

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA - BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT : GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS**



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme MASTER II

Option : génie des Procédés organiques et macromoléculaires

Filière : Science et technologie

THEME

***Etude Géochimique des huiles et des extraits des
roches du bassin de Oued Mya***

Réalisé par :

BENYAHIA AMEL

FECIH SOUMIA

Promotrice:

Mme AISSAT. F

Con. Promoteur:

Mr. YAHYAT.A

Devant le Jury:

-Mme LECHEB.F

-Mme BOUGHERERA.S

-Mr. DELCI .K

Juin 2017

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier le bon Dieu qui nous a donné la santé et le courage d'accomplir ce travail.

Nous ne pouvons pas oublier de présenter notre gratitude à nos parents pour leur patience et les efforts inlassables qu'ils ne cessent de déployer pour nous.

Nos vifs remerciement vont tous d'abord à notre encadreur Mr YAHIAI ABDELGHANI pour son aide et ses conseils durant notre stage pratique.

Nous tenons à remercier de façon précise notre promotrice AISSAT pour l'intérêt qu'il à porter à notre travail.

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

Nous remercions aussi toute l'équipe du groupe « SONATRACH» qui nous on orientés et encouragé durant notre stage pratique

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

Enfin, que tous ceux qui ont contribués de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude et nos remerciements les plus sincères.

Amel et Soumia

Dédicaces

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

A ma mère

*«Tu m as donné la vie, la tendresse et le courage
pour réussir.*

*Tous ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer
l'amour et la reconnaissance que je te porte.*

*En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te
remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont
tu m'as toujours entourée».*

A mon père

*« L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la
personne la plus digne de mon estime et de mon
respect*

*Aucun dédicace ne saurait exprimer mes
sentiments, que dieux te préserve et te procure santé
et longue vie.»*

*A mes chères sœurs Chahira, Kahina, Fatma,
Melissa et Lydia.*

*A mon neveu Iyad, ma nièce Nihad et leur père
djamel.*

A toute la famille Benyahia et Toumi.

*A ma copine Soumia que j'ai l'honneur de travailler
avec elle.*

A ma copine Asma 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.

AMEL

Dédicaces.

Je remercie Dieu tout puissant clément et miséricordieux de m'avoir soigné et aidé.

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mon père, mon plus fort repère, un être unique et magnifique, mon meilleur.

A ma très chère mère 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.

A mes sœurs NAÏMA. HADJIRA. FATMA et leurs époux.

A mes frères LAÏD DJELLOUL AYACH et BILLEL.

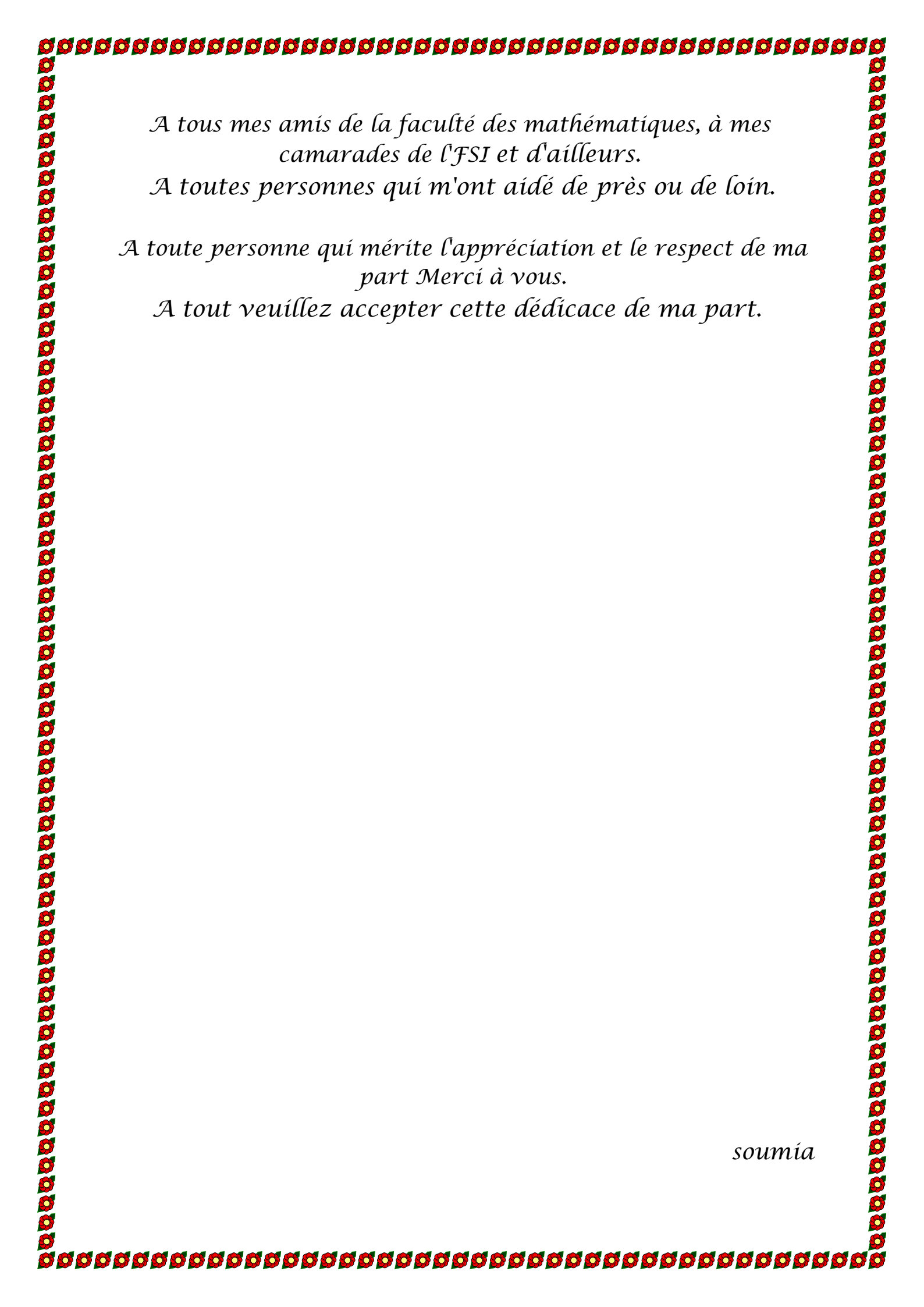
A mon futur mari AHMED qui était toujours présent pour moi.

A mes neveux et mes nièces.

A toute la famille FECIH et LECHEB

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

A mes chères amies



*A tous mes amis de la faculté des mathématiques, à mes
camarades de l'FSI et d'ailleurs.*

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.

soumia

TABLE DES MATIÈRES

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Présentation de lieu de stage

Présentation de SONATRACH

Historique de SONATRACH

Introduction

Chapitre I

I.Généralités.....	3
I.1 la géochimie organique	3
I.1.1 Définition de la géochimie.....	3
I.1.2 La géochimie organique.....	3
I.1.3 Le bute de la géochimie organique.....	3
I.2 Le pétrole.....	4
I.2.1 Définition	4
I.2.2 origine et formation de la matière organique	4
I.2.3 Evolution de la matière organique en pétrole et gaz.....	6
I.2.4 Evolution des pétroles dans le système pétrolier	9
I.2.5 Caractérisation et classification de la matière organique	10
I.2.6 Les composés pétroliers	11

Chapitre II

II. Les marqueurs biologiques	16
II.1 Définition	16
II.2 Stéréochimie des biomarqueurs	16
II.2.1 Carbone asymétrique	16
II.2.2 Stéréo-isomères	16
II.2.3 Configuration absolue	17
II.3 Origines des marqueurs biologiques	17
II.3.1 Les Normaux alcanes (n-alcanes).....	17
II.3.2 Les Isoprénoides.....	17
II.3.3 Les Terpens.....	18
II.3.4 Les Stéranes.....	21
II.4 Paramètres géochimique issus de la CPGC.....	22
II.4.1 Le rapport Pr/Ph.....	22
II.4.2 Le rapport Pr/n-C ₁₇	22
II.4.3 Le rapport Ph/n-C ₁₈	22
II.5 Paramètres géochimiques issus de la GC-MS.....	22
II.5.1 Les Triterpanes.....	23
II.5.2 Les Stéranes.....	23
II.6 Les Corrélations géochimiques	24
II.6.1 But des corrélations.....	25
II.6.2 Les problèmes de corrélation	25

Chapitre III

III. Méthodes d'analyses.....	27
-------------------------------	----

III.1 Analyses des roches.....	27
III.1.1 Dosage du carbone	27
III.1.2 La pyrolyse « ROCK-EVAL ».....	29
III.2 Analyses des extraits et des huiles de la matière organique	31
III.2.1 Un extracteur de soxhlet.....	31
III.2.2 Représentation schématique d’une extraction de soxhlet	32
III.2.3 Description de soxhlet.....	33
III.2.4 Extraction de la matière organique soluble des roches mères.....	33
III.2.5 Les méthodes chromatographiques	35

Chapitre IV

IV. Résultats et discussions.....	43
IV.2.1 Interprétation des résultats des extraits.....	43
IV.2.2 Interprétation des résultats de l’étude des huiles	46
IV.3 Les corrélations	50
IV.3.1 corrélation extrait/extrait.....	50
IV.3.2 corrélation huile/ huile	51
IV.3.3 corrélation huile/extrait (roche mère).....	51
Conclusion.....	53

Recommandation

Annexe

Bibliographie

LISTE DES ABREVIATIONS

CM	Carbone minéral
COT	Carbone organique total
CPGC	Chromatographie phase gazeuse capillaire
CPL	Chromatographie en phase liquide
FID	Détecteur à ionisation de flamme
GC/MS	Chromatographie phase gazeuse capillaire couplée au spectromètre de masse
H/C	Le rapport hydrogène/carbone
HOP	Hopanes
IH	Index d'hydrogène
IO	Index d'oxygène
M/Z	Le rapport masse molaire/nombre atomique
MCYHC6	Methyl cyclo hexane
MO	Matière organique
MOE	Matière organique extraite
N hop	Norhopane
O/C	Le rapport oxygène/carbone
Ph	Phytane
PP	Potentiel pétrolier
Pr	Pristane
Stér	Stéranes
Tm	T maturable
T max	Température maximum
Tricy	Tricyclique
Ts	T stable

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1.1: les principaux types de pièges à pétrole	5
Figure 1.2: types d'hydrocarbures générés à partir du kérogène en fonction de la profondeur d'enfouissement	6
Figure 1.3: migration primaire et secondaire du pétrole	9
Figure 1.4: chaînes linéaires : n-alcane	12
Figure 1.5: chaînes ramifiées : iso-alcane	13
Figure 1.6: cycles : cyclo-alcane	13
Figure 1.7: les hydrocarbures aromatiques	14
Figure 1.8: les asphaltées	15

Chapitre II

Figure 2.1: schéma des isoprénoides (pristane et phytane)	18
Figure 2.2 : molécule de triterpène tricyclique	19
Figure 2.3 : molécule de triterpène tétracyclique	19
Figure 2.4 : molécules de triterpènes pentacycliques	20
Figure 2.5 : molécule d'oléane et gammacerane	21
Figure 2.6 : molécule de stérane	22

Chapitre III

Figure III.1 : situation géographique du bassin de l'oued mya	26
Figure III.2 : échantillon broyé	27
Figure 3.3 : doseur de carbone (LECO CS 230)	28
Figure 3.4 : pyrolyse (Rock –Eval 6)	29
Figure 3.5 : les trois pics de pyrolyse S1, S2 et S3	30
Figure 3.6 : schéma de Soxhlet	32
Figure 3.7 : extraction par Soxhlet	34
Figure 3.8 : séparation par CPL	35
Figure 3.9 : les chromatodes et les cuvettes de TLC	36

Figure ZZZ.10: chromatographie sur couche mince (IatroscanMK6).....	37
Figure ZZZ.11 : chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (Perkin ElmerClarus500)	38
Figure ZZZ.12 : schéma d'un chromatographe en phase gazeuse	39
Figure ZZZ.13 : chromatographie en phase gazeuse couplée a la spectrométrie de masse GC/MS.....	41
Figure ZZZ.14 : schéma GC/MS	42

Chapitre IV

Figure V.1 : diagramme de type de la matière organique des extraits <i>I</i> (GC/MS)	44
Figure V.2 : diagramme de type de la matière organique des extraits <i>II</i> (GC/MS)	44
Figure V.3 : diagramme de milieu de dépôt des extraits (GC/MS).....	45
Figure IV.4 : diagramme de maturité des extraits (GC/MS).....	45
Figure V.5 : chromatogramme de TLC-FID pour les huiles	46
Figure V.6 : diagramme d'anoxicité –maturité des huiles (CPGC).....	47
Figure V.7 : diagramme maturité des huiles (CPGC).....	48
Figure V.8: diagramme de type de matière organique des huiles <i>I</i> (GC/MS) ...	49
Figure V.9 : diagramme de type de matière organique des huiles <i>II</i> (GC/MS)	49
Figure V.10 : diagramme de milieu de dépôt des huiles (GC/MS)	50
Figure V.11 : diagramme de maturité des huiles (GC/MS)	50
Figure V.12 : diagramme de type de matière organique des huiles –extraits <i>I</i> (GC/MS)	51
Figure V.13: diagramme de type de matière organique des huiles –extraits <i>II</i> (GC/MS)	52

Liste des tableaux

Chapitre II

TableauZZ.1 : la variation du milieu de dépôt selon le rapport Pr /Ph 22

Chapitre III

TableauZZ.1 : la qualité des roches en fonction du pourcentage du COT..... 28

TableauZZ.2 : l'ensemble des paramètres obtenu grâce a la pyrolyse et leur interprétation 31

TableauZZ.3 : classification des roches mères suivant la teneur en matière organique..... 34

Chapitre IV

TableauVV.1 : résultats obtenus par GC/MS des extraits 44

TableauVV.2 : résultats obtenus par TLC/FID 46

TableauVV.3 : résultats obtenus par CPGC des huiles..... 47

TableauVV.4 : résultats obtenus par GC/MS des huiles 48

PRESENTATION De LIEU
Du STAGE

Présentation du lieu de stage

Nous présenterons en premier lieu l'organisme qui nous a accueillis pour effectuer notre stage de fin d'étude à savoir SONATRACH DTD (Centre de Division de Technologie et de Développement).

Présentation de SONATRACH :

Est la Société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures. Est une publique algérienne créée le 31 décembre 1963, un acteur majeur de l'industrie pétrolière surnommé la *major africaine*. Est classée la première entreprise d'Afrique. SONATRACH est aussi un important fournisseur d'énergie dans le monde.



Figure 1: SONATRACH DTD BOUMERDES

Historique de SONATRACH :



Figure 2: le signe de SONATRACH

Afin d'assurer le contrôle et la gestion du secteur des hydrocarbures naissant dans les années 1950, une direction de l'énergie et des carburants a été mise en place en Algérie. Des indicateurs significatifs d'une évolution peu probable du secteur des hydrocarbures ont été constatés.

Pour l'Algérie, qui sortait de la guerre d'indépendance, une telle situation ne pouvait nullement convenir à sa stratégie de développement. Pour cela, l'Etat algérien se dota d'un instrument permettant la mise en œuvre d'une politique énergétique en créant le 31 décembre 1963 par décret n°63/491 la société nationale pour le transport et la canalisation d'hydrocarbures.

Cette société a changé de statuts le 22 juillet 1966 décret n° 66/292, pour devenir « SONATRACH » société nationale chargée de la recherche, la production, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures.

2.1) Nationalisation des hydrocarbures 24 février 1971

La volonté de l'Algérie de récupérer ses richesses naturelles et d'assurer pleinement le contrôle de leur exploitation, amena à nationaliser la production des hydrocarbures le 24/02/1971 par la signature d'une ordonnance, définissant le cadre d'activité des sociétés étrangères en Algérie.

2.2) La restructuration

A l'instar de toutes sociétés nationales, et sur la base des orientations politiques, en 1982,

Présentation du lieu de stage

l'entreprise SONATRACH a fait l'objet d'un découpage qui adonné naissance à 17 entreprises :

a) Quatre entreprises industrielles

- NAFTAL pour le raffinage et la distribution des hydrocarbures qui donnera plus tard naissance à NAFTEC pour le raffinage.
- ENIP pour l'industrie pétrochimique.
- ENPC pour l'industrie des plastiques et caoutchouc.
- ASMIDAL pour la production d'engrais.

b) Trois entreprises de réalisation

- ENGTP : pour les grands travaux pétroliers.
- ENGCB : pour le génie civil et bâtiment.
- ENAC : pour les canalisations.

C) Six entreprises de service :

- ENAGEO : pour la géophysique.
- ENAFOR et ENTP : pour le forage.
- ENSP : pour les services aux puits.
- ENEP : pour l'engineering pétrolier.
- CERHYD : pour le centre de recherche en hydrocarbure.

D) Quatre entreprises de gestion de zone industrielle

- Zone industrielle d'Arzew
- Zone industrielle de Skikda
- Zone industrielle de Hassi Messaoud
- Zone industrielle de HassiR'mel

En 1986, l'entreprise « SONTRACH » adopta une politique plus ouverte aux relations d'associations avec des partenaires étrangers, ayant comme objectif de devenir un « groupe pétrolier international ». Ce qui a fini par s'accomplir, voyant qu'en tant que pole industriel en Algérie, elle est classée selon « Petroleum Intelligence Weekly ».

Résumé

Résumé

Ce travail a pour objectif de faire une étude géochimique sur les huiles et les extraits du bassin d'Oued Mya, afin de déterminer le type de la matière organique, le milieu d'évolution, et aussi le degré d'évolution de ces huiles, et ces extraits, afin d'effectuer des corrélations entre eux. Pour cela nous avons utilisé pour les huiles les échantillons suivant « HL1 et HL2 » et pour les extraits les échantillons « EX1 silurien et EX2 silurien ». L'analyse par la CPGC et le GC/MS a permis de trouver des corrélations entre ces échantillons, et déterminer le type de la matière organique ainsi que le milieu d'évolution, et enfin le degré d'évolution de nos échantillons.

INTRODUCTION

INTRODUCTION :

Le pétrole brut et le gaz naturel sont les formes les plus courantes des mélanges d'hydrocarbures que l'on extrait du sous-sol. Ils représentent actuellement la principale source d'énergie dans la plupart des pays du monde et notamment une source nécessaire à l'industrialisation de l'Algérie. Grâce à leurs rôles vitaux dans les nations modernes, les réseaux de distributions où ils circulent dans le monde, sont véritablement devenus les veines dans lesquels circule le sang noir de la terre. De là il devient impératif de mieux comprendre les mécanismes de la genèse, migration et les biomarqueurs du pétrole.

La matière organique sédimentaire est l'objet de recherche depuis de nombreuses années. Elle est à l'origine de nos ressources énergétiques et elle constitue également un enregistrement de la vie passée. De plus comme tous les constituants d'un sédiment, elle témoigne de son origine, de sa composition, du degré de dégradation ou de transformation et de son milieu de dépôt. La connaissance de tous ces processus se situe à l'interface entre la chimie et la géologie. La discipline en question est désignée par la géochimie de la matière organique appliquée à l'exploration pétrolière. Cette dernière consiste à l'étude de la composition de la matière organique, et de sa variation depuis son incorporation dans le sédiment, jusqu'à sa transformation, sa maturation, son accumulation, et sa migration sous forme de pétrole ou de gaz vers les roches réservoirs.

De plus, la géochimie organique propose des outils efficaces pour reconnaître, et évaluer les roches mères de pétrole, pour corréler les huiles brutes avec les roches mères dont elles sont issues.

Le présent travail fait l'objet d'une caractérisation géochimique des roches mères et huiles appartenant au bassin d'OUED MYA, région OUEST de HASSI R'MEL, 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 BOUMERDES.

Pour cette étude, deux sondages ont été choisis, à partir de ces sondages on a pris des échantillons de différentes cotes, ces échantillons ont subi un dosage en carbone et une pyrolyse, à partir des résultats de ces analyses on a pris deux extraits de matières organiques et deux huiles avec un solvant organique. Ces échantillons ont été analysés par chromatographie en phase liquide (CPL) et analysés par chromatographie en phase gazeuse capillaire (CPGC) et enfin par chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse (GC/MS)

Ce mémoire est composé de deux parties :

- Une partie théorique qui comporte une étude bibliographique portant sur les notions fondamentales de la géochimie organique.
- Une partie pratique est consacrée à des différentes techniques et des méthodes d'analyses utilisées dans les études géochimiques et aussi des présentations et des interprétations des résultats obtenus dans cette étude.

Introduction

Par ce travail, faisant l'objet de mon mémoire de fin d'études, nous essayerons de contribuer à déterminer pour les huiles et les extraits :

- Le type de la matière organique
- Le milieu de dépôt
- Le degré de maturation

Une comparaison entre les huiles et les extraits de matière organique de la région de Oued Mya à été effectuée pour un faire de corrélation Huile / Roche- mère.

CHAPITRE I

Généralités sur la géochimie

7.1.1 La géochimie :

Le terme « géochimie » a été créé, en 1838, par le Suisse Christian Friedrich Schönbein. Selon la définition du Glossary of Geology and related science (1960), la géochimie est « 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 ». [1]

7.1.2 La géochimie organique :

C'est l'étude des substances organiques à travers leurs compositions, leurs origine, leur mécanisme de formation, les modes de dépôt, ainsi que leurs relations les uns avec les autres et avec le monde minérale.

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 du pétrole. Elle ne s'est constituée en science autonome qu'un peu après les années 60. 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 la formation des gisements de pétrole et de gaz furent cernés et de nombreux biomarqueurs, témoins de l'origine organique du pétrole furent identifiés. La connaissance des Kérogènes, matière première de la formation du pétrole, fit également des progrès décisifs et des outils d'aide à l'exploration pétrolière virent le jour, comme les méthodes de corrélation [2]

7.1.3 Buts 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 différents huiles est aussi un des objets de ses études. Les progrès de la géochimie organique rendent cette science aujourd'hui efficace et utile en exploration pétrolières 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. [2]

1.2 Le pétrole :

1.2.1 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. Selon les gisements, il présente une grande variété, entre le gaz naturel, constitué principalement de méthane, et des formes solides ou semi-solides comme l'asphalte et les bitumes, en passant par toutes les formes intermédiaires liquides. Le pétrole et le gaz naturel sont actuellement les matières premières et énergétiques les plus utilisées, notamment sous forme de carburants, de médicaments, de matières plastiques ou même de cosmétiques, aussi le pétrole est devenu, depuis un siècle, un produit stratégique qui a été l'enjeu de nombreux conflits. [3]

1.2.2 Origine et formation de la matière organique :

Après la mort des organismes vivants la majeure partie de leurs débris est réutilisée dans le cycle biologique du carbone organique, sauf une fraction très faible (environ 1%) qui s'accumule dans les sédiments. La dégradation de ces matières passe par plusieurs étapes d'évolution qui s'étendent sur des temps géologiques variables. 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. [6]

1.2.2.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, et on appelle cela la migration primaire. [7]

1.2.2.b Roches réservoirs :

Les roches réservoirs sont des roches sédimentaires, c'est-à-dire formées à partir des sédiments constitués en surface par des débris (minéraux, animaux ou végétaux) ou des précipitations chimiques, elles sont stratifiées en lits successifs. [7]

1.2.2.c Les pièges :

L'existence de réservoirs imprégnés d'hydrocarbures indique la présence d'un piège capable d'arrêter la migration des hydrocarbures : il s'agit donc d'une zone limitée par une barrière située en amont du flux, l'étanchéité du réservoir vers le haut est assurée par la présence d'une couche de roches imperméables appelée couverture (argile, sel, anhydrite le plus souvent), il existe des pièges structuraux, stratigraphiques et mixtes.

- Pièges structuraux : dus à une déformation de la roche, anticlinaux simple ou failles. on parlera de dômes lorsqu'ils sont de forme rond.
- Piège stratigraphique : le piégeage est dû à des variations de faciès, la roche devenant latéralement imperméable.
- Piège mixtes : anticlinaux érodés, pièges associés aux dômes de sel. [7]

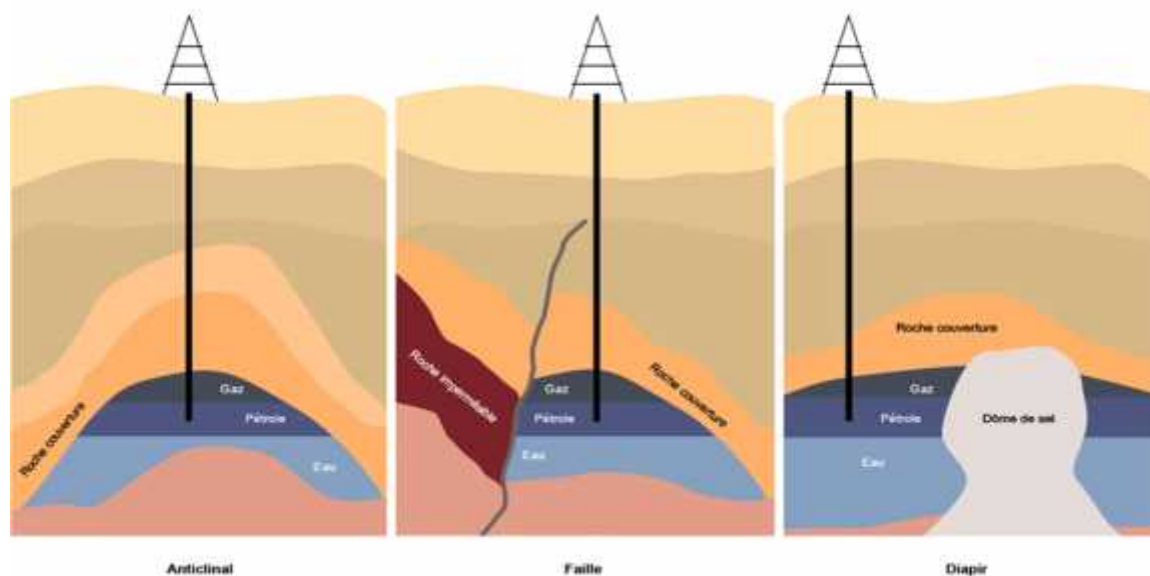


Figure 1.1: les principaux types de pièges à pétrole

1.2.2.d Les gisements :

Un gisement pétrolier est constitué d'un ou plusieurs réservoirs superposés ou proches latéralement, certains gisement sont constitués de plusieurs dizaines ou plusieurs centaines de réservoirs, on les appelle des « multicouches ». [7]

1.2.3 Evolution de la matière organique en pétrole et gaz :

L'évolution de la matière organique en pétrole et en gaz est caractérisée chronologiquement par trois étapes : la diagenèse, la catagenèse et la métagenèse

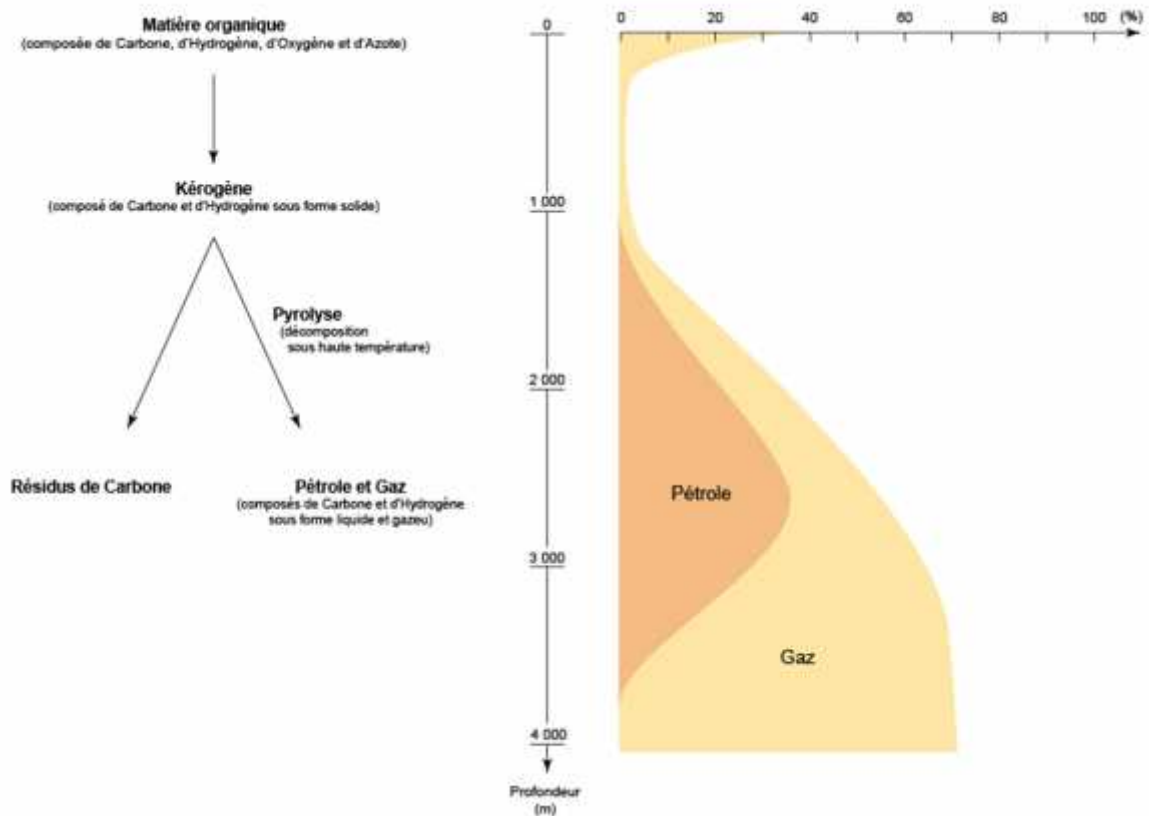


Figure 1.2 : types d'hydrocarbures générés à partir du kérogène

En fonction de la profondeur d'enfouissement

7.2.3.a La diagenèse :

L'ensemble des transformations physico-chimiques et microbiologiques que subit la matière organique directement après son enfouissement est appelé diagenèse. Ce sont des transformations précoces qui ont lieu à faibles températures (<60°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, et les transforme en acide Fulviques et humiques. L'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. Le bitume étant la partie soluble de la matière organique sédimentaire et le kérogène sa partie insoluble. Le kérogène est une géo macromolécule organique très complexe insoluble dans les solvants, et stable et inerte chimiquement. Jusqu'aux années 80, le mécanisme de dégradation-recondensation a été considéré la seule voie de formation des kérogènes à partir des matières organiques. Des études récentes ont montré l'existence d'autres voies possibles comme la préservation sélective et la sulfuration naturelle. [6]

7.2.3.b La catagenèse :

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 liquide), 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 dépendantes du bassin (2 à 4 km). [6]

7.2.3.c La métagenèse :

C'est la phase ultime de transformation de la matière organique sédimentaire .il s'agit du craquage thermique du kérogène à haut température .le méthane est quasiment le seul produit forme et sa production diminue au cours de la métagenèse .les résidus solides commencent à prendre une structure graphitique .la métagenèse a lieu à des températures supérieures à 150°C. Néanmoins le méthane contenu dans les réservoirs pétroliers ne vient pas uniquement du craquage du kérogène .l'huile en place peut générer du gaz par craquage secondaire si elle est portée a une température suffisante. [6]

7.2.3.d Migration des hydrocarbures :

Les hydrocarbures formé au sein des roches, en sont très généralement expulsés vers des zones à pression plus faible, ce qui signifie que notamment en ce qui concerne les argiles, la roche mère était encore perméable a l'époque de la migration .on distingue deux migrations successives.

Migration primaire ou l'hydrocarbure sont expulsée a l'extérieur de la roche mère vers un milieu adjacent plus poreux, ou les fluide peuvent se déplacer .au départ du processus, ce sont essentiellement les forces liées a 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 ou les hydrocarbures seront piégés, ce cheminement vers le haut peut se faire dans un réservoir par des failles, zones de fissuresetc. 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 celle du l'eau. [7]

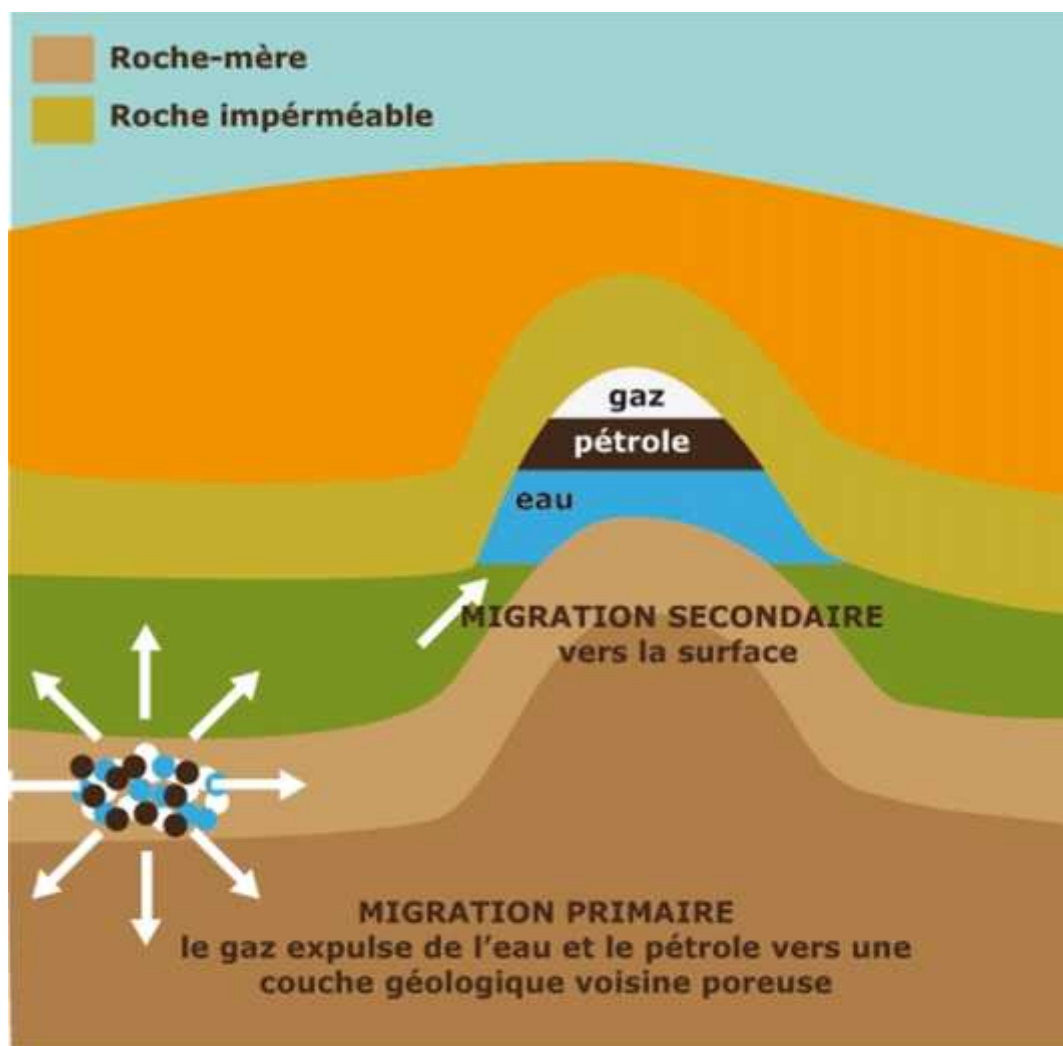


Figure 1.3 : migration primaire et secondaire du pétrole conduisant
à la formation d'un gisement

1.2.4 Evolution des pétroles dans le système pétrolier :

Le pétrole est thermo dynamiquement 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, parmi lesquels le craquage thermique, la biodégradation, le lessivage à l'eau, l'adsorption, le désasphaltage et évaporation. [2]

1.2.4.a 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

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

7.2.4.b La biodégradation :

Les roches sédimentaires et les eaux interstitielles contiennent une grande variété de micro-organismes 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 d'hydrocarbure en alcool, cétone et acide. La biodégradation produit des huiles riches en composés lourds et pauvres en hydrocarbures.

Le degré de biodégradation d'un pétrole est ainsi classé de faible à extrême en fonction de l'élimination de biomarqueurs, dont l'ordre d'élimination est le suivant :

Les n-alcane, les iso-alcane, les alkylcycloalcane, les alkylbenzène, les biocycloalcane, les stéranes, les hopane, les diastéranes, les stéroïdesaromatique et finalement les porphyrines. [2]

7.2.4.c Lessivage à l'eau :

La solubilité dans l'eau croît des n-paraffines vers les aromatiques en passant par les iso-paraffines et les naphthènes. Ce phénomène de dissolution dans les eaux souterraines concerne surtout la fraction C15. En général, la perte d'aromatiques légère est un indicateur que ce phénomène de lessivage a eu lieu et particulièrement la perte du benzène et de 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. [2]

7.2.5 Caractérisation et classification de la matière organique :

Plusieurs techniques physique et chimique sont utilisées pour caractériser les kérogènes. L'analyse élémentaire étant la plus simple, elle est utilisée pour déterminer les teneurs en

carbone, hydrogène, oxygène azote et soufre du kérogène. C'est un outil qui permet d'établir le diagramme de Van Krevlen qui représente l'origine et l'évolution des kérogènes issus de différentes matières organiques, et nous distinguons quatre types principaux de kérogène selon leur origine :

1.2.5.a Matière organique du type I :

Ces kérogènes dérivent d'algues et de bactéries et ont une origine lacustre, ils sont caractérisés par un rapport H/C élevé (~1.5) et un rapport O/C faible (~0.1). Ils contiennent principalement des chaînes hydrocarbures et peu de structures cycliques et aromatiques. [6]

1.2.5.b Matière organique du type II :

L'origine de ces kérogènes est la biomasse planctonique marine. Le rapport H/C est de l'ordre de 1.3 et le rapport O/C (~0.15) les chaînes alkyles linéaires sont moins longues et la présence de structures cyclique et aromatiques est plus important que dans le type I. il y a un sous-type appelé type 2-S qui a la particularité d'avoir une teneur élevée en soufre (8-14 %). [6]

1.2.5.c Matière organique du 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. [6]

1.2.5.d Matière organique du type IV :

Le kérogène de type 4 est produit par l'altération au cours du cycle sédimentaire des roches, il montre à l'analyse élémentaire de très faible quantité d'hydrogène et des fortes proportions en oxygène, il provient par altération des trois autres types. Ce kérogène fortement altéré est sans intérêt pétrolier car il a perdu toute capacité à produire des hydrocarbures. [8]

1.2.6. Les composés pétroliers :

Les pétroles bruts sont constitués de différentes familles des composés dont la composition chimique varie énormément selon leur origine géographique et géologique. Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante d'un brut pétrolier, ils représentent entre 65 et 95% de la plupart des pétroles bruts. Les composés pétroliers peuvent être classés en quatre

familles principales qui sont présentes en proportions variables selon l'origine : les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques (20 à 40%), les composés polaires (5 à 25%) et les asphaltènes (0 à 10 %).

Les produits pétroliers sont aussi introduits dans l'environnement marin sous forme de produits raffinés : carburants et huiles, leur composition dépendent de l'origine du pétrole et des opérations subies au cours du raffinage. On dénombre environ 230 composants pour l'essence et de l'ordre de 2000 pour un fuel lourd. [9]

1.2.6.a Les 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 carbones ou moins. Ils sont facilement biodégradables, quoique leur capacité de dégradation diminue avec la longueur de la chaîne, parmi les quels on distingue :

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

Dont la longueur de chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbones, constituent une des Classes les plus abondantes (10 à 40 %) des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier).

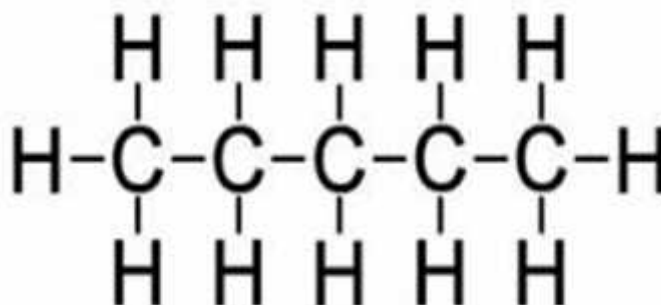


Figure 1.4 : chaîne linéaire : n-alcane

. 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 isoprénoides (exemple : pristane, phytane) sont beaucoup moins nombreux. Ces ce Composés

se trouvent dans le pétrole brut dans des proportions sensiblement égales à celles des alcanes. Par contre le pétrole brut d'origine fossile ne contient en général pas d'alcènes. [9]

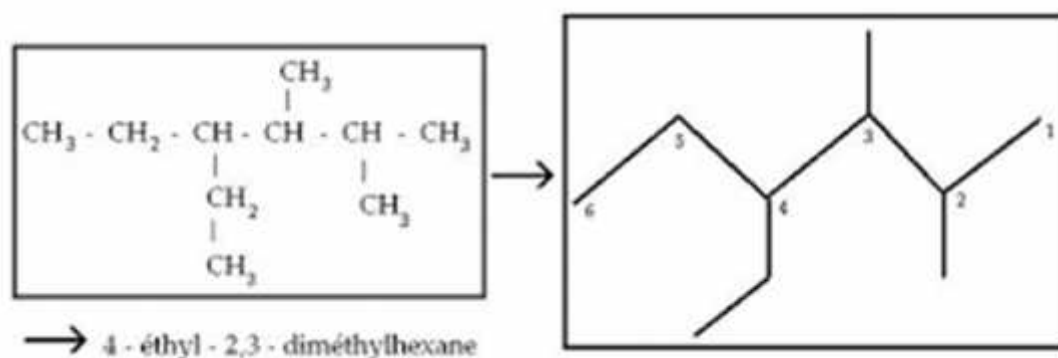


Figure 2.5 : chaîne ramifiées : iso-alcanes

. Les cycloalcanes :

Renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbones) saturés et le plus souvent les stérans et les triterpanes sont caractéristiques d'un pétrole brut. Cette famille peut représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut. [9]

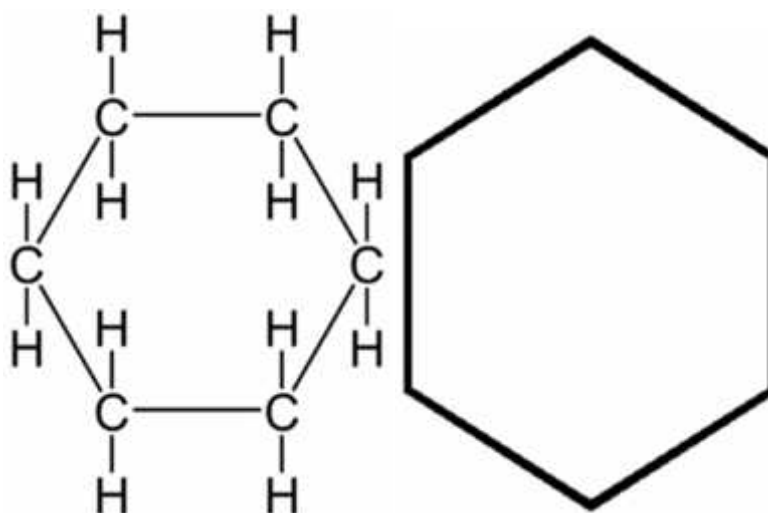


Figure 2.6 : cycles : cyclo-alcanes

2.2.6.b Les hydrocarbures aromatiques :

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques 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 alkyles 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 carbones) saturés (naphtéoaromatiques).[9]

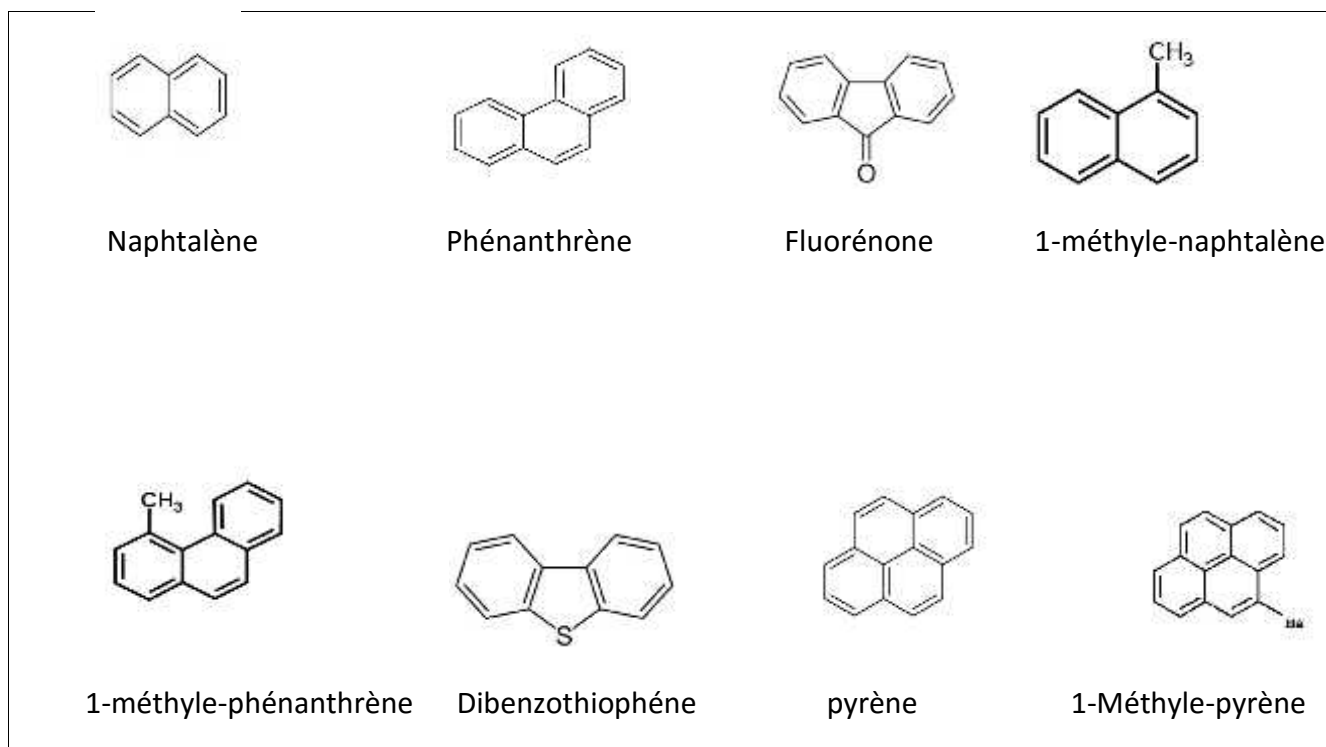


Figure 1.7 : les hydrocarbures aromatiques

1.2.6.c Les Résines :

Cette fraction correspond à des molécules hétérocycliques, telles que :

- des composés oxygénés : phénols, acides carboxyliques, alcools, aldéhydes,...
- des composés soufrés : mercaptans, sulfures, désulfures,...
- des composés azotés : pyridines, quinoléines,...

Les dérivés soufrés sont dans la plupart des cas plus abondants que les composés oxygénés ou azotes. [9]

1.2.6.d Les Asphaltènes :

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

Les asphaltènes sont également présents mais à l'état de traces. Les plus abondants sont le vanadium et le nickel, mais du fer, du sodium, du cuivre et de l'uranium ont également été détectés. [9]

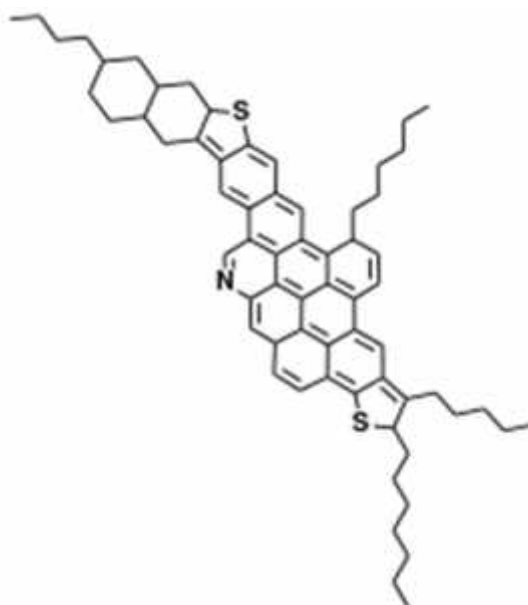


Figure 1.8 : les Asphaltènes

CHAPITRE II

Les Biomarqueurs

INTRODUCTION

Nous aborderons dans ce chapitre, en premier lieu, la définition des biomarqueurs, avec ses quelques rappels sur la stéréochimie. En second lieu, nous nous intéresserons aux origines des biomarqueurs géochimiques détectés par GC et GC/MS. En dernier lieu, nous citons les différents buts et problèmes des corrélations.

II.1 Définition

On peut définir les biomarqueurs comme des fossiles moléculaires, ce qui signifie que ces composés proviennent, à l'origine vivants. Idéalement, un biomarqueur n'a subi que de très légères modifications structurales pendant les différentes étapes de la sédimentation et de la diagenèse, ce qui permet d'établir une relation de filiation entre le biomarqueur et sa molécule précurseur fonctionnalisée, elle-même parfois spécifique d'un organisme biologique donné, ce dernier pouvant également être caractéristique d'un type d'environnement particulier, ainsi, les relations qui existent entre biomarqueurs, précurseurs biologiques et organismes vivants permettent d'apporter des informations concernant l'origine de la matière organique (source) et dans certains cas, le paléo environnement de dépôt du sédiment étudié, d'autre part, les biomarqueurs témoignent les conditions de dépôt, et de l'enfouissement, par ailleurs, des informations concernant le degré de biodégradation, l'âge des sédiments peut être obtenues. [10]

II.2 Stéréochimie des biomarqueurs

Vu l'importance de la stéréochimie des biomarqueurs dans notre étude géochimique, on a fait un petit rappel sur les notions de base de la stéréochimie:

II.2.1 Carbone asymétrique

Carbone Asymétrique est un carbone entouré de quatre atomes (ou groupements d'atomes) différents. [1]

II.2.2 Stéréoisomères

Les Stéréoisomères sont les composés qui diffèrent seulement dans la configuration d'un ou plusieurs carbones asymétriques, et on distingue deux types de stéréo-isomères de configuration :

-Énantiomérie: deux Stéréoisomères, l'un est l'image de l'autre par rapport à un miroir mais non superposables.

-Diastéréoisomère: deux stéréoisomères où l'un n'est pas image de l'autre par rapport à un miroir.

II.2.3 Configuration absolue

La configuration absolue d'un centre asymétrique est désignée par R ou S selon la règle de Cahn-Ingold 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 par examen visuel de la molécule selon un angle déterminé.

II.3 L'origine des marqueurs biologiques:

II.3.1 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 : où l'absence des n-alcanes témoigne sur une altération de l'échantillon par biodégradation, et aussi, 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, aussi 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 la néogenèse d'alcanes à partir du kérogène peut obscurcir l'empreinte originelle. [8]

II.3.2 Les Isoprénoides

Les isoprénoides sont des isomères d'alcanes 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 phototrophique, les

isoprénoides les plus importants sont le pristane ipC_{19} et le phytane ipC_{20} , ils sont présents dans les organiques vivants, les sédiments récents et anciens, et dans les pétroles bruts.

Le phytyle est éliminé de la chlorophylle durant la diagenèse pour donner le phytole.

-Si le milieu est oxydant, il y'a formation de l'acide phytanique par oxydation du phytole qui donne le pristane après décarboxylation.

-Si le milieu est réducteur, il y'a formation du phytane dérivé du phytole par déshydratation et réduction. [11]

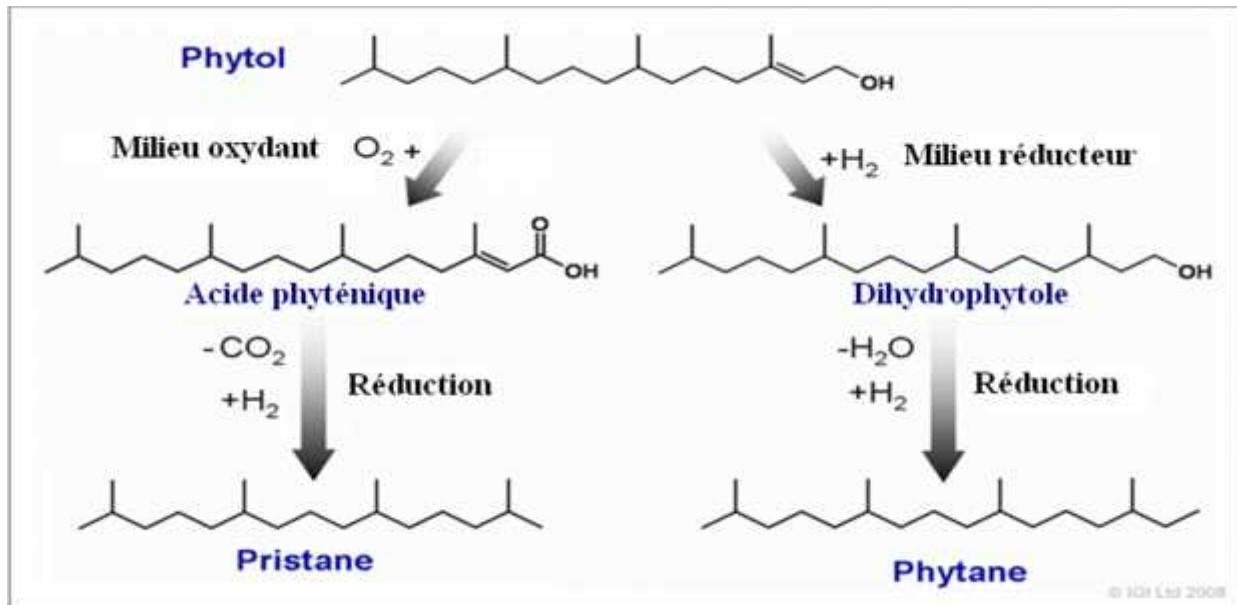


Figure II.1:Schéma des isoprénoides (pristane et phytane)

II.3.3 Les Triterpanes

Les triterpanes, dérivées surtout à partir des bactéries, peuvent indiquer les conditions diagénétiques, et donc ajouter à l'information obtenue de la distribution des stéranes.

Les triterpanes peuvent être divisés en trois groupes basés sur le nombre de cycle, le plus répandu et entièrement étudié des triterpanes sont les pentacycliques, plus encore de ceux qui contiennent de 27 à 35 atomes de carbone. Deux moins étudiés et moins étudiés des groupes de triterpanes : les tricycliques et les tétracycliques existent aussi. Ils varient de 21 à 35 atomes de carbone, mais ceux avec un nombre de carbone inférieur à 27 sont dominants. [11]

II.3.3.a Triterpanestricycliques

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

La série homologue des triterpanes tricycliques s'étend de C_{19} à C_{45} comprenant un système tricyclique sur lequel est fixée une chaîne latérale isopréode.

Ils sont résistants à la biodégradation par conséquent leur présence permet une corrélation entre huiles fortement biodégradées, l'augmentation de la maturité provoque un changement dans la configuration stéréochimique des composés 13 (H), 14 (H) stéréoisomères à la configuration la plus stable 13 (H), 14 (H) stéréoisomères.[12]

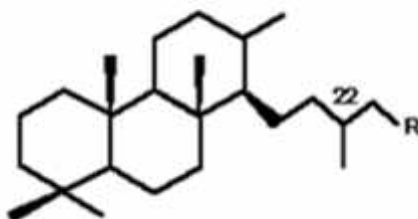


Figure II.2: Molécule de triterpane tricyclique

II.3.3.b Triterpanestétracycliques

Les tétracycliquetriterpanes sont généralement présents dans la matière organique d'origine continentale ou terrestre. Ce sont des produits de dégradation des triterpanespentacycliques, ils sont résistants à la biodégradation. [12]

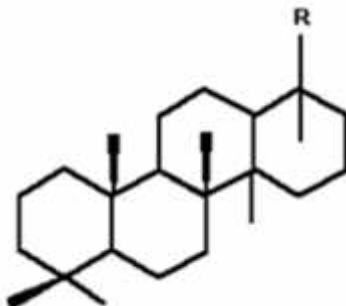


Figure II.3: Molécule de triterpane tétracyclique

II.3.3.c Triterpanespentacycliques

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 cyanobactéries.

Le principal précurseur des hopanes est le bactériohopane tétrahol. Dans les sédiments récents, les hopanes dont la configuration est $17\beta(H)-21\beta(H) 22R$, sont abondants. De plus, cette configuration biologique est dominante dans la série allant de C_{27} à C_{35} dans les échantillons immatures, du point de vue thermodynamique, cette configuration est instable. Au cours de l'enfouissement de la matière organique sédimentaire, cette configuration tend à se convertir en isomères plus stables ($17\beta(H)-21(H) 22R$). Le $17(H)-21\beta(H)$ ayant un mélange d'isomères 40% : 60% $22R$ et $22S$ respectivement au niveau de la fenêtre à huile.

Le norhopane (C_{29} hopane) est obtenu par élimination d'un groupement méthyle se trouvant en position 30 de la chaîne latérale (molécule de C_{30} hopane). Le trisnorhopane (T_m maturable) est représenté par la même structure C_{30} hopane qui possède trois groupements méthyle en moins dans la chaîne latérale. Le trisnorhéo-hopane (T_s stable) a la même formule brute mais de structure chimique différente que le trisnorhopane, Pour le T_s , le groupement méthyle se trouve à la position 17 et non à la position 18 (cas des hopanes en général). T_m est considéré comme une structure produite biologiquement, alors que T_s est généré à partir du T_m par le processus diagénétique, thermique ou bien les deux. [12]

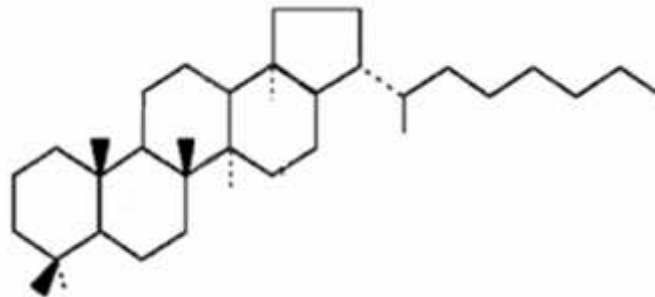


Figure II.4: Molécule de triterpanes pentacycliques

- **Les Non-Hopanes** : Parmi ces composés on trouve l'oléanane et le gammacérane.

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). [2]

Gammacérane: c'est un triterpanepentacyclique dérivé des protozoanes. Cependant d'autres sources ne sont pas à exclure. Il est rencontré dans les carbonates marins hypersalins et les évaporites et dans les lacs à eaux douces. Il indique une très grande préservation de l'environnement de dépôt. [2]

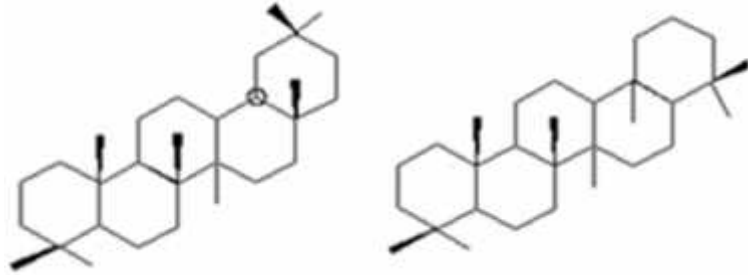


Figure II.5: Molécules d'Oléanane et Gammacerane.

II.3.4 Les Stéranes

Sont issus de la transformation au cours de la diagenèse des stérols présents dans les membranes lipidiques d'un grand nombre de végétaux supérieurs et d'algues. Ils présentent une grande variété de structures, reflétant la diversité des stéroïdes existants, ce qui fait de cette famille de biomarqueurs, l'une des plus appréciées pour l'étude des environnements de dépôt et de corrélations huile/huile et huile/roche-mère.

Les composés les plus répandus et les plus largement utilisés avec le pétrole sont les hydrocarbures en C_{27} , C_{28} et C_{29} , ils sont appelés homologues par ce qu'ils diffèrent uniquement par une addition de groupement méthyl (CH_2). Ils peuvent avoir des isomères régulières, iso ou diastéranes, les réguliers et les iso sont appelés stéranes par ce qu'ils ont la même structure de base. Les stéranes C_{27} , C_{28} et C_{29} sont aussi 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 (20S et 20R) et (20S et 20R).[13]

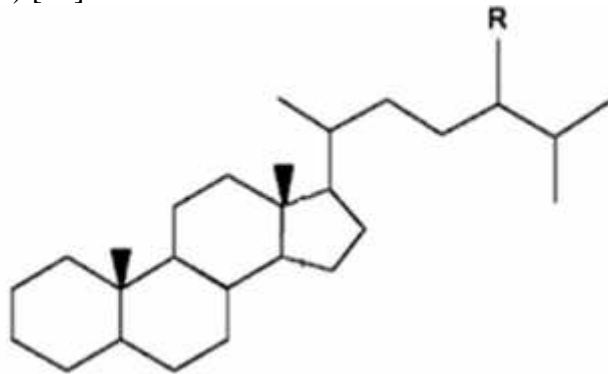


Figure II.6: Molécule de stéranne

II.4 Paramètres géochimiques issus de la CPGC

II.4.1 Le rapport Pr/Ph

Le pristane et le phytane est facilement mesurable en utilisant la CPGC, leur abondance relative, mesurée par le rapport Pr/Ph, est utilisée comme indicateur de l'environnement de dépôt. [11]

Basée essentiellement sur le travail de Powel et McKirdy en 1975, l'interprétation regroupée dans le tableau II.1 est recommandée:

Tableau II.1 : La variation du milieu de dépôt selon le rapport Pr/Ph

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. [11]

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. [11]

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 organique des roches mères et les huiles (corrélation), il diminue avec l'augmentation de la maturité.[11]

II.5 Paramètre géochimiques issus de la GC-MS

Les biomarqueurs contenu dans les fractions saturées fournissent des informations sur le type de matière organique, l'environnement de dépôt et le degré de maturation, les grandes classes utilisés par les géochimistes sont les triterpanes M/Z=191 (voir figure A.24) et les stéranes M/Z=217 (voir figure A.25), on utilise généralement les paramètres suivants :

II.5.1 Les Triterpanes

II.5.1.a Distribution des C31-C35 Homohopanes

Généralement la distribution est décroissante et régulière qui est associée aux faciès argileux, néanmoins de grandes concentrations ont été associées aux faciès carbonatés marins et évaporites. [11]

II.5.1.b Le rapport tricyclique/pentacyclique

Ce paramètre a été suggéré comme indicateur qualitatif de maturité (Van Gars 1990). 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 que les pentacycliques, le même paramètre peut être utilisé pour donner la tendance algale ou bactérienne de la matière organique. [1]

II.5.1.c Le rapport $T_s/(T_s+T_m)$

Avec l'augmentation de la maturité T_s augmente en dépend de T_m . 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 hypersalines, tandis que les valeurs faibles de ce rapport ont été reportées aux huiles gènes à partir des carbonates. [11]

II.5.1.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 roches-mères en matière organique terrestre. [2]

II.5.1.e Oléananes

L'oléanane est un triterpanepentacyclique qui a deux isomères : le 18 (H) et le 19 (H). Le rapport de ces deux derniers ainsi que leurs concentrations absolues varient avec la maturité. [11]

II.5.2 Les Stéranes

II.5.2.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 organique. Cette application est sur l'hypothèse

que les plantes terrestres produisent plus de C₂₉stéranes, alors que les micro-organismes vivant dans les environnements aquatiques favorisent la formation des composés C₂₇ et C₂₈stéranes. Tandis que Hung et Manschei en 1979 ont déterminé que le pourcentage élevé de C₂₇ correspond à la matière organique algale et C₂₈ correspond à la matière organique lacustre et C₂₉ correspondant à la matière organique terrestre ou algale. [11]

II.5.2.b Le rapport 20S/(20S+20R) des C₂₉stéranes réguliers

L'isomère 20R est d'origine biologique qui se trouve en grande concentration dans les pétroles immatures, le pourcentage de l'isomère 20S augmente proportionnel avec 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 le sommet de la génération. [11]

II.5.2.c Les stéranes réguliers C30

Les C30 stéranes réguliers soient présent uniquement dans les échantillons déposés dans les environnements marins, une proposition de Moldown et al en 1985, qui a été confirmé par Mello et Al en 1988 suite à une étude considérable. [11]

II.5.2.d Le rapport $\frac{20S}{20S+20R}$ stéranes

Les stéranes sont formés à partir des stéranes, quoique le rapport $\frac{20S}{20S+20R}$ stéranes réguliers est utilisé comme paramètre de maturité spécialement quand il est en fonction de 20S/ (20S+20R), mais ils y'a des doutes sur sa validité car le rapport $\frac{20S}{20S+20R}$ peut être fortement affecté par les conditions diagénétiques comme par la maturité. [11]

II.5.2.e Les Diastéranes

Les diastéranes qui sont appelés aussi stéranes réarrangés, présents en quantités significatives dans la plus part des échantillons qui sont au moins modérément matures, son utilisation comme des indicateurs de faciès est compliquée par leur dépendance sur la maturité aussi bien que sur l'environnement, qui sont plus stable que les stéranes réguliers et deviennent plus dominant avec l'augmentation de la maturité. [11]

II.6 Les corrélations géochimiques

La première phase de l'intégration des données géochimiques dans le contexte géologique est facilitée par l'établissement de corrélation géochimique dans 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 et/ou a été prolifique, Ceci non seulement valorise toute

aire située en position structurale favorable et à proximité de roche mère mature mais aussi de prévoir à quel type d'huile peut-on s'attendre à rencontrer.

Ces corrélations requièrent aussi la 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 roche et permettent, ainsi 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. [2]

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 de mêmes paramètres indicatifs de maturation, le milieu de dépôt et de type de la matière organique. [2]

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'aux réservoirs. Ceci peut être affecté par :

- Une rencontre de deux ou plusieurs huiles.
- La vitesse de migration des différents composés n'est pas la même.
- 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. [2]

CHAPITRE III

*Présentation du site de
prélèvement*

Introduction

Nous aborderons dans cette partie, en premier lieu, la présentation du site de prélèvement en suite la partie pratique est composée de deux grands chapitres: le premier comporte les différentes analyses et leurs modes opératoires .tandis que le deuxième comporte les résultats d'analyse et leurs interprétations.

Présentation du site de prélèvement :

Le bassin d'Oued Mya :

Ce bassin est situé au nord de la plateforme saharienne et à environ 600km au sud d'Alger à 45 km au sud de la ville de Ghardaia (fig1) fait partie des bassins les plus riches d'Algérie et renferme plusieurs gisements d'huile et de gaz dans les grès du Trias, qui constituent le principal objectif pétrolier. Le gisement géant de HassiR'mel renferme du gaz à condensat avec un anneau d'huile et les champs de Berkaoui, Benkahla et Guellala renferme de l'huile. Plusieurs autres découvertes d'huile ont été faites dans le bassin, principalement dans les grès du Trias, mais aussi dans des grès quartzitiques de l'Ordovicien et des grès du Dévonien inférieur. Le bassin de l'Oued Mya est un bassin intracratonique dans lequel se développent les séries types de la province triasique : une mince section miopliocène (0 à 400 m) et une épaisse série mésozoïque pouvant dépasser 4 000 m.



Figure III.1 : situation géographique du bassin de l'oued mya

Méthodes d'analyses

Méthodes d'analyses :

Dans ce troisième chapitre, en premier lieu, nous nous sommes penchés sur l'analyse géochimique, nous commençons par le dosage du carbone, puis la CPL, la TLC/FID, après le CPGC, et on termine par la GC/MS.

III.1 Analyse des roches :



Figure III.2 : échantillon broyé

III.1.1 Dosage du carbone

La richesse de la matière organique est estimée en mesurant la teneur en carbone organique totale (COT) contenu dans la roche. ce dosage vient après l'élimination du carbone minéral (CM). [1]

III.1.1.a Elimination du carbone minéral (CM)

Pour l'élimination du carbone minéral on applique l'attaque à froid puis à chaud :

- Attaque à froid : on doit tout d'abord broyée la roche, puis l'attaque par l'acide chlorhydrique(HCL) 2N pendant six heures pour éliminer le carbonate de calcium.
- Attaque à chaud : on le chauffe jusqu'à température d'ébullition pour éliminer la dolomite.

Puis on neutralise la solution par NaOH 1.33N pour protégé l'appareil de l'acidité de l'échantillon. [1]

III.1.1.b Dosage de carbone organique totale :

Après l'élimination du carbone minéral, le résidu obtenu sera filtré et sèche a l'étuve puis soumis à une combustion à 1200°C dans le four à induction sous flux d'oxygène, le CO₂ dégage est analyse par catharomètre en utilisant LECO.

Les résultats sont exprimés en pourcentage de carbone organique totale par rapport à la prise d'essai, selon leurs richesses en COT, une classification a été établie selon la richesse des roches-mères en %COT. [1]

Tableau .1 : la qualité des roches en fonction du pourcentage du COT. [1]

Qualité de la roche	% de carbone organique total (%COT)	
	Roche argileuse	Roche carbonatée
Roche très pauvre	0.01-0.2	<0.25
Roche pauvre	0.21-0.5	0.25-0.5
Roche moyenne	0.51-1.0	0.51-1.0
Roche riche	1.01-3.0	1.01-2.0
Roche très riche	3.00	2.0

Les valeurs de COT>0.5% pour les séries argileuses et COT>0.3% pour les séries carbonatées sont considérées comme une condition nécessaire mais pas suffisante pour qualifier le niveau de richesse d'une roche-mère. [1]



Figure III.3 : Doseur de carbone (LECO CS 230)

III.1.2 La pyrolyse « ROCK-EVAL » :

Cette technique a été mise en œuvre par Espitalié et al en 1977, c'est le processus de chauffage d'un échantillon de roche broyée dans le laboratoire afin de mesurer le type, la richesse et la maturité des hydrocarbures par décomposition thermique en l'absence d'oxygène et sous atmosphère inerte d'hélium. Grâce à une programmation de température de 250 à 600 °C, trois pics consécutifs sont détectés sur pyrogramme :



Figure III.4 : Rock- Eval 6

Pic S1 : qui représente la quantité d'hydrocarbures libres présents dans la roche, volatilisés à température modérée (300°C).

Pic S2 : qui représente la quantité d'hydrocarbures issus du craquage de kérogène à température supérieure à la première (300°C) et jusqu'à (650°C), ce kérogène que la roche mère aurait formée si l'évolution thermique s'était poursuivie à son terme.

Pic S3 : qui représente la quantité de CO₂ provenant du craquage du kérogène dans un intervalle de température incompatible avec la décomposition des carbonates (température à 400°C).

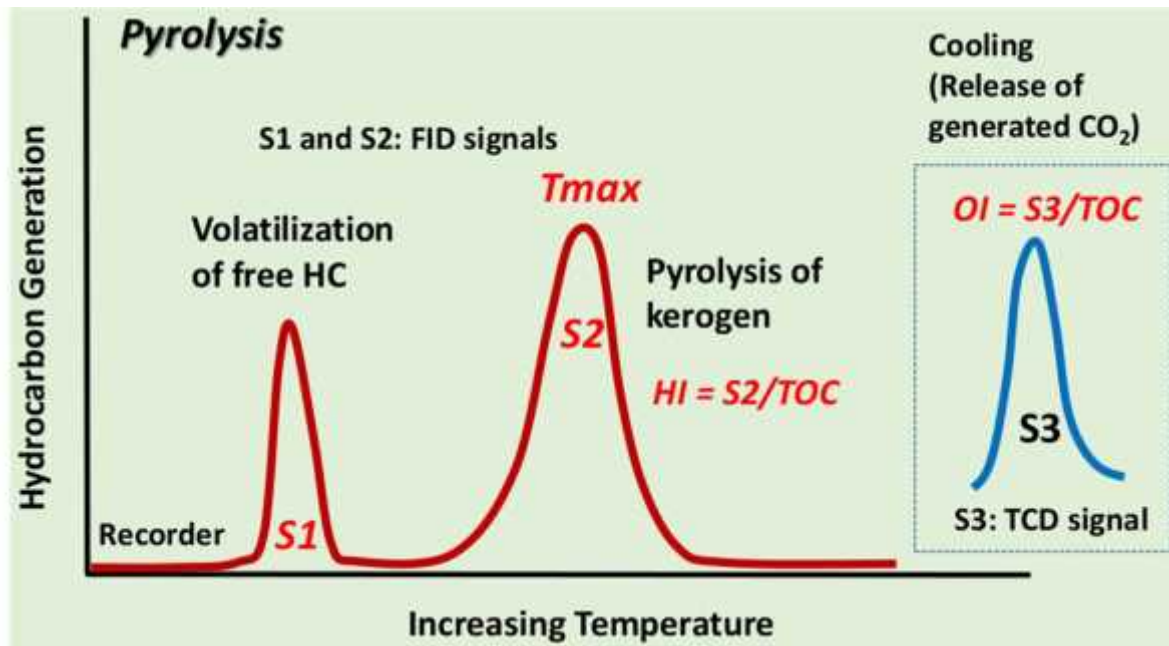


Figure III.5 : les trois pics de pyrolyse

La température maximale de pyrolyse (T_{max}) est enregistrée au sommet du pic S2 et nous renseigne sur l'état d'évolution de la roche mère. Les unités de S1 et S2 sont donnée en mg d'hydrocarbure/g de roche, celle de S3 en mg de CO₂ /g de roche.

Les deux pics S1 et S2 sont détectés à ionisation de flamme (FID) par contre le pic S3 est détecté grâce à l'infrarouge (IR). La combinaison de ces paramètres de pyrolyse dans un diagramme de « Van-Kevelen » permet de caractériser les potentiels pétroliers des roches mères, leur type et leur état de maturation.

A partir des données S1, S2 et S3 et des teneurs en carbone organique, on calcule les paramètres suivants :

Indice d'hydrogène IH : calculer par l'équation $IH = S2 \times 100 / COT$, exprimé en mg d'hydrocarbures/g de roche.

Indice d'oxygène IO : calculé par l'équation $IO = S3 \times 100 / COT$, exprimé en mg d'hydrocarbure/g de roche.

Potentiel pétrolier PP : calculé par l'équation $pp = S1 + S2$ exprimé en mg d'hydrocarbure/g de roche.

Tableau .2 : l'ensemble des paramètres obtenu grâce à la pyrolyse et leur interprétation.

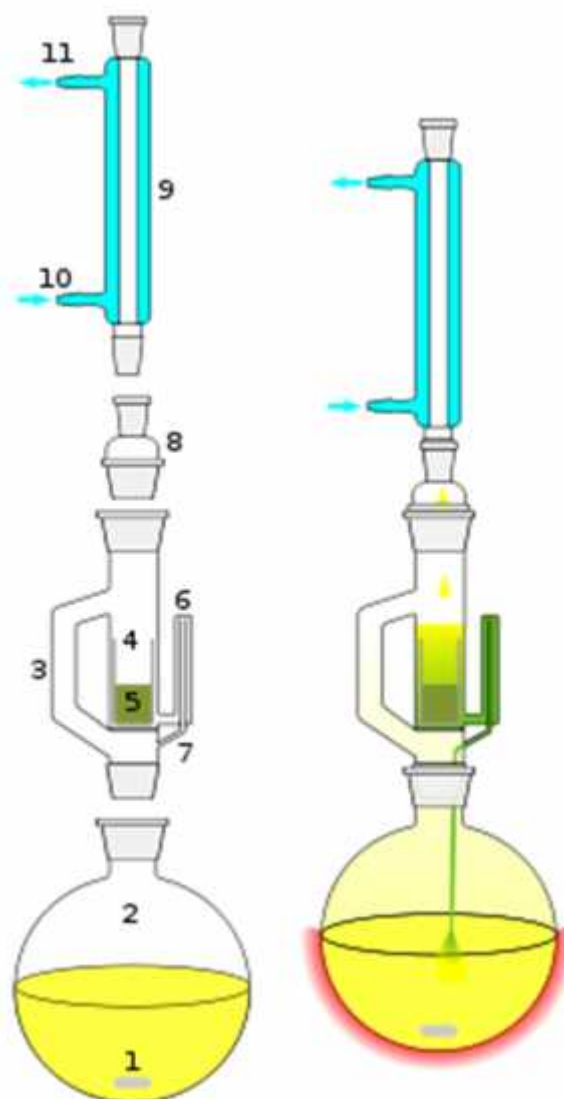
Paramètre	Notation	Intervalle des valeurs	Qualité de roche mère
Indice d'hydrogène	ICH	>600 mg HC g/COT	TypeI
		150-600 mg HC g/COT	TypeII
		150 mg HC g/COT	TypeIII
Indice d'oxygène	IO	50 mg CO ₂ /g COT	Type I
		50-100mg CO ₂ /g COT	TypeII
		>100 mg CO ₂ /g COT	Type III
Potentiel pétrolier	PP	0.5	Très faible
		0.51-2	Faible
		2.01-5	Moyenne
		5.01-20	Bonne
		>20	Excellente
Température	T max	T 435°C	Immature
		435 T 465°C	Zone de formation de pétrole
		T>465°C	Zone de formation de gaz sec.

La combinaison des paramètres de pyrolyse IH et IO dans un diagramme connu sous le nom de diagramme de « Van-Krevlen » permet de classer les roches-mères selon leur type et leur état de maturation. [15]

III.2 Analyses des extraits et des huiles de la matière organique :

III.2.1 Un extracteur de Soxhlet

Dispositif de Soxhlet est une pièce de verrerie utilisée en chimie analytique et en chimie organique qui permet de faire l'extraction par solvant continue d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide. Cet appareil porte le nom de son inventeur : Franz Von Soxhlet

III.2.2 Représentation schématique d'une extraction de Soxhlet :**Figure III.6 : Schéma de Soxhlet**

1. Agitation magnétique
2. Ballon à col rodé
3. Retour de distillation (tube d'adduction)
4. Corps en verre
5. Filtre
6. Haut du siphon
7. Sortie du siphon
8. Adaptation d'expansion
9. Condenseur
10. Entrée de l'eau de refroidissement
11. Sortie de l'eau de refroidissement

III.2.3 Description de soxhlet :

Il se compose d'un corps en verre (4) dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais (5), d'un tube siphon (6-7) et d'un tube d'adduction (3). Dans le montage, l'extracteur est placé sur un ballon (2) contenant le solvant d'extraction (1). Dans l'extracteur est insérée une cartouche dans laquelle est placée la poudre contenant l'espèce à extraire ; puis un réfrigérant (9-10-11) est adapté au-dessus de l'extracteur (il est également souhaitable d'utiliser un chauffe-ballon avec agitation magnétique intégrée, afin d'éviter des à-coups d'ébullition qui provoquent une remontée du liquide contenu dans le ballon et non de vapeurs de solvant pures. À défaut on peut placer des billes de verres dans le ballon).

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

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

III.2.4 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 ayant une valeur élevée de S1 (>0.2mg 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 (Duriaux) portant le nom du puits et la côte de l'échantillon. On introduit la cartouche dans un « soxhlet », (voir figure III.7) 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. Et à 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 et 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 10cc on prélève 1 cc de cet extrait qu'on versera dans une nacelle propre pesée à vide auparavant afin de déterminer le pourcentage de cette matière organique.

Le poids de la matière organique est alors déterminé après élimination de toute trace du solvant. [1]

$$\text{MOE \%} = (\text{Pm} \times 100) / \text{Px}$$

Avec :

Px: (le poids de la roche broyée contenu dans la cartouche en gramme).

Pm: (le poids d'1cc×10 de la matière organique).



Figure III.7 : Extraction par soxhlet

Classification des roches mères suivant la teneur de la matière organique extraite (MOE) :

Tableau .3 : classification des roches mères suivant la teneur en extrait de (M.O.E) mg/g. [1]

M.O.E	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.2.5 Les méthodes chromatographiques

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, et l'autre mobile. Cette technique a été utilisée pour la première fois par le Russe TSWETT en 1906.

Les principales méthodes de chromatographies sont :

III.2.5.a La chromatographie en phase liquide (CPL) :

L'extrait ou l'huile subit une séparation sur colonne en CPL pour récupérer les différentes fractions d'hydrocarbures de la matière organique. Dans cette technique, la colonne de verre est remplie au $\frac{2}{3}$ de gel de silice (SiO_3) et $\frac{1}{3}$ de gel d'alumine (Al_2O_3) préalablement activé à 120°C . L'échantillon dilué avec l'Hexane est versé en tête de la colonne pour la séparation et la récupération les différentes fractions suivantes :

- La fraction saturée, éluée par le n-Hexane.
 - La fraction aromatique légère, éluée par un mélange de 75% de n-Hexane et 25% de Dichlorométhane.
 - fraction résine, éluée par un mélange de 95% de Dichlorométhane et 5% de méthanol.
- [2]



Figure III.8 : Séparation par CPL

III.2.5.b La chromatographie sur couche mince (TLC/FID) :

Cette technique est pratiquée sur un appareil spécifique (IATROSCANMK-6 TLC/FID). dans cet appareil, les plaques en verres sont remplacées par des chromarodes recouvertes par une couche mince de gel de silice (SiO_3). La détection se fait grâce à un détecteur à ionisation de flamme (FID) le principe repose sur un bruleur à flamme d'hydrogène. L'extrait de la matière organique ou l'huile sont solubilisés dans un solvant organique (déchlorométhane). pour avoir une meilleure séparation des différentes fractions d'hydrocarbures saturés, aromatiques, résine et asphaltènes (SARA) on doit suivre les étapes suivantes :



Figure III.9 : les chromarodes et les cuvettes de TLC

- **Etape 1** : élution des hydrocarbures saturés dans une cuvette contenant 50 ml de n-Hexane, on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 9cm.
- **Etape 2** : les hydrocarbures aromatiques sont élués ensuite dans une cuvette contenant 50ml d'un mélange 20% n-Hexane, 80% Toluène jusqu'à une hauteur de 5 cm.
- **Etape 3** : les résines sont élués ensuite dans une cuvette contenant 50ml d'un mélange 95% de Dichlorométhane 5% de Méthanol, jusqu'à une hauteur de 2.5cm. [2]

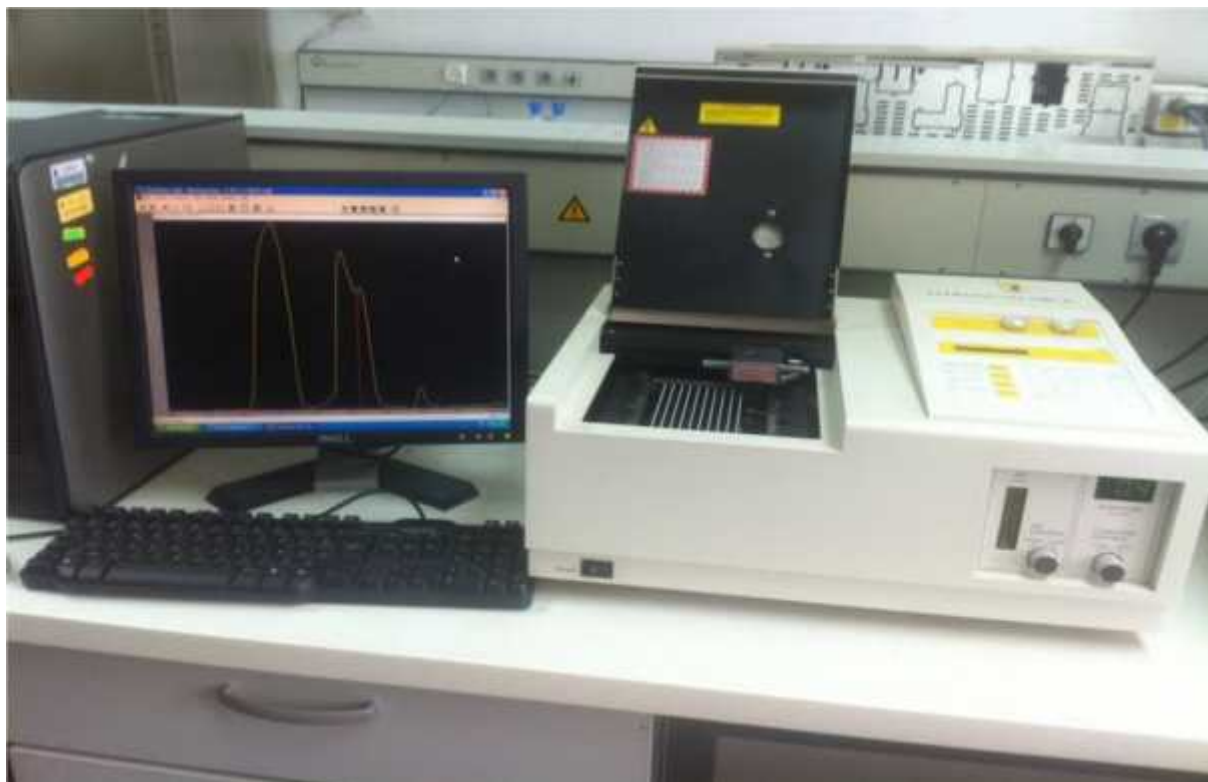


Figure ZZZ.10 : chromatographie sur couche mince (Iatroscan MK6)

Après chaque élution, on évapore le solvant éluant dans le four et on sature le support des tiges dans la chambre d'humidité puis, le support des tiges est transféré dans l'appareil, où les différentes fractions sont brûlées et détectées à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). On obtient finalement un chromatogramme.

Après traitement par le logiciel ; on obtient les pourcentages des différentes familles d'hydrocarbures SARA (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltène). [1]

ZZZ.2.5.c La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC) :

Le principe de la séparation par CPGC consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases, phase mobile et phase stationnaire. L'échantillon (un liquide volatil) est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une micro-seringue dans l'injecteur (il permet d'introduire un liquide qui doit être vaporisé instantanément avant d'être transféré dans la colonne).

L'injection est traversée par le gaz porteur (dans notre cas l'Hélium) et portée à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon, il faut que la chambre d'injection ait un volume aussi petit que possible, pour limiter les volumes morts du chromatographe. Ensuite, une fois rendu volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz porteur à travers la colonne et se détacher les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. (La phase stationnaire va provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés appelés solutés).

Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne. La grandeur expérimentale brute est appelée temps de rétention. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne, il faut déterminer la bonne température du four. En générale, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés. On peut travailler en isotherme, c'est-à-dire avec une température fixe durant toute l'analyse ou avec un programme de température qui varié.



Figure 11.11 : chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (Perkin Elmer Clarus500)

A la sortie de la colonne, les composés rencontrent un organe essentiel qui appelé détecteur. Le détecteur est un appareil de mesure physico-chimique qui doit donner un signal au passage de chaque constituant, sans interaction avec le gaz vecteur. Dans notre cas c'est le détecteur FID (détecteur à ionisation de flamme). Le gaz pénètre dans une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air. Les composés organiques forment alors des ions collectés par deux électrodes, entre lesquelles on applique une différence de potentiel. Il en résulte un courant électrique recueilli par un électromètre qui le transforme en courant que l'on peut enregistrer. [2]

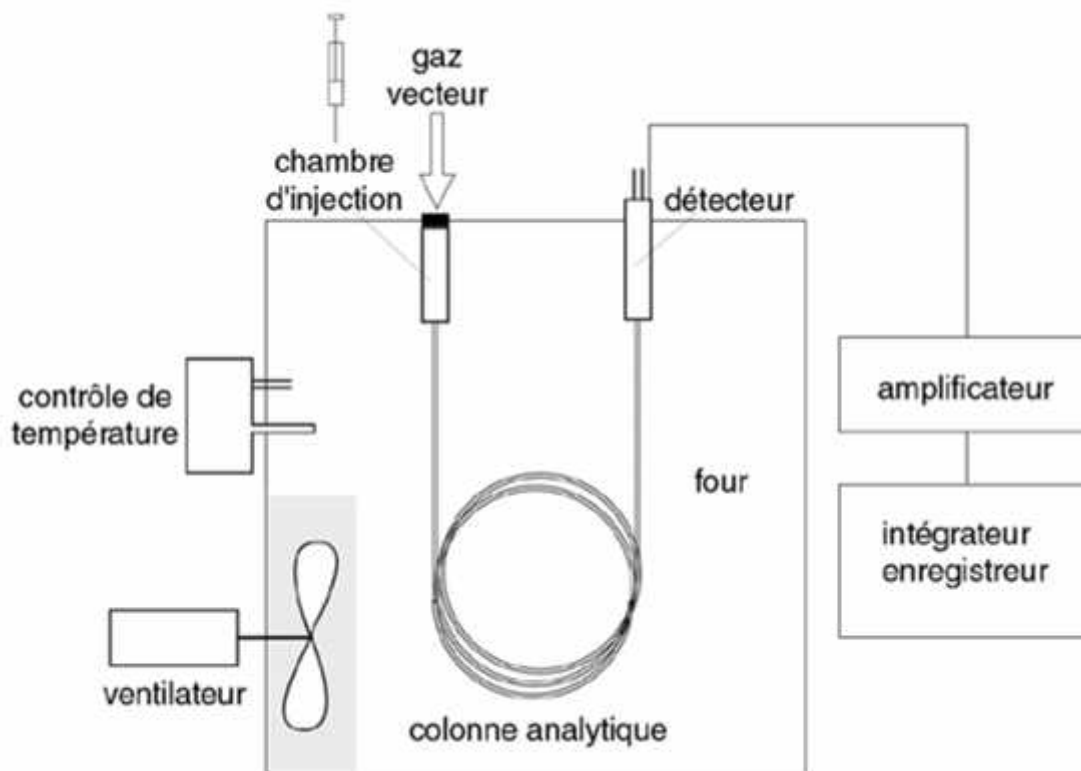


Figure III.12 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

- **L'analyse de la fraction lourde :** est réalisé dans les conditions suivantes :

- Température de l'injecteur 280°C
- Température de détecteur (FID) 280°C
- Programme de température du four : température initiale 60°C pendant 5min puis une pente de 4°C par minute jusqu'à $T^{\circ}\text{final}=300^{\circ}\text{C}$ pendant 5minutes.

-**L'analyse de la fraction légère :** est réalisé dans les conditions suivantes :

- Température de l'injecteur 280°C
- Température de détecteur (FID) 280°C
- Programme de température du four : température initiale 35°C pendant 10 minutes puis une pente de 1.1°C par minute jusqu'à 114°C, puis une deuxième pente 1.7°C par minutes jusqu'à 250°C puis une troisième pente de 2.5°C par minutes jusqu'à températures finales=300°C pendant 5 minutes. [2]

III.2.5.d La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) :

La chromatographie en phase gazeuse capillaire combiné à la spectrométrie de masse est une technique importante dans l'identification et l'évaluation des biomarqueurs contenus dans les extraits de la matière organique et dans les huiles brutes .la technique GC/MS permet au géochimiste d'analyser le mélange complexe de composés qui existent à de faible concentration avec un grand détail, les composés identifiés par cette méthode s'appellent les biomarqueurs. [1]

Les molécules qui sortent séparées de la colonne chromatographique, pénètrent, entraînées par le gaz vecteur, dans l'analyseur de masse. ces derniers atteignent d'abord la chambre d'ionisation ,où elles sont bombardées par un faisceau d'électrons ,le plus souvent d'une énergie de 70 ev (électro volt) .les molécules acquièrent un excédent d'énergie et une charge en devenant des ions .sous l'action de l'énergie qui leur a été fournie ,les ions se fragmentent c'est-à-dire que les molécules se coupent en plus petits morceaux .ces coupures ,ainsi que les fragments créés , dépendent bien sûr de la structure moléculaire d'origine .les ions sont extraits de la source passent par des lentilles avant de pénétrer dans l'analyseur de masse .le rôle de l'analyseur de masse est de trier ces fragments en fonction de leur masse et de la charge qu'ils portent .les ions sont ensuite extraits triés de l'analyseur, convertis en électrons sur la dynode et le signal est enfin amplifier sur le multiplicateur d'électrons .le spectre de masse est un diagramme présentant, sur l'axe horizontal le rapport masse sur charge (m/z)des fragments et sur l'axe vertical l'intensité du signal.[2]



Figure III.13 : chromatographie en phase gazeuse couplée à
Le spectromètre de masse GC/MS

La fraction saturé ou aromatique récupérer grâce à la CP est laissée sécher sous une hotte, puis elle est solubilisée avec du dichlorométhane (DCM) avant d'être 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 initiale=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 (crosslinked 5% phényle méthyle sicloxane) ; 30 m de longueur de 0.32 mm de diamètre. ions demandes (M/Z) :191,217.

cette technique permet au géochimiste d'identifier les biomarqueurs qui existent à de faible concentration avec un grand détail, afin de calculer les rapports de ces derniers pour tracer les courbes et étudier leurs liens génétiques. Les grandes classes des biomarqueurs utilisés sont les tritérpanes ($M/Z=191$) et les stéranes ($M/Z=217$). [2]

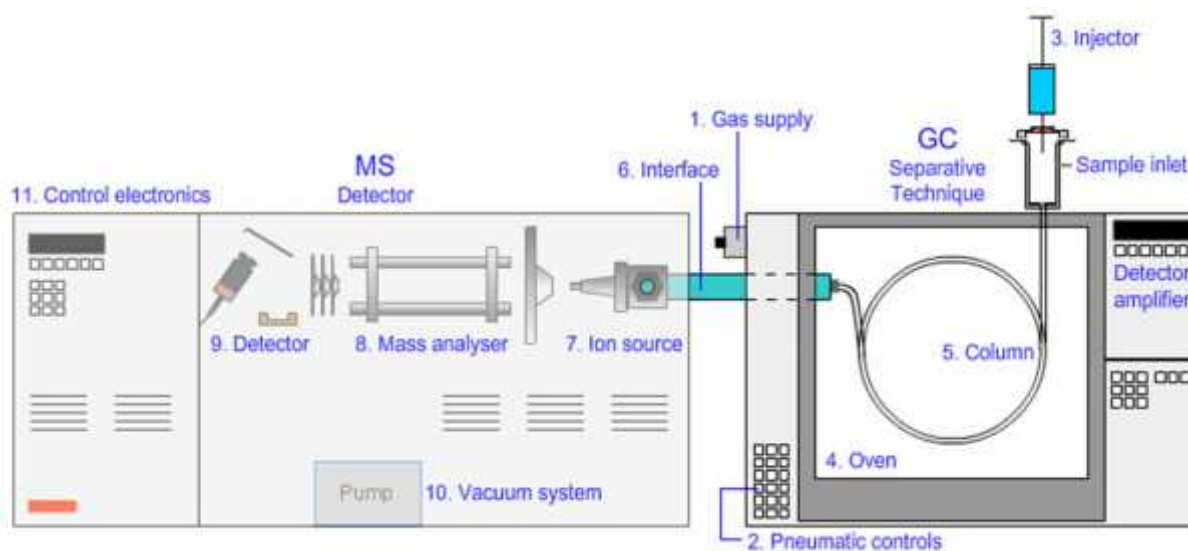


Figure III.14 : Schéma GC/MS

CHAPITRE IV

*Résultats et
discussions*

Résultats et discussions

IV.1 Introduction :

Après la description des différents appareillages utilisés, nous présentons dans ce quatrième chapitre, les résultats expérimentaux obtenus par CPGC et GC/MC sur nos deux échantillons d'huile et deux extraits du bassin de OUED MYA, et nous terminons par une conclusion sur les corrélations obtenues.

Pour des raisons de confidentialité, les noms des sondages étudiés ont été codifiés, les sondages sont nommés EX1 et EX2 qui représentent les extraits et pour les huiles sont représentés par HL1 et HL2.

IV.2 Interprétation des résultats de l'étude des extraits :

IV.2.1.a Etude des extraits par CPGC :

La distribution des n-alcanes des extraits du silurien des sondages (EX1, EX2) est régulièrement décroissante. Ceci explique que l'origine des extraits est de **type marin** (voir la figure A.1 et figure A.2)

Les rapports **Pr/Ph**, **Pr/nC17**, **Ph/nC18** issus de chromatographie qui nous renseignent sur le milieu de dépôt et l'état de maturité, **ne peuvent pas être utilisés** dans cette étude à cause de l'évaporation de la fraction légère. (Voir la figure A.1)

IV.2.1.b Etude de la fraction saturée des extraits par GC/MS :

Les extraits du silurien de sondage EX1 est généré par un matériel organique de **type marin algaire-bactérien** vu la valeur de rapports **C23 tricy/ (C23 tricy+C30 hop)** qui est de **0.48** et celle du rapport **(C28tri+C29tri)/ (C28tri+C29tri+C30hop)** qui est de **0.72**. (voir tableau IV.1, figure IV.1 et IV.2)

L'extrait du sondage EX2 a été généré par une matière organique de **type marin algaire-bactérien** au vu de la valeur du rapport **C23 tricy/ (C23 tricy+C30 hop)** qui est de 0.48 néanmoins la valeur du rapport **(C28tri+C29tri)/ (C28tri+C29tri+C30hop)** reste faible. (Voir tableau IV.1, figure IV.1 et IV.2)

La valeur du rapport **C29Nhop/C30hop** de l'extrait EX1 montre qu'il est déposé dans un **milieu argileux** à l'exception de l'extrait EX2 qui a la valeur de **1.12**. (Voir tableau IV.1, figure IV.3)

En se référant aux rapports indicateurs de maturation **C29 stérane S₁ / (S₁ + S₂)** variant de **0,51** aussi **C29 stérane S₂ / (S₁ + S₂)** variant entre **0,56 et 0,59** les extraits du silurien étudiés sont **matures**. (Voir tableau IV.1, figure IV.4)

La maturité des extraits est confirmée par les résultats du rapport **TS/TS+TM** qui sont **0.52 et 0.65**. (Voir tableau IV.1, figure IV.3)

Tableau.1 : résultats obtenus par GC/MS des extraits (Voir l'annexe : tableau 4)

SONDAGE	$\frac{C23tricy}{(C23tricy+C30hop)}$	$\frac{C28+C29tri}{C28+C29tri+C30hop}$	$\frac{Ts}{Ts+Tm}$	$\frac{C29Nhop}{C30hop}$	$\frac{C29stér20S}{(S+R)}$	$\frac{C29stér}{(S+R)}$	$\frac{C29stér20P}{C30hop}$
EX-1	0,48	0,72	0,65	0,85	0,51	0,56	0,07
EX-2	0,48	0,06	0,52	1,12	0,51	0,59	0,14

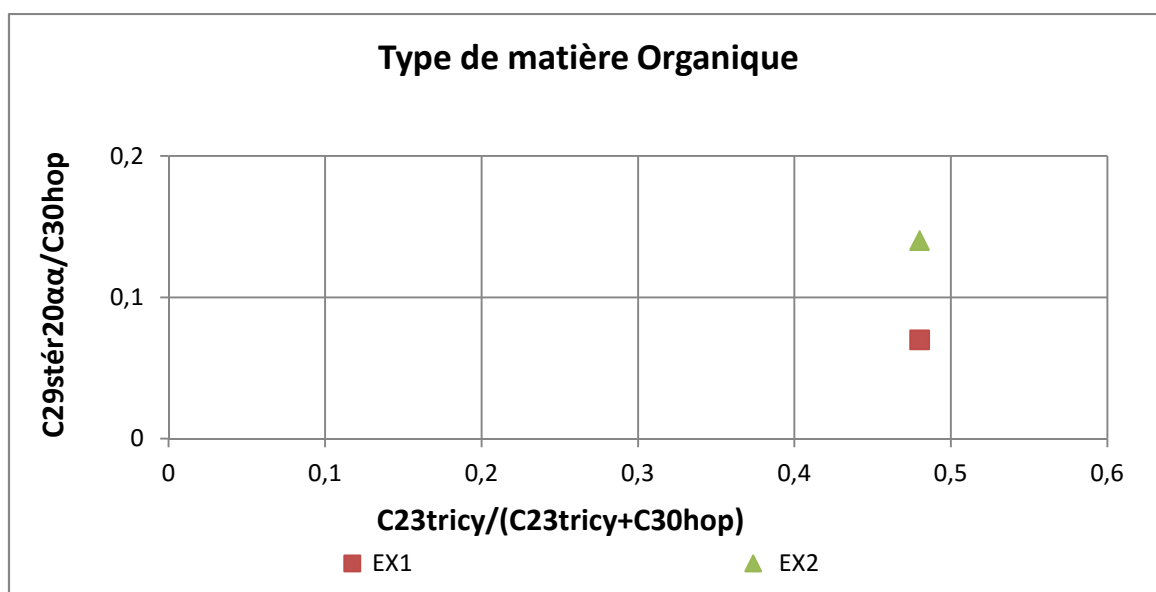


Figure IV.1 : diagramme de type de la matière organique des extraits (GC/MS)

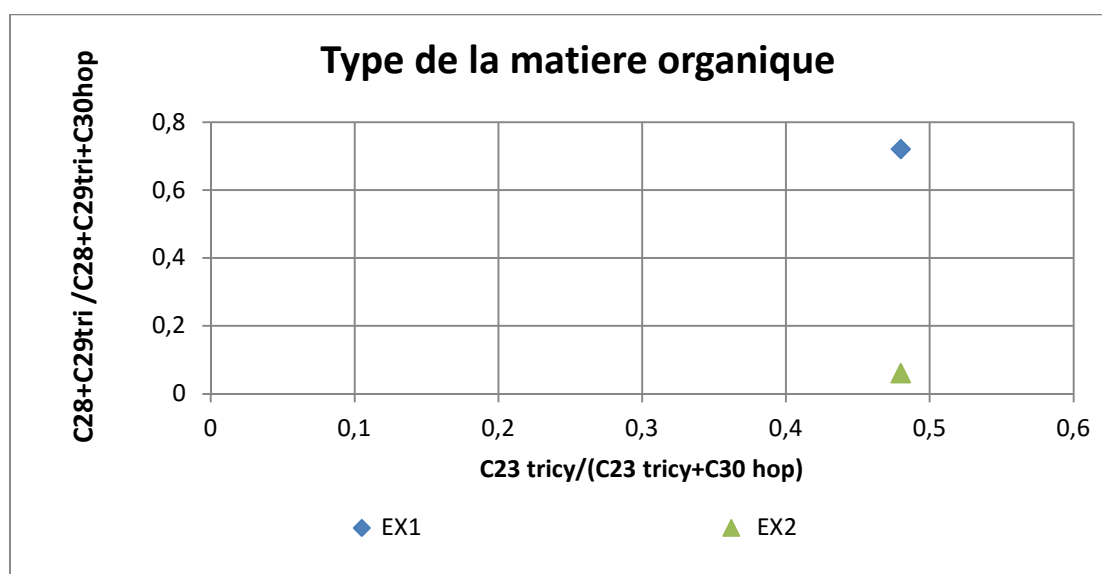


Figure IV.2 : diagramme de type de la matière organique des extraits (GC/MS)

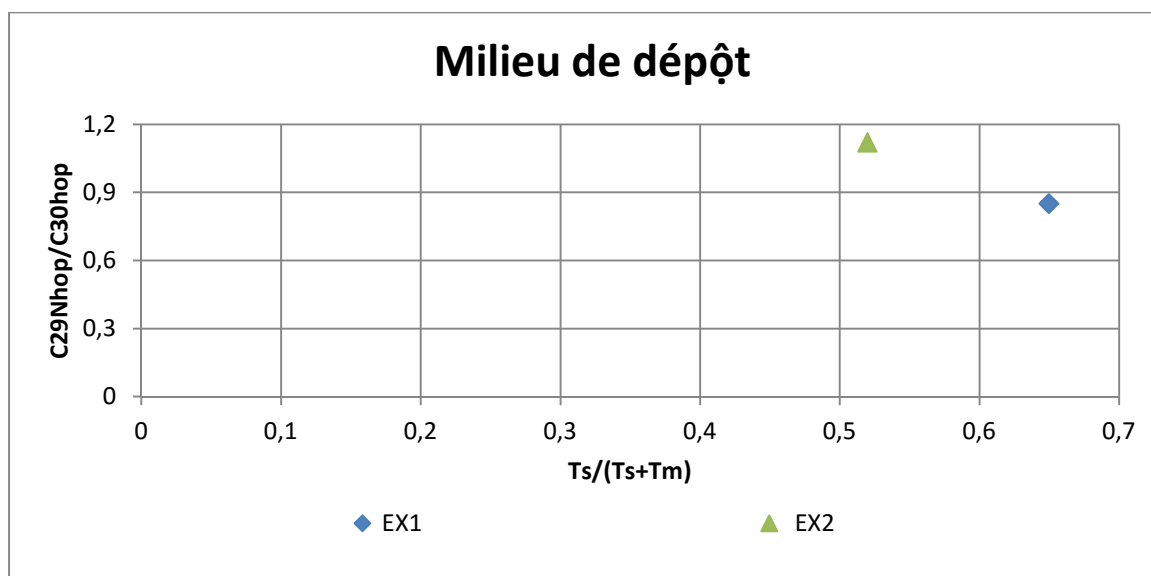


Figure IV.3 : diagramme de milieu de dépôt des extraits (GC/MS)

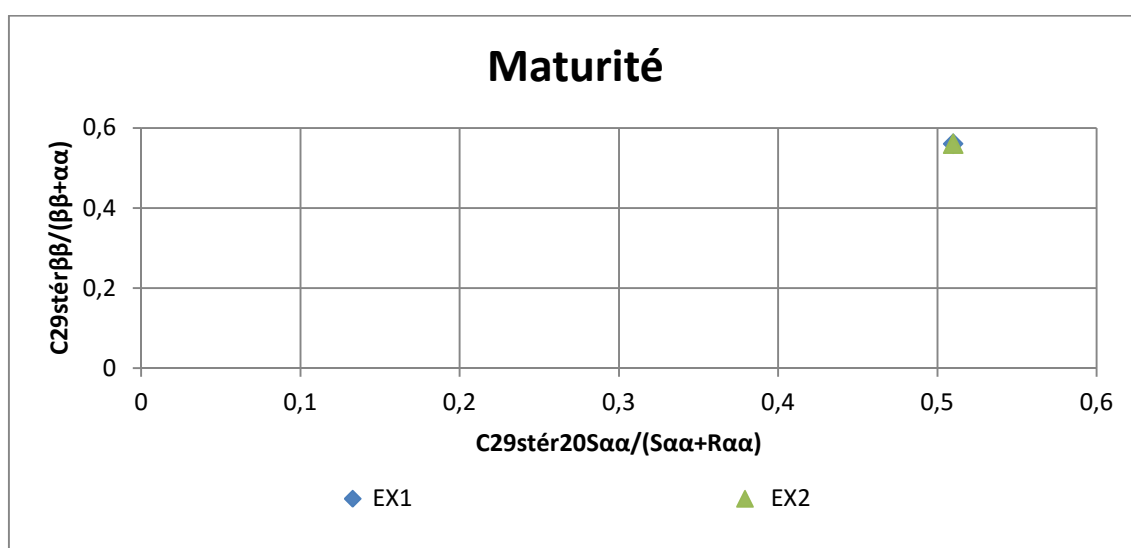


Figure IV.4 : diagramme de maturité des extraits (GC/MS)

IV.2.2 Interprétation des résultats de l'étude des huiles :

IV.2.2.a Etude des huiles par TLC FID :

La composition par familles d'hydrocarbures (saturés aromatiques résines et asphaltènes) peut aider à comprendre les résultats obtenus par les autres méthodes (CPGC, GC/MS) et cela par l'examen de la prédominance des saturés et aromatiques par rapport aux produits lourds (résines+asphaltènes). (Voir figure IV.5)

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

Tableau.2 : résultats obtenus par TLC/FID

Huiles	%Saturés	%Aromatiques	%résines	%Asphaltènes
HL1	83.01	11.13	5.34	0.52
HL2	72.83	20.24	4.79	2.13

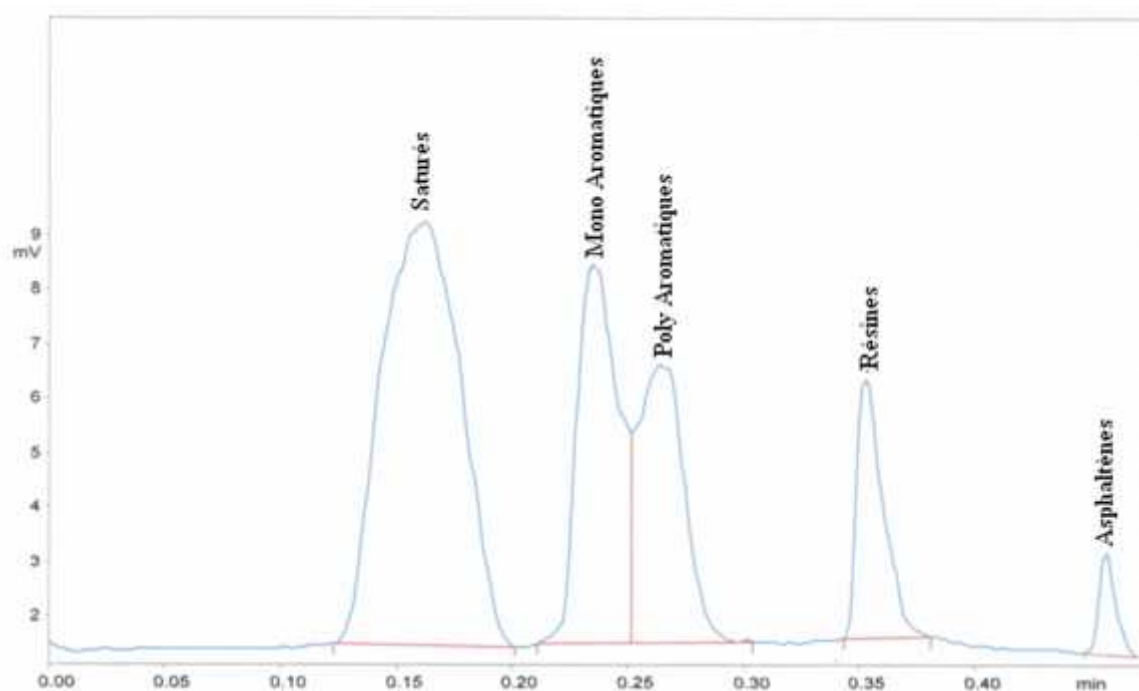


Figure IV.5 : chromatogramme de TLC -FID pour les huiles

IV.2.2.b Etude des huiles par CPGC :

2-Fraction lourde :

La distribution des n-alcane pour toutes les huiles est régulièrement décroissante (**voir figure A.5, A.6**) et les valeurs du rapport **Pr/nC17 0.5** montrent que les huiles sont issues d'une matière organique de **type marin**. (**Voir Tableau IV.3 et Figure IV.7**)

La variation des valeurs du rapport Pr/Ph entre 1.86 et 2.12 montrent qu'ils sont issus d'un milieu **relativement réducteur**. (**Voir Tableau IV.3 et Figure IV.6**)

Tableau .3 : Résultats obtenus par CPGC des huiles (voir l'annexe : tableau 4)

	Pr/Ph	Pr/nC17	Ph/nC18
HL1	1.43	0.27	0.23
HL2	1.99	0.37	0.22

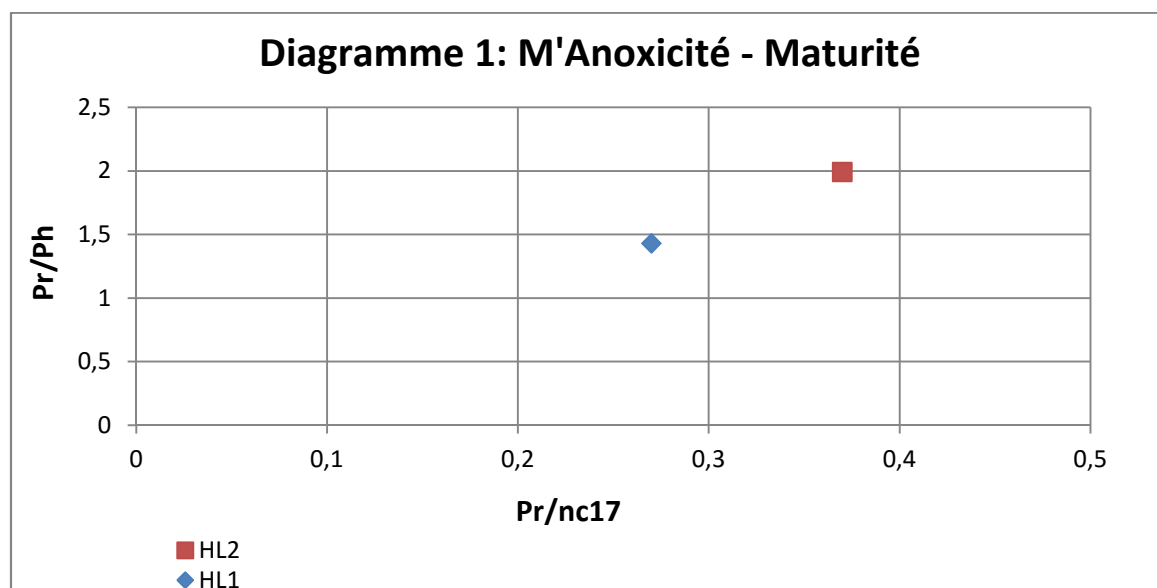


Figure IV.6 : Diagramme d'anoxicité-maturité des huiles (CPGC)

Les valeurs des deux rapports **Pr/nC17** et **Ph/nC18** qui varient entre 0,22 et 0,37 montrent que toutes les huiles sont matures. (**Voir tableau IV.3 et figure IV.7**)

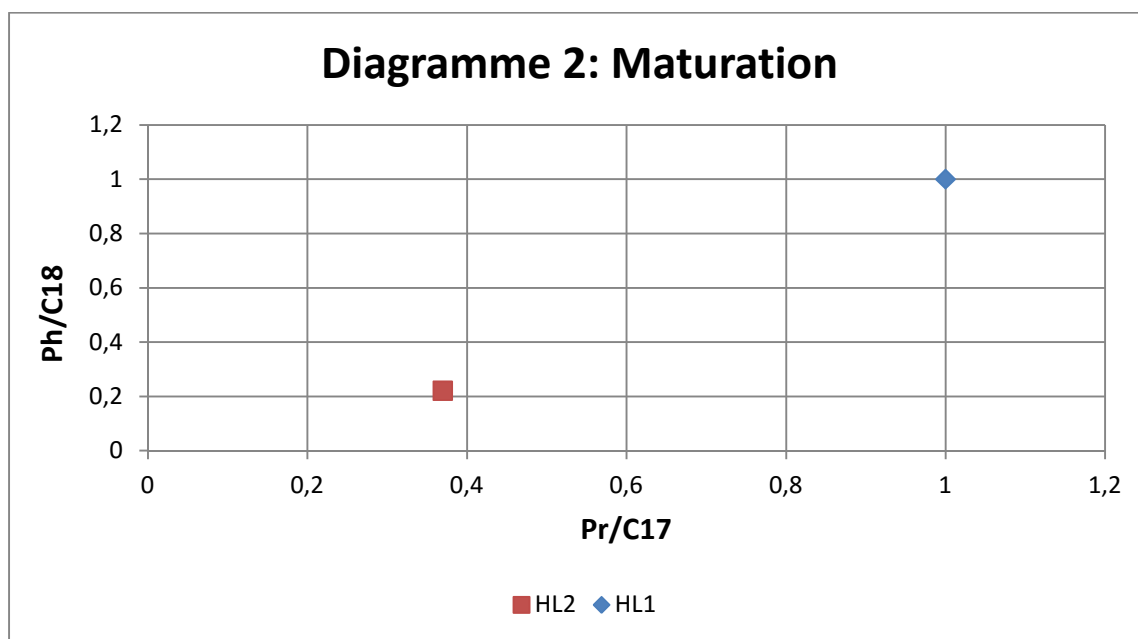


Figure IV.7 : diagramme d'huiles maturité (CPGC)

IV.2.2.c Etude de la fraction saturée des huiles par GC/MS :

Pour l'huile **HL1** la valeur du rapport $C23tricy/(C23tricy+C30hop)$ qui est de **0,48** aussi, la valeur du rapport $(C28tri+C29tri)/(C28tri+C29tri+C30hop)$ est de **0,60** ce qui détermine une origine marine mixte algaire-bactérienne. (Voir tableau IV.4 et figure IV.9)

L'huile **HL2** est générée par une matière organique de type marin mixte algaire-bactérien à tendance algaire, vu les valeurs des deux rapports $C23tricy/(C23tricy+C30hop)$ et $(C28tri + C29tri)/(C28tri+C29tri+C30hop)$ qui est supérieur à **0,5**. (Voir tableau IV.4 et figure IV.9)

Vu les valeurs des rapports indicateurs de maturation $C29\text{stér}20S/(S+R)$ variant de 0,50 et 0,52 aussi $C29\text{stér}/(C29\text{stér}+C30hop)$ variant de **0,59** et **0,65** ; les huiles sont **matures**. (Voir tableau IV.4 et figure IV.11)

La **maturité** de ces huiles est confirmée par les résultats de rapport $Ts/(Ts+Tm)$ qui sont entre 0,83 et 0,91. (Voir tableau IV.4 et figure IV.9)

Tableau.4 : Résultats obtenus par GC/MS des huiles (voir l'annexe : tableau 4)

SONDAGE	$C23tricy/(C23tricy+C30hop)$	$C28+C29tri/(C28+C29tri+C30hop)$	$Ts/(Ts+Tm)$	$C29Nhop/C30hop$	$C29\text{stér}20S/(S+R)$	$C29\text{stér}/(C29\text{stér}+C30hop)$	$C29\text{stér}20/C30hop$
HL1	0,48	0,60	0,83	0,94	0,52	0,65	0,09
HL2	0,61	0,78	0,91	0,82	0,50	0,59	0,14

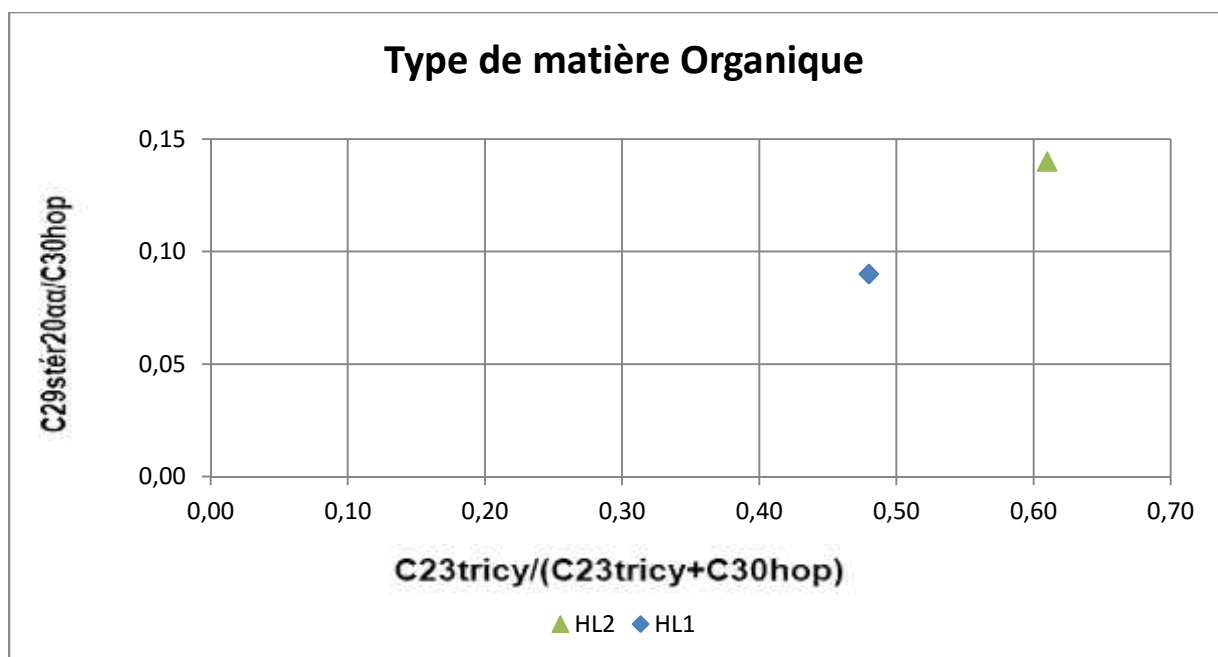


Figure IV.8 : diagramme de type de la matière organique des huiles I (GC/MS)

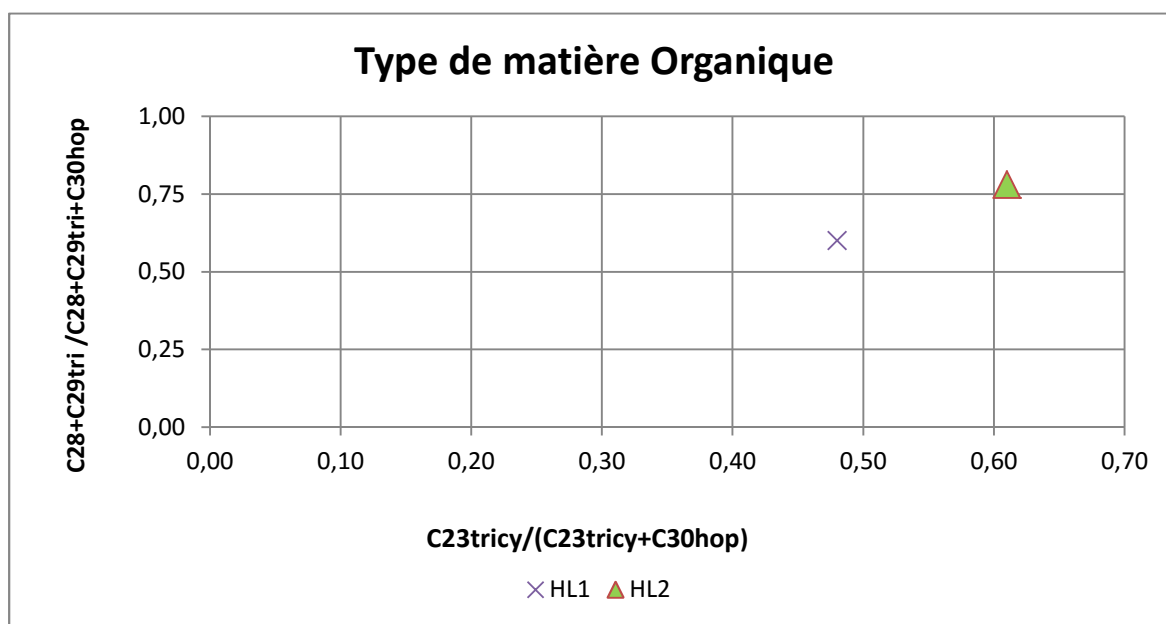


Figure IV.9 : diagramme de type de la matière organique des huilesII (GC/MS)

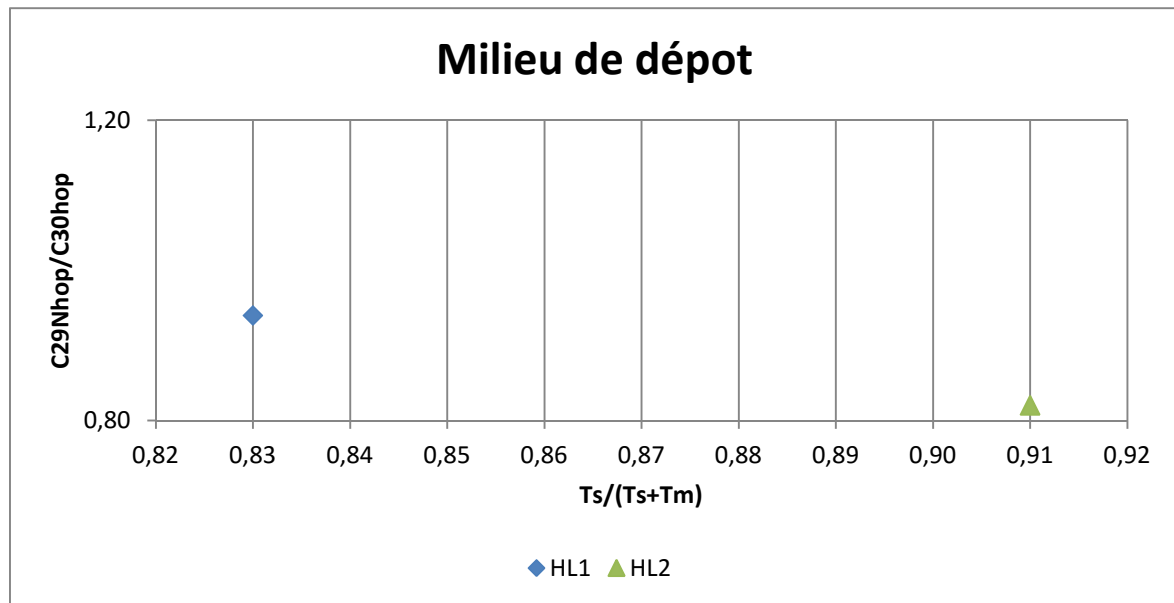


Figure IV.10 : diagramme de milieu de dépôt des huiles (GC/MC)

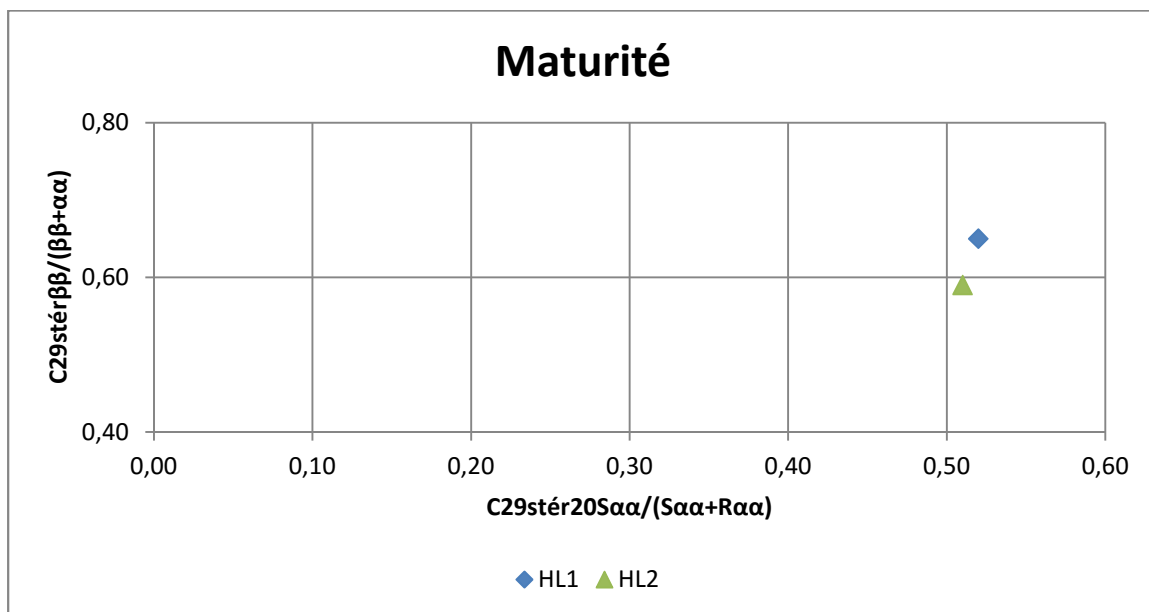


Figure IV.11 : diagramme de maturité des huiles (GC/MS)

IV.3 Les corrélations

IV.3.1 Corrélation extrait/extrait :

L'analyse par CPGC et GC/MC a montré que les extraits se divisent en deux groupes.

-Le premier groupe est **marin algaire-bactérien** renferme l'extraits du silurien des sondages EX1

-Le deuxième groupe est **marin algaire-bactérien** renferme l'extrait du sondage EX2 avec une faible présence des tricycliques C28+C29.

IV.3.2 Corrélation huiles /huiles :

D'après les résultats, l'analyse par CPGC et GC/MC, les huiles se divisent en deux groupes.

-Le premier groupe renferme l'huile **HL1** elle a été générée par une matière organique de type **marin algaire-bactérien**.

-Le deuxième groupe renferme l'huile **HL2** elle a été générée par une matière organique de type **marin mixte algaire-bactérien a tendance algale**.

IV.3.3 Corrélation huiles /extrait (roche mère) :

D'après les résultats des analyses par CPGC et GC/MC, nous pouvons dire que :

-L'huile **HL1** a été générée par l'extrait du silurien des sondages EX1 d'après les deux. (Voir figures IV.12 et IV.13)

- l'huile **HL2** n'a pas été générée (Voir figure IV.12 et IV.13)

-L'extrait du sondage EX2 n'a pas généré les huiles étudiées vu sa faible teneur en tricyclique C28 et C29. (Voir figure IV.12)

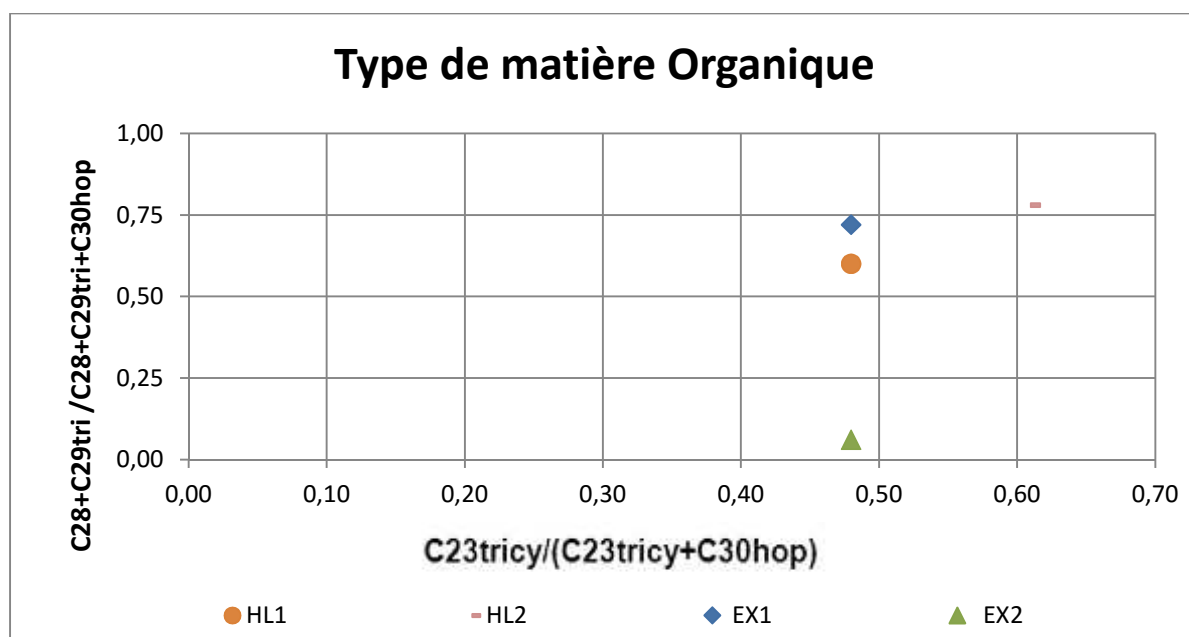


Figure IV.12 : diagramme de type de la matière organique des huiles-extraits I (GC/MS)

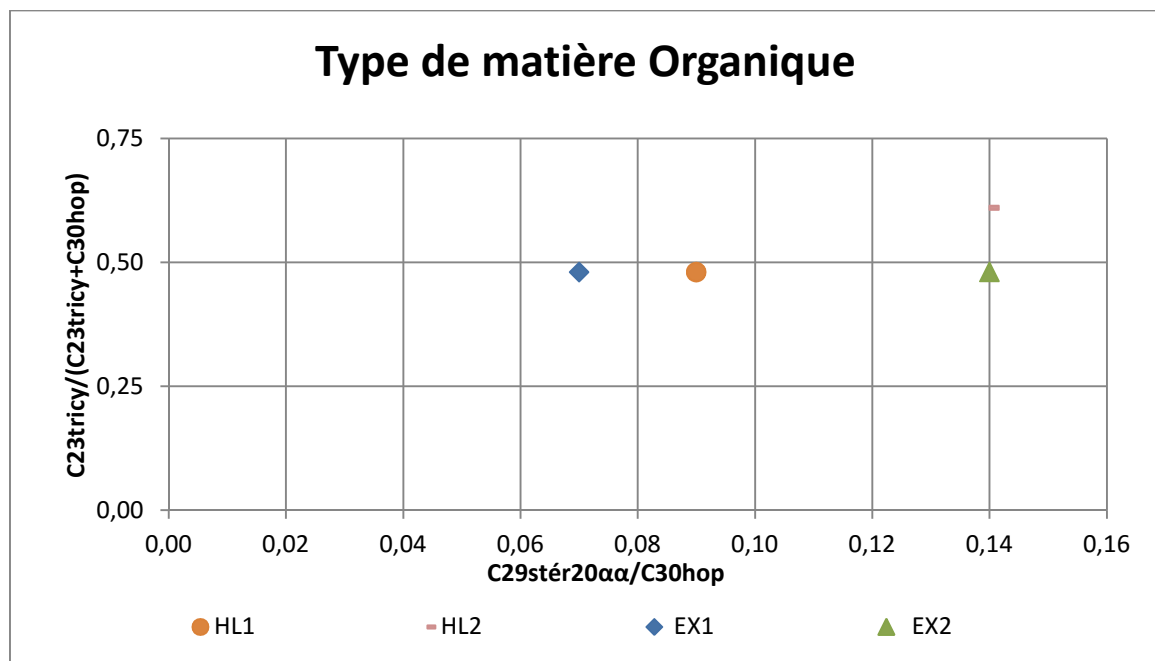


Figure IV.13 : diagramme de type de la matière organique des huiles-extraits II (GC/MS)

CONCLUSION

CONCLUSION :

Nous avons étudié dans ce travail deux échantillons d'extrait et deux échantillons d'huiles d'OUED MYA, nous avons pu dégager les conclusions cités suivantes:

Le résultat de l'ensemble des analyses par CPGC et GC/MS montre que les huiles HL1, HL2, et les extraits du silurien des sondages EX1, EX2 sont matures avec un milieu de dépôt marin argileux.

En se basant sur les milieux de dépôt, les origines et les degrés de maturité, et d'après les résultats des analyses par CPGC et GC/MS nous pouvons dire que :

- L'huile HL1 été générés par l'extrait du silurien de sondage EX 1.
- L'extrait de sondage EX2 n'a pas généré les huiles étudiées vu sa faible teneur en tricyclique C28 + C29.
- L'huile HL 2 n'a pas généré les extraits du silurien de sondage.

Recommandation

RECOMMANDATION

Nous vous recommandant de :

- Etudier la fraction légère des extraits et des huiles avec le nouveau GC/MS.
- Faire une synthèse géochimique de tous les puits de la région d'Oued Mya.

Annexe

LES CHROMATOGRAMMES DES EXTRAITS PAR CPGC

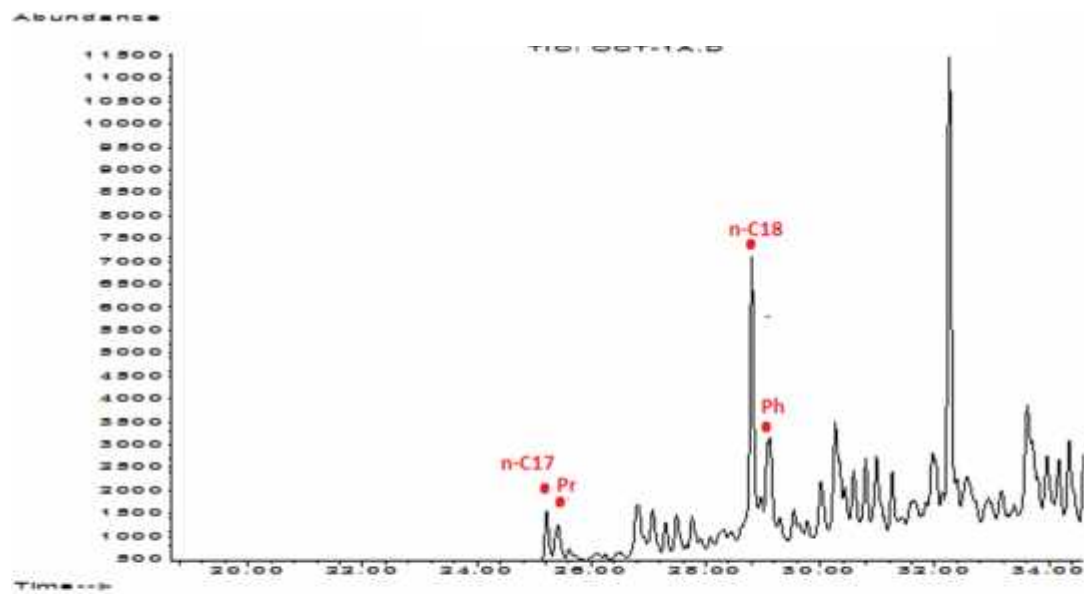
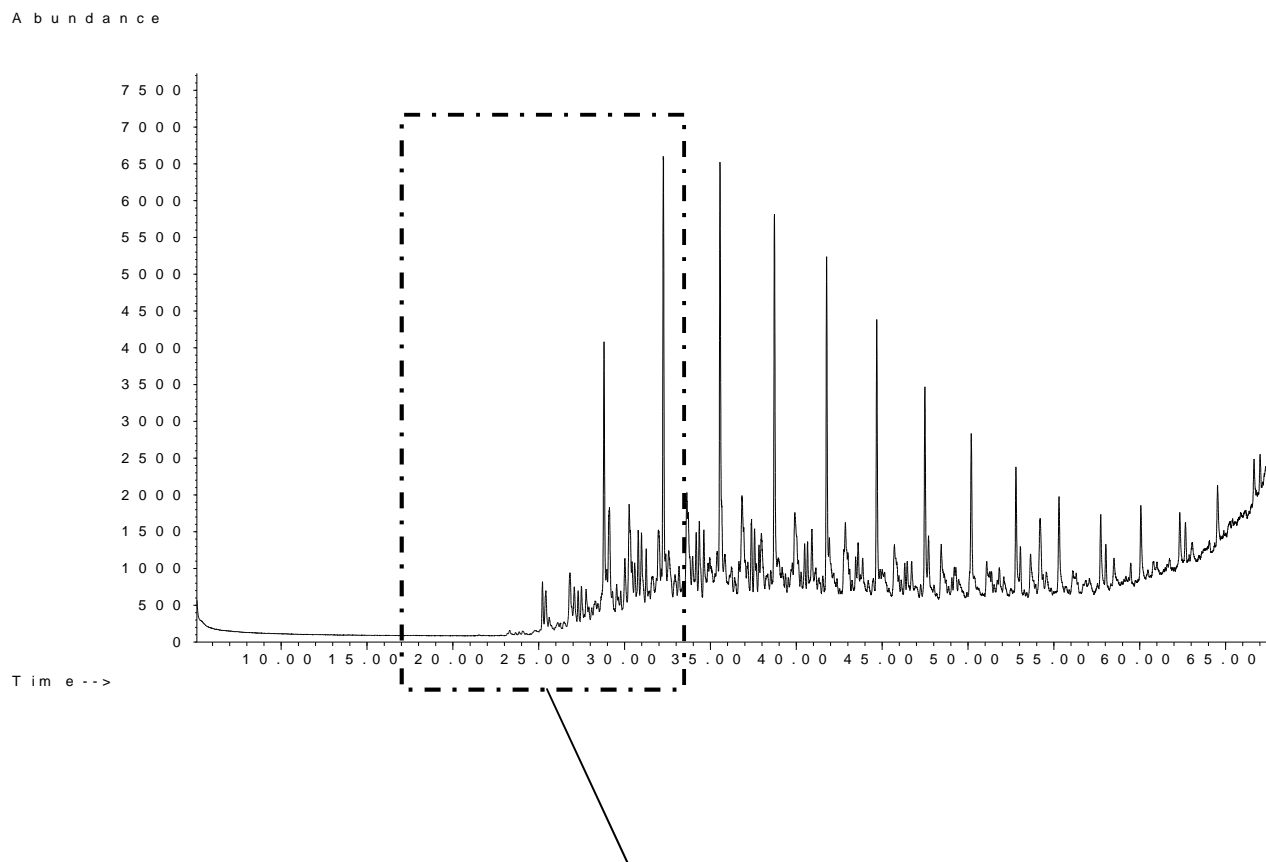


Figure A.1: Chromatogramme de l'extrait du sondage EX 2 (3135,9 m)

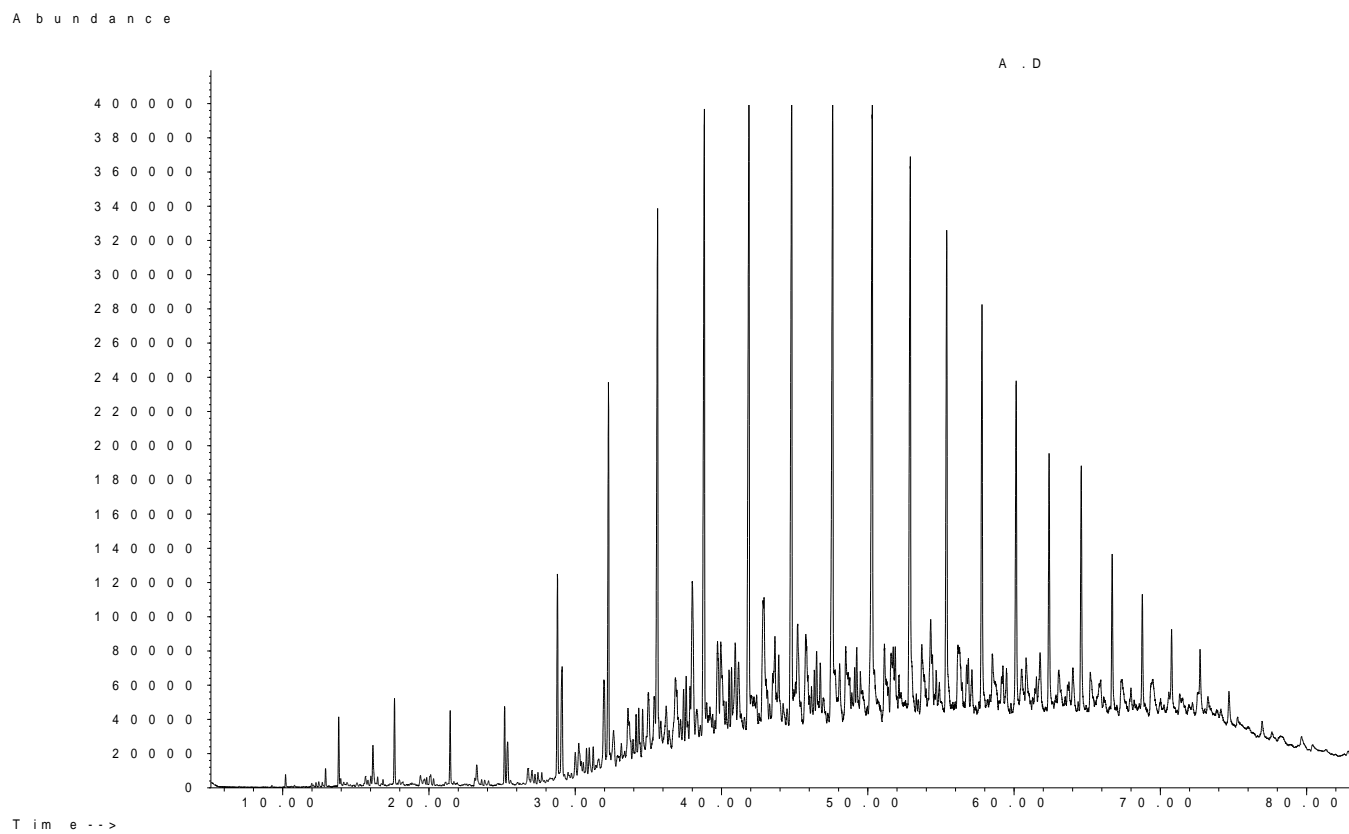


Figure A.2: Chromatogramme de l'extrait du sondage EX 1 (3298 m)

LES FRAGMENTOGRAMMES DES EXTRAITS PAR GC/MS

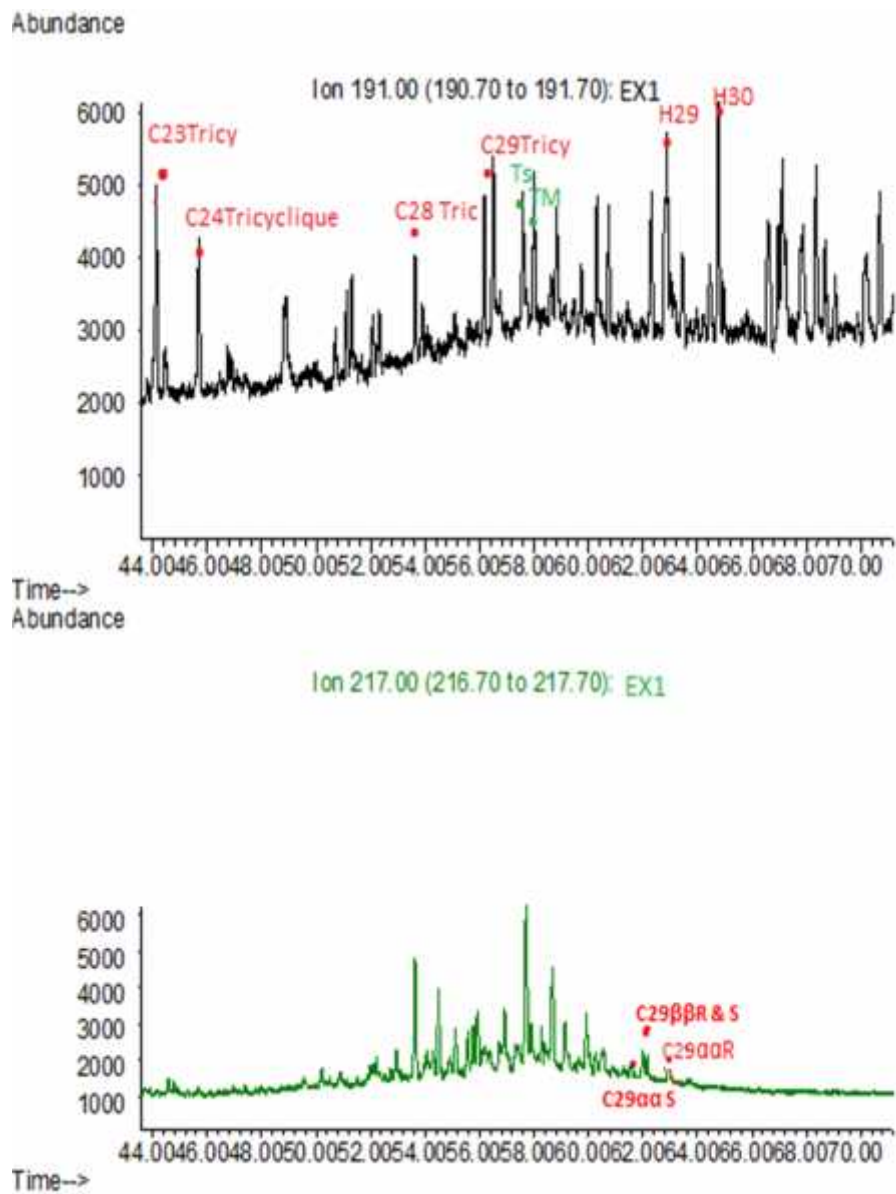


Figure A.3: Fragmontogramme de l'extrait du sondage EX 1 (3298 m) par GC/MS

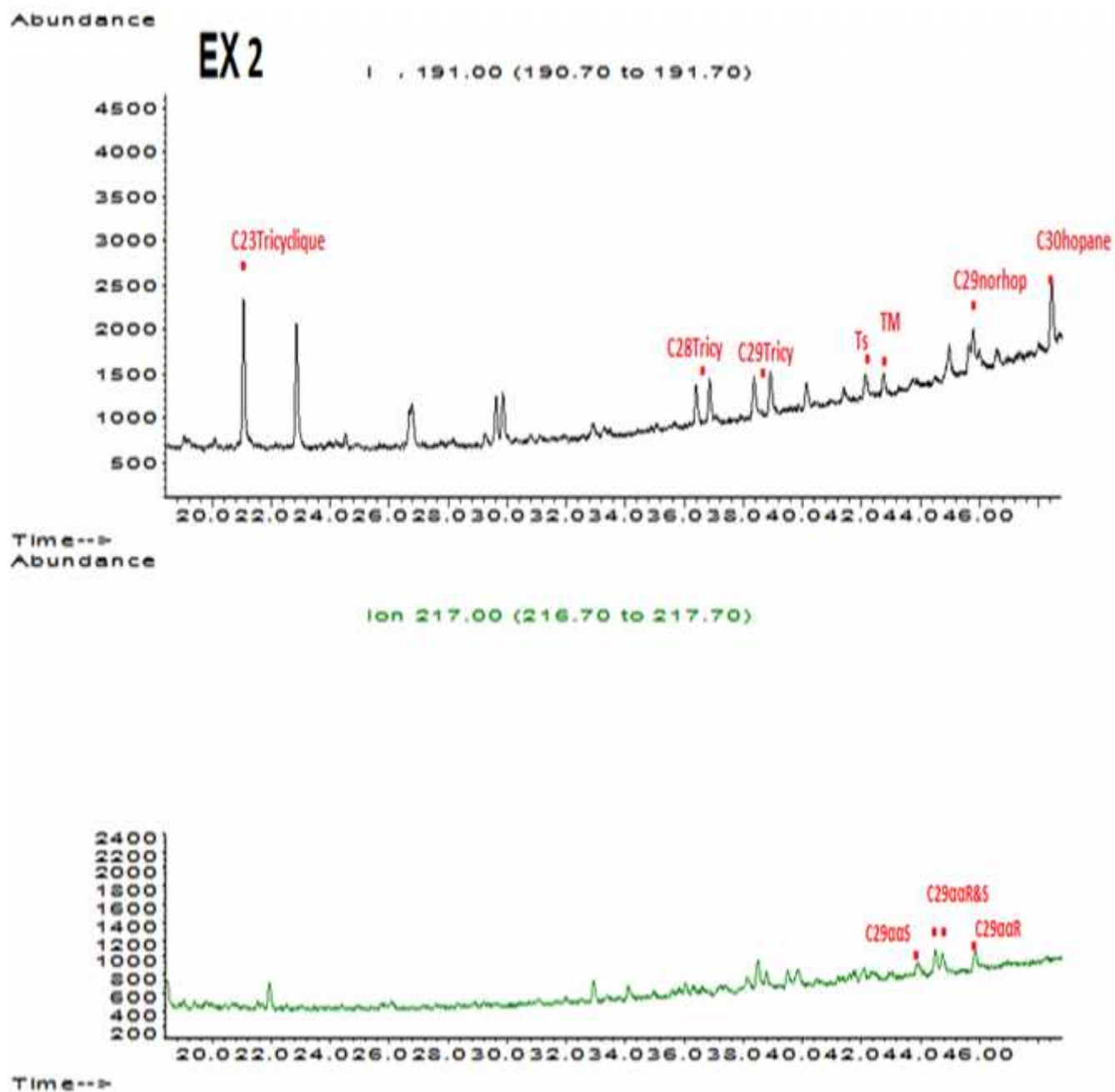


Figure A.4 : Fragmontogramme de l'extrait du sondage EX2 par GC/MS

**LES CHROMATOGRAMMES
DE LA FRACTION LOURDEDES
HUILES PAR CPGC**

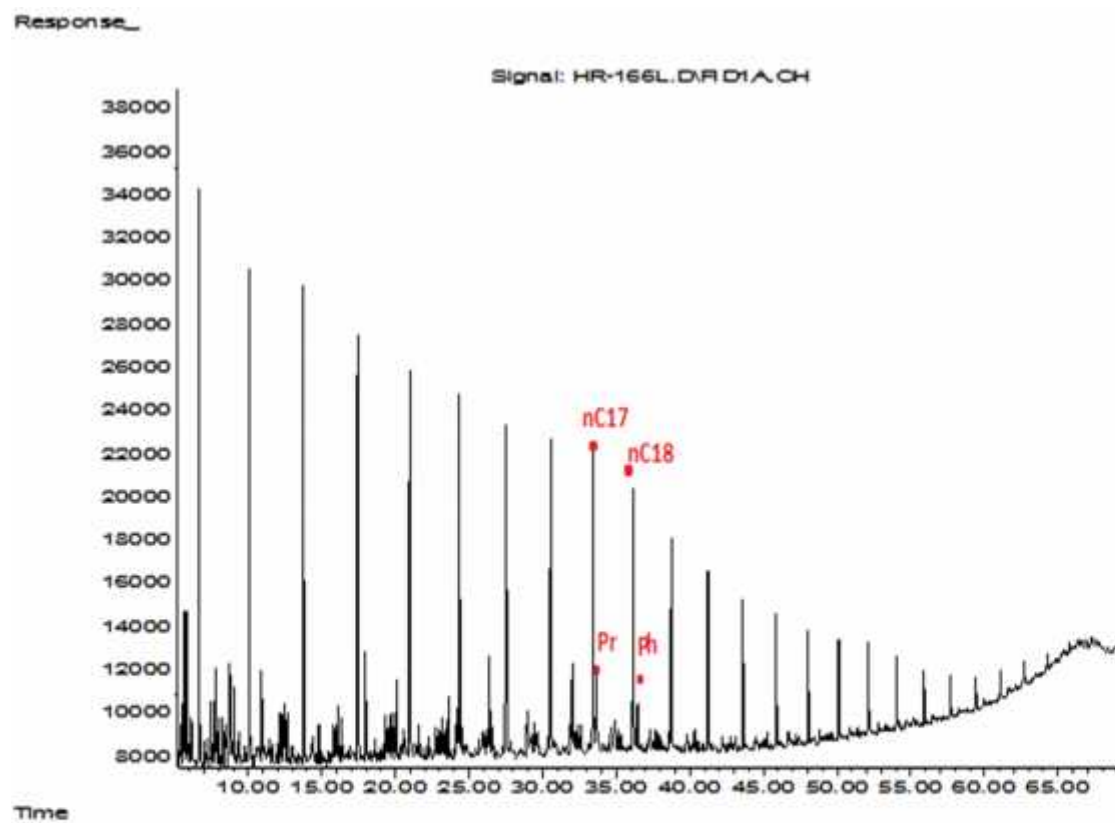


Figure A.5 :Chromatogramme de la fraction lourde de l'huile HL2 par CPGC

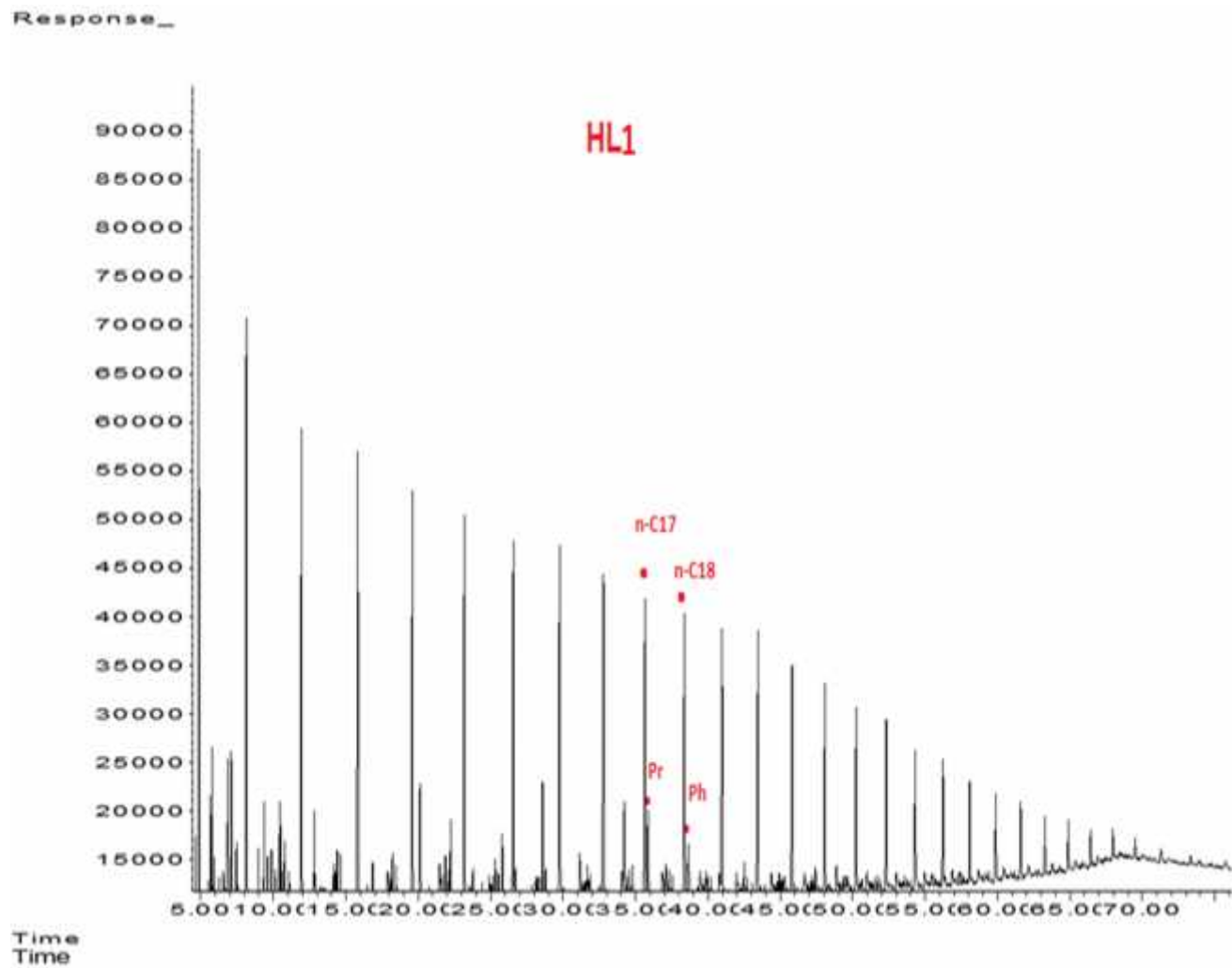
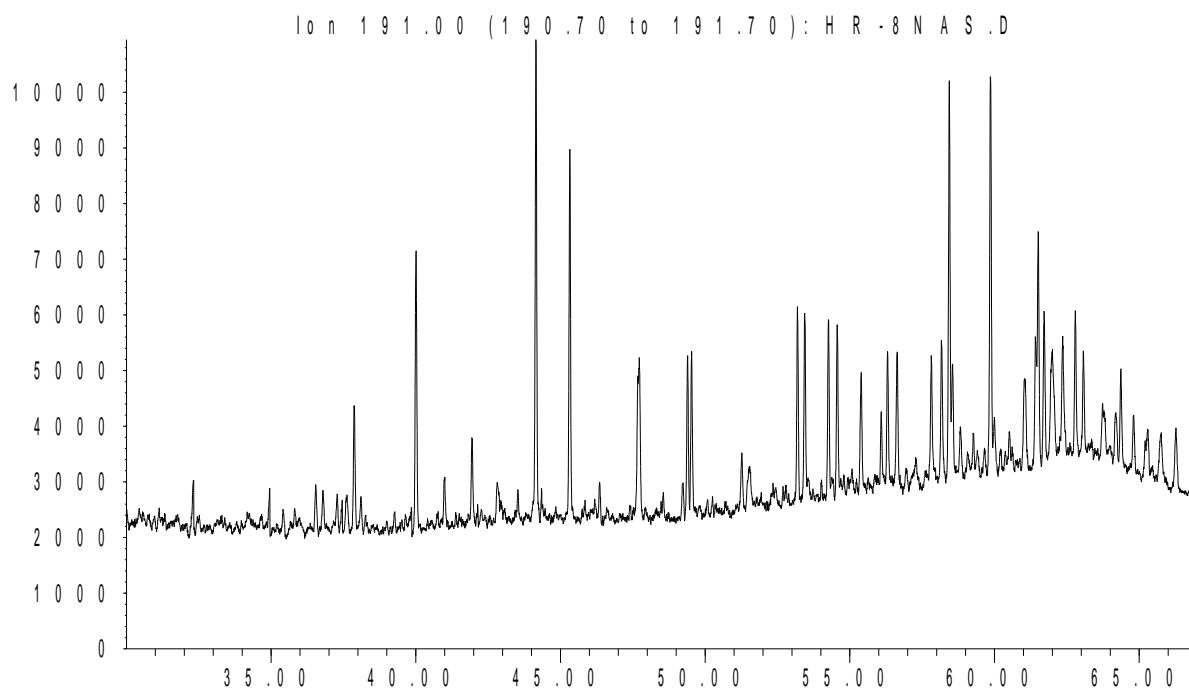
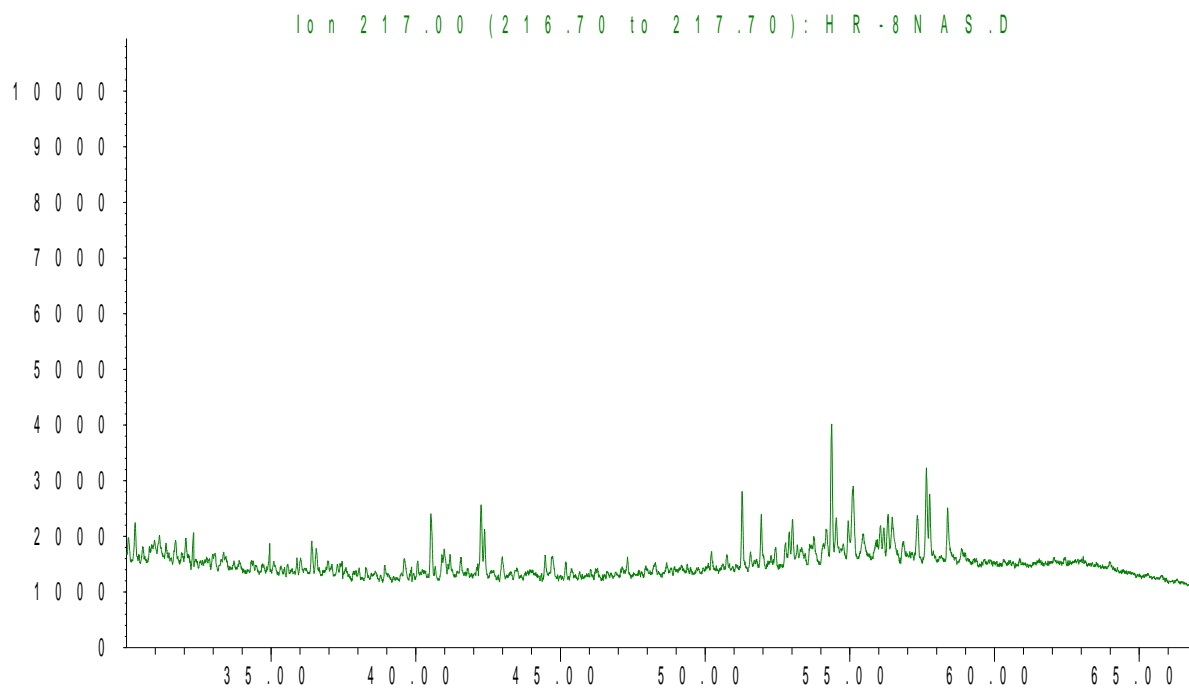


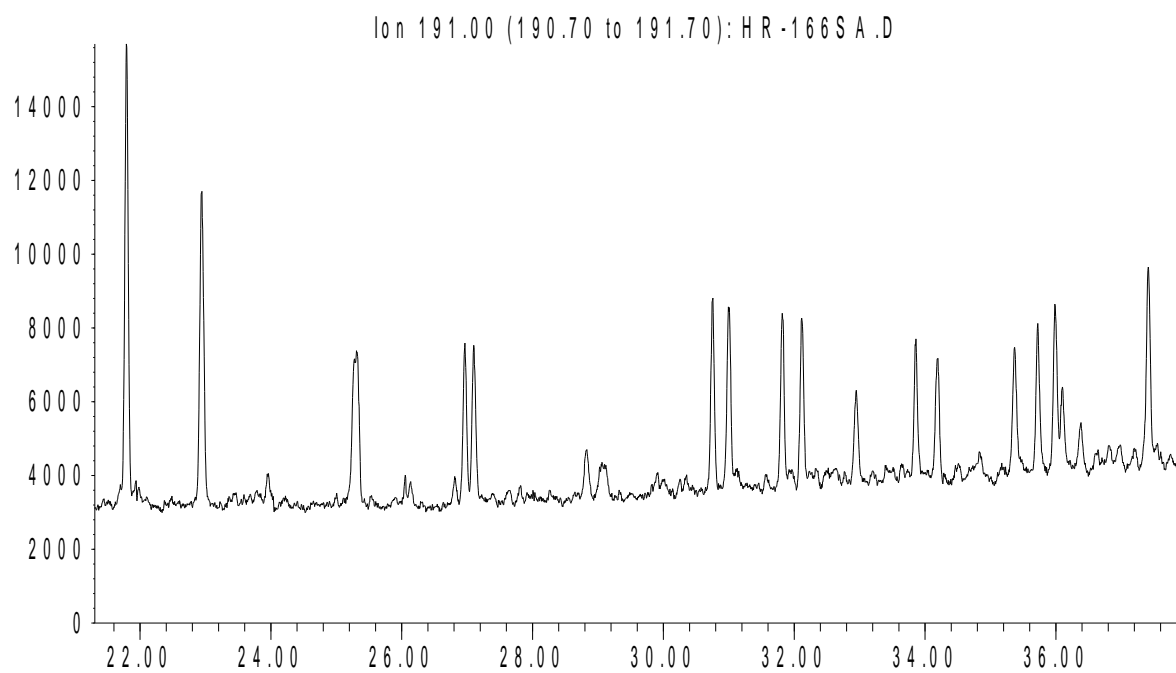
Figure A.6 :Chromatogramme de la fraction lourde de l'huile HL1 par CPGC

LES FRAGMENTOGRAMMES DES HUILES PAR GC/MS

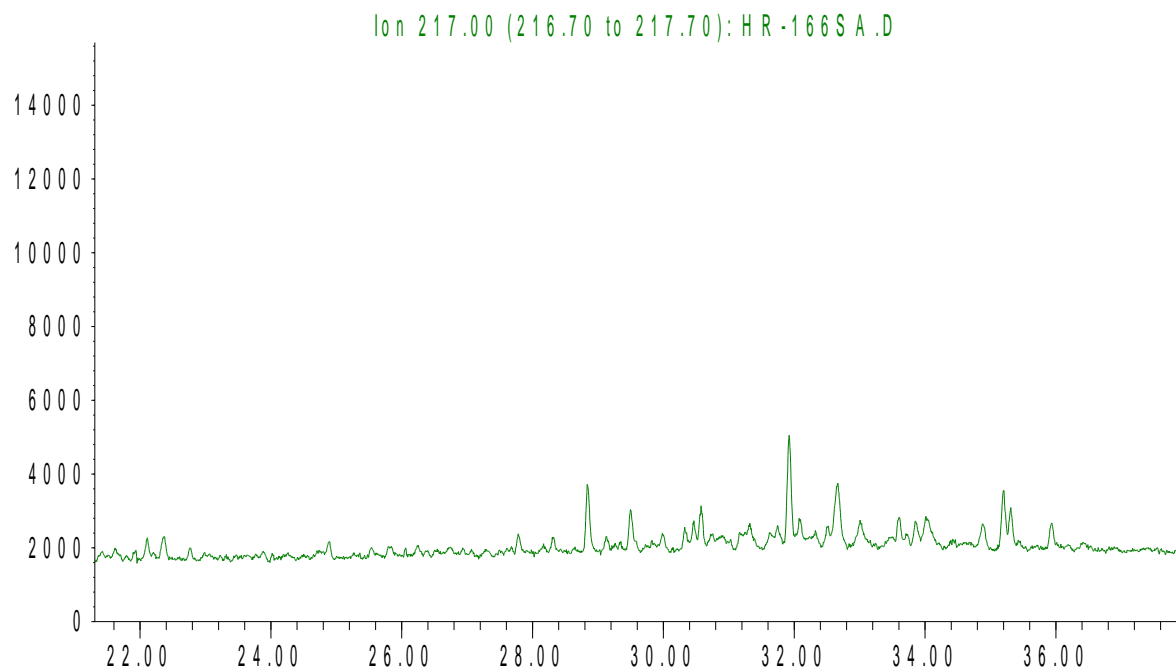
A b u n d a n c e

T i m e -->
A b u n d a n c e**Figure A.7: Fragmentogramme de l'huile HL1 par GC/MS**

Abundance



Abundance



Time-->

Figure A.8 : Fragmentogramme de l'huile HL2 par GC/MS

Composées	Origines biologique	Environnement	Auteurs
nC₁₅,nC₁₇ et nC₁₉	Algues	Marin	Tissot et Welte (1984)
nC₁₅,nC₁₇ et nC₁₉	-	Ordovicien	Jacobson et al (1988)
nC₂₇,nC₂₉ et nC₃₁	Plantes supérieures	Terrestres	Tissot et Welte (1986)
C₂₇ ,C₂₉ stéranes	Algues(C ₂₇),algues et plantes supérieures (C ₂₉)	Varie	Vokman (1986)
Diastéranes	Algues et plantes sup	Roche argileuse	Rubinstein et Al (1975)
Trinorhopanes	Bactéries	Marin anoxique	Volcman et Al (1983)
Bisnohopanes	Bactéries	Marin anoxique	Siefert et Al (1978)
C₃₅ homohopanes	Bactéries	Réducteur	Peters et Moldowan (1991)
Gammacéranes	Bactéries	Hypersalin	Connan et Al (1986)
C₂₄ tétracy	-	Hypersalin	Connan et Philip (1989)
C₂₉ hopane	-	Carbonate-évaporite	Clark et Philip (1989)

Tableau 1: Interprétation suivant la prédominance [13]

C ₁₉ tricyclique
C ₂₀ tricyclique
C ₂₁ tricyclique
C ₂₃ tricyclique
C ₂₄ tricyclique
C ₂₅ tricyclique
C ₂₄ tétracyclique
C ₂₆ tricyclique (R&S)
C ₂₈ tricyclique (R&S)
C ₂₉ tricyclique (R&S)
T _S (18 α (H)-22,29 ,30 trinornéohopane)
T _M (17 α (H)-22,29,30 trinornéohopane)
28,30 Bisnorhopane
C ₂₉ Hopane (17 α (H)-,21 β (H)-30 norhopane)
C ₂₉ TS (18 α (H)-30 norhopane)
C ₃₀ hopane(17 α (H),21 β (H)-hopane)
C ₃₀ Morétane (17 β (H),21 α (H),moretane)
C ₃₁ homohopane (R&S)
C ₃₂ homohopane (R&S)
C ₃₃ homohopane (R&S)
C ₃₄ homohopane (R&S)
C ₃₅ homohopane (R&S)

Tableau 2 : Liste des composés Triterpanes identifiés dans le (M/Z=191)

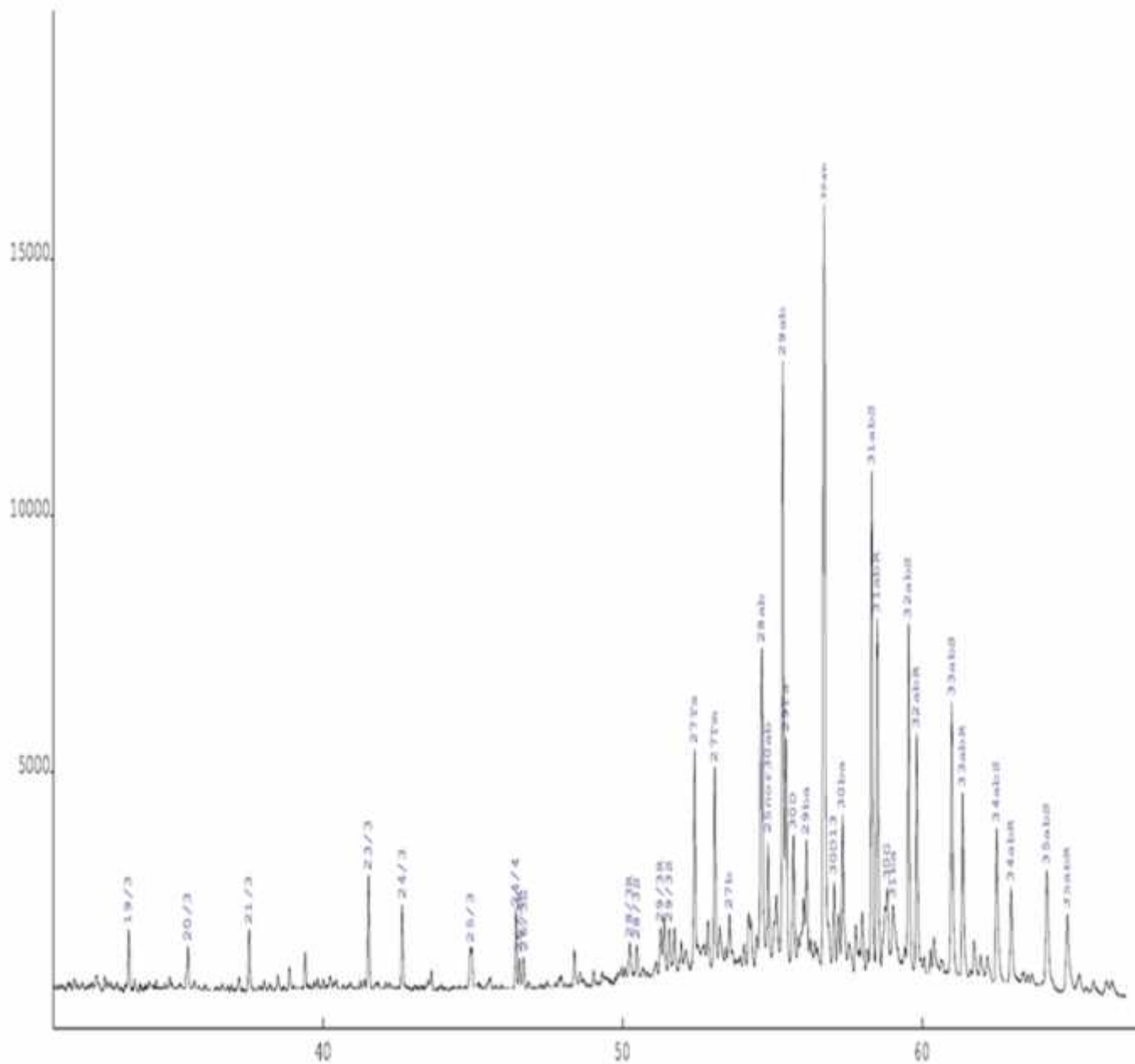


Figure A.9 : Exemple de fragmentogramme des tritèpanes M/Z=191 (Source : NIGOGA)

Abréviation	Nom chimique
(1) C₂₇ S Dia	13 β (H),17 α (H)-diacholestane (20S)
(2) C₂₇R Dia	13 β (H),17 α (H)-diacholestane (20R)
(3) C₂₇ S Ster	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-diacholestane (20S)
(4) C₂₉ S Dia	24 ethyl-13 β (H),17 α (H)-diacholestane (20S)
(5) C₂₇ R Iso	5 α (H),14 β (H),17 β (H) cholestane (20R)
(6) C₂₇ S Iso	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-cholestane (20S)
(7) C₂₇ R Ster	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-cholestane (20R)
(8) C₂₉ R Dia	24-ethyl-13 β (H),17 α (H)-dicholestane (20R)
(9) C₂₈ R Ster	24 méthyle-5 α (H), α 14(H),17 α (H)-cholestane (20R)
(10) C₂₈ R Iso	24 méthyl-5a(H),14b(H),17b(H)-cholestane (20R)
(11) C₂₈ S Iso	24 méthyle-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-cholestane (20S)
(12) C₂₈ S Ster	24 méthyle-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-cholestane (20S)
(13) C₂₉ S Ster	24 ethyl-5 α (H),14 α (H),17 α (H)- cholestane (20S)
(14) C₂₉ R Iso	24 ethyl-5 α (H),14 β (H),17 β (H)- cholestane (20R)
(15) C₂₉ S Iso	24 ethyl-5 α (H),14 β (H),17 β (H)- cholestane (20S)
(16) C₂₉ R Ster	24 ethyl-5 α (H),14 α (H),17 α (H)- cholestane (20R)

Tableau 3 : Liste des composés stréreniques identifiés dans le fragment M/Z=217

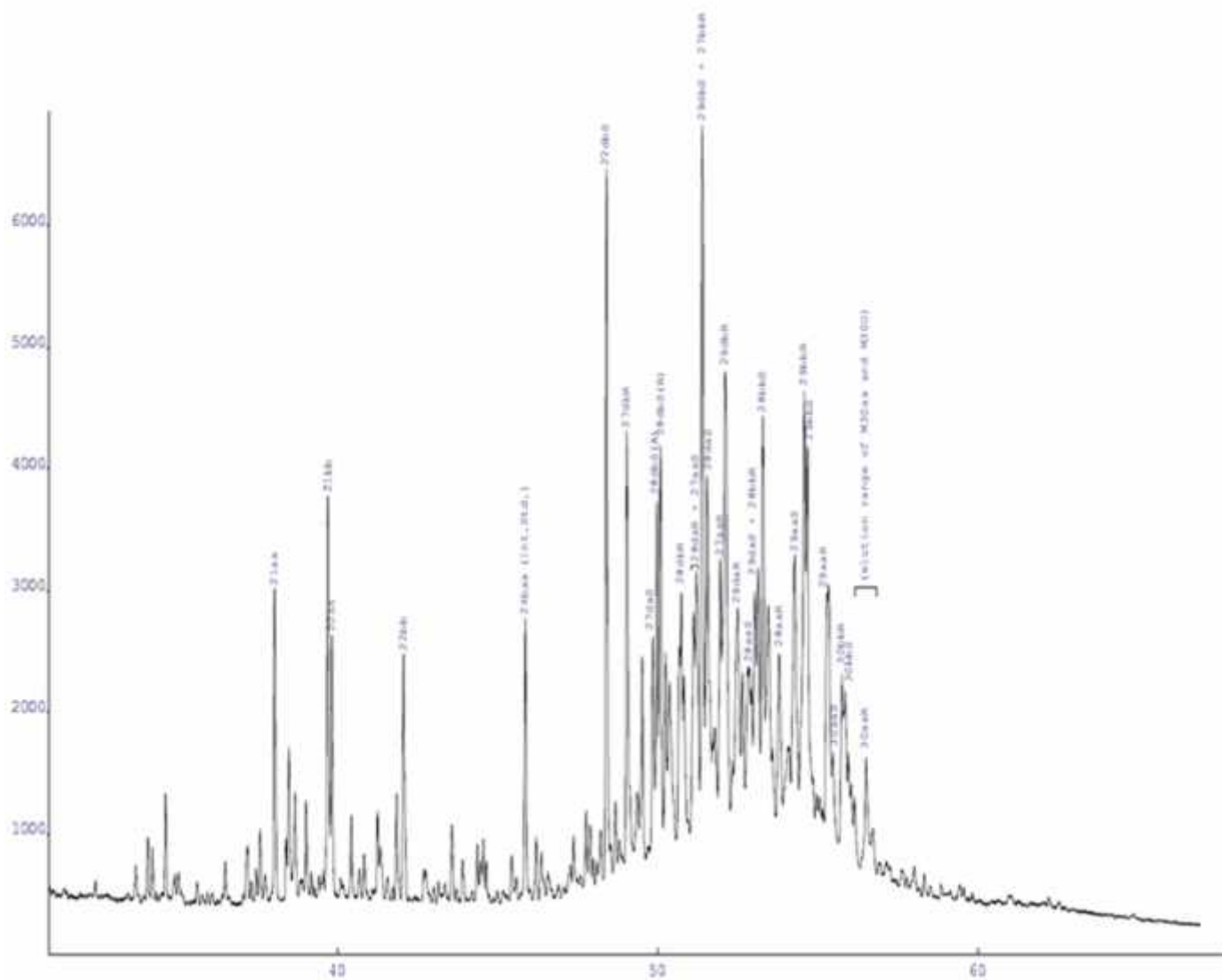


Figure A.10 : Exemple de fragmentogramme des stéranes ($M/Z=217$)(Source : NIGOGA)

Analyse par CPGC	
1)- La distribution des n- alcanes:	<p>n-alcanes lourde dominante : => Tendance continentale</p> <p>Distribution plutôt plate : => Origine marine</p> <p>Bimodale : => origine mixte marine et continentale</p>
2)- Pristane/Phytane :	<p>a)- Environnement de dépôt : < 1 carbonate 1-3 marin > 3 mix</p> <p>b)- Milieu de dépôt : <1 Hyper réducteur 1-3 relativement réducteur 3-4.5 Réducteur/oxydant >4,5 Relativement oxydant.</p>
3)-Pr/Nc17 etPh/n C18	<p>Les isoprénoïdes sont moins stables que les normales, de sorte que les rapports Pr / C17 et Ph / C18 diminuent avec la maturité croissante.</p>
Analyse GC MS : (treterpaneIon 191 –Ion stérane 217)	
1)- C23 tricy / (C23tricy + C30 Hop) :	<p>Faible => Marin bactérie</p> <p>Fort=> Marin argileux</p>
2)- C29 stér 20R /C30 Hop :	<p>Faible => marine</p> <p>Fort => Continental</p>
3)- C29norhop/C30hop	<p>fort => Argileux</p>
4)- TS/TS+TM	<p>> 0.5 => Mature</p> <p>< 0.5 => Mature</p>
5)- C28 tri +C29tri / (C28 tri +C29tri+ C30hop) et C29 Tri/(C23Tri + C30hop) =>	<p>Les 2 rapports forts => matériel organique de type : Marin algair</p> <p>Les 2 rapports moyens => matériel organique de type : mix Marin algair- bactérien</p> <p>Les 2 rapportsfaibles => matériel organique de type : Marin bactérien</p>

Tableau 4 : le plan de travail

Bibliographique

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Boudis, caractérisation géochimique des huiles du bassin de berkine. Rapport d'induction DTD 2001.
- [2] Meheni Nabila, Etude géochimique du permis de M'Zaid et du gisement de Hassi Messaoud, rapport d'habilitation, DTD, 2009.
- [3] A.I. Levorsen, Géology of petroleum, San francisco, 1958.
- [4] E.Tocqué & C. Travers, Pétrole – De la matière organique aux pétroles bruts, technique de l'ingénieur, 2010 <<http://www.technique-igenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/combustibles-fossiles-42215210/petrole-be8520/de-la-matiere-organique-aux-petroles-bruts-be8520niv10001.html>> Consulté le 16 décembre 2014.
- [5] BP Statistical Review of World Energy, Juin 2014.
- [6] Tammam Al Darouich, Stabilité thermique de la fracyon aromatique de l'huile Brute, thèse de doctorat, université Paris IV, 2005.
- [7] R. Coss , techniques d'exploitation pétrolière: le glissement, institut français du pétrole, 1998.
- [8] Fatiha Mekki Daouadji, étude géochimique de la matiere organique Siluro, dévonienne et les huiles péparties dans le permis de recherche In Amenas, thèse de magister, IAP, Boumerdes, 2001.
- [9] Mohamed Soltani, Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatrebactéries gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Paris, 2004.
- [10] Pierre le metayer, Marqueurs biogéochimiques d'environnements marins de l'Obligocène du fossé rhénan, thèse de doctorat, université Louis pasteur, Strasbourg, 2007.
- [11] Sefia Soumia, caractérisation géologique des huiles du gisement de Hassi-Messaoud, mémoire d'ingénieur, IAP Boumerdes 1999.
- [12] R.Paul Philp, Petroleum and reservoir gochemistry for exploration geologiste,geochemists and engineers, University of Oklahoma.
- [13] Petters, K.E et Moldowan J.M, the Biomarker Guide «interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments».
- [14] Kali Sofia & Chouali Baya «Etude géochimique des huiles et des extraits de matière organique du bassin d'Illizi», USTHB, 2011.
- [15] Moulouel Nadja, étude géochimique de la matière organique siluro-dévonienne et les huiles du permis in-Amenas bassind'Illizi, IAP Boumerdes 2005.
- [16] Craig et al., Geology of East Lybia Symposium, Benghazi, Lybia, 2004.
- [17] Diagramme de THOMPSON : Marine Pet.Geol.5,237,1988.