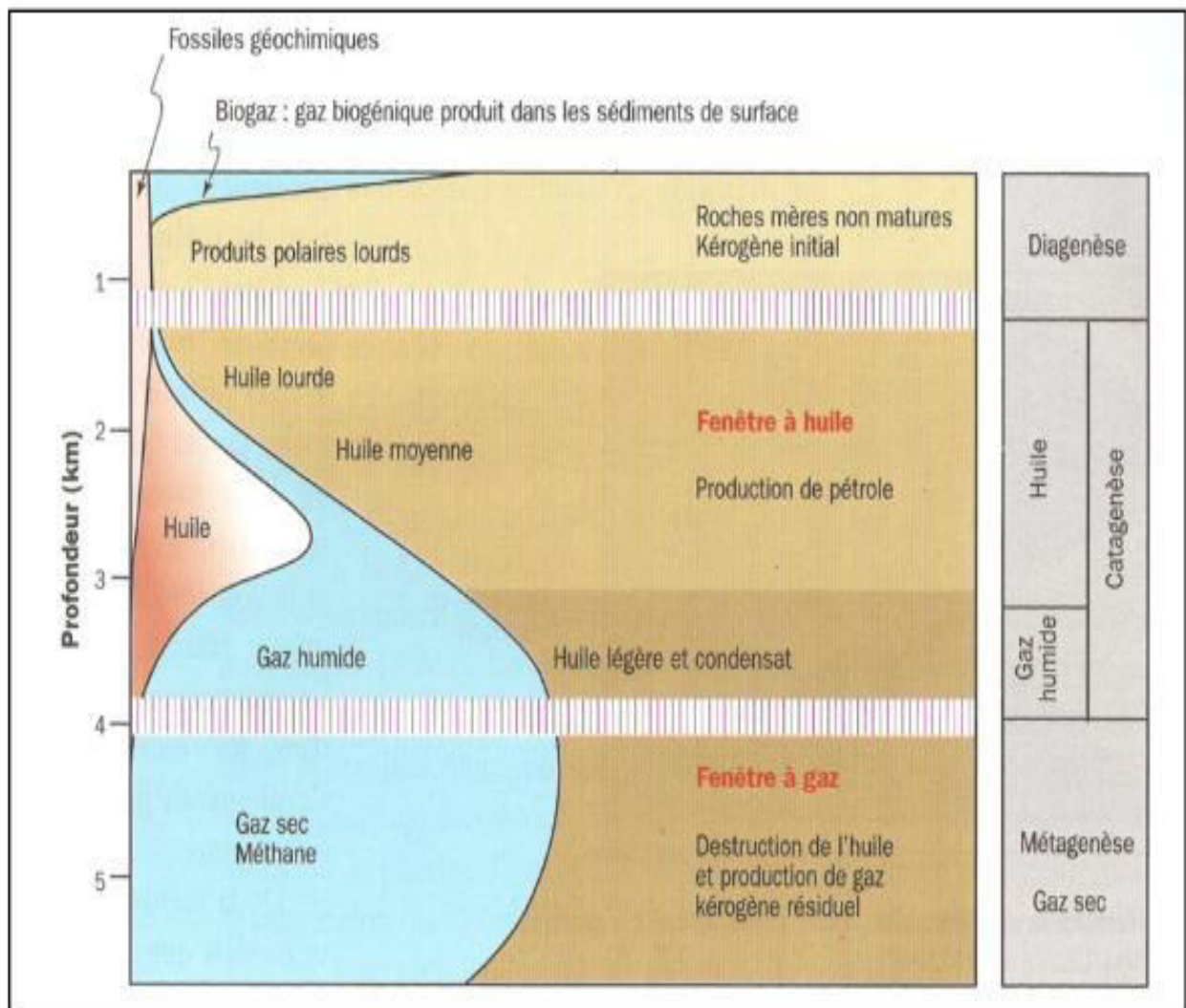


Figure I.4: Types d'hydrocarbures générés à partir du kérogène en fonction de la profondeur de l'enfouissement [12].

I.5. Migration des hydrocarbures:

Les roches-mères sont généralement des roches imperméables ce qui implique l'impossibilité de l'exploiter. Les hydrocarbures que l'on extrait des gisements de pétrole se trouvent dans des roches poreuses et perméables (Réservoirs). Les hydrocarbures ont donc subi une migration des roches-mères vers les roches réservoirs [17].

On distingue deux étapes dans la migration: la migration primaire et la migration secondaire.

- **Migration primaire**, auquel les hydrocarbures sont expulsés à l'extérieur de la roche mère vers un milieu adjacent plus poreux, où les fluides peuvent se déplacer. Au départ du processus, ce sont essentiellement les forces liées à l'enfouissement et à la compaction qui provoquent cette expulsion, laquelle peut être latérale.
- **Migration secondaire**, elle 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 réservoir par des failles, zones de fissures...etc, et sous l'effet de la gravité, ces hydrocarbures remontent vers la surface car les masses du gaz et de l'huile sont plus faibles que celle de l'eau [8].

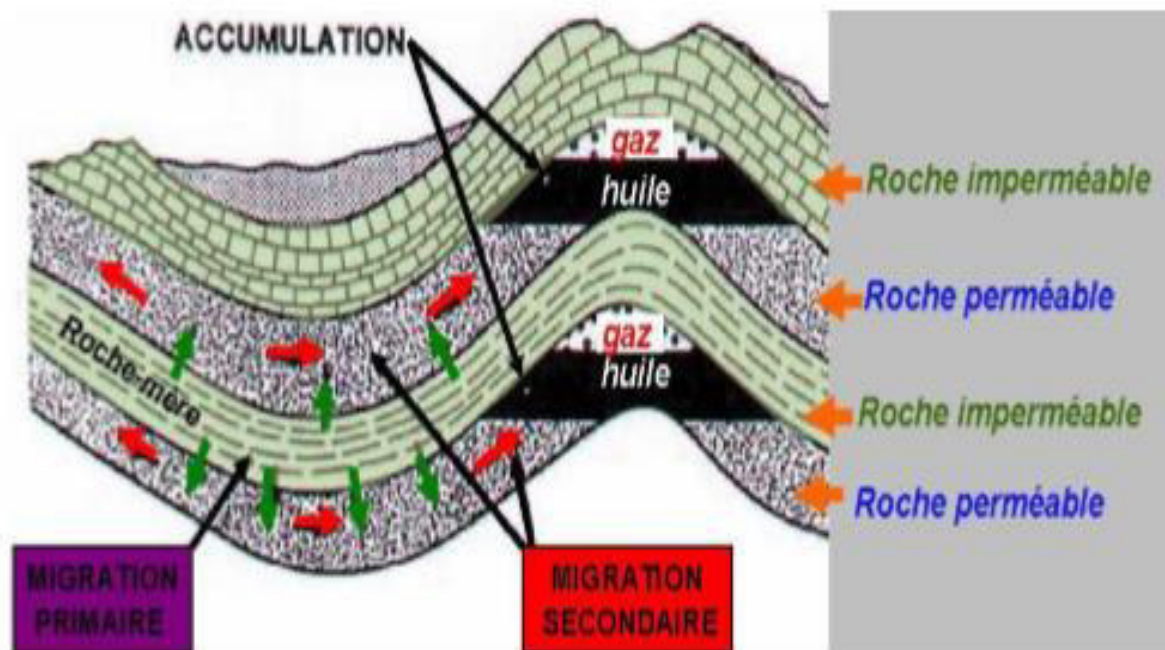


Figure I.5: Migration des hydrocarbures [17]

I.6. Evolution de pétrole 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.

I.6.1. Craquage thermique des huiles:

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. Avec l'augmentation de la profondeur et donc de la température le pétrole brut a tendance à devenir de plus en plus léger.

I.6.2. Biodégradation et lessivage à l'eau de pétrole:

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

- **Biodégradation**

Les roches sédimentaires et les eaux interstitielles contiennent une grande variété de microorganismes qui peuvent utiliser les hydrocarbures comme source d'énergie pour leur métabolisme. Les bactéries susceptibles d'attaquer les hydrocarbures, sont apportés 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 certaine 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 composées lourds et pauvres en hydrocarbures.

Le degré de biodégradation d'un pétrole est ainsi classé de faible à extrême en fonction de l'élimination des biomarqueurs, dont l'ordre d'élimination est le suivant: Les n-alcanes, les iso-alcanes, les alkylcycloalcanes, les alkylbenzènes, les biocycloalcanes, les stéranes, les hopanes, les diastéranes, les stéroïdestriaromatiques et finalement les porphyrines.

- **Lessivage à l'eau**

La solubilité dans l'eau croît des n-paraffines vers les aromatiques en passant par les isoparaffines 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 [12].

I.7. Les composés pétroliers:

Les hydrocarbures sont des composés organiques contenant exclusivement des atomes de carbones (C) et d'hydrogènes (H). On inclura toutefois dans ce groupe, des substances dérivées dont la structure chimique, la nomenclature et le comportement, peuvent être assimilés à ceux d'un hydrocarbure.

Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante d'un brut pétrolier, ils représentent entre 65 et 95 % de la plupart des pétroles bruts. Ces hydrocarbures peuvent être classés en quatre familles principales qui sont présentes en proportions variables selon leur origine: les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques (20 à 40 %), les composés polaires (5 à 25 %) et les asphaltènes, les résines et les métaux (0 à 10 %) [18].

Les hydrocarbures pétroliers sont classés comme suit:

I.7.1. Hydrocarbures saturés:

Composés formés d'atomes de carbone et d'hydrogène reliés uniquement par une liaison simple. Les hydrocarbures saturés peuvent s'unir en des chaînes linéaires ou ramifiées d'environ 25 atomes de carbone ou moins. Ils sont facilement biodégradables, quoique leur capacité de dégradation diminue avec la longueur de la chaîne [4].

Parmi lesquels on distingue:

- **Les alcanes linéaires (n-alcanes, C_nH_{2n+2}) :**

Ils constituent une des classes les plus abondantes (10 à 40% des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier), avec une longueur de chaîne variant de 7 à 40 atomes de carbone.

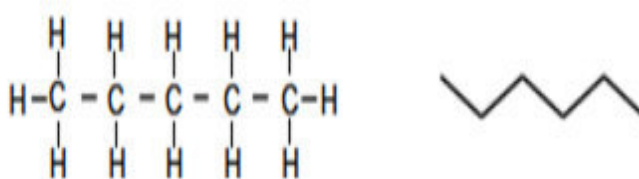


Figure I.6: Chaînes linéaires: n-alcanes [4]

- **Les alcanes ramifiés:**

Les alcanes ramifiés les plus abondants sont les iso-alcanes (groupement méthyle en position 2). Les autres composés ramifiés antéiso (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoïdes (exemple: pristane, phytane) sont beaucoup moins nombreux. Ces composés se trouvent dans le pétrole brut à des proportions sensiblement égales à celles des n-alcanes.

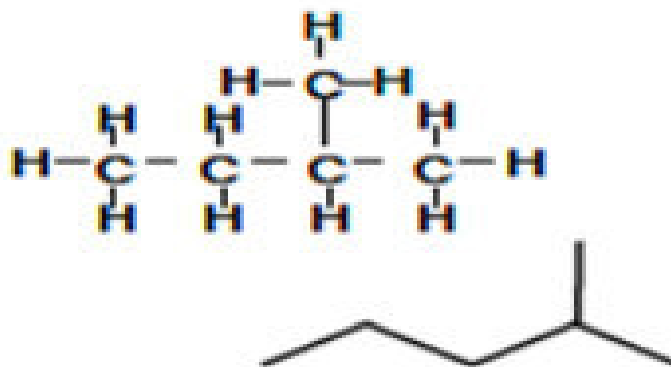


Figure I.7: Chaînes ramifiées: iso-alcanes [4]

- **Les cycloalcanes:**

Renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents et certains d'entre eux tels que les stérane et les triterpanes sont caractéristiques d'un pétrole brut. Cette famille peut représenter entre 30 et 40 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut.

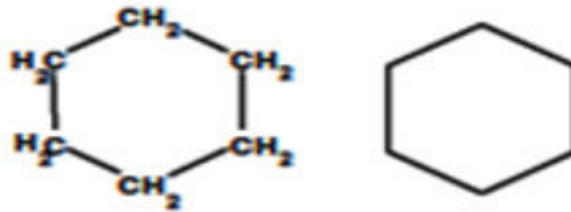


Figure I.8: Cyclo-alcanes [4]

I.7.2. Hydrocarbures aromatiques:

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques. En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier. Les composés alkylés sont, la plupart du temps, plus abondants que les molécules parentales dont ils dérivent. Certains cycles aromatiques peuvent être associés à des noyaux (cycle à 5 ou à 6 atomes de carbone) saturés (naphtéoaromatiques) [19].

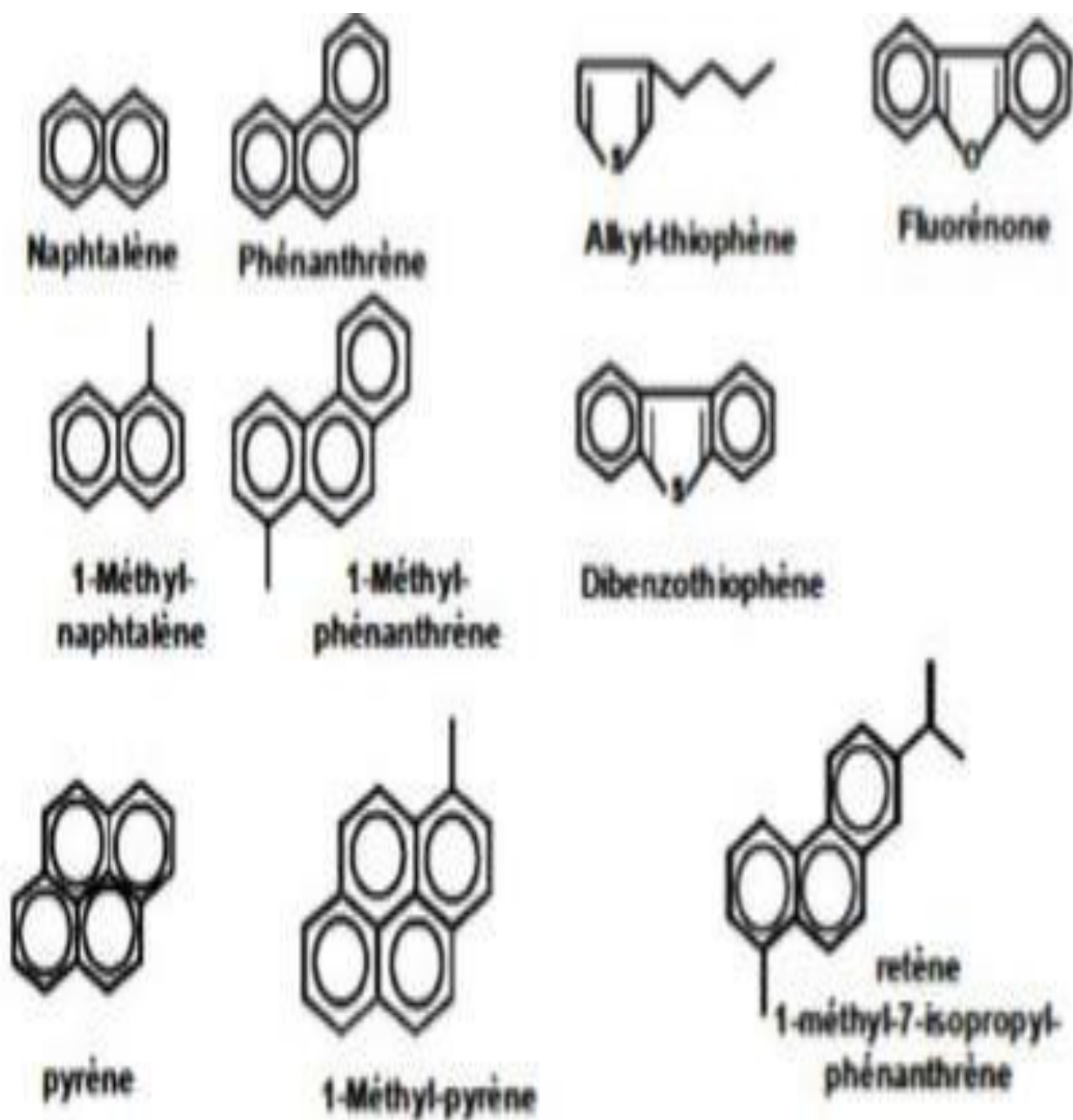


Figure I.9: Les hydrocarbures aromatiques [4]

I.7.3. Les composés non-hydrocarbonés:

- **Résines et asphaltènes:**

Les résines sont des composés très polaires ayant un caractère aromatique très marqué, soluble dans les solvants organiques, tels que le n-heptane.

Les asphaltènes correspondent à une classe de composés de hauts poids moléculaires, insolubles dans le pentane ou l'hexane.

Les composés appartenant à la fraction des résines et asphaltènes peuvent être complexés à des éléments autres que l'hydrogène et le carbone tels que l'azote, l'oxygène et le soufre pour former des hétéros éléments. Ces éléments peuvent également être complexés à des métaux lourds, tels que le nickel et le vanadium, généralement présents à l'état de trace dans le pétrole [20].

La masse molaire des résines est comprise entre 300 et 1000 g.mol^{-1} , alors que celle des asphaltènes est très supérieure et dépasse les 10000 g.mol^{-1} . Les asphaltènes et les résines représentent en général une quantité en masse de 10 à 40% de l'huile totale [21].

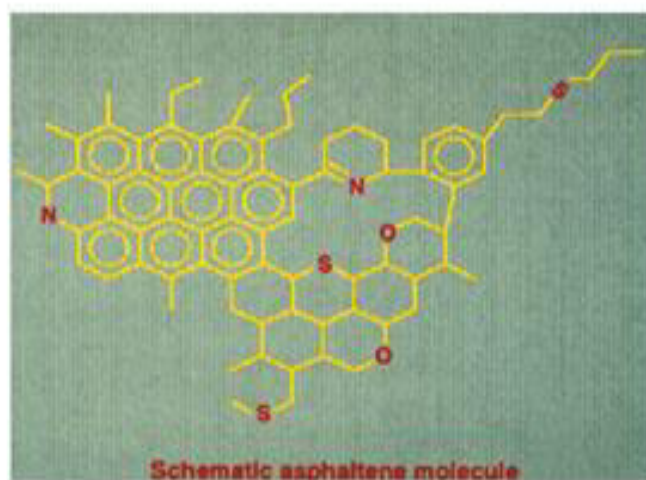
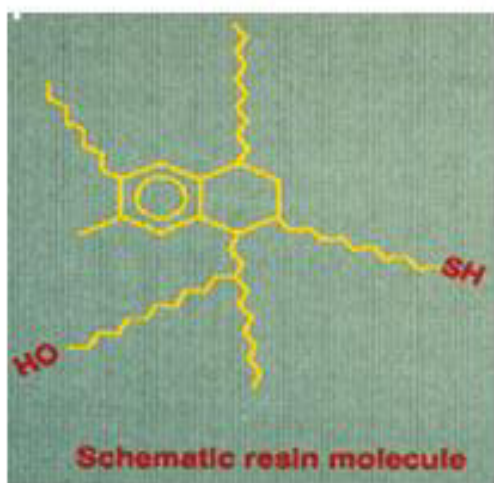


Figure I.10: Schéma des résines et asphaltènes [15]

- **Les composés azotés, soufrés et oxygénés:**

Ce sont, en général, des constituants mineurs d'un pétrole brut à l'exception des pétroles très lourds; les dérivés soufrés sont dans la plupart des cas plus abondants que les composés oxygénés ou azotés [22].

CHAPITRE II

Chapitre II

II. Les biomarqueurs

II.1. Définition:

Les biomarqueurs sont des molécules fossiles dérivées de molécules biologiques présentes dans les organismes vivants dans le milieu de dépôt, lors de la sédimentation. Au cours de l'enfouissement, ces molécules sont partiellement préservées (pertes des groupes fonctionnels, isomérisation, hydrogénation, aromatisation, ...) conservant un squelette carboné facilement identifiable. Les deux grandes familles de biomarqueurs sont les stéranes et les triterpanes pentacycliques (hopanes) [23].

La présence des biomarqueurs spécifiques peut, donc, être considérée comme un témoignage de la présence de certains organismes dans le milieu de dépôt, mais l'absence de ces biomarqueurs ne prouve pas l'absence de ces organismes dans le milieu considéré.

Les molécules fossiles sont identifiées à l'aide des techniques analytiques telles que la chromatographie en phase gazeuse des fractions saturées et aromatiques des huiles et des extraits organiques de roches. En combinant la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse (GC/MS), il est possible de produire des fragmentogrammes de masses très utiles pour les corrélations d'une huile à une autre ou d'une huile à un extrait organique de roche mère.

Ils fournissent donc des informations sur:

- Le type de matière organique,
- Le degré d'évolution thermique (maturité),
- L'environnement du milieu de dépôt,
- Le degré de biodégradation et quelques aspects de lithologie et d'âge.

II.2. Stéréochimie des biomarqueurs:

La stéréochimie des biomarqueurs est un concept important, à cet effet il est utile de faire quelques rappels.

- ❖ **Carbone asymétrique:** on parle de carbone asymétrique lorsque celui-ci est entouré de quatre constituants différents.
- ❖ **Stéréoisomères:** les composés qui diffèrent seulement dans la configuration d'un ou plusieurs carbones asymétriques sont appelés stéréoisomères.

- ❖ **Enantiomères:** ce sont deux stéréo-isomères, l'un est l'image de l'autre par rapport à un miroir.
- ❖ **Diastéréoisomères:** ce sont deux stéréo-isomères, ou l'un n'est pas image de l'autre par rapport à un miroir.
- ❖ **Configuration absolue:** la configuration absolue d'un centre asymétrique est désignée par R ou S selon la règle de CAHN-INGLOD et PRELOG.

On établit tout d'abord un classement séquentiel, c'est-à-dire une suite ordonnée selon un certain critère des quatre substituants, en attribuant à chacun d'eux « un rang » dans ce classement, le critère utilisé est le numéro atomique Z de l'atome qui dans le substituant est directement lié au carbone asymétrique: l'ordre de ce classement correspond aux valeurs décroissantes de Z, la détermination de la configuration absolue R ou S se fait par suite avec examen visuel de la molécule selon un angle déterminé [7].

II.3. L'origine des marqueurs biologiques:

II.3.1. Stéranes:

Les stéranes dérivent des stérols qui sont produits par les plantes terrestres et les organismes aquatiques.

Les composés les plus répandus et les plus largement utilisés avec le pétrole sont les hydrocarbures en C27, C28 et C29, ils sont appelés homologues parce qu'ils diffèrent uniquement par une addition de groupement méthylène (CH₂).

Ils peuvent avoir des isomères réguliers, iso ou diastéranes, les réguliers et les iso sont appelés stéranes parce qu'ils ont la même structure de base, cependant les diastéranes sont largement différents dans la structure de base.

Les stéranes C27, C28 et C29 sont référés comme cholestane, ergostane et sitostane respectivement. Ils sont également appelés: «cholestane, 24-méthyl cholestane et 24-éthyl cholestane».

Pour chaque composé il existe des isomères $\alpha\alpha\alpha$ (20S et 20R) et $\alpha\beta\beta$ (20S et 20R).

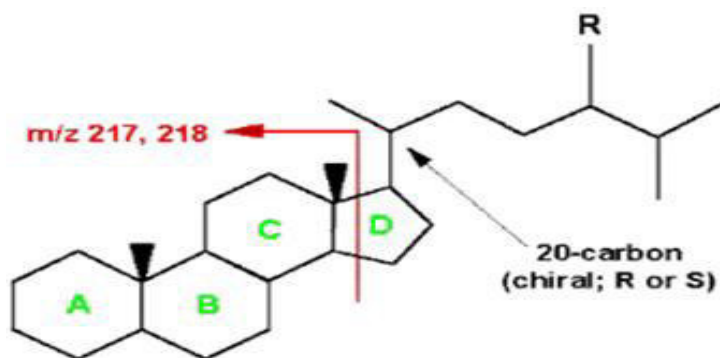


Figure II.1: Molécule de stérane [15]

II.3.2. Les tritèrpanes ou tétrapanes:

Contrairement aux stéranes, les précurseurs de la plupart des tritèrpanes sont supposés être des tritèrpanoïdes des bactéries (bactériohopnététrol). Une large variété de tritèrpanoïdes est produite par plusieurs types de microorganismes présents dans différents environnements de dépôt.

La transformation des tritèrpanoïdes en tritèrpanes est probablement similaire à celle des stérols en stéranes, une fois encore la particularité de l'architecture est faiblement affectée par la diagénèse [6].

Les triterpanes peuvent être divisés en trois groupes basés sur le nombre de cycle, les plus répandus et entièrement étudiés des triterpanes sont les pentacycliques, plus encore de ceux qui contiennent de 27 à 35 atomes de carbone. Deux groupes de triterpanes sont moins répandus et moins étudiés: les tricycliques et les tétracycliques; ils varient de 21 à 35 atomes de carbone, mais ceux avec un nombre de carbone inférieur à 27 sont dominants [4].

II.3.2.a. Triterpanes tricycliques

Ils sont abondants dans les huiles et les extraits de matière organique mature, ils sont considérés comme les produits de la diagénèse des membranes d'organismes prokaryotiques et d'algues marines telles que les Tasmanites.

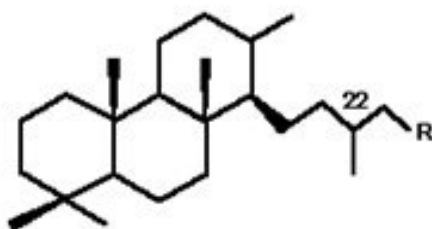


Figure II.2: Molécule de tricyclique térpane [4]

II.3.2.b. Les tétrapanestétracycliques:

Les tétracycliques térpanes sont généralement présents dans la matière organique d'origine continentale ou terrestre. Ce sont des produits de dégradation des pentacycliques térpanes, ils sont résistants à la biodégradation [15].

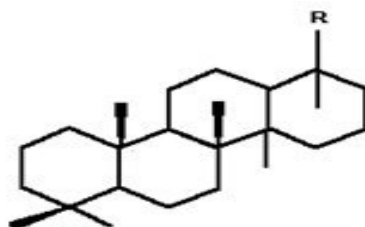


Figure II.3: Molécule de tétracycliqueterpane [15]

II.3.2.c. Triterpanes pentacyclique:

Les pentacycliques sont souvent divisés en hopane et non hopane:

- **Les hopanes:** les hopanes sont des biomarqueurs contenant cinq cycles, ils sont les plus répandus dans la géosphère, ils sont considérés comme les produits de la diagenèse d'organismes prokaryotiques, bactériens et cyanobactérie [4].

Les hopanes qui forment des tritèrpanes pentacyclique, chaque homologue diffère du précédent par un simple groupe (CH_2) attache à la chaîne des C27 à C30. Les 17 α (H) hopanes avec plus de 30 atomes de carbone sont souvent appelés homohopanes ou hopanes-étendus. Cependant, ils ont tous un carbone asymétrique à la position C22 et peuvent exister sous deux formes 22R et 22S; le 22R est un produit biologique [6].

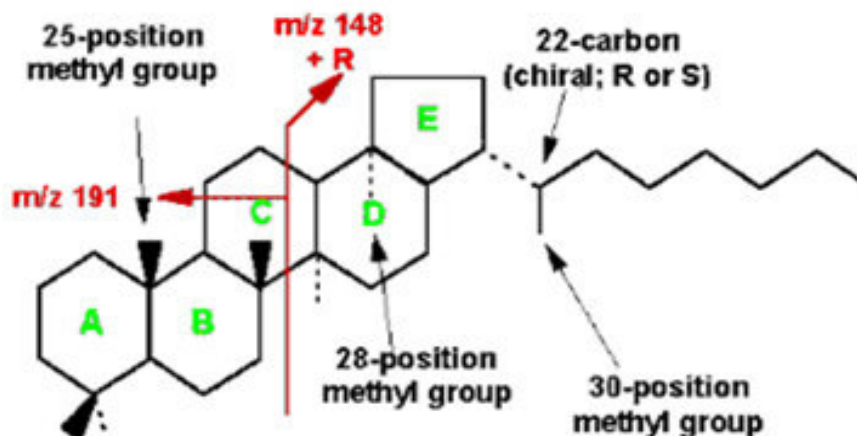


Figure II.4: Molécule pentacycliquetérpane[15]

- **Les non- hopanes:** ils constituent un autre groupe des pentacycliquetérpanes. Les composés les plus répandus et utilisés comme indicateur d'origine sont les gammacérane, les oléanane et les lupane [15].

-Les oléanane: ces composés sont rencontrés dans les extraits et les huiles à partir des sédiments terrestres (continentales), lacustres et les argiles marines pour le tertiaire et le crétacé récent. Les principaux précurseurs des oléananes sont généralement les angiospermes (végétaux supérieurs continentaux) [4].

-Le gammacérane: est également un biomarqueur couramment utilisé. Il dérive du tétrahymanol qui est synthétisé par certains ciliés (Protozoaires) lorsqu'ils se nourrissent de bactéries telles que les Chlorobiaceae. Il est donc utilisé comme indicateur d'anoxie de la zone photique et de la stratification des eaux. Il est également souvent présent dans les sédiments ou roches sédimentaires déposés en milieu hypersalin [24].

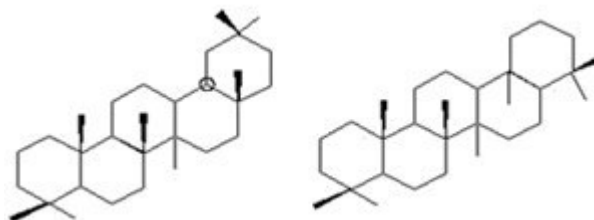


Figure II.5: Molécule d'Oléanane et Gammacerane [24].

II.3.3. Les isoprénoïdes:

Les isoprénoïdes sont des isomères d'alcane particulièrement abondants dans les hydrocarbures, ils sont directement reliés aux précurseurs biologiques, tels que la chaîne phytol de la chlorophylle qu'elle est présente dans les organismes phototrophiques [4].

Les isoprénoïdes les plus étudiés par les géochimistes organiciens sont sans aucun doute le pristane $C_{19}H_{40}$ et le phytane $C_{20}H_{42}$. Ces diterpénoïdes acycliques dérivent essentiellement de la chaîne phytol (C_{20}) qui est soit associée à la chlorophylle, soit présente à l'état libre dans le phytoplancton. Si le milieu est oxydant au cours de cette dégradation, le phytol s'oxyde en acide phyténique, puis il est décarboxylé en pristène (C_{19}) alors que si le milieu est réducteur/anoxique, le phytol est réduit en phytane (C_{20}) (figure II.6) [24].

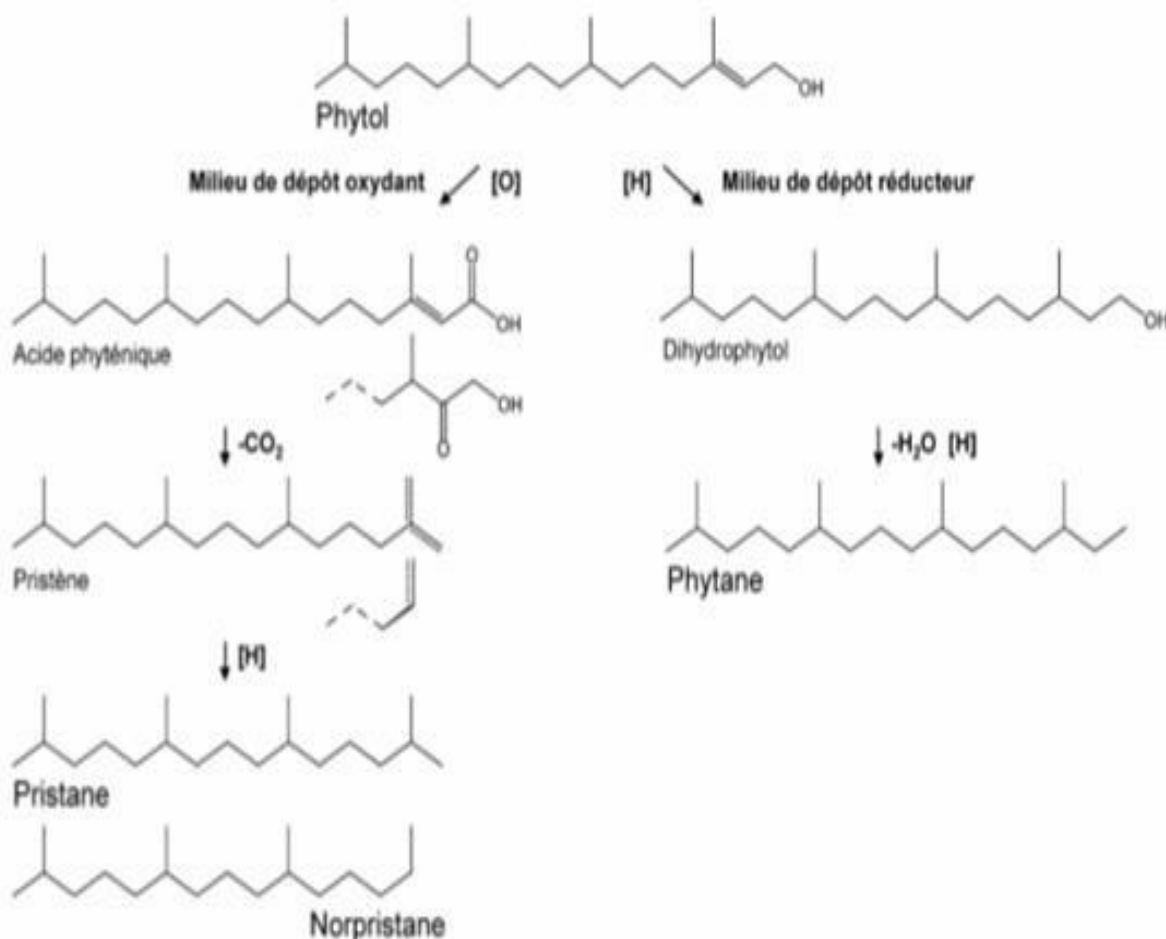


Figure II.6: Formation de pristane et phytane à partir de phytol [24]

II.3.4. Les normaux alcanes (n-alcanes):

Les n-alcanes dérivent des algues, des bactéries et les plantes supérieures, acides gras, esters ou alcools qui sont défonctionnalisés durant la diagenèse de la matière organique sédimentaire.

Leur utilisation comme fossiles géochimiques peut nous renseigner sur:

- **L'environnement de dépôt:** la prédominance des n-alcanes pairs lourds indique un environnement carbonaté.
- **L'état d'évolution et de conservation de l'extrait ou l'huile:** l'absence des n-alcanes témoigne sur une altération de l'échantillon par biodégradation, d'autre part la prédominance des n-alcanes impairs (C_{23} - C_{31}) par rapport aux n-alcanes pairs (C_{24} - C_{30}) est un caractère d'immaturation pour la matière organique d'origine terrestre.
- **L'origine des extraits et des huiles:** la prédominance des n-alcanes impairs $n C_{15}$, $n C_{17}$, $n C_{19}$ dans la fraction saturée des huiles et des extraits indique une origine algale marine. La contribution de la matière organique d'origine bactérienne est référée par l'abondance des n-alcanes pairs dans la série homologue C_{16} - C_{24} , et la prédominance des n-alcanes impairs $n C_{27}$, $n C_{29}$, $n C_{31}$ est observée dans les bitumes d'origine terrestre.

Si les extraits et les huiles ne sont pas trop évoluées, les n-alcanes linéaires sont de bons fossiles géochimiques; car ils sont stables au cours de la catagenèse, cependant, durant cette évolution thermique les néogènes d'alcanes à partir du kérogène peut obscurcir l'empreinte originelle [4].

II.4. Les empreintes digitales de la CPGC:

La CPGC peut donner des empreintes caractéristiques des huiles et des extraits de la matière organique. Les n-alcanes ont une structure simple, ils sont utilisés comme marqueurs biologiques; ils permettent la connaissance du type de matière organique, du degré de maturation, et de l'environnement de dépôt.

Empreintes digitales:

- La distribution bimodale des n-paraffines est associée à la contribution de deux types de matière organique:
 - La première allure correspond à la matière organique algale.
 - La deuxième allure correspond à la matière organique continentale.

- La prédominance des: n-C15, n-C16, n-C17, n-C18 et n-C19 est associée à un type de matière organique algaire (marine).
- La prédominance du n-C22 est associée soit à une roche-mère carbonatée, soit à un type de matière organique bactérien.
- La bimodalité, la prédominance des paires ou des impaires sont perdus avec l'augmentation de la maturité de la matière organique.
- La prédominance des paires entre n-C20 et n-C30 est associée à un milieu de dépôt fortement réducteur, suggérant que la formation des n-alcanes paires s'est effectuée par une réduction directe des alcools et des acides précurseurs.

II.4.1. Le rapport pristane / phytane (Pr/Ph):

Ce rapport a été considéré comme un indicateur des conditions oxydo-réductrices du milieu de dépôt par de nombreux auteurs.

Tableau II.1: La variation du milieu de dépôt selon les rapports de la CPGC [7]

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

Il est à noter que les milieux ayant des valeurs Pr / Ph > 4.5 restent suffisamment préservateurs pour permettre la formation des roches-mères [7].

II.4.2. Le rapport Pr/ n-C17:

Ce paramètre peut être utilisé pour obtenir des informations concernant le milieu de dépôt. Cependant, contrairement au rapport (Pr/Ph), le rapport Pr/n-C17 est sérieusement affecté par la maturation à un degré où il ne peut être utilisé correctement que pour les sédiments ayant atteint au maximum le début fenêtre à l'huile. Ce paramètre peut être aussi utilisé comme indicateur de maturation; car il diminue avec l'augmentation de la maturation [15].

II.4.3. Le rapport Ph / n-C18:

Ce rapport est utilisé comme paramètre qualificatif de maturation, il est surtout utilisé pour faire le lien génétique entre les extraits organiques des roches mères et les huiles (corrélation), il diminue aussi avec l'augmentation de la maturité [15].

II.5. Paramètres géochimiques issus de la GC-MS:

Des changements dans certains rapports de stéranes et de triterpane ont été utilisés comme indicateurs de niveau de maturité des extraits et des pétroles bruts, pour l'estimation du niveau de la maturité on utilise généralement les paramètres suivants:

II.5.1. Les stéranes:

II.5.1.a. Les C₂₇, C₂₈, C₂₉ Stéranes réguliers:

Les proportions relatives des C₂₇, C₂₈, et C₂₉ stéranes réguliers sont généralement très utilisées pour l'interprétation du faciès organiques. Cette application est basée sur l'hypothèse que les plantes terrestres produisent plus de C₂₉ stéranes, alors que les micro-organismes vivant dans les environnements aquatiques favorisent la formation des composés C₂₇ et C₂₈ stéranes. Tandis que Hung et Manschei en 1979 ont déterminé que le pourcentage élevé de C₂₇ correspond à la matière organique algaire et C₂₈ correspond à la matière organique lacustre et C₂₉ correspond à la matière organique terrestre ou algaire.

II.5.1.b. Le rapport 20S/ (20S+20R) des C₂₉ stéranes réguliers:

L'isomère 20R est d'origine biologique qui se trouve en grande concentration dans les pétroles immatures, alors que le pourcentage de l'isomère 20S augmente proportionnel avec l'augmentation de la maturité, jusqu'à ce que l'état de l'équilibre entre les deux isomères soit atteint, à l'équilibre l'isomère 20S compte légèrement plus de 50% du mélange. Et la valeur d'équilibre est atteinte à un niveau de maturité entre le début de la génération d'huile et de sommet de la génération [4].

II.5.1.c. Les stéranes réguliers C30:

Motdowan et Al (1985) proposent un postulat selon lequel ces composés sont seulement présents dans les échantillons déposés dans les environnements marins. Ce postulat a été confirmé par Mello et Al (1988) dans une étude des bassins brésiliens [6].

II.5.1.d. Le rapport $\beta\beta$ / ($\beta\beta + \alpha\alpha$) stéranes:

Les $\beta\beta$ stéranes sont formés à partir des $\alpha\alpha$ stéranes, quoique le rapport $\beta\beta$ / $\alpha\alpha$ stéranes réguliers est utilisé comme paramètre de maturité spécialement quand il est en fonction de

20S/ (20S+20R), mais il y'a des doutes sur sa validité car le rapport $\beta\beta$ / $\alpha\alpha$ peut être fortement affecté par les conditions diagénétiques comme par la maturité.

II.5.1.e. Les diastéranes:

Les diastéranes qui sont appelés aussi stéranes réarrangés, présents en quantités significatives dans la plupart des échantillons qui sont au moins modérément maturés, leur utilisation comme des indicateurs de faciès est compliquée par leur dépendance sur la maturité aussi bien que sur l'environnement, qui sont plus stables que les stéranes réguliers et deviennent plus dominant avec l'augmentation de la maturité [4].

II.5.2. Les triterpanes:

II.5.2.a. Distribution des C31-C35 Homohopanes:

La distribution générale de ces composés est décroissante et régulière qui est associée aux faciès argileux. Cependant, des grandes concentrations de C₃₅ 17 α (H)-homohopanes ont été associées aux faciès carbonatées marines et évaporites [15].

II.5.2.b. Le rapport tricyclique/pentacyclique:

Ce paramètre a été suggéré comme indicateur qualitatif de maturité. Les triterpanes tricycliques sont des séries homologues de trois cycles, qui apparaissent dans le fragmentogramme (M/Z=191) à un temps de rétention bas par rapport aux pentacycliques, les tricycliques apparaissent plus stables thermiquement, algaires ou bactériennes de la matière organique [6].

II.5.2.c. Le rapport T_s/ (T_s+T_m):

Avec l'augmentation de la maturité T_s (S = stable) augmente en dépend de T_m (m=maturation). Théoriquement ce paramètre est très utile pour l'estimation de la maturité du pétrole. Toutefois, il est bien connu d'être lié fortement au faciès et par conséquent peut être utilisé seulement pour les séquences sédimentaires quand le faciès organique est plus au moins constant, le rapport T_s/(T_s+T_m) est fort dans les faciès hyper salines, tandis que les valeurs faibles de ce rapport ont été reportées aux huiles générées à partir des carbonates [15].

II.5.2.d. Le C₂₉ norhopane/C₃₀ hopane:

Lorsque ce paramètre est supérieur à l'unité, Zumberge (1984), Cannon et al (1986), Clark et Philip (1989) suggèrent un milieu évaporite carbonaté. Cependant, d'autres auteurs ont remarqué qu'une forte concentration de C₂₉ norhopane caractérise les roche-mères en matière organique terrestre [25].

II.5.2.e. Oléananes:

L'oléanane est un triterpanepentacyclique qui a deux isomères: le $18\alpha(H)$ et le $18\beta(H)$. Le rapport de ces deux derniers ainsi que leurs concentrations absolues varient avec la maturité [15].

II.6. Les corrélations géochimiques:

La première phase de l'intégration des données géochimiques dans le contexte géologique est facilitée par l'établissement de corrélations géochimiques de la région étudiée. 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 est ou a été prolifique. Ceci non seulement valorise toute aire située en position structurale favorable et à proximité de la roche mère mature mais aussi de prévoir à quel type d'huile peut-on s'attendre à rencontrer.

Ces corrélations requièrent aussi la compréhension des mécanismes de migration et les facteurs qui modifient 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 roches et permettent de repérer les analogies ou les différences dans l'origine, l'environnement de dépôt, le degré d'évolution et de conservation de la matière organique [7].

II.6.1. But des corrélations:

- Dans le cas d'une corrélation huile/huile, il est possible de déterminer:
 - Le type de la matière organique qui a généré ces huiles.
 - Le milieu d'évolution de la matière organique ayant généré ces huiles.
 - Le degré d'évolution de ces huiles.
 - L'état de conservation de ces huiles.
- 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 des mêmes paramètres indicatifs de maturation, de milieu de dépôt et de type de la matière organique [25].

II.6.2. Les problèmes de corrélations:

Les problèmes qui sont 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'au réservoir; ceci peut être affecté par:
 - ❖ Lavage par un cours d'eau.
 - ❖ Rencontre de deux ou plusieurs huiles.
- ❖ 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.
- ❖ La vitesse de migration des différents composés n'est pas la même [6].

CHAPITRE III

Chapitre III

III. Partie expérimentale

III.1. Introduction:

La matière organique est constituée principalement de débris d'algues lacustres, de plancton marin, de plantes supérieures ou de bactéries. Après la phase de sédimentation, la matière organique subit une première transformation contrôlée par l'activité bactérienne et donne un produit appelé kérogène.

Le kérogène est défini comme étant une matière organique insoluble aux solvants organiques. Au cours de l'enfouissement des sédiments et par l'action du temps et de la température, le kérogène subit une dégradation thermique sous l'action de la température. C'est la phase dite de maturation. Il est alors transformé en bitume, une matière organique soluble dans les solvants organique. Le bitume mature peut alors quitter la roche mère et migrer vers une roche réservoir sous forme d'hydrocarbures liquides ou huile brute.

Les roches mères sont des sédiments renfermant de la matière organique ayant généré ou étant en mesure de générer des quantités commerciales d'hydrocarbures. La qualité et la quantité de ces derniers sous formes liquides ou gazeuses dépendent de la nature ou du type de la matière organique initiale, de l'intensité de la température régnant dans la roche mère et son milieu de dépôt.

Donc, il est important de connaître la composition de la roche mère, de comprendre son fonctionnement actuel et antérieur, de déterminer sa maturité et d'évaluer son potentiel pétrolier et sa porosité.

Notre travail de fin d'études a été réalisé au niveau de laboratoire géochimie organique de centre de recherche et de développement -Boumerdes. L'objectif principal de ce travail est l'étude géochimique des extraits et des huiles du bassin de Sud Est CONSTANTINOIS; pour cela nous avons fait la caractérisation d'une roche mère et l'analyse des extraits de la matière organique obtenus à partir de cette roche en utilisant les différentes méthodes chromatographiques.

Généralement, le protocole analytique en géochimie se divise en deux parties:

- 1- Analyses des roches.
- 2- Analyses d'extraits de la matière organique.

III.2. Analyse des roches

III.2.1 Prélèvement et préparation des échantillons:

L'étude d'un bassin sédimentaire nécessite l'analyse de plusieurs échantillons de roche provenant d'affleurement ou de puits probablement sélectionnés.

Des informations utiles sur la qualité, l'évolution et le type de matière organique ne pourront être fournies que par un nombre élevé d'analyse et un échantillonnage représentatif.

Les échantillons à prélever obéissent à certaines conditions:

- Les séries lithologiques telles que les grès fluviatiles propres et les sables propres peuvent être négligés du fait de leur mauvaise qualité de roche mère.
- Par contre les argiles et les carbonates sont susceptibles de renfermer du kérogène, elles seront échantillonnées au vu de leur aspect.
- La présentation doit se faire, si possible, dès la remontée des échantillons de cuttings ou de carottes et sur le site même du forage. Elle commence par un premier lavage à l'eau et un tamisage pour éliminer les polluants de la boue; ils seront par la suite triés puis broyés ou concassés selon l'analyse à effectuer [15].



Figure III.1: Un échantillon de roche concassé et broyé.

III.2.2 Dosage de carbone organique total:

Le dosage de carbone organique total passe d'abord par l'élimination du carbone minéral contenu dans l'échantillon de roche, ceci se fait par l'attaque de l'échantillon avec l'acide chlorhydrique HCl 2N, l'acide agit sur les carbonates, puis l'on rajoute en fin la soude NaOH à 1.33N afin de neutraliser la solution.

La solution est ensuite filtrée dans un creuset semi-perméable puis séchée dans une étuve à faible température (50°C). Le creuset est ensuite introduit dans un four LECO à induction. Après étalonnage, il subit, alors, une combustion à haute température ($T=1200^{\circ}\text{C}$), sous flux d'oxygène, et en présence de catalyseurs.

Les atomes d'oxygène et de carbone combinés sous formes de gaz carbonique (CO_2) seront acheminés vers un tamis moléculaire et y seront retenues.

Le pourcentage de carbone organique total (COT) est calculé sur les volumes de CO_2 et de CO dégagés par l'échantillon. Un affichage digital sur l'appareil donnera directement la valeur du COT en pourcentage. Les résultats sont exprimés en pourcentage de masse par rapport à la prise d'essai de la roche brute (Tableau III.1).

La richesse en carbone organique total a permis d'établir une classification des roches.

Tableau III.1: Classification des roches en fonction de la teneur en carbone organique total (COT) [15].

Classification	% COT	
	Roche argileuse	Roche carbonatés
Roche très pauvre	0.01 – 0.20	< 0.25
Roche pauvre	0.21 – 0.50	0.25 – 0.50
Roche moyennement riche	0.51 – 1.00	0.50 – 1.00
Roche riche	1.01 – 3.00	1.00 – 2.0
Roche très riche	> 3.00	> 2.00

Le dosage du carbone organique 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 [15].



Figure III.2: Doseur de carbone (LECO CS 230)

III.2.3. La pyrolyse « ROCK-EVAL »:

Cette analyse permet de déterminer le taux de carbone organique total contenu dans une roche (COT ou TOC pour Total Organique Carbone) et donc le potentiel pétrolier ou qualité d'une roche. L'enregistrement des effets de la pyrolyse sur l'échantillon de roche étudié produit une courbe grâce à des mesures de gaz libérés au cours de la montée en température.

La méthode de pyrolyse Rock-Eval (Figure III.4) consiste à chauffer avec un courant de gaz inerte (azote) une petite quantité de la roche broyée en poudre (100mg). Deux étapes de chauffe se succèdent avec une première isotherme à 300°C puis une seconde à 650°C avec une montée en température de 25°C par minute.

Pendant le premier palier, à 300°C, les hydrocarbures libres, ceux déjà présents dans la roche, sont volatilisés. Ce premier événement est marqué par l'enregistrement d'un premier pic, le pic S1.

Entre 300°C et 650°C les composés lourds (supérieurs à C40) sont à leur tour volatilisés et forment un second pic sur l'enregistrement, le pic S2, la détection des produits libérés pendant cette pyrolyse se fait par ionisation de flamme.

Le troisième, le pic S3, est formé par la mesure du CO et du CO₂ issus du craquage du kérogène et piégés jusqu'à 390°C.

L'échantillon pyrolysé est ensuite introduit par un passeur automatique dans un four d'oxydation où l'échantillon sera chauffé de 300 à 850°C sous courant d'air. Le CO et le CO₂ produits sont détectés en continu par un détecteur IR (Infrarouge) et les courbes sont déconvoluées pour déterminer la part de carbone organique résiduelle de celle provenant du craquage thermique des carbonés.

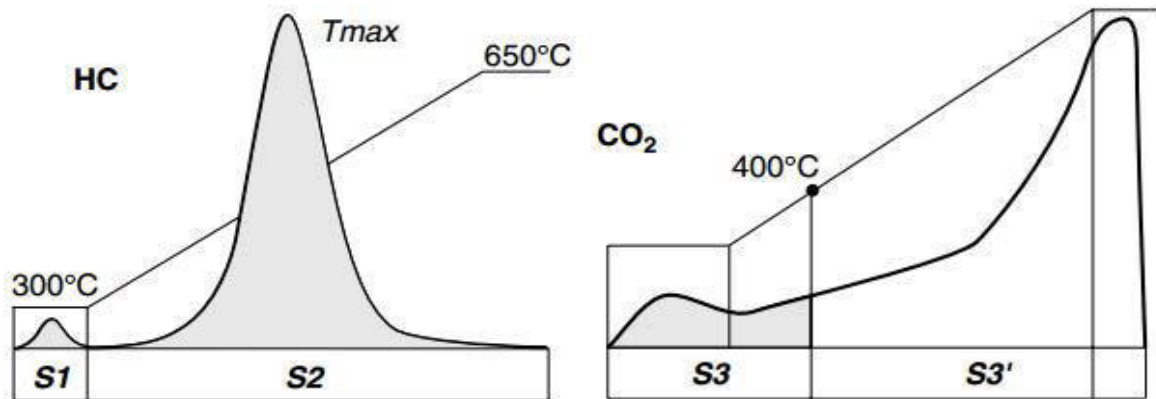


Figure III.3: Pics S1, S2 et S3 issues de la pyrolyse Rock-Eval [26].

- Plusieurs données et paramètres sont issus de cette analyse on distingue:
 - S1 (mg.g⁻¹): Quantité d'hydrocarbures déjà présents dans la roche.
 - S2: Quantité des produits hydrocarbonés issus du craquage du kérogène et donc d'huilé que le kérogène pourrait fournir lors d'une augmentation de température.
 - S3 (mgCO₂.g⁻¹): Quantité de CO₂ issue du craquage de la matière organique.
 - S4 : Teneur en carbone organique résiduel mesurée par oxydation.
 - T max (°C): Température atteinte par le four au sommet du pic S2,
 Au moment du maximum de production des hydrocarbures, plus une matière organique a subi une température forte au cours de son histoire géologique, plus la valeur de Tmax sera élevée.
- La Tmax est donc un indicateur de la maturation de la matière organique et de la maturité de la roche dans laquelle elle est présente.
- Plusieurs données sont calculées à partir des paramètres précédemment enregistrés par la pyrolyse Rock-Eval:
 - COT (Carbone organique total, %): Teneur en carbone organique total calculée par la somme de la quantité de carbone pyrolysé et de carbone organique résiduel, la quantité de carbone pyrolysé est déduite de la quantité totale d'hydrocarbures

additionnée à la quantité des composés polaires par application d'un facteur multiplicatif obtenu par calibration de l'appareil.

- Potentiel pétrolier de la roche (kg HC.t^{-1}) : $S1 + S2$ (III.1)

- IH (Indice d'hydrogène, mg HC/gCOT): $\text{IH} = (S2/\text{COT}) \times 100$ (III.2)

L'indice d'hydrogène représente la teneur en hydrogène du kérogène, il a la même signification que le rapport H/C de la composition chimique élémentaire de la matière organique dans le diagramme de Van Krevelen.

- IO (Indice d'oxygène, $\text{mg CO}_2/\text{g COT}$): $\text{IO} = (S3/\text{COT}) \times 100$ (III.3)

L'indice d'oxygène représente la teneur en oxygène du kérogène et est comparable au rapport O/C du kérogène.

Les indices d'hydrogène (IH) et d'oxygène (IO) permettent de déterminer l'origine de la matière organique. Ces deux valeurs sont liées à la quantité d'hydrogène ou d'oxygène présente dans chaque type de kérogène y étant relié [26].



Figure III.4:Appareil Rock Eval 6

Tableau III.2:Qualité de roche mère suivant les paramètres de pyrolyse [15].

Paramètre	Notation	Intervalle de valeurs	Qualité de roche mère
Indice d'hydrogène	IH	> 600 mg HC/g COT (Très forte)	Type I– Lacustre
		150-600 mg HC/gCOT (Fort)	Type II – Marin
		<150 mg HC / g COT (moyen)	Type III– Continental
Indice d'oxygène	IO	<50 mg CO ₂ /g COT	Type I
		50 -100 mg CO ₂ /g COT	Type II
		>100	Type III
Potentiel pétrolier	PP	< 0.5	Très faible
		0.51 – 2.00	Faible
		2.01 – 5.00	Moyenne
		5.01 – 20	Bonne
		> 20	Excellente
Température	Tmax	T < 430 °C	Immature
		430 < T< 465 °C	Zone de formation de Pétrole
		T > 465 °C	Zone de formation de Gaz sec.

III.2.4. Observation microscopique du kérogène:

Ces méthodes nécessitent une isolation. Dans un bécher en téflon, un échantillon de roche concassée, subit une attaque à l'acide chlorhydrique pour la destruction des carbonates, et à l'acide fluorhydrique pour la destruction des minéraux silicatés. L'échantillon est lavé à l'eau distillée puis à l'alcool, ensuite, une séparation au mélange Bromoforme/alcool est effectuée.

La matière organique, du fait de sa faible densité, flotte sur le bromoforme tandis que les minéraux lourds forment le culot, lors de leur décantation. C'est alors que la matière organique est récupérée dans un tube à essai puis relavée pour éliminer le bromoforme. Ce résidu sera étudié en lumière transmise, réfléchi, une partie de ce résidu est étalée dans le creuset d'une cartouche, recouverte d'une couche de résine puis séchée. La surface est ensuite polie elle est prête à l'observation.

Quant à l'autre partie, elle est montée en lame mince puis observée en lumière transmise [4].

III.2.4.a L'étude en lumière réfléchie:

On peut reconnaître l'origine de la matière organique par les macéraux qu'elle contient. Le pouvoir réflecteur qui est le rapport de l'intensité réfléchie / l'intensité incidente, d'un macéral donné augmente de façon continue avec le pouvoir réflecteur de la vétrinite [7].

III.2.4.b L'étude en lumière transmise:

On détermine ce qu'on appelle le palynofaciès de la matière organique, c'est-à-dire les proportions des constituants des différentes origines, et en particulier d'origine terrestre (débris de végétaux supérieurs) ou aquatiques (débris d'algues).

On étudie aussi la couleur des constituants qui passe de jaune claire à brun puis à brun noir au fur et à mesure de la formation des hydrocarbures.

III.3. Analyses des huiles et des extraits de la matière organique:

III.3.1. Extraction de la matière organique soluble des roches-mères:

Pour faire une extraction, des échantillons sont sélectionnés sur la base du COT. Le but de cette technique est d'extraire la matière organique présente dans la roche-mère à l'aide d'un solvant organique volatil. Cette opération est généralement pratiquée sur les échantillons de carotte ou de cuttings ayant une valeur élevée de S1 ($> 0,2$ mg HC / gr COT).

Dans un premier temps, à l'aide d'une brosse on élimine ou on enlève les poussières accumulées sur les parois de la carotte, l'échantillon de roche est ensuite concassé, lavé au dichlorométhane pour éliminer toute trace de contamination. Après séchage à l'air libre suivi d'un broyage, on pèse une certaine quantité de roche broyée que l'on met dans une cartouche (Durieux) portant le nom du puits et la côte de l'échantillon. 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 qui sert de solvant. A l'aide d'un chauffe ballon porté à une température de 70°C , l'extraction de la matière organique s'effectue par dissolution dans le dichlorométhane. La durée de l'extraction est en moyenne de 72 heures.

L'extraction est terminée lorsque le dichlorométhane devient incolore dans le Soxhlet. La matière organique est récupérée par évaporation au «Rotavapor» dans une fiole jaugée à 10

cc. Le poids de la matière organique est alors déterminé après élimination de toutes traces de solvant [6].



Figure III.5: Extraction par soxhlet

Tableau III.3: Classification des roches mères suivant la teneur en extrait de matière organique (MOE) mg/g COT [6]

M.O.E (ppm)	Qualité de la roche
0-30	Riche en gaz
30-50	Riche en gaz humide et pauvre en hydrocarbures liquides.
50-100	Riche en hydrocarbures liquides
100-200	Très riche en hydrocarbures liquides
>200	Présence d'hydrocarbures allochtones contaminants

III.3.2. Les méthodes chromatographiques:

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un échantillon basée sur les différences d'affinités de ceux-ci pour chaque phase d'un système biphasique.

Les principales méthodes chromatographies sont :

III.3.2.a Chromatographie en phase liquide (CPL):

Le but de cette technique est de séparer les différentes familles d'hydrocarbures: hydrocarbures saturés et aromatique, les résines.

Avant de procéder à la CPL, la fraction asphaltènes étant éliminée de l'huile brute ou de l'extrait de matière organique. Le filtrat obtenu ou la fraction maltène est soumis à une séparation sur colonne en verre remplie au 2/3 gel de silice et au 1/3 de gel d'alumine préalablement activés à 120°C.

L'échantillon dilué est versé en tête de la colonne pour la séparation et la récupération des différentes fractions suivantes:

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

III.3.2.b La chromatographie sur couche mince (TLC/FID):

Cette technique est pratique sur un appareil spécifique (IATROSCANMK-6 TLC/FID), dans cet appareil les plaques en verre sont remplacées par des chromarodes recouvertes par une couche mince de gel de silice (SiO_2).

La détection se fait grâce à un détecteur à ionisation de flamme (FID), l'extrait de la matière organique ou l'huile est solubilisée dans un solvant organique (dichlorométhane).

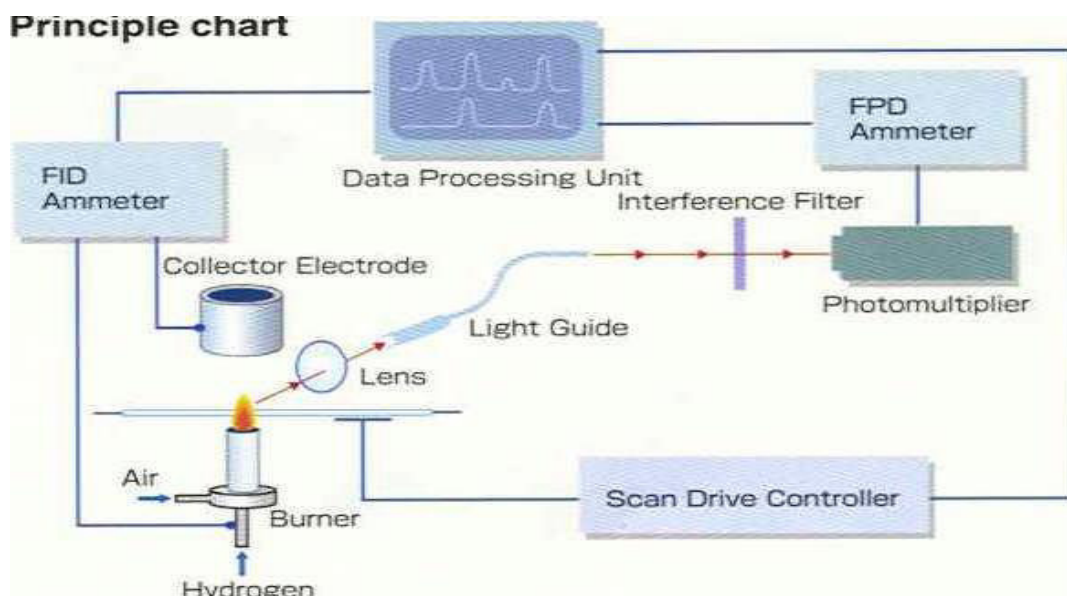


Figure III.6: Schéma représentatif d'un appareil de chromatographie sur couche mince (TLC/FID) [4].

- Pour avoir une meilleure séparation des différentes fractions d'hydrocarbures saturés (SARA) on doit suivre les étapes suivantes :
 - Saturation des tiges dans une cuvette contenant un mélange de 35% d'acide sulfurique et 65% d'eau distillé.
 - Elution des hydrocarbures saturés dans une cuvette contenant 50ml de n-Hexane, on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 9 cm.
 - Les hydrocarbures aromatiques sont élus ensuite dans une cuvette contenant 50ml d'un mélange 20% n-Hexane et 80% Toluène jusqu'à une hauteur de 5cm.
 - Les résines sont éluées ensuite dans une cuvette contenant 50ml d'un mélange 95% DCM et 5% de Méthanol jusqu'à une hauteur de 2.5cm [25].

On obtient finalement, un chromatogramme sur l'ordinateur après traitement par un logiciel informatique, qui permet l'intégration des pics et l'obtention des pourcentages massiques des différentes familles d'hydrocarbures [27].



Figure III.7: Chromatographie sur couche mince IATROSCANMK-6 TLC/FID

III.3.2.c La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC):

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation pour les substances volatiles basées sur les différences de coefficient de partage (gaz/liquide), ou d'adsorption (gaz/solide), des produits à séparer entre la phase mobile (gazeuse) et la phase stationnaire (solide) dans une colonne [7].

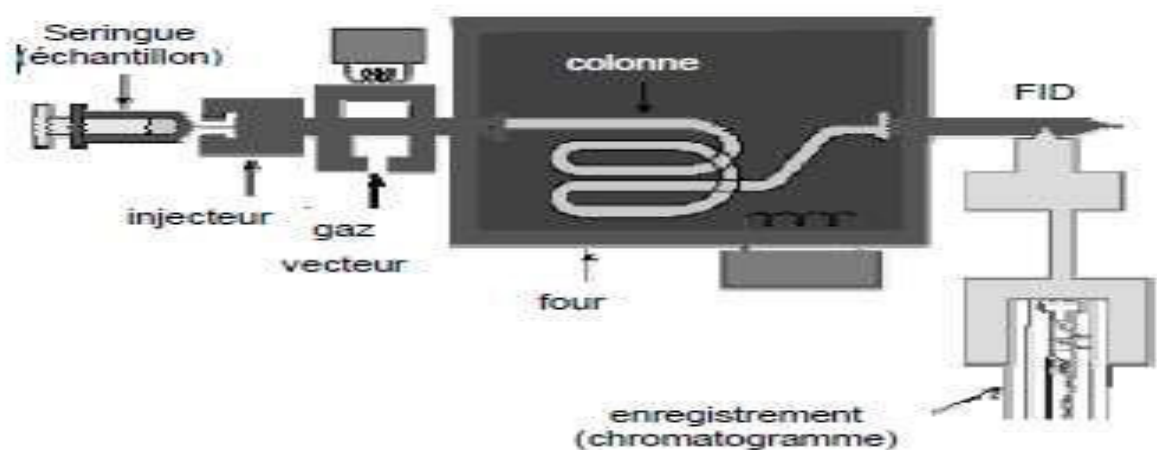


Figure III.8: Schéma d'une chromatographie phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC) [27].

- Principe et appareillage de CPGC:

L'appareil de la chromatographie en phase gazeuse est constitué de trois modules représentés ci-dessous:

- **L'injecteur:** l'injecteur est une zone chauffée et évaporée où l'échantillon est introduit en solution au moyen d'une seringue puis vaporisé et mélangé au gaz vecteur, généralement de l'hélium, ce dernier joue le rôle d'un transporteur des échantillons depuis l'injecteur jusqu'au détecteur.
- **Le four et la colonne capillaire:** le rôle de ce four est d'élever la température de la colonne capillaire pour faciliter la séparation.

La **colonne capillaire** est constituée d'un tube de silice (phase stationnaire). Dans cette colonne les échantillons seront détachés les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire.

- **Le détecteur FID:** la détection par FID (Flame Ionisation Détection ou détection par ionisation de flamme) est la plus couramment utilisée, qui va permettre de détecter les solutés en sortie de la colonne après séparation en CPGC [27].



Figure III.9: Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (Perkin elmerClarus 500).

III.3.2.d La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS):

La chromatographie en phase gazeuse capillaire combinée à la spectrométrie de masse est une technique importante dans l'identification et l'évaluation des biomarqueurs contenus dans les extraits de matière organique et dans les huiles brutes.

L'analyse par GCMS est réalisée par un chromatographe couplé à un spectromètre de masse série masse sélective détecteur. Le GC est muni d'un injecteur split, d'une colonne en silice fondue remplie d'une phase stationnaire HP-5 (5% phenylméthylsilicone). La technique GC/MS permet au géochimiste d'analyser les mélanges complexes de composés qui existent à de faibles concentrations avec un grand détail.

- La procédure analytique comprend six parties :
 - Séparation des composés par chromatographie en phase gazeuse capillaire.
 - Transfert des composés séparés à la chambre d'ionisation.
 - Ionisation.
 - Analyse des masses.
 - Détection de l'ion par (Eléctron-multiplié).

- Acquisition et traitement des résultats.

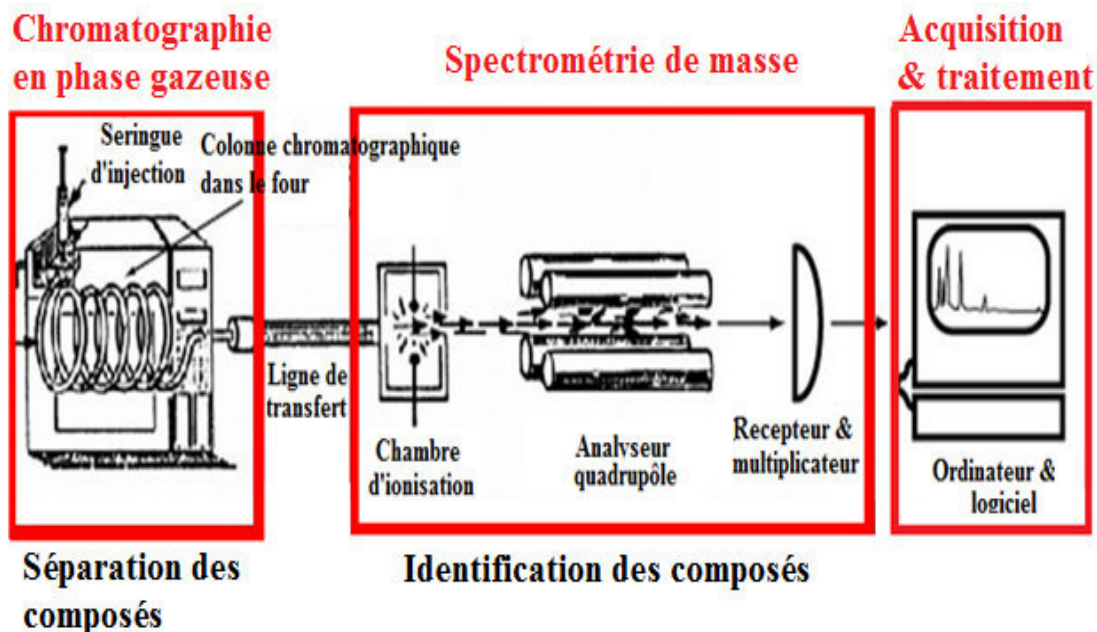


Figure III.10: Schéma d'une chromatographie GC/MS [15].

- **Analyse de la fraction saturée:**

La fraction saturée récupérée grâce à la CPL, est laissée sécher sous une hotte, solubilisée avec du dichlorométhane (DCM), elle est injectée manuellement, cette analyse se fait sous les conditions suivantes:

- **Injecteur:** injection manuelle.

Température : 280°C

Gaz vecteur= Hélium N60

- **Four:** Température initiale= 80 °C. Temps initial= 0 min. Pente 1= 8°C/min

Température 1= 175 °C. Temps 1= 0 min. Pente 2= 6°C/min

Température 2= 225 °C. Temps 2= 0 min. Pente 3= 4°C/min

Température finale = 300°C Temps final = 20 min

- **Colonne:** HP-5 (Cross linked 5% phenylméthylesicloxane), 30m de longueur et 0.32mm de Diamètre. Ions demandés : 192, 217 [7].

L'utilisation de GC/MS a permis d'identifier les différents pics et mesurer leur hauteur, afin de calculer les rapports géochimiques et ensuite tracer les courbes et les diagrammes [25].

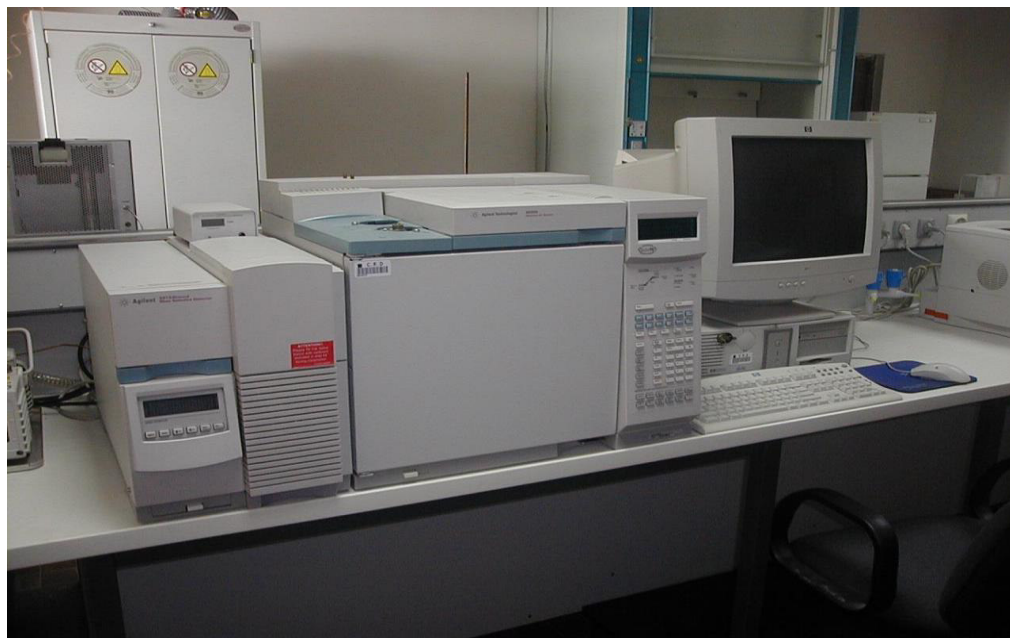


Figure III.11: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale:

Du fait de sa possibilité d'évolution en combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), la matière organique sédimentaire représente un vif intérêt dans le milieu industriel. La matière organique sédimentaire représente le premier maillon de la génération des produits pétroliers. A partir de là, la formation d'un gisement pétrolier est un enchaînement de divers processus sédimentaires, géochimiques s'étalant sur plusieurs millions d'années.

Ce travail de fin d'études nous a permis de conclure que:

Bien qu'il existe une multitude de types de gisements en raison de la variété des processus géologiques, certaines conditions sont indispensables afin que le gisement soit exploitable (l'existence d'une roche mère, son enfouissement, la migration des produits pétroliers générés dans une roche réservoir et leur piégeage).

L'outil géochimie est aujourd'hui incontournable pour la recherche pétrolière (exploration et production); c'est pour cette raison que les spécialistes dans ce domaine ne cessent de promouvoir des études géochimiques d'échantillons issus de puits et de carottes afin d'évaluer l'activité, la maturité de la roche mère, son potentiel pétrolier et la composition des kérogènes.

Les paramètres tels que la teneur en carbone organique total (COT), l'index hydrogène (IH) et l'index oxygène (IO), etc., doivent être mesurés à partir de deux techniques: la réflectance de la vitrine et la pyrolyse RockEval. Cette dernière méthode est un outil standard largement utilisé pour l'exploration pétrolière. Ces paramètres nous permettent de connaître la qualité et la nature de roche mère, l'origine et le type de matière organique en comparant avec les normes.

Aussi, d'autres méthodes chromatographiques: CCM, CPGC et CG/MS donnent des résultats représentés verticalement sous forme de logs géochimiques, la comparaison de ces derniers à des abaques et des diagrammes de références permettent d'identifier les caractéristiques des roches mères: composition en hydrocarbures, l'origine et les types de la matière organique, les différents biomarqueurs, les phénomènes de migration et le type de produits générés (huile /gaz).

Enfin, ce travail nous a donné une expérience professionnelle dans l'exploitation et l'étude du gisement de pétrole, malgré que nous n'ayons pas pu avoir des résultats expérimentaux à cause de confinement sanitaire imposé par l'état en prévention contre le coronavirus (Covid 19).

Bibliographique

Références bibliographiques

- [1]. **Pons. M-I.** <http://www.universalis.fr/encyclopedie/geochimie/>.
- [2]. **Damien. D.** Caractérisation des roches kérogène et des bitumes par pyrolyse comparative et analyse cinétique. Université catholique de Louvain . Thèse de Doctorat, 1988.
- [3]. **Durand.B.** A history of organic geochemistry, oil & gas science and technology-revue de l'institut français de pétrole. Edition Technip. pp. 203-231. Vol. 58, 2003.
- [4]. **Yahiat.A.** Etude géochimique des huiles et des extraits du bassin de Oued mya. CRD. Rapport de fin d'induction, 2015.
- [5]. **Levorsen.A.I.** Geology of petroleum. San Francisco, 1958.
- [6]. **Boudis.A.** Caractérisation géochimique des huiles du bassin de Berkine. CRD. Rapport d'induction, 2001.
- [7]. **Meziane.A, Droueche. S.** Etude géochimique du bassin de Ouad Mya. USTHB. Mémoire d'ingénieur, 2008.
- [8]. **Cossé.R.** Techniques d'exploitation pétrolière: le gisement. Editions Technip. Paris, 1988.
- [9]. **Chadouli. K.** Caractérisation pétrographique appliquée à la modélisation pétrolière: Etudes de cas. Université de Lorraine. Thèse de doctorat, 2013.
- [10]. **Edine. B. F, Meharek. C.** Modélisation et caractérisation géochimique et géologique d'El Ariche el tahtania et de Hamadat el Guelta. USTHB. Mémoire d'ingénieur, 2014.
- [11]. **Tissot. B, Welte. D.** A New Approach to oil and gas exploration, Petroleum formation and occurrence. Springer, 1978.
- [12]. **Darouich. B, Tammam. A.** Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute. Université Paris 6. Thèse de doctorat, 2005.
- [13]. **Bordenave.J, Espitalie. L, Leplat. P, Oudin.JL.** Screening techniques for source rock evaluations. Paris: s.n., 1993.
- [14]. **Deniau. I.** Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques. Université Paris VI. Thèse de doctorat, 2002.
- [15]. **Alliliche. M.** Etude géochimique des huiles et des extraits de matière organique du bassin d'ILLIZI. CRD. Rapport d'induction, 2015.

- [16]. **Alsaab. D.** Etude de la production et de la migration des hydrocarbures dans le bassin du Donets en Ukraine. Université Henri Poincaré, Nancy-I . Thèse de doctorat, 2007.
- [17]. **Lokata.E, Ediho. P.**Apport du plissement positif dans le piégeage des gisements d'hydrocarbures. Université de Kinshasa.. Travail de fin de cycle, 2012.
- [18].**Belabbas, A.** Etude de lessivage des sols contaminés par les produits pétroliers dans le milieu saharien. Université Kasdi Merbah , Ouargla. Thèse de doctorat, 2016.
- [19]. **Soltani. M.** Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram⁻ négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Université Paris 6 . Thèse de doctorat, 2004.
- [20]. **Hassaine. A.** Biodégradation des hydrocarbures (Pétrole brut et Kérosène) par la Microflore microbienne des eaux de la région de Skikda. Université Badji Mokhtar - Annaba.Thèse de doctorat, 2015.
- [21]. **Salze. D.** Etude des interactions entre uranium et composés organiques dans les systèmes hydrothermaux. Université Henri Poincaré (Nancy 1).Thèse de doctorat, 2008.
- [22]. **Benchouk. A.** Bioremédiation des sols pollués de pétrole par les microorganismes indigènes et amélioration génétique de leur pouvoir. Université d'Ibn BadisMostaganem.Thèse de doctorat, 2017.
- [23]. **Méhay.S.** Etude de pétroles biodégradés: L'isotopie du soufre comme outil de corrélation et marqueur de processus d'altération. Université Louis Pasteur de Strasbourg. Thèse de doctorat, 2006.
- [24]. **Hautevelle. Y.** Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du CallovoOxfordien de l'est du bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales. Université Henri Poincaré, Nancy I. Thèse de doctorat, 2005.
- [25]. **Mehenni. N.** Etude géochimique du permis de M'Zaid et du gisement de Hassi Messaoud.Rapport d'habilitation, DTD, 2009.
- [26]. **Chloé .L.**Sédimentologie de la matière organique dans les bassins profonds : cas du bassin arctique au Paléogène. Université Rennes 1.Thèse de doctorat, 2017.
- [27]. **Oukkal. S.** Etude géochimie des extraits de la matière organique de bassin d'Oued Mya, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira. Mémoire de fin d'études Master, 2017.