

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARABOUMERDES
Faculté Des Sciences De L'ingénieur
Département De Génie Des procédés



Mémoire de fin d'études
En Vue De L'obtention Du Diplôme De Master
En Génie Des Procédés
Spécialité: Génie Chimique

Thème

Caractérisation Géochimique Des Extraits De Matière Organique De Basin d'ILLIZI

Présenté par :

- M^{me} Benachour Noura
- M^{me} Drif Kenza

Soutenu le **04 Juillet 2018** devant le jury composé de:

M ^{me} Ouslimani Nacera	Maître de conférences (A)	Présidente	UMBB
M ^{me} Ghemati Djamila	Maître de conférences (A)	Promotrice	UMBB
M ^r Aksas Hamouche	Maître de conférences (A)	Examineur	UMBB
M ^{lle} Boudieb Naima	Maître de conférences (B)	Examinatrice	UMBB
M ^r Alilliche Mourad	Ingénieur	Co-Encadreur	CRD

Année universitaire
2017/2018 2017/2018

REMERCIEMENTS

D'abord nous remercions DIEU de nous avoir venu en aide pour que nous puissions aboutir à la réussite.

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.

Nous remercions de façon précise notre promotrice M^{me} GHÉMATI DJAMILA pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail, et pour ses conseils.

Nos vifs remerciements vont aussi à notre Co-encadreur M^r ALLILICHE MOURAD pour son aide et ses conseils durant notre stage pratique.

Nous remercions également les membres de jury M^{me} OUSLIMANI Nacera et M^r AKSAS Hamouche, qui nous font l'honneur en acceptant d'examiner et de juger notre travail.

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

Nous remercions aussi toutes les personnes du groupe «SONATRACH» qui nous ont orienté et encouragé durant notre stage.

Que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, trouvent ici l'expression de notre gratitude.

NOURA ET KENZA

Dédicace

Je dédie ce mémoire:

A mes parents les plus chers dans ma vie, qui m'ont apporté soutien et réconfort tout au long de mes études.

A mon mari AHMED qu'il était toujours présent avec moi avec son soutien et ses encouragements, et à toute sa famille.

A mes sœurs: NAWAL, AMEL, ASMA.

A mes frères: BILAL, MOUHAMED, NABIL.

A mes amies, CHAFIAA, SABRINA, ASMA, DIHIA.

A mon binôme et mon amie, qu'elle était très patiente et compréhensive, et à toute sa famille.

Mes collègues du groupe MGCH.16

NOURA

Dédicace

Du profond du mon cœur je dédie ce travail à 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 pas 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'épaulé solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucun dédicace ne sera exprimé mes sentiments, que DIEU te préserve et te procure santé et longue vie.»

A mes chères sœurs et A mes frères.

A mon mari MOUHAMED et mon fils ISLAM.

A toute la famille DRIF et AROUSSI.

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

A ma copine Assia et DIHIA 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.

A tout, veuillez accepter cette dédicace de ma part.

KENZA

SOMMAIRE

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Présentation de lieu de stage	
Introduction générale	1

Chapitre I: L'exploration pétrolière

I.L'exploration pétrolière	
I.1. Introduction	3
I.2. La géochimie	3
I.2. 1. La géochimie organique	3
I.2.2. But de la géochimie organique	3
I.3.Le pétrole	4
I.3.1. Le pétrole brut	4
I.3.2. Origine de pétrole	4
I.3.3. Composition de pétrole brut	5
I.3.3. 1 .Les hydrocarbures saturés	5
I. 3.4.Principaux types du pétrole	6
I. 3.5. Transformation de la matière organique au pétrole	6
I. 3.5. 1. Phase diagénitique (zone immature)	8
I. 3.5.2. Phase catagénitique (zone mature)	8
I. 3.5.3. Phase métagénitique (zone hyper- mature)	8
I. 3.6. Migration et accumulation de pétrole en gisements	9
I. 4. Géologie de pétrole	10
I. 4. 1. Rochemère	11
I. 4.2. Roche réservoir	11
I.4.3. Pièges	12
I.5. Différents types de matière organique	12
I.5. 1. Matière organique de type 1	12
I.5.2. Matière organique de type 2	13
I.5.3. Matière organique de type 3	13
I.5.4. Matière organique de type 4	13

CHAPITRE II: Les marqueurs biologiques

II.1. Définition	14
II.2. Stéréochimie des biomarqueurs	14
II.2.1. Carbone asymétrique	14
II.2.2. Stéréo-isomères	14
II.2.3. Configuration absolue	14
II.3. Origines des fossiles	15
II.3.1. Les stéranes	15
II.3.2.Les normaux alcanes (n-alcanes)	15
II.3.3.Les isoprénoïdes	16
II.3.4. Les triterpanes	17
II.4. Paramètres géochimique issus de la CPGC	19

II.4.1. Le rapport Pr/Ph.....	19
II.4.2. Le rapport Pr/n-C17	20
II.4.3. Le rapport Ph/n-C18	20
II.5. Paramètres géochimiques issus de la GC-MS.....	20
II.5.1. Les triterpanes.....	20
II.5.2. Les stéranes.....	21
II.6. Les Corrélations géochimiques	22
II.6.1. But des corrélations.....	22
II.6.2. Les problèmes de corrélation	23

Chapitre III: Méthodes géochimiques

III.1. Prélèvement et préparation des échantillons.....	24
III.2. Dosage du carbone organique total	24
III.3. La pyrolyse « ROCK-EVAL ».....	25
III.4. Observation microscopique de kérogène	27
III.5. Extraction de la matière organique soluble des roches-mères.....	29
III.6. Les méthodes chromatographiques.....	30

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	35
IV.2. Méthodes de travail.....	35
IV. 3.Résultats et discussion.....	36
IV.3.1. Etude des caractéristiques des extraits.....	36
IV.3.1.1. Etude des extraits par CPGC.....	36
IV.3.1.2. Etude de la fraction saturée des extraits par GC/MS.....	38
IV.3.2. Etude des caractéristiques des huiles.....	40
IV.3.2.1. Etude des huiles par CPGC.....	40
IV.3.2.2. Etude de la fraction saturée des huiles par GC/MS.....	42
IV.4.Les corrélations.....	44
IV.4.1.Corrélation extraits / extraits.....	44
IV.4.2. Corrélation huiles/huiles.....	44
IV.4.3. Corrélation huile/extrait (roche mère).....	44
Conclusion	
Références Bibliographiques	
Annexes	

Résumé

Ce travail a pour objectif de faire une étude géochimique sur les huiles et les extraits du bassin d'ILLIZI, 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 HL3 » et pour les extraits les échantillons « EX1 silurien et EX2 silurien et EX3 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.

Summary

This work is intended to make a geochemical study of oils and extracts from the basin of ILLIZI, in order to determine the type of organic matter, the middle of evolution, and also the degree of evolution of these oils, and these excerpts, in order to perform correlations between them.

For this we used for oils the samples following 'HL1 and HL2 and HL3' and extracts samples "silurien EX1 and silurien EX2 and EX3 silurien". The analysis by the PDMC and GC/MS has one to find correlations between these samples and determine the type of organic matter as well as the middle of evolution, and finally the maturity of our samples.

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
SAT	Saturés
FID	Détecteur à ionisation de flamme
TCD	Détecteur à conductibilité thermique
DCM	Dichlorométhane

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1: Exemple d'une chaîne ramifiée iso alcanes.....	6
---	---

CHAPITRE II

Figure II.1: Structure de la molécule de stérane.....	15
Figure II.2: Schéma des isoprénoides (pristane et phytane).....	16
Figure II.3: Molécule de tritérpane tricyclique.....	17
Figure II.4: Molécule de tritérpane tétracyclique.....	18
Figure II.5: Molécule de tritérpanes pentacycliques.....	19
Figure II.6: Molécules d'oléanane et gammacérane.....	19

CHAPITRE III

Figure III.1: Appareillage de pyrolyse Rock-Eval 6.....	26
Figure III.2: Organigramme de pyrolyse d'un échantillon de roche.....	26
Figure III.3: Extraction par Soxhlet.....	29
Figure III.4: Séparation par chromatographie CPL.....	30
Figure III.5: Les chromatodes et les cuves de TLC.....	31
Figure III.6: Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (Perkin Elmer Clarus500).....	32
Figure III.7: Schéma représentatif de la chromatographie en phase gazeuse.....	33
Figure III.8: Schéma représentatif de la chromatographie GC / MS.....	34

CHAPITRE IV

Figure IV.1: Diagramme d'anoxicité- maturité des extraits (CPGC).....	37
--	----

Figure IV.2: Diagramme de maturité des extraits (CPGC).....	37
Figure IV.3: Diagramme de type de la matière organique des extraits (GC/MS).....	39
Figure IV.4: Diagramme de milieu de dépôt des extraits (GC/MS).....	39
Figure IV.5: Diagramme de maturité des extraits (GC/MS).....	40
Figure IV.6: Diagramme d'anoxicité- maturité des huiles (CPGC).....	41
Figure IV.7: Diagramme d'huiles maturité (CPGC).....	41
Figure IV.8: Diagramme de type de la matière organique des huiles (GC/MS).....	43
Figure IV.9: Diagramme de milieu de dépôt des huiles (GC/MS).....	43
Figure IV.10: Diagramme de maturité des huiles (GC/MS).....	44
Figure IV.11: Diagramme de type de matière organique des huiles-extraits (GC/MS)...	45

ANNEXES

Figure A.1: Chromatogramme de l'extrait du sondage EXT 1	
Figure A.2: Chromatogramme de l'extrait du sondage EXT 2	
Figure A.3: Chromatogramme de l'extrait du sondage EXT 3	
Figure A.4: Fragmentogramme du sondage EXT 1 par GC/MS	
Figure A.5: Fragmentogramme du sondage EXT 2 par GC/MS	
Figure A.6: Fragmentogramme du sondage EXT 3 par GC/MS	
Figure A.7: Chromatogramme de la fraction lourde de l'huile1 par CPGC	
Figure A.8: Chromatogramme de la fraction lourde de l'huile 2 par CPGC	
Figure A.9: Chromatogramme de la fraction lourde de l'huile 3 par CPGC	
Figure A.10: Fragmentogramme de l'huile1 par GC/MS	
Figure A.11: Fragmentogramme de l'huile2 par GC/MS	
Figure A.12: Fragmentogramme de l'huile3 par GC/MS	

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1: Caractéristiques des différents types de matière organique.....	13
---	----

CHAPITRE II

Tableau II.1: La variation du milieu de dépôt selon le rapport Pr/Ph.....	20
--	----

CHAPITRE III

Tableau III.1: Classification des roches selon le sondage du carbone organique total.....	25
--	----

Tableau III.2: Qualité de roche mère suivant les paramètres de pyrolyse.....	27
---	----

Tableau III.3: Classification des roches mères suivant la teneur en extrait de (M.O.E)...	30
--	----

CHAPITRE IV

Tableau IV.1: Résultats obtenus par CPGC des extraits.....	37
---	----

Tableau IV.2: Résultats obtenus par GC/MS des extrais.....	39
---	----

Tableau IV.3: Résultats obtenus par CPGC des huiles.....	41
---	----

Tableau IV.4: Résultats obtenus par GC/MS des huiles.....	42
--	----

1- Présentation de SONATRACH

Sonatrach est un Groupe pétrolier et gazier intégré sur toute chaîne des hydrocarbures. Il détient en totalité ou en majorité absolue, plus de vingt entreprises importantes sur tous les métiers connexes à l'industrie pétrolière tel que le forage, le raffinage. Il possède aussi des participations significatives (entre 10 et 49% du capital) dans près de 50 entreprises implantées tant en Algérie qu'à l'étranger.

En 2004, le Groupe Sonatrach s'est classé 12^{ème} mondial parmi les compagnies pétrolières selon la revue internationale PIW qui prend en considération des critères physiques (réserves d'hydrocarbures, production) et des critères financiers (chiffres d'affaires, résultats).

Cette même revue indique que le Groupe Sonatrach est le 2^{ème} fournisseur mondial pour le gaz naturel liquéfié, le gaz de pétrole liquéfié et 3^{ème} pour le gaz naturel.

En 2004, Sonatrach, sans ses filiales, a réalisé un chiffre d'affaires à l'exportation de 31,5 milliards de dollars en matière de commercialisation, 157,6 millions de TEP' ont été vendues. Sonatrach a produit 40 millions de m³ de GNL, séparé 8,6 millions de tonnes de GPL.

2- Les missions de Sonatrach

Les missions confiées à Sonatrach par l'état, unique actionnaire, sont les suivantes:

- ✓ Contribuer au développement national par la maximisation de la valeur long terme des ressources hydrocarbures en Algérie.
- ✓ Satisfaire les besoins actuels et futurs de l'Algérie en hydrocarbures et produits pétroliers.
- ✓ Contribuer au développement national notamment en lui procurant les devises étrangères nécessaires.

3-Présentation de la Division Technologies et Développement

La Division Technologies et Développement (DTD) a été créée en 1973 à Dar El Beida sous le nom « le Laboratoire Central des Hydrocarbures ». Elle a été ensuite installée à Boumerdès en 1975 et devient le Centre de Recherche et Développement « CRD » en 1987. Elle est la structure de soutien technique de l'entreprise SONATRACH. Ses propres laboratoires sont consacrés aux travaux de prestations d'études, d'essais et d'expertise dans le domaine de l'Amont pétrolier.

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 en 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. 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 a pour objectif la caractérisation géochimique des extraits et des huiles appartenant au bassin d'ILLIZI, région Sud-Est de In Amenas, par détermination de type, et de milieu de dépôt ainsi que le degré de maturation de la matière organique. Cette 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, trois sondages ont été choisis, à partir de ces sondages, des échantillons de différents cotés ont été sélectionnés, ces échantillons ont subi un dosage en carbone et une pyrolyse, afin de savoir le potentiel pétrolier de la roche mère.

A partir des résultats de ces dosages, trois extraits de matières organiques et trois huiles ont été choisis. Puis ces échantillons ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse capillaire (CPGC) et par chromatographie en phase gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse (GC/MS).

Ce mémoire est composé de quatre chapitres:

- Un premier chapitre concerne l'exploration pétrolière, la géochimie, le pétrole, les différents types de matière organique dans les roches mères.

- Un deuxième chapitre comporte les biomarqueurs, leur stéréochimie ainsi que l'origine des fossiles et les paramètres géochimiques issus de la CPGC, GC/MS.
- Un troisième chapitre décrit les méthodes géochimiques notamment le prélèvement et préparation des échantillons, le dosage de carbone organique total, la pyrolyse, et les méthodes chromatographiques.
- Un dernier chapitre concerne les résultats et discussion.

Et enfin une conclusion générale.

Chapitre I: L'exploration pétrolière

I.1. INTRODUCTION

L'exploration pétrolière a pour but la découverte d'accumulations d'hydrocarbures liquides et gazeux exploitables. Ces gisements se rencontrent plus ou moins profondément dans les bassins sédimentaires où ils sont reconnus par des forages.

Le pétrole et le gaz ne peuvent généralement être détectés directement à partir de la surface. Aussi la localisation des forages d'exploration est-elle précédée d'une série d'opérations de reconnaissance aboutissant à la définition d'une implantation de sondage. Cette préparation met en œuvre des techniques géologiques et géophysiques de plus en plus complexes et coûteuses.

Les progrès de la géochimie et de l'étude des bassins sédimentaires ont permis de mieux comprendre la genèse des hydrocarbures à partir de la matière organique déposée dans certains milieux aquatiques particuliers abrités, et soumise à certaines conditions d'enfouissement, de l'ordre de 1000 à 3000 mètres, provoquant une maturation et une transformation en produits liquides ou gazeux.

I.2. LA GEOCHIMIE

La géochimie est l'étude de la répartition des éléments et les lois de leur comportement chimique dans les constituants du système solaire, en particulier dans ceux de la terre. [1]

I.2.1. La géochimie organique:

C'est la discipline qui étudie les substances organiques dans les roches. Elle tente de comprendre leur composition, leur origine, leurs mécanismes de formation, leurs modes de dépôt et de distribution ainsi que leur relation avec le monde minéral.

La géochimie organique revêt une importance capitale dans la compréhension du processus de formation des hydrocarbures. Elle cible la roche susceptible de contenir des hydrocarbures, connue communément par la roche mère, pour la caractériser mieux notamment: l'origine, la maturité, le type et enfin les potentialités. [1]

I.2.2. But de la géochimie organique:

Les principaux buts de la géochimie organique dans un bassin sédimentaire, sont de déterminer les zones où les hydrocarbures ont pu se former, et de détecter les voies de migration des fluides, et la caractérisation de différentes huiles.

Le progrès de la géochimie organique rend cette science aujourd'hui efficace et utile en exploration pétrolière, des techniques analytiques performantes au service d'une connaissance mieux maîtrisée, apportent aux géochimistes organiciens les moyens d'en dire plus et d'aller plus loin dans leurs interprétations [1].

I.3. LE PETROLE

I.3.1. Le pétrole brut:

C'est un fluide constitué principalement d'hydrocarbures; il contient également des composés organiques soufrés, oxygénés et azotés. On le rencontre dans les bassins sédimentaires, où il occupe les vides de roches poreuses appelées réservoir présente des caractéristiques favorable.

Le pétrole a pour origine la substance des êtres vivants, animaux ou végétaux, à la surface du globe et particulièrement en milieu aquatique. La matière organique ainsi produits se dépose au fond des mers et des lacs et elle est incorporée aux sédiments. A mesure que ceux-ci sont enfouis, les constituants organiques se transforment principalement sous l'action de la température, en hydrocarbures dont une partie vient progressivement se concentrer dans les pièges des réservoirs poreux [2].

I.3.2. Origine du pétrole:

Le pétrole s'est formé sous la surface de la terre à la suite de la décomposition d'organismes marins. Il y a plusieurs millions d'années, d'innombrables végétaux, micro-organismes et espèces planctoniques, vivaient dans les océans, ils s'accumulèrent et se mélangèrent à la boue et au limon, pour former des couches de sédiments riches en matière organique, le kérogène. L'accumulation continue de sédiments enfouit ces couches organiques à de grandes profondeurs; sous l'effet de la compression, celles-ci se transformèrent en roches qui devenaient des réservoirs de pétrole.

L'explication de l'origine du pétrole par l'évolution géologique de la matière organique a été formulée dès le 19 siècle, mais elle était alors fortement concurrencée par des théories impliquant des mécanismes inorganiques, par exemple l'action de l'eau sur des carbures métalliques.

Dans les sédiments déposés en milieu aquatique, marin ou lacustre, la matière organique provient à la fois des organismes vivant dans la tranche d'eau (en particulier le plancton), sur le fond (faune et flore benthiques) ou sur les terres émergées voisines (charriées par les rivières); ce dernier apport est souvent le moins important. La productivité organique en milieu aquatique est directement contrôlée par la présence de

sels minéraux indispensables (azote, phosphore) et par l'éclaircissement qui permet la photosynthèse végétale, origine de la chaîne alimentaire animale. Pour ces raisons, la répartition de la matière organique est largement réglée par des facteurs géographique (relief, position et configuration des terres émergées) ainsi que climatiques.

Les constituants des organismes vivants sont essentiellement des protides, des glucides (dont la cellulose); des lipides et de la lignine. Quoique les proportions relatives de ces constituants soient différentes pour les divers êtres vivants, plusieurs facteurs tendent à homogénéiser la composition de la matière organique sédimentée: existence constante d'associations biologique naturelles (biocénoses); brassage mécanique dans le bassin de sédimentation[3].

I.3.3. Composition de pétrole brut:

Un pétrole brut contient certainement des centaines de milliers de types moléculaires différents, dont seuls quelques centaines ont été séparés et dument identifiés:

I.3.3.1. Les hydrocarbures saturés

Sont des composés formés d'atome de carbone et d'hydrogène reliés uniquement par une liaison simple. Les hydrocarbures saturés peuvent s'unir en des chaînes linéaires ou ramifiées d'environ 25 atomes de carbone ou moins. Ils sont facilement biodégradables, quoique leur capacité de dégradation diminue avec la longueur de la chaîne, parmi lesquels on distingue:

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

Dont la longueur de chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone, constituent une des classes les plus abondantes (10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier) [4,5].

B- 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 composés se trouvent dans le pétrole brut dans les proportions sensiblement égales à celles des n-alcanes.[4]

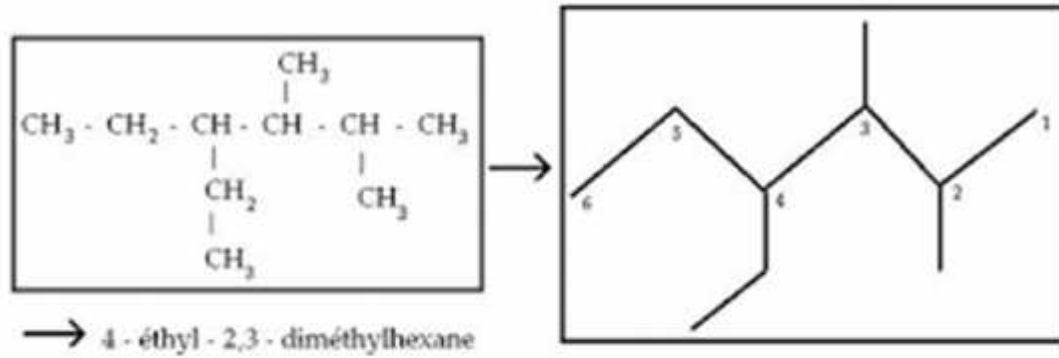


Figure I.1.Exemple d'une chaîne ramifiée: iso-alcanes [4]

C- Les cycloalcanes:

Renferment des composés cycliques (de 5 ou 6 atomes de carbone, saturés et le plus souvent substitués. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents. Cette famille peut représenter entre 30 et 50% des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut [4].

I.3.4. Principaux types du pétrole

On observe généralement une certaine parenté, dans un même bassin, entre les pétroles qui dérivent de la même roche mère. Cette parenté s'exprime parfois par des caractéristiques chimiques très particulières (pétrole soufrés). Par contre, à l'intérieur d'une même famille d'huiles, ainsi définie, on note des variations au travers du bassin, en particulier du fait de l'histoire géologique locale. Dans les bassins du Moyen-Orient (Arabie Saoudite, Koweït, Iran), les pétroles contiennent 1 à 5 % de soufre. Il en est de même pour certains pétroles du Venezuela et du sud-ouest de la France [6].

I.3.5. Transformation de la matière organique au pétrole:

La partie superficielle des sédiments est le siège d'une activité microbiologique intense. Dans un sol subaérien, ou bien dans un sédiment subaquatique perméable (sable) où les eaux chargées d'oxygène circulent librement, cette activité se poursuit jusqu'à destruction complète de la matière organique (minéralisation du carbone sous forme de dioxyde CO_2). C'est pourquoi les sables et les grès, qui sont par ailleurs de bons réservoirs, ne sont jamais des roches favorables à la formation du pétrole. Au contraire, les sédiments subaquatiques imperméables (argile, vase calcaire fine) constituent rapidement un milieu clos et réducteur. Dans ces conditions, la matière organique n'est pas minéralisée; le résultat de l'activité microbiologique anaérobie est de faire pratiquement disparaître les protéides, les glucides et les lipides pour ne laisser subsister que de kérogène, ensemble de macromolécules qui constitue un résidu inassimilable par les micro-organismes. Cette

transformation est atteinte dès que le sédiment est enfoui sous quelques mètres de nouveaux dépôts.

A côté de kérogène, on trouve dans les sédiments actuels de petites quantités d'hydrocarbures, certains d'entre eux proviennent directement de la matière vivante; c'est le cas d'alcane normaux. D'autres en dérivent par des transformations précoces qui n'affectent pas la structure générale de la molécule: c'est le cas des molécules tétracycliques et pentacycliques (stéranes, tritérane) qui dérivent des stéroïdes et triterpénoides connus dans les animaux ou les végétaux, et qui sont dues de l'activité optique des hydrocarbures ; c'est également le cas des isoprénoides qui dérivent en général de la chaîne phytol de la chlorophylle, cependant que le noyau de celle-ci, comprenant quatre groupes pyrrole, se retrouve dans les porphyrines.

Ces diverses molécules se retrouvent ensuite dans les gisements de pétrole brut, mais ceux-ci ne résultent pas d'une simple concentration de ces composés. En effet, les teneurs en hydrocarbures des sédiments actuels sont de l'ordre de 10 à 100¹⁰ g/ g de roche. Dans les sédiments anciens, ces teneurs vont de 100 à 10000¹⁰ g/ g de roche, et de plus y existent des gisements de pétrole, c'est la transformation du kérogène, au cours de l'histoire géologique du bassin, qui est responsable de la formation de la plus grande partie de pétrole.[1]

La structure des composants du kérogène (matière organique insoluble des roches) est mal connue. Il s'agit d'édifices de masse moléculaire très élevée comprenant des noyaux cyclano-aromatiques, pourvus de chaîne aliphatique, et reliés entre eux par des liaisons hétéroatomiques (O, S, N).

L'élévation de la température détermine la rupture progressive des liaisons hétéroatomiques dans le kérogène: les hétéroatomes, et en particulier l'oxygène, sont éliminés sous forme de produits légers (dioxyde de carbone, eau, azote). Des édifices plus petits et plus riches en carbone et hydrogène sont libérés. Le processus se reproduit ainsi pour fournir les constituants habituels du pétrole, les hydrocarbures, qui ne contiennent que de carbone et de l'hydrogène, les résines et les asphaltènes, composés de masse moléculaire élevée qui contiennent également du soufre, de l'azote et de l'oxygène. De son côté, la polycondensation du kérogène résiduel augmente, en même temps que sa teneur en carbone.

A plus grande profondeur, la transformation se poursuit jusqu'au phénomène de craquage : les hydrocarbures deviennent de plus en plus légers ; dans les bassins plus profonds, les hydrocarbures liquides cèdent la place aux gaz, puis au méthane seul, cependant que le

kérogène et les produits lourds donnent un résidu très carboné. Un cas particulier est celui des matières organiques provenant essentiellement végétaux supérieurs; ce matériel surtout lignocellulosique produit proportionnellement moins d'hydrocarbures liquides, mais également de grandes quantités de gaz.

La génération de pétrole à partir de la matière organique sédimentaire, ainsi que sa successive destruction, dépendant donc de deux facteurs : le temps et la température. Ces deux facteurs sont interchangeables : une température élevée agissant pendant un temps court produit les mêmes effets qu'une température basse agissant pendant un temps long, or la température d'un sédimente à son tour dépend de l'enfouissement atteint et du gradient géothermique local.

Le degré d'évolution thermique (maturation) de la matière organique dépend donc :

- Du gradient géothermique local (qui peut varier dans le temps).
- De l'enfouissement atteint.
- De l'âge des sédiments dans lequel elle est incluse.

A gradient géothermique égal, le pétrole commencera à se former à une profondeur plus grande dans un bassin jeune que dans un bassin ancien, inversement à âge égal, le début de la formation du pétrole aura lieu à une profondeur d'autant plus grande que le gradient est plus faible.[2]

Le processus de maturation de la matière organique au cours de son enfouissement peut être subdivisé en plusieurs phases:

I.3.5.1. Phase diagénitique (zone immature):

Pendant cette phase la matière organique perd une grande partie de son azote et peut produit, grâce à une activité microbiologique, des quantités importantes de méthane (CH_4) biochimique. Pendant cette phase il ya aussi perte d'oxygène (O_2) et formation de CO_2 , H_2O et produits lourds, à la fin de cette phase la matière organique est constituée principalement de kérogène (matière organique insoluble dans les solvants organiques, par exemple le dichlorométhane).[2]

I.3.5.2. Phase catagénitique (zone mature):

Elle est caractérisée par la perte de l'hydrogène. Pendant cette phase, il y'a formation d'huile et de gaz humide.[2]

I.3.5.3. Phase métagénitique (zone hyper-mature):

Pendant cette phase, il y'a une réorganisation du résidu carboné et formation de gaz sec (hydrocarbure de 1 à 4 atomes de carbone), soit à partir de kérogène, soit par le craquage de l'huile et des condensats générés pendant la catagenèse.

A la fin de cette phase, les constituants du kérogène résiduel sont transformés en carbone graphitique.[2]

Remarque:

Le degré d'évolution atteint par la matière organique est irréversible: une matière organique ayant atteint la zone à gaz ne pourra jamais plus produire l'huile même si la température diminue par suite d'une érosion de la colonne stratigraphique ou une diminution du gradient géothermique[2].

I.3.6. Migration et accumulation de pétrole en gisements:

Pour constituer un gisement exploitable, il est nécessaire que le pétrole soit expulsé hors de la roche mère à grain fin où il s'est formé (argile, calcaire fin) pour venir s'accumuler dans une roche poreuse (sable, grès, calcaire vacuolaire ou fissuré, etc.). L'expulsion du pétrole présente deux difficultés liées aux phénomènes de surface: adsorption et capillarité.

Les phénomènes d'adsorption sont d'importance inégale pour les divers constituants du pétrole: les hydrocarbures saturés sont très peu adsorbés sur les surfaces minérales; en particulier les argiles, les hydrocarbures aromatiques et les composés soufrés le sont plus, les composés oxygénés ou azotés encore davantage. Cela explique que ces derniers (résines, asphaltènes), qui sont souvent plus abondants que les hydrocarbures dans la roche mère, sont beaucoup moins dans les gisements.[6]

La roche mère normalement mouillée par de l'eau, et la dimension de ses pores est bien inférieure au micromètre, dans les argiles par exemple. Les forces de capillarité s'opposent donc à la circulation de gouttelettes d'huile, mais permettent, par contre, l'expulsion lente et progressive de l'eau incorporée dans le sédiment lors de son dépôt, sous l'effet de la différence de pression entre les fluides des réservoirs (de pression voisine de la pression hydrostatique) et ceux des argiles (de pression intermédiaire entre celle-ci et celle créée par le poids de la colonne de sédiments sus-jacente). On a ainsi proposé que le pétrole accompagne l'eau soit à l'état dissous, soit à l'état de dispersion. Dans les deux hypothèses, cependant, les quantités transportées semblent trop faibles pour justifier l'existence des gisements.

On peut aussi considérer que la pression au sein des fluides formés dans la roche mère, par dégradation thermique du kérogène, augmente constamment: en effet, le volume de la roche est invariable, ou décroissant, alors que celui des fluides produits augmente (une molécule en donnant plusieurs par craquage). Cette pression interne finit par excéder la

résistance mécanique de la roche. Il se produit alors des microfissures par où s'écoule une phase (huile ou gaz) jusqu'au réservoir.

Dans un réservoir poreux et perméable, l'huile ou le gaz vont se déplacer vers les points hauts du fait de la différence de densité entre l'eau d'une part, l'huile ou gaz d'autre part. si le réservoir comporte des pièges sur le trajet du pétrole, celui-ci s'y accumulera ; sinon il parviendra jusqu'aux affleurements superficiels, où il se dissipera, et pourra donner naissance à des indices plus ou moins importants (en Mésopotamie, par exemple).

Les pièges résultent soit de la nature et de la géométrie des dépôts : lentilles de sable ou de calcaire récifal dans une série argileuse, biseau d'un réservoir au sein d'une couche imperméable ; soit de plissements ou cassures dus aux mouvements tectoniques : dôme anticlinal, piège contre faille. Dans tous les cas, il est nécessaire que le mouvement du pétrole vers les couches sus-jacentes soit empêché par une formation imperméable appelée couverture.[6]

I.4. GEOLOGIE DU PETROLE

Le pétrole et le gaz naturel, appelés fréquemment hydrocarbure par analogie avec leurs constituants essentiels, sinon exclusifs, sont des «roches sédimentaires», c'est-à-dire qu'ils prennent naissance au cours des processus de sédimentation.

Le terme « roche », qui peut choquer de prime abord pour désigner des fluides, doit être pris dans le sens, le plus large, de dépôt formé, comme le charbon, les minerais, les schistes, etc. à la suite d'un ensemble de phénomènes géologiques. Mais le pétrole est évidemment un sédiment très particulier, qui se distingue de toutes les autres roches sédimentaires par trois qualités remarquables:

- Il est complexe et peut être composé de plusieurs centaines de constituants différents, en majeure partie des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques, aromatiques,
- Il est mobile, tout comme l'eau, et se déplace au sein des sédiments qui l'abritent, ce qui implique qu'il ne se rencontre généralement pas là où il a pris naissance;
- Il est fragile et se décompose sous l'action de températures supérieures à 200 ou 300 °C ou au contact de l'atmosphère ou d'eaux météoriques.

Du fait de ces caractéristiques, le chemin est long et souvent difficile à suivre depuis la formation du « sédiment pétrole » jusqu'à sa concentration dans des gisements. Deux conditions sont en effet nécessaires pour qu'un gisement soit réalisé:

- Il faut évidemment la présence d'hydrocarbure, c'est-à-dire la présence de conditions favorables à leur genèse, que l'on définit généralement par l'existence de roches mères;

- Il faut que les hydrocarbures formés rencontrent des roches réservoirs forment des pièges, où le pétrole et le gaz soient arrêtés dans leur migration et puissent se concentrer [6].

I.4.1. Roches mères:

Les hydrocarbures sont le résultat de la transformation au cours de l'enfouissement de sédiments riche en matière organique. Ces sédiments se déposent le plus souvent dans des dépressions lacustre ou marines, en milieu confiné et anoxique. Sous l'action des transformations bactériennes, qui libèrent certaines quantités de méthane (gaz des marais, ou gaz biogénique), la matière organique, d'origine planctonique, principalement algale, ou provenant de débris de végétaux supérieurs, donne le kérogène que l'on qualifie, d'après ces origines, de sapropélique (type 1 et 2) ou d'humique (type 3).

Au cours de l'enfouissement, sous l'effet plus spécialement de la température, ce kérogène se transforme normalement en hydrocarbures, le type 1 et 2 donnant en majeure partie des hydrocarbures liquides, ceux du type 3 du gaz. La tranche de terrain correspondant à cette fourchette de température et de profondeur est appelée « fenêtre à huile ». A plus grande profondeur, les molécules d'hydrocarbure liquide sont littéralement cassées sous l'effet de la température et transformées en hydrocarbures gazeux, et finalement en méthane [1].

Simultanément, sous l'effet de la pression, les hydrocarbures formés sont progressivement expulsés de la roche mère, dans des roches à plus forte porosité et perméabilité: c'est la migration primaire.[6]

I.4.2. Roche réservoir:

Par opposition aux roches mères, compactes et finalement imperméables, les roches réservoirs sont caractérisées par la présence en leur sein de vides généralement inférieurs à quelques millimètres de diamètre, leur conférant des qualités de porosité et de perméabilité. [6]. La porosité détermine directement la quantité de pétrole pouvant s'accumuler dans le réservoir. La perméabilité, liée à la communication des vides entre eux, commande les facilités de circulation des fluides, et en particulier le débit des puits. Si la porosité a une relation directe avec le volume de pétrole ou de gaz en place, la perméabilité est liée à la productivité des puits.

Les roches réservoirs sont constituées essentiellement par des roches détritiques, formées par l'empilement de petits grains de quartz ou de calcaire, comme les sables et les grès, et par certaines roches carbonatées, calcaire et dolomies. Les conditions dans lesquelles se sont déposées ces roches ont une grande influence sur leurs caractéristiques de réservoir, les milieux agités, peu profonds, oxygénés, étant toujours les plus favorables.

L'enfouissement en profondeur est généralement nuisible aux qualités de porosité et de perméabilité. Cependant, certains phénomènes de diagenèse, comme la transformation des calcaires en dolomies, ou des déformations structurales provoquant des fractures et des fissures peuvent être à l'origine de nouvelles caractéristiques de réservoir [6].

I.4.3. Pièges:

Les hydrocarbures, soumis aux sollicitations de diverses actions de pression des terrains, de déplacement des aquifères ou de différence de densité par rapport à l'eau, ont tendance à se déplacer au sein des couches perméables. Ce sont les migrations secondaires. Pour que le pétrole et le gaz se concentrent et forment des gisements, il faut qu'ils soient arrêtés par des barrières, réalisant ainsi des pièges[4].

Un piège, condition indispensable de tout gisement, est une zone où le réservoir couvrant par une couche imperméable, est fermé latéralement par des terrains imperméables ou par une déformation des couches. On distingue ainsi, classiquement, des pièges stratigraphiques et des pièges structuraux.

La recherche des pièges constitue le premier objectif de la prospection pétrolière si l'existence d'un gisement implique l'association des trois conditions: présence d'hydrocarbures, de réservoirs et de pièges, seule la troisième permet la localisation du gisement et peut être déterminée avec précision à partir de la surface.

Il importe, néanmoins, que les pièges soient situés dans des zones régionalement favorables, au voisinage des zones de genèse des hydrocarbures ou sur le trajet de leurs migrations. On est amené ainsi à rechercher plus particulièrement les pièges formés dans des zones de changement de faciès ou peuvent coexister à faible distance des milieux favorables à la genèse des hydrocarbures, et d'autres favorables au dépôt des roches réservoirs. Ce sont ces zones, géologiquement différenciées, qui constituent ce que l'on appelle les provinces pétrolières. [6]

I.5. DIFFERENTS TYPES DE MATIERE ORGANIQUE DE ROCHE

Tissot et al (1974), ont été les premiers à distinguer les principaux types de la matière organique en fonction de l'origine biologique.[6]

I.5.1.Matière organique de type 1:

Elle se caractérise par une richesse en hydrogène ; c'est-à-dire en longue chaîne alkyl, elle correspond à une matière organique lacustre, riche en algues et en lipides et par une activité microbiologique qui s'était produite avant son enfouissement. Ce type a un potentiel pétrolier très élevé et un indice d'hydrogène fort (IH=800-900 et IO<50).[6]

I.5.2. Matière organique de type 2:

Elle est un peu moins lipidique que la précédente, dérivant typiquement de matière planctonique marin, le potentiel pétrolier de ce type est élevé mais inférieure à celui de type 1 (IH=600 et IO=50).[6]

I.5.3. Matière organique de type 3:

Elle est nettement moins riche en hydrogène et plus riche en oxygène que les précédentes. Elle présente aussi une plus grande diversité de fonctions chimiques et une abondance plus grande des noyaux aromatiques provenant très largement de la lignine des végétaux supérieurs terrestres. Elle a un potentiel pétrolier plus faible que celui des types 1 et 2 (IH<100 et IO<150).[6]

I.5.4. Matière organique de type 4:

La matière organique détritique altérée ou bien résiduelle a un potentiel pétrolier négligeable [6].

Le tableau suivant résume clairement les différents types de matière organique:

Tableau I.1.Caractéristiquesdes différents types de matière organique [6]

Type	1	2	3	4
Origine	Lacustre marine	Lacustre marine	continentale	- altérée - résiduelle - remanie
Potentiel pétrolier	Très élevé	Elevé	Moins élevé que 1 et 2	Très faible
IH	Fort	Moyen à fort	Faible à moyen	Très faible
IO	Faible	moyen	Fort	variable

CHAPITRE II: Les marqueurs biologiques

II.1. DEFINITION

On peut définir les biomarqueurs comme des fossiles moléculaires, ce qui signifie que ces composés proviennent, de l'origine vivante. 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 biologique 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 [7].

II.2. STEREOCHIMIE DES BIOMARQUEURS

II.2.1. Carbone asymétrique: c'est un carbone entouré de quatre atomes (ou groupements d'atomes) différents.[8]

II.2.2. Stéréo-isomères: 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:

- **Enantiométrie:** deux stéréoisomères; c'est à dire l'un est l'image de l'autre par rapport à un miroir mais ils sont non superposables.
- **Diastéréoisomère:** deux stéréoisomères c'est à dire l'un n'est pas image de l'autre par rapport à un miroir.[8]

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 de carbone 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 [8].

II.3. L'ORIGINE DES FOSSILES

II.3.1. Les stéranes:

Les stéranes dérivent des stérols qui sont produits par les plantes terrestres et les organismes aquatiques. Les composés les plus répandus et les plus largement utilisés avec le pétrole sont les hydrocarbures en C27, C28, C29, ils sont appelés homologues parce qu'ils diffèrent uniquement par une addition de groupement méthylène (CH₂). Ils peuvent avoir des isomères réguliers, iso ou diastéranes [9,10].

Les stéranes C27, C28, C29 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 $\alpha\alpha\alpha$ (20S et 20R) et $\alpha\beta\beta$ (20S et 20R) [11].

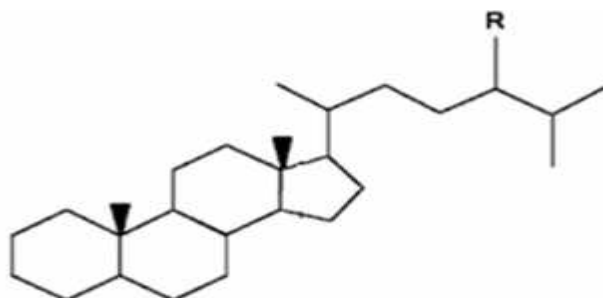


Figure II.1. Structure de la molécule de stéran [8]

II.3.2. Les normaux alcanes (n-alcanes)

Les n alcanes dérivent des algues, des bactéries et des 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 (C23-C31) par rapport aux n-alcanes pairs (C24-C30) 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 C₁₅, n C₁₇, n

C₁₉ 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 C₁₆-C₂₄, et la prédominance des n-alcanes impairs nC₂₇, nC₂₉, nC₃₁ est observée dans les bitumes d'origine terrestre.

Si les extraits et les huiles ne sont pas trop évolués, les n-alcanes linéaires sont de bons fossiles géochimiques; car ils sont stables au cours de la catagenèse, cependant, durant cette évolution thermique la néogénèse d'alcanes à partir du kérogène peut obscurcir l'empreinte originelle [9].

II.3.3. 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 présentée dans les organismes phototrophique. Les isoprénoides les plus importants sont le pristane ipC₁₉ et le phytane ipC₂₀, 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 phytol.

-Si le milieu est oxydant, il y a formation de l'acide phytanique par oxydation du phytol qui donne le pristane après décarboxylation [3].

-Si le milieu est réducteur, il y a formation du phytane dérivé du phytol par déshydratation et réduction.

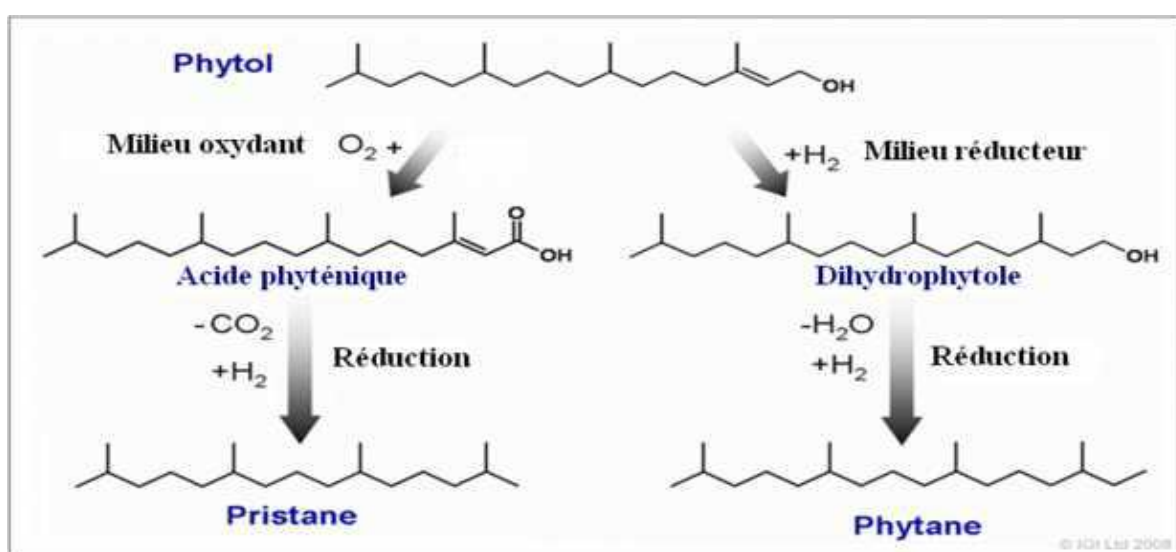


Figure II.2. Schéma des isoprénoides (pristane et phytane) [8]

II.3.4. Les triterpanes:

Les triterpanes, dérivées surtout à partir des bactéries, peuvent indiquer les conditions diagenétiques, et donc ajouter à l'information obtenue de la distribution des stéranes. Les tritérpanes peuvent être divisés en trois groupes basés sur le nombre de cycle, le plus répandus et entièrement étudiés des tritérpanes sont les pentacycliques, plus encore de ceux qui contiennent de 27 à 35 atomes de carbone. Deux moins répandus et moins étudiés des groupes de tritérpanes: 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 [3].

II.3.4.a. Triterpanes tricycliques

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 C₁₉ à C₄₅ comprenant un système tricyclique sur lequel est fixée une chaîne latérale isoprénoïde. 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 α (H), 14 β (H) stéréoisomères à la configuration la plus stable 13 β (H), 14 α (H) stéréoisomères. [10]

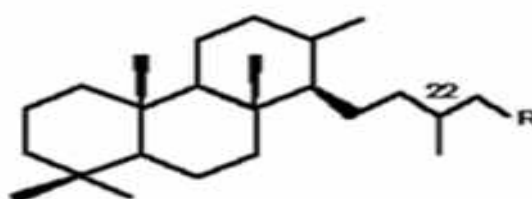


Figure II.3. Molécule de tritérpane tricyclique [10]

II.3.4.b. Triterpanes tétracycliques

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

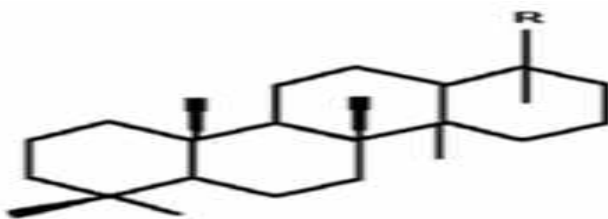


Figure II.4. Molécule de tritérane tétracyclique [8]

II.3.4.c. Triterpanes pentacycliques

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 tétrol. Dans les sédiments récents, les hopanes dont la configuration est $17\beta(\text{H})-21\beta(\text{H}) 22\text{R}$, sont abondants. De plus, cette configuration biologique est dominante dans la série allant de C27 à C35 dans les échantillons matures, 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 ($17\beta(\text{H})-21\alpha(\text{H}) 22\text{R}$). Le $17\alpha(\text{H})-21\beta(\text{H})$ ayant un mélange d'isomères 40%:60% 22R et 22S respectivement au niveau de la fenêtre à huile.

Le norhopane (C29 hopane) est obtenu par élimination d'un groupement méthyle se trouvant en position 30 de la chaîne latérale (molécule de C30 hopane). Le trisnorhopane (Tm immature) est représenté par la même structure C30 hopane qui possède trois groupements méthyle en moins dans la chaîne latérale. Le trisnorhopane (Ts stable) a la même formule brute mais de structure chimique différente que le trisnorhopane, Pour le Ts, le groupement méthyle se trouve à la position 17 et non à la position 18 (cas des hopanes en général). Tm est considéré comme une structure produite biologiquement, alors que Ts est généré à partir du Tm par le processus diagénétique, thermique ou bien les deux [10].

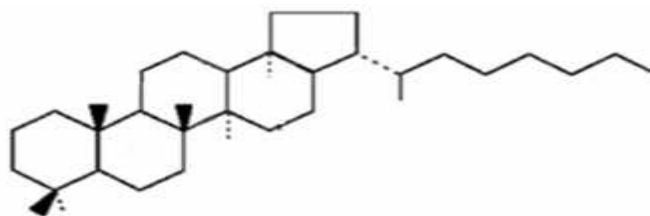


Figure II.5. Molécule de tritérpanespentacycliques[12]

• **Les non-Hopanes:** Parmi ces composés, on trouve l'oléanane et le gammacérane.[1]

-**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 oléanane sont généralement les angiospermes (végétaux supérieurs continentaux).[1]

- **Gammacérane:** c'est un tritérpanepentacyclique 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 [1].

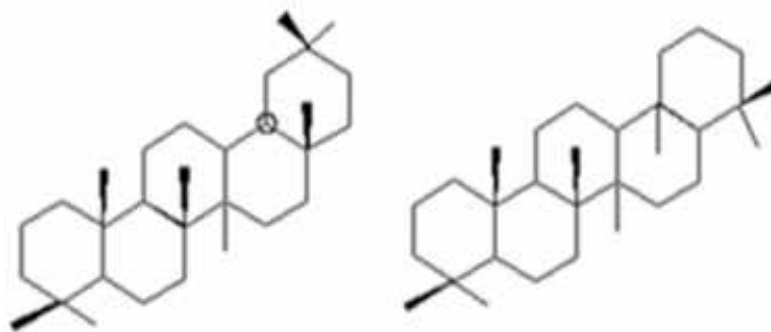


Figure II.6. Molécules d'oléanane et gammacérane[12]

II.4. PARAMETRES GEOCHIMIQUE ISSUS DE LA CPGC

II.4.1. Le rapport Pr/Ph:

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

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[3]

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.[3]

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.[3]

II.4.3. Le rapport Ph/n-C₁₈ : ce rapport est utilisé comme paramètre qualificatif de maturation, il est surtout utilisé pour faire le lien génétique entre les extraits organiques des roches mères et les huiles (corrélation).[3]

II.5. PARAMETRES GEOCHIMIQUES 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 utilisées par les géochimistes sont les triterpanes M/Z=191 et les stéranes M/Z=217, on utilise généralement les paramètres suivants:

II.5.1. Les triterpanes

II.5.1.a. Distribution des C₃₁-C₃₅homohopanes: généralement cette distribution est décroissante et régulière qui est associée aux faciès argileux, néanmoins des grandes concentrations ont été associées aux faciès carbonatées marines et évaporites [3].

II.5.1.b. Le rapport tricyclique/pentacyclique: ce paramètre a été suggéré comme indicateur qualitatif de maturité.

Les triterpanes tricyclique 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 algair ou bactérienne de la matière organique [2].

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

Avec l'augmentation de la maturité, le 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 sédimentaire 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 [3].

II.5.1.d. Le C_{29} norhopane/ C_{30} 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 C_{29} norhopane caractérise les roches mères en matière organique terrestre [1].

II.5.1.e. Oléanane:

L'oléanane est un tritérpane pentacyclique qui à deux isomères: le $18\alpha(H)$ et le $18\beta(H)$. Le rapport de ces deux derniers ainsi que leurs concentrations absolues varient avec la maturité.[3]

II.5.2. Les stéranes

II.5.2.a. Les C_{27}, C_{28}, C_{29} Stéranes réguliers

Les proportions relatives des C_{27}, C_{28} , et C_{29} stéranes réguliers sont généralement très utilisées pour l'interprétation du faciès organiques. Cette application est basée sur l'hypothèse que les plantes terrestres produisent plus de C_{29} stéranes, alors que les micro-organismes vivant dans les environnements aquatiques favorisent la formation des composés C_{27} et C_{28} stéranes. Tandis que Hung et Manschei en 1979 ont déterminé que le pourcentage élevé de C_{27} correspond à la matière organique algair et C_{28} correspond à la matière organique lacustre et C_{29} correspond à la matière organique terrestre ou algair.[3]

II.5.2.b. Le rapport $20S/(20S+20R)$ des C_{29} stéranes 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 de sommet de la génération.[3]

II.5.2.c. Les stéranes réguliers C₃₀

Les C₃₀stéranes réguliers sont 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.[3]

II.5.2.d. Le rapport $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ stéranes

Les $\beta\beta$ stéranes sont formés à partir des $\alpha\alpha$ stéranes, quoique le rapport $\beta\beta / \alpha\alpha$ stéranes réguliers est utilisé comme paramètre de maturité spécialement quand il est en fonction de $20S/(20S+20R)$, mais il y'a des doutes sur sa validité car le rapport $\beta\beta / \alpha\alpha$ peut être fortement affecté par les conditions diagénitiques comme par la maturité.[3]

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 maturés, leur utilisation comme des indicateurs de faciès est compliquée par leur dépendance sur la maturité aussi bien que sur l'environnement, qui sont plus stables que les stéranes réguliers et deviennent plus dominant avec l'augmentation de la maturité [3].

II.6. LES CORRELATIONS GEOCHIMIQUES

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 d'huile peut-on s'attendre à rencontrer. Ces corrélations requièrent aussi la composition de pétrole depuis la roche jusqu' au réservoir. Elles sont établies à partir des paramètres géochimiques obtenus par l'analyse des huiles et les extraits de roche et permettent, le degré d'évolution et de conservation de la matière organique.[12]

II.6.1. But des corrélations:

Dans le cas d'une corrélation huile/huile, il est possible de déterminer si les deux huiles ont été générées par la même roche mère, ou par deux roches mères différentes.

Dans le cas d'une corrélation huile/roche mère, il est possible de localiser les roches qui sont à l'origine de ces huiles en comparant les valeurs de mêmes paramètres indicatifs de maturation, le milieu de dépôt et le type de matière organique.[12]

II.6.2. Les problèmes de corrélation:

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

- Les extraits contiennent des contaminants provenant de la boue de forage ou d'autres sources.
- Les extraits sont moins matures que les huiles.
- La variation dans la composition des huiles durant l'expulsion et la migration jusqu'aux réservoirs. Ceci peut être affecté par:
 - Lavage par un courant d'eau.
 - Une rencontre de deux ou plusieurs huiles.
 - La vitesse de migration des différents composés n'est pas la même, en effet la migration se fait continuellement durant le processus de génération de l'huile et puisque les différents composés sont générés à des temps différents durant ce processus, la composition de l'huile dans le réservoir n'est pas très représentative [12].

Chapitre III: Méthodes géochimiques

III.1. PRELEVEMENT ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

a) L'échantillonnage:

Les échantillons doivent être prélevés uniquement sur les niveaux argileux et carbonatés. Les niveaux ciblés sont généralement les plus foncés, car cela indique la présence de la matière organique.

L'échantillonnage sur carotte se fait avec parcimonie, afin de laisser une carotte toujours complète après le prélèvement. Il suffit donc de casser un morceau suffisant pour mener une analyse complète en laboratoire.[13]

b) La préparation:

La préparation se fait dès la remontée des échantillons en ce qui concerne les cuttings. Elle commence par un premier lavage à l'eau et un tamisage pour éliminer une partie des polluants de la boue dès leur remontée, puis ils sont relavés pour maximiser l'élimination des polluants et faciliter le travail une fois les échantillons arrivés au laboratoire.

Au laboratoire, les échantillons de carotte ne nécessitent pas de lavage. Les échantillons de cuttings par contre, doivent subir un lavage avec un solvant (dichlorométhane) pour être sûr que tout polluant provenant de la boue de forage ou d'une autre source a été éliminé. Au besoin, on peut trier et tamiser les cuttings avant leur broyage afin d'enlever les bouts de bois et autres débris risquant de fausser les résultats d'analyses.

Après le lavage, les échantillons de cuttings et de carottes sont concassés puis broyés selon une norme propre à chacun des essais. Le reste de la préparation dépend ensuite de l'analyse à effectuer.[13]

III.2. DOSAGE DE CARBONE ORGANIQUE TOTAL

Il est nécessaire d'éliminer la fraction de carbone minéral de l'échantillon avant de commencer l'essai:

Une prise de 400mg de roche broyée est soumise à une attaque avec de l'acide chlorhydrique (HCl 2N) pendant six heures. La solution est ensuite chauffée afin d'éliminer la dolomite. Enfin, la solution est neutralisée par ajout de Soude (NaOH 1,33N).

La solution résultante est filtrée dans un creuset semi-perméable puis séchée dans une étuve à 50°C. Le creuset et son contenu sont ensuite introduits dans un four LECO à induction. L'échantillon subit alors une combustion à 1200°C sous flux d'oxygène. Le

pourcentage de carbone organique total (COT) est calculé en fonction de la quantité de CO₂ et de CO libérés par l'échantillon qui est mesurée par le catharomètre. Les résultats sont exprimés en pourcentage de masse par rapport à la prise d'essai de la roche brute (Tableau III.1).

Tableau III.1. Classification des roches selon le dosage du carbone organique total [13].

Carbone organique total argiles (%)	Carbone organique total carbonates (%)	Classification
< 0,50	< 0,12	Roche pauvre
0,5 – 1,00	0,12 – 0,25	Roche moyenne
1,00 – 4,00	0,25 – 1,00	Roche riche
>4,00	>1,00	Roche très riche

-Le carbone organique total est un critère important dans la caractérisation d'une roche mère. Il n'est cependant pas suffisant; car il ne donne aucune information sur le degré de maturation de la roche mère, le type de la matière organique, son origine ainsi que ses potentialités pétrolières [13].

III.3. LA PYROLYSE «ROCK-EVAL»

Après avoir déterminé le pourcentage de la matière organique dans notre sédiment, il est nécessaire de l'identifier et de déterminer sa potentialité à produire des hydrocarbures et sa maturité thermique. Cette caractérisation de la matière organique se fait avec la pyrolyse. La pyrolyse consiste à chauffer un échantillon de roches sous atmosphère de température de 250 à 600°C durant laquelle les hydrocarbures libres sont volatilisés et permet l'obtention sur un chromatogramme un premier pic S₁.

Ensuite un pic S₂ représente la quantité d'hydrocarbures obtenus par le craquage du kérogène, que la roche aurait formée si l'évolution thermique s'était poursuivie jusqu'à son terme. A la fin, on obtient un pic S₃ représentant la quantité du gaz carbonique dégagée durant le craquage.

La température maximale de pyrolyse (T_{max}) est enregistrée au sommet du pic S₂. L'unité de S₁ et S₂ est donnée en mg d'hydrocarbures / g de roche. Celle de S₃ en mg de CO₂/g de roche.

Les deux pics S₁ et S₂ sont détectés par: un détecteur à ionisation de flamme (FID), par contre le pic S₃ est détecté par un détecteur à conductibilité thermique (TCD). La combinaison de ces paramètres de pyrolyse dans un diagramme de «Van-Krevelen» permet de caractériser les potentiels pétroliers des roches-mères, leur type et leur état de maturité.



Figure III.1. Appareillage de pyrolyse Rock- Eval 6 [14]

La figure III.2 représente unorganigramme de pyrolysed'une roche dont:

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

Pic S2:représente la quantité d'hydrocarbures issus du craquage de kérogène à température supérieure à la première (300°C) et jusqu'à (650°C).

Pic S3: représente la quantité de CO₂ provenant du craquage du kérogène dans un intervalle de température incompatible avec la décomposition des carbonates (température <400°C) [14].

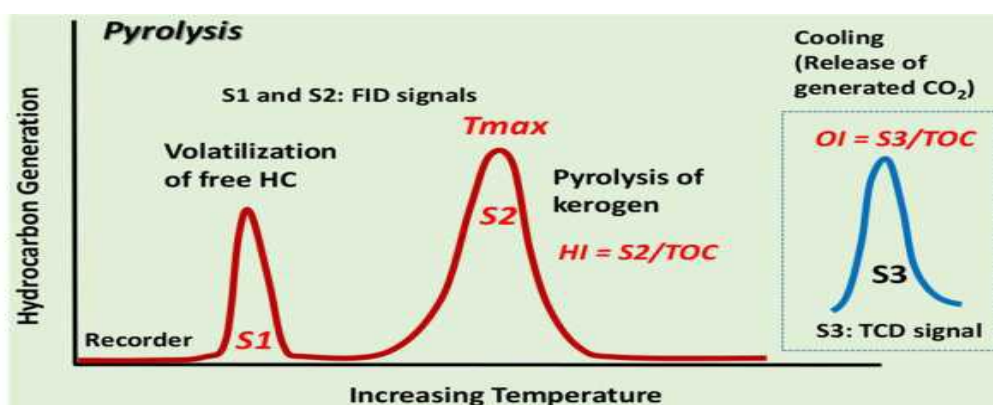


Figure III.2. Organigramme de pyrolysed'un échantillon de roche [15]

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

$$\text{Indice d'hydrogène IH: IH (mg d'hydrocarbures/g de roche) = S2} \times 100 / \text{COT} \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Indice d'oxygène IO: IO (mg CO}_2\text{/g de roche) = S3} \times 100 / \text{COT} \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Potentiel pétrolier PP: PP (mg d'hydrocarbure/g de roche) = S1} + \text{S2} \quad (\text{III.3})$$

Tableau III.2: Qualité de roche mère suivant les paramètres de pyrolyse [16]

Paramètre	Notation	Intervalle des valeurs	Qualité de roche mère
Indice d'hydrogène	IH	>600 mg HC / g COT	Type I
		150-600 mg HC / g COT	Type II
		<150 mg HC / g COT	Type III
Indice d'oxygène	IO	<50 mg CO ₂ /g COT	Type I
		50-100 mg CO ₂ /g COT	Type II
		>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 [14].

III.4. OBSERVATION MICROSCOPIQUE DU KEROGENE

La méthode optique nécessite une isolation de la matière organique comme suit:

Dans un bécher en téflon, un échantillon de roche concassé subit une attaque avec l'acide chlorhydrique (HCl) pour la destruction des carbonates, et l'acide fluorhydrique (HF) pour la destruction des minéraux silicatés. L'échantillon est lavé à l'eau distillée puis à l'alcool, ensuite, une séparation au mélange Bromoforme / Alcool est effectuée.

La matière organique, du fait de sa faible densité, flotte sur le bromoforme tandis que les minéraux lourds forment le culot, lors de leur décantation. C'est alors que la matière organique est récupérée dans un tube à essai puis relavée pour éliminer le bromoforme. Ce résidu sera étudié en lumière transmise, réfléchi et fluorescente.

-Pour l'étude en lumière réfléchi, une partie de ce résidu est étalée dans le creuset d'une cartouche, recouverte d'une couche de résine puis séchée. La surface est ensuite polie; elle est prête à l'observation. Quant à l'autre partie, elle est montée en lame mince puis observée en lumière transmise. [15]

a) L'étude en lumière transmise:

Elle permet de déterminer les palynofaciès présent dans la lame: fraction amorphe et/ ou élément figurés. La couleur des éléments figurés, tels les algues, les spores et les pollens, donne le stade de maturation de cette matière. Il existe une échelle de référence (échelle de Staplin 1969) avec la valeur allant de 1 à 5. Elle correspond à l'indice d'altération thermique (IAT°) : ce dernier passe du jaune pâle, au jaune, à l'orange, au brun puis au noir. Les couleurs les plus claires correspondent aux stades les moins évolués; de ce fait, les indices d'altération thermique les plus élevés déterminent les matières organiques les plus matures.

-La génération d'hydrocarbures liquides (huiles) est favorisée par un kérogène sapropélique (amorphe, matière organique de type I et II).

-La génération d'hydrocarbures gazeux est, de son côté, est favorisée par une prédominance humique provenant de débris de végétaux supérieurs.

Cependant, des processus d'altération ou de remaniement peuvent affecter la coloration du palynomorphe; de plus, l'étude en lumière transmise diffère d'un observateur à un autre rendant parfois l'observation subjective. [15]

b) L'étude en lumière réfléchie:

Elle permet de déterminer le pouvoir réflecteur de la vitrinite. Cette dernière est un macéral absent dans les kérogènes de type aquatique (I et II). Ce pouvoir réflecteur estime l'état de maturation du kérogène. Cette étude se fait sur une matière organique de type humique continentale type III, où se trouvent en abondance les particules de la vitrinite. Le pouvoir réflecteur (PR) est calculé selon cette relation:

$$PR (\%) = \text{intensité lumière réfléchie} / \text{intensité lumière incidente} \text{ (III.4) [15]}$$

c) L'étude en lumière fluorescente:

Les familles macérales sont mieux étudiées en lumière fluorescente qu'en lumière transmise; ce sont les macéraux du groupe de liptinite (ou exinites, dérivant de structures organiques riches en lipides, par exemple les cuticules des feuilles ou l'exine-paroi externe des pollens) répandus dans les éléments aquatiques qui sont illuminés dans le poche ultraviolet. Ils sont fluorescents dans les couleurs allant du vert au brun en passant par le jaune et le rouge [15].

III.5. EXTRACTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE SOLUBLE DES ROCHES-MÈRES

Cette opération est généralement pratiquée sur les échantillons de carotte ou de cuttings ayant une valeur élevée de S_1 ($COT > 0,5$ et $S_1 > 0,2$ mg HC/g COT). Dans un premier temps, à l'aide d'une brosse on élimine les poussières accumulées sur les parois de la carotte, l'échantillon de la roche est ensuite concassé. Après un broyage, on pèse une certaine quantité de roche broyée que l'on met dans une cartouche (Durieux) portant le nom du puits et la cote de l'échantillon. On introduit la cartouche dans un «Soxhlet» que l'on place entre un réfrigérant où circule de l'eau et un ballon en verre rempli au $\frac{3}{4}$ de dichlorométhane. 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. 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» [2].



Figure III.3. Extraction par Soxhlet [17]

Le poids de la matière organique est déterminé après élimination de toutes traces du solvant suivant cette relation:

$$M.O.E \% = (Pm \times 100)Px \quad (III.5)$$

Avec:

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

Pm: le poids d'1cc x 10 de la matière organique [2].

Tableau III.3: Classification des roches mères suivant la teneur en extrait de (M.O.E) mg/g. [16]

M.O.E (mg/g)	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.6. LES METHODES CHROMATOGRAPHIQUES

a) Chromatographie en phase liquide:

Le but de cette technique est de séparer les différentes familles d'hydrocarbures, saturés et aromatiques, les résines. Avant de procéder à la CPL, la fraction asphaltènes étant éliminée de l'huile brute ou de l'extrait de matière organique. Le filtrat obtenu ou la fraction maltène est soumis à une séparation sur colonne en verre remplie au 2/3 gel de silice et au 1/3 de gel d'alumine préalablement activés à 120 °C. Les solvants organiques sont:

- La fraction saturée, éluée par le n-Hexane.
- La fraction aromatique, éluée par un mélange de 75% de n-Hexane et 25% de DCM.
- La fraction résine, éluée par un mélange de 95% de DCM et 5% de méthanol [16].



Figure III.4. Séparation par chromatographie CPL [16]

b) Chromatographie sur couche mince:

Cette technique est pratiquée sur un appareil spécifique TLC/FID (IATROSCAN MK-6), dans cet appareil les plaques en verre sont remplacées par des chromarodes (tiges très fines en verre) recouvertes par une couche mince de gel de silice Si_2O_2 qui a été activée à 110°C pendant plusieurs heures (minimum 12heures). La détection se fait grâce à un détecteur à ionisation de flamme (FID); les extraits de la matière organique ou l'huile sont solubilisés dans un solvant de DCM. Pour avoir une meilleure séparation des différentes fractions (hydrocarbures saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) on doit suivre les étapes suivantes:

Etape 1: Saturation des tiges dans une cuvette contenant un mélange de 35% d'acide sulfurique et 65% d'eau distillée pendant 11 minutes.

Etape 2: Elution des hydrocarbures saturés dans une cuvette contenant 50 ml de n-Hexane, on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 9cm.

Etape 3: Les hydrocarbures aromatiques sont élués ensuite dans une cuvette contenant 50ml d'un mélange 20% n-Hexane 80% Toluène jusqu'à une hauteur de 5cm.

Etape 4: Les résines sont éluées ensuite dans une cuvette contenant 50ml d'un mélange 95% de DCM et 5% de méthanol jusqu'à une hauteur de 2,5cm.



FigureIII.5. Les chromarodes et les cuvettes de TLC [16]

Après chaque élution, on évapore le solvant éluant dans le four et on sature le support des tiges dans la chambre d'humidité, puis transféré dans l'appareil, où les différentes fractions sont brûlées et détectées à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) (la détection s'effectue au sein d'une flamme dans laquelle les éluants sont vaporisés, la cathode piège les ions positifs et donne un signal). On obtient finalement un chromatogramme, après traitement par le logiciel on obtient des pourcentages des différentes familles d'hydrocarbures SARA (saturés, aromatiques, résines, asphaltènes) [12].

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

C'est une méthode de séparation basée sur des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage (sans décomposition). Les échanges se font entre un gaz (phase mobile) et un solide (phase fixe) qui constitue un support au liquide. La séparation se fait dans une colonne par partage ou adsorption et permet:

- Une bonne microanalyse;
- Une séparation des mélanges préalablement complexes;
- Une analyse quantitative et qualitative facile.

Les solutés sont entraînés au sein de gaz par brusque vaporisation dans une chambre d'injection; le tampon de vapeur formé circule dans la colonne au contact de la phase immobile. Il se fixe sur ses premières sections, puis le gaz vecteur l'entraîne progressivement sur les suivantes, en même temps que la séparation commence à se produire. La présence de détecteurs à la sortie de la colonne permet l'enregistrement des signaux caractéristiques des constituants sous forme de pics.

L'ordre d'apparition des pics dépend de la taille et de la structure des molécules alors que la hauteur d'un pic est proportionnelle à la quantité des substances y existantes [17].



Figure III.6. Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (Perkin Elmer Clarus 500) [8]

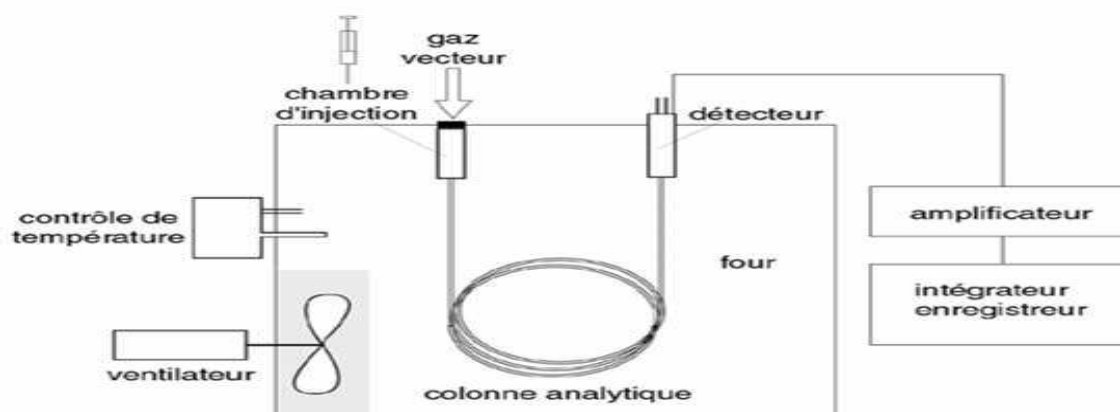


Figure III.7. Schéma représentatif de la chromatographie en phase gazeuse [8].

- **L'analyse de la fraction lourde:** est réalisée 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°final=300°C pendant 5minutes.

- **L'analyse de la fraction légère:** est réalisée 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 minute jusqu'à température finale=300°C pendant 5 minutes [1].

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

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

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. Les molécules acquièrent un excédent d'énergie et une charge devenant des ions, les ions se fragmentent, 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 amplifié 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.

La fraction saturée ou aromatique récupérée grâce à la CPL est laissée sécher sous une hotte, puis elle est solubilisée avec du dichlorométhane (DCM) avant d'être injectée manuellement.

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 (5% phényle méthyle sicloxane réticule); 30 m de longueur de 0.32 mm de diamètre. Ions demandés (M/Z):191,217.

Les grandes classes des biomarqueurs utilisés sont les tritérpanes ($M/Z=191$) et les stéranes ($M/Z=217$) [17].

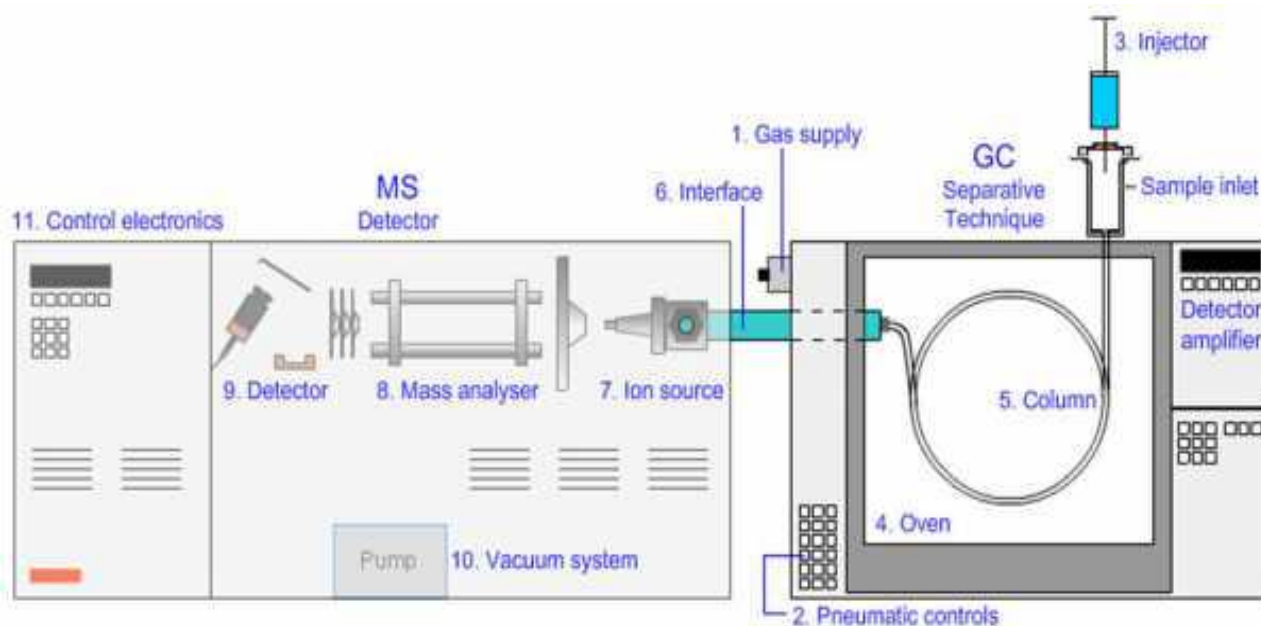


Figure III.8. Schéma représentatif de la chromatographie GC/MS [16]

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. INTRODUCTION

La caractérisation géochimique des extraits organiques des roches, nécessite en générale l'analyse de plusieurs échantillons soigneusement sélectionnés.

Les échantillons de roches (cuttings et carottes) sont choisis d'après leurs teneurs en carbone organique total (COT), leur potentiel pétrolier (S2) et leurs quantités d'hydrocarbures produites (S1). Ces échantillons appartenant aux niveaux les plus intéressants (niveau roche mère), et sont sélectionnés pour l'extraction et l'analyse géochimique de leur hydrocarbures libres (S1).

Dans ce chapitre sont intégrés les résultats de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire couplée à la spectrophotométrie de masse (GC/MS) des extraits et des huiles de la région d'étude (le bassin d'Illizi).

IV.2. METHODES DE TRAVAIL

Les échantillons à analysés sont trois extraits et trois huiles proviennent des roches mères de bassin d'Illizi.

- Le bassin d'Illizi

Le bassin d'ILLIZI est situé au Sud-Est du Sahara algérien, limité par les latitudes 29°30' et 26°30' nord et les longitudes 6° et 10° Est, avec une superficie de 100000 Km² environ, il est limité:

- A l'Est par le môle de Tihemboka de direction méridienne qui le sépare du bassin de Mourzouk.
- A l'Ouest, par la dorsale d'Amguid-Elbiod qui le sépare du bassin du Mouydir.
- Au Sud, par les affleurements Cambro-Ordovicien du Tassili des Ajers.
- Au Nord, par le môle d'Ahara de direction Est-Ouest qui le sépare du bassin de Berkine.

Du point de vue géologique, ce bassin est de type intracratonique (de plateforme assez stable).

La couverture sédimentaire est constituée de 2500 à 3500 m de sédiments paléozoïques et mésozoïques (affleurant à partir de la région de Zarzaitine vers le Nord), les séries paléozoïques sont limitées par deux discordances, panafricaine à la base et Hercynienne au sommet.

-Méthodes de caractérisations: les méthodes utilisées sont la chromatographie phase gazeuse et la spectroscopie GC/MS déjà citées dans le chapitre 3.

IV.3. RESULTATS ET DISCUSSION

Sur la base des résultats de carbone COT >0,5%, et de pyrolyse S1 >0,2 mg d'HC/g de COT (suivant les normes) qui indiquent que la roche mère est riche à potentiel pétrolier, trois échantillons ont été sélectionnés pour l'extraction et l'analyse géochimique des hydrocarbures libres. Ainsi que trois huiles appartenant aux différents niveaux de réservoir ont été analysées.

IV. 3.1. ETUDE DES CARACTERISTIQUES DES EXTRAITS

IV.3.1.1. Etude des caractéristiques des extraits par CPGC:

Les résultats d'étude des trois extraits par CPGC sont représentés dans le tableau IV.1 et les figures IV.1 et IV.2, et indiquent:

Origine des extraits:

- La distribution décroissante des n-alcanes dans les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse par CPGC montre que tous les extraits sont d'origine marine (annexe A1, A2, A3).

Maturité des extraits:

- Les valeurs des rapports Pr/nC17 (indicateur de maturation) et Ph/nC18 de l'extrait EXT 2 de 0,056 et 0,12 respectivement confirment la maturité de l'extrait (la norme: Pr/nC17 et Ph/nC18 $\leq 0,1$ Mature). Tandis que les valeurs de ces rapports pour l'extrait EXT 1 de 0,34 et 0,36 (La norme Pr/nC17 et Ph/nC18 $> 0,1$ immature), illustrent l'immaturité de l'extrait et ceci est confirmé par les valeurs des rapports indicateurs de maturité.

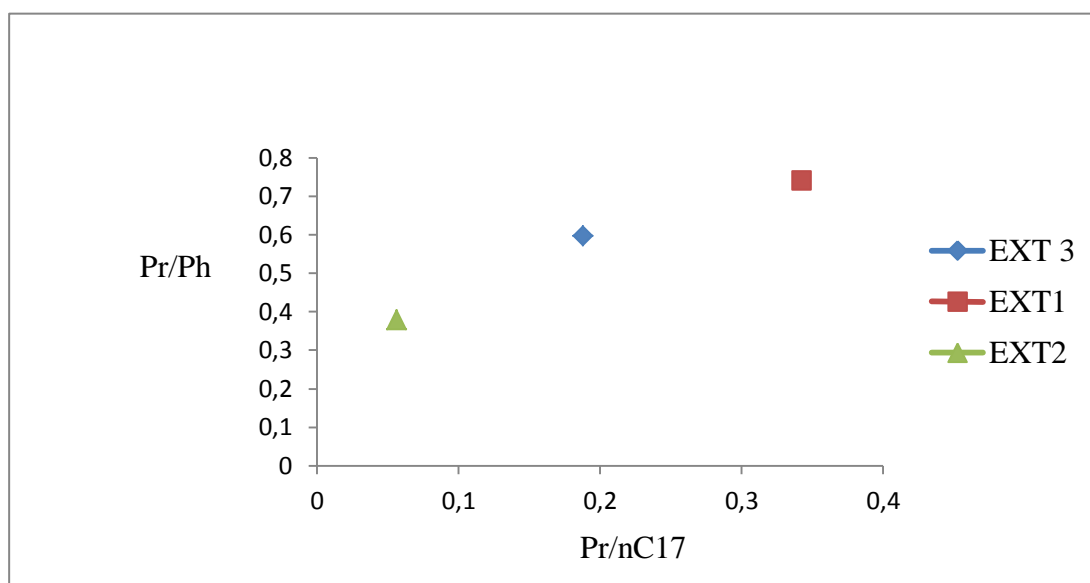
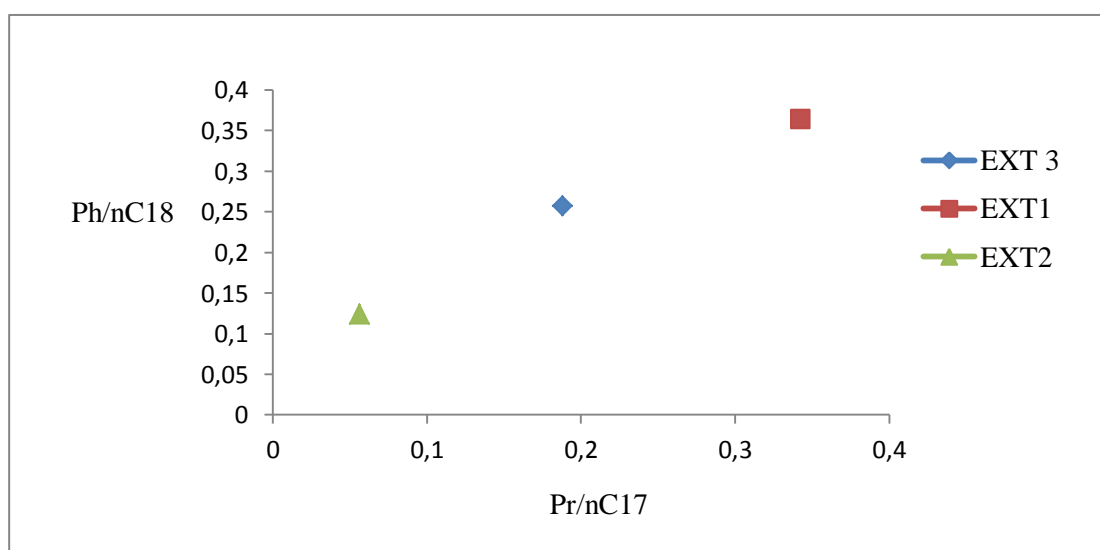
-Pour l'extrait EXT 3, les valeurs Pr/nC17 et Ph/nC18 sont 0,18 et 0,25 ($> 0,1$) respectivement, donc nous pouvons déduire l'immaturité de l'extrait.

Milieu de dépôt:

Les valeurs du rapport indicateur de l'environnement de dépôt Pr/Ph qui varient entre 0,37 et 0,74 montrent que tous les extraits sont déposés dans un milieu hyper réducteur (Pr/Ph < 1) (Tableau IV.1 et Figure IV.2).

Tableau IV. 1. Résultats des paramètres caractéristiques des extraits obtenus par CPGC

Extrait	Nc17	Pr	Nc18	Ph	Pr/Ph	Pr/nC17	Ph/nC18
EXT1	2911256	997716	3707315	1348004	0,74	0,34	0,36
EXT2	2743204	154912	3280212	408212	0,37	0,05	0,12
EXT 3	15671851	2952103	19251355	4945438	0,59	0,18	0,25

**Figure IV.1.** Diagramme d'anoxicité-maturité des extraits (CPGC)**Figure IV.2.** Diagramme maturité des extraits (CPGC)

IV.3.1.2. Etude de la fraction saturée des extraits par GC/MS

Les fragmentogrammes des extraits par GC/MS sont représentés dans les annexes 4, 5,6, à partir de celles-ci nous avons calculé les paramètres indicatifs illustrés dans le tableau IV.2.

Les résultats représentés dans le Tableau IV .2 et les Figures IV.3, 4, 5 indiquent que :

Origine des extraits:

- La valeur de 0,32 de rapport $C_{23} \text{ tricy} / C_{23} \text{ tricy} + C_{30} \text{ hop}$ de EXT 2 indique que les tèresanes tricyclique et pentacyclique coexistent en même quantité, avec une prédominance de pentacyclique montré par la faible présence des stéranes par rapport aux pentacycliques et confirmé par la valeur du rapport $C_{29\alpha\alpha R} / C_{30} \text{ hop}$ de 0,07, donc l'origine de l'extrait EXT 2 est marine alguaire- bactérien à tendance bactérienne.
- La valeur de rapport $C_{23} \text{ tricy} / C_{23} \text{ tricy} + C_{30} \text{ hop}$ de l'extrait EXT 1 est de 0,12 (elle est faible), cela montre que l'origine de EXT 1 est marine bactérienne.
- La valeur de rapport $C_{23} \text{ tricy} / C_{23} \text{ tricy} + C_{30} \text{ hop}$ de l'EXT 3 est de 0,30 et la valeur de $C_{29\alpha\alpha R} / C_{30} \text{ hop}$ est 0,19 donc l'origine est marine bactérienne à tendance alguaire; car la valeur de $C_{29\alpha\alpha R} / C_{30} \text{ hop}$ est faible mais pas nul).

Milieu de dépôt:

- Les valeurs de rapport $C_{29} \text{ Nhop} / C_{30} \text{ hop}$ varient entre 0,34 et 0,48 montrent que les extraits EXT 1 et EXT 2, EXT 3 sont déposés dans un milieu argileux ; car $C_{29} \text{ Nhop} / C_{30} \text{ hop} \leq 1$.

Degré de maturité des extraits:

- Pour l'extrait EXT1 les valeurs du rapport $T_s / T_s + T_m$ et de $C_{29\alpha\alpha S} / C_{29\alpha\alpha S} + C_{29\beta\beta R}$ et du $C_{29\beta\beta} / C_{29\beta\beta} + C_{29\alpha\alpha}$ qui sont 0,44 et 0,41 et 0,30 respectivement confirment les résultats trouvés par CPGC, ce qui indiquent l'immaturité de cet extrait; ($T_s / T_s + T_m$ et $C_{29\alpha\alpha S} / C_{29\alpha\alpha S} + C_{29\beta\beta R}$ et $C_{29\beta\beta} / C_{29\beta\beta} + C_{29\alpha\alpha} \leq 0,5$) (Figure IV.5).
- La valeur du rapport $T_s / T_s + T_m$ de l'EXT 2 est de 0,82 ; cela montre la maturité de ce dernier, la maturité est confirmée par les valeurs du rapport $C_{29\alpha\alpha S} / C_{29\alpha\alpha S} + C_{29\beta\beta R}$ de 0,43 et la valeur du rapport $C_{29\beta\beta} / C_{29\beta\beta} + C_{29\alpha\alpha}$ de 0,72 ($\geq 0,5$).

- Pour EXT 3 la valeur de $T_s/(T_s+T_m)$ est de 0,61, tandis que la valeur de $C_{29\alpha S}/C_{29\alpha S}+C_{29\beta\beta R}$ est de 0,46 et le rapport $C_{29\beta\beta}/C_{29\beta\beta}+C_{29\alpha\alpha}$ est de 0,37 ($\leq 0,5$) ; ces valeurs montrent l'immatunité de l'EXT 3 indiqué déjà par CPGC (Figure IV.5).

Tableau IV.2. Résultats des paramètres caractéristiques des extraits obtenus par GC/MS

Extrait	$C_{23tr}/(C_{23tr}+C_{30hop})$	$T_s/(T_s+T_m)$	C_{29Nhop}/C_{30hop}	$C_{29\alpha S}/C_{29\alpha S}+C_{29\beta\beta R}$	$C_{29\beta\beta}/C_{29\beta\beta}+C_{29\alpha\alpha}$	$C_{29\alpha R}/C_{30hop}$
EXT1	0,122802	0,447300	0,480360	0,416715	0,305658	0,070971
EXT2	0,328292	0,826703	0,346909	0,439262	0,720019	0,076331
EXT3	0,300709	0,615624	0,477708	0,460214	0,373736	0,196761

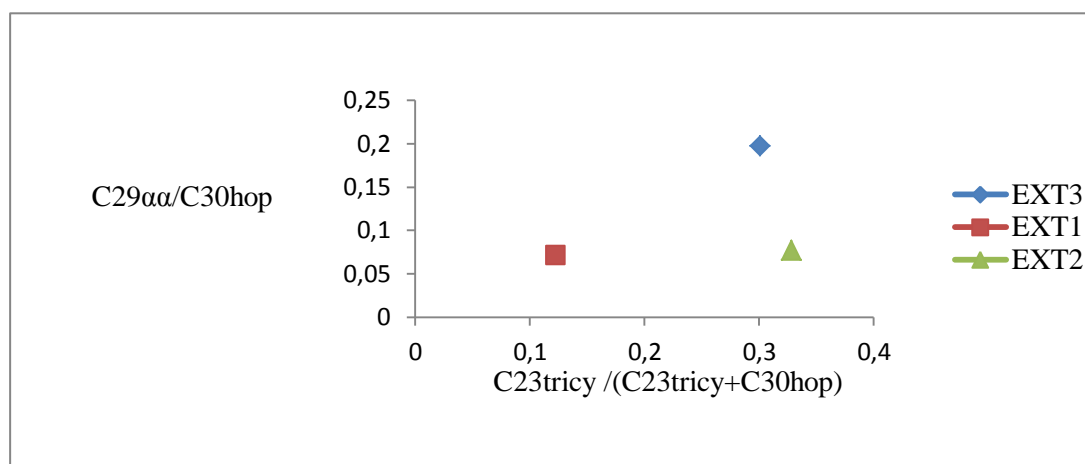


Figure IV.3. Diagramme de type de la matière organique des extraits (GC/MS)

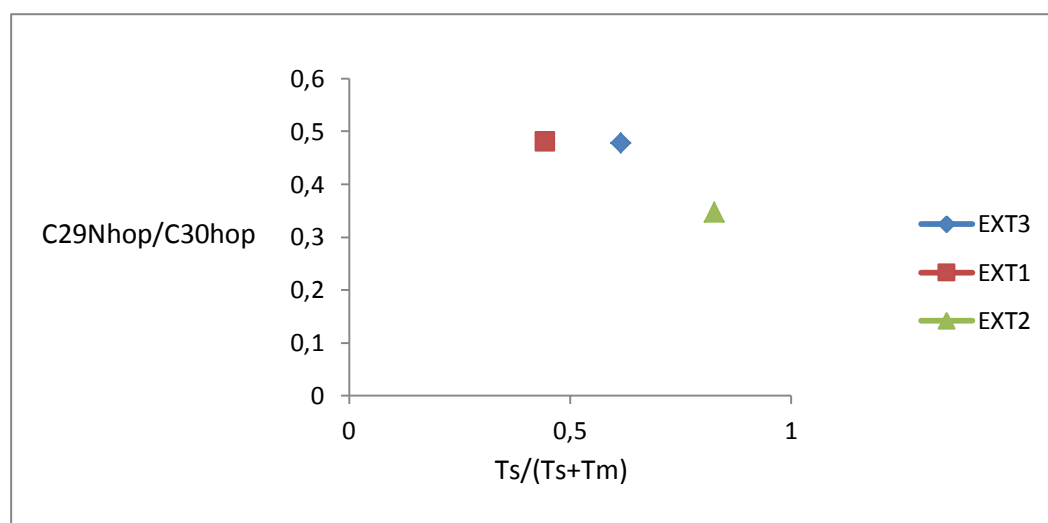


Figure IV.4. Diagramme de milieu de dépôt des extraits (GC/MS)

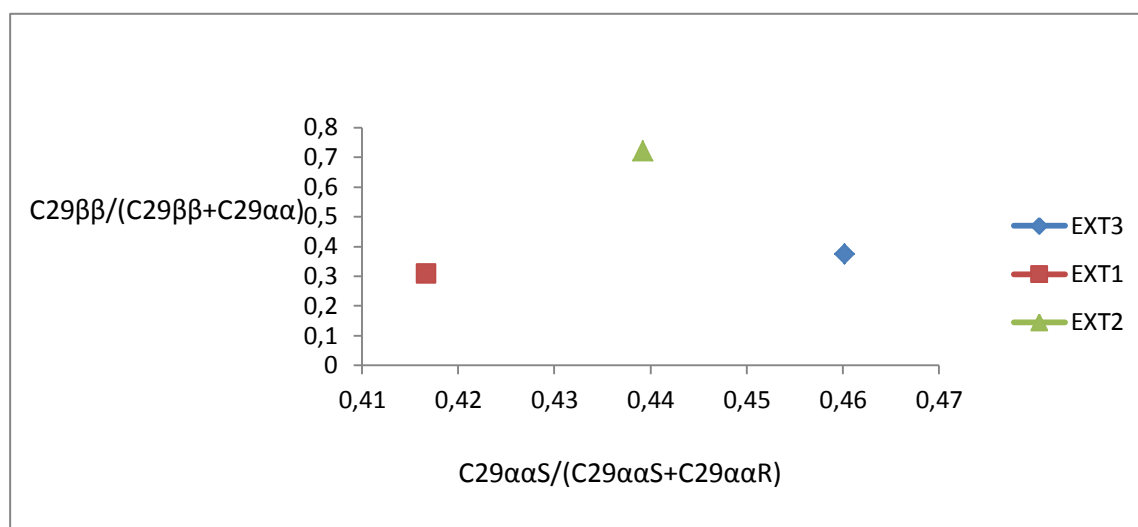


Figure IV.5. Diagramme de maturité des extraits (GC/MS)

IV.3.2. ETUDE DES CARACTERISTIQUES DES HUILES

IV.3.2.1. Etude des huiles par CPGC

Origine:

- La distribution des n-alcanes pour toutes les huiles est régulièrement décroissante (annexes 7, 8, 9), et les valeurs du rapport $Pr/nC17 \leq 0,5$ montrent que les trois huiles sont issues d'une matière organique de type marin [3].

Milieu de dépôt:

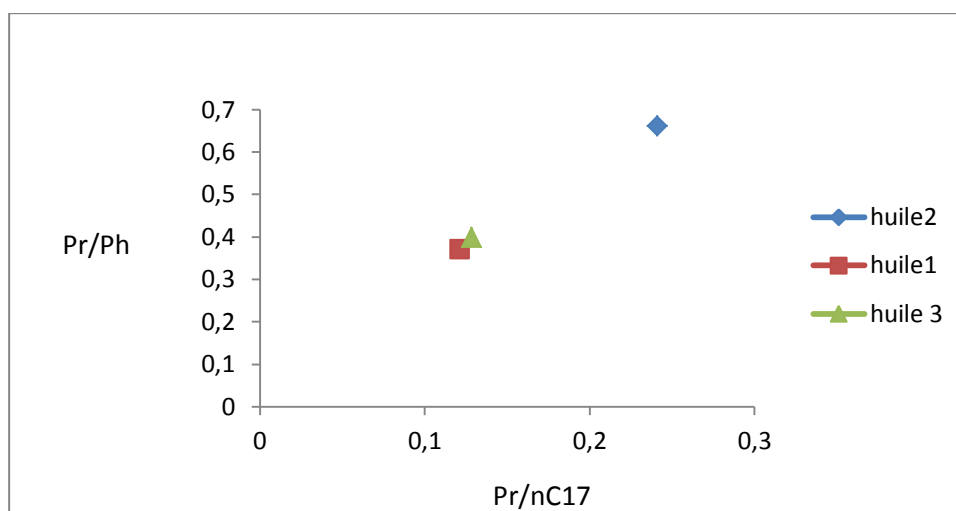
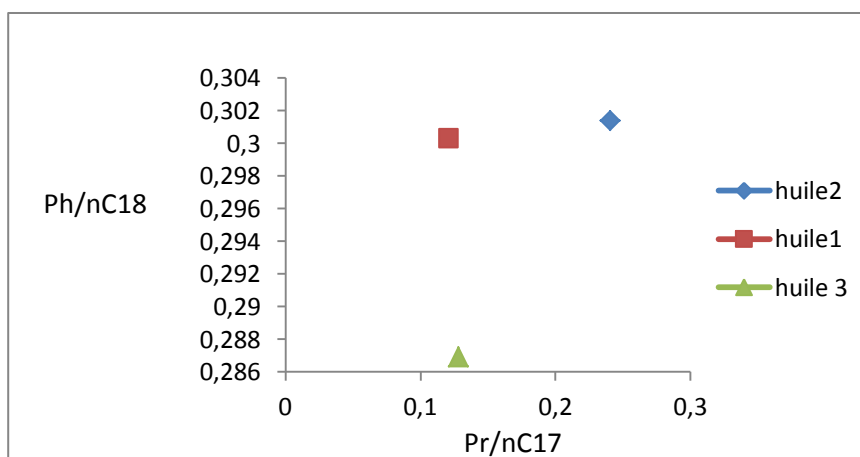
- La variation des valeurs du rapport Pr/Ph entre 0,36 et 0,65 ($Pr/Ph < 1$) montrent qu'elles sont issues d'un milieu hyper-réducteur (Tableau IV.3 et Figure IV.6).

Degré de maturité:

- Les valeurs des deux rapports indicateurs de maturité $Pr/nC17$ et $Ph/nC18$ inférieur à 1 pour l'huile) et qu'elles varient entre 0,12 et 0,30 montrent que toutes les huiles sont matures (Figure IV.7)

Tableau IV.3. Résultats des paramètres caractéristiques des huiles obtenues par CPGC

Huile	Nc17	Pr	Ph	Nc18	Pr/nC17	Pr/Ph	Ph/nC18
Huile1	11795015	1435139	3885764	12939816	0,121673	0,369332	0,300295
Huile2	5860322	1413236	2141886	7106814	0,241153	0,659809	0,301384
Huile 3	11712888	1507761	3786038	13195361	0,128726	0,398242	0,286921

**Figure IV.6.** Diagramme d'anoxicité – maturité des huiles (CPGC)**Figure IV.7.** Diagramme de maturité d'huiles (CPGC)

IV.3.2.2. Etude de la fraction saturée des huiles par GC/MS:

Les paramètres caractéristiques des huiles sont obtenus par traitements des fragmentogrammes GC/MS représentés dans les annexes 10,11, 12.

Les résultats d'étude de la fraction saturée des huiles sont représentés dans le tableau IV.4 et la figure IV.8 et indiquent que:

Origine:

- Pour l'huile1 les valeurs des rapports $C_{23tricy}/C_{23tricy}+C_{30hop}$ et de $C_{29sté\alpha\alpha}/C_{30hop}$ qui sont 0,28 et 0,015 respectivement, sont faibles et proches à zéro ; ce qui confirme que cette l'huile a une origine marine bactérienne à tendance bactérienne.
- L'huile 2 est générée par une matière organique de type marin bactérien (mixte) à tendance bactérienne, vu les valeurs des deux rapports $C_{23tricy}/C_{23tricy}+C_{30hop}$ et $C_{29sté\alpha\alpha}/C_{30hop}$ qui sont 0,25 et 0,037 respectivement.
- Pour l'huile3 la valeur de rapport $C_{23tricy}/C_{23tricy}+C_{30hop}$ qui est de 0,42 montre que cette huile est d'origine algaire car ($C_{23tricy} \approx C_{30hop}$).

Milieu de dépôt:

- Les valeurs du rapport C_{29Nhop}/C_{30hop} des trois huiles qui varient entre 0,08 et 0,95 ($C_{29Nhop}/C_{30hop} \leq 1$) montrent qu'elles sont issues d'un milieu argileux. (Figure IV.9)

Degré de maturité:

- Les valeurs des rapports indicateurs de maturation $C_{29\alpha\alpha S}/(C_{29\alpha\alpha S}+C_{29\alpha\alpha R})$ varient de 0,43 et 0,58 aussi $C_{29\beta\beta}/(C_{29\beta\beta}+C_{29\alpha\alpha})$ varient de 0,53 et 0,57 ($\geq 0,5$). montrent que toutes les huiles sont matures (FigureIV.10).

La maturité de ces huiles est confirmée par les résultats de rapport $T_s/T_s+T_m (\geq 0,5)$ qui sont varient entre 0,53 et 0,76 (Tableau IV.4).

Tableau IV.4. Résultats des paramètres caractéristiques des huiles obtenus par GC/MS

Huile	$C_{23tr}/(C_{23tr}+C_{30hop})$	$T_s/(T_s+T_m)$	C_{29Nhop}/C_{30hop}	$C_{29\alpha\alpha S}/(C_{29\alpha\alpha S}+C_{29\alpha\alpha R})$	$C_{29\beta\beta}/(C_{29\beta\beta}+C_{29\alpha\alpha})$	$C_{29sté\alpha\alpha}/C_{30hop}$
Huile 1	0,286011	0,761643	0,083546	0,583198	0,561191	0,015802
Huile 2	0,259622	0,535806	0,954358	0,431177	0,539711	0,037380
Huile3	0,421285	0,741255	0,873791	0,516424	0,577736	0,028933

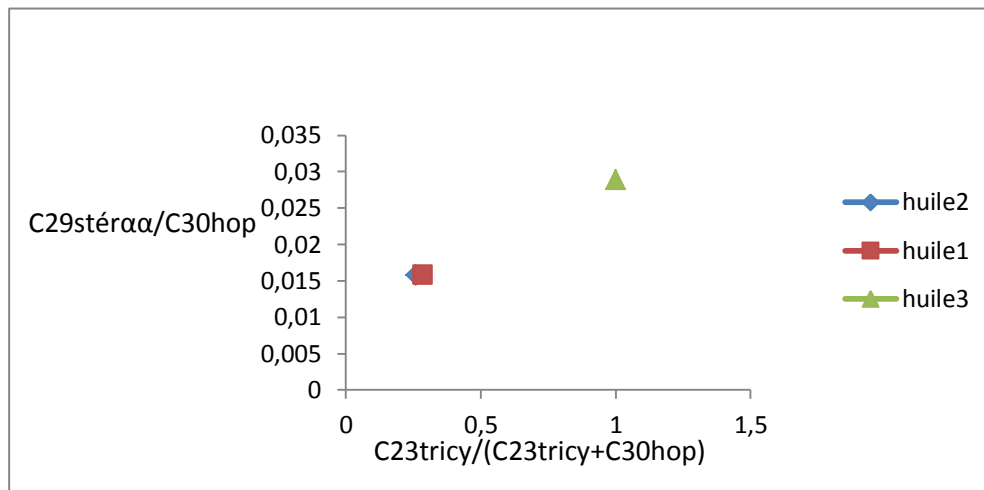


Figure IV.8. Diagramme de type de matière organique des huiles (GC/MS)

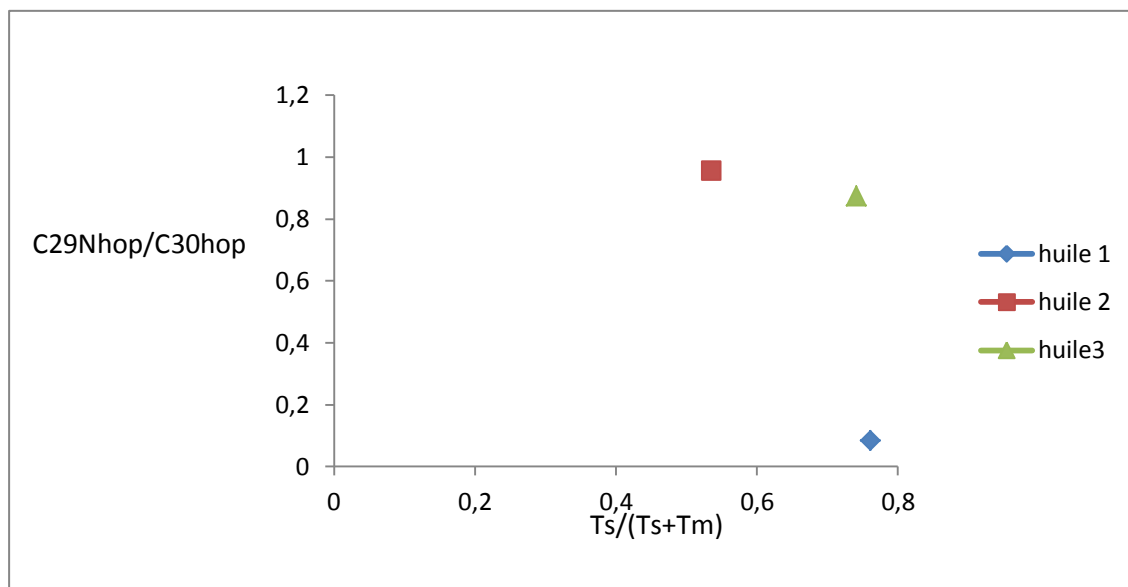


Figure IV.9. Diagramme de milieu de dépôt des huiles (GC/MS)

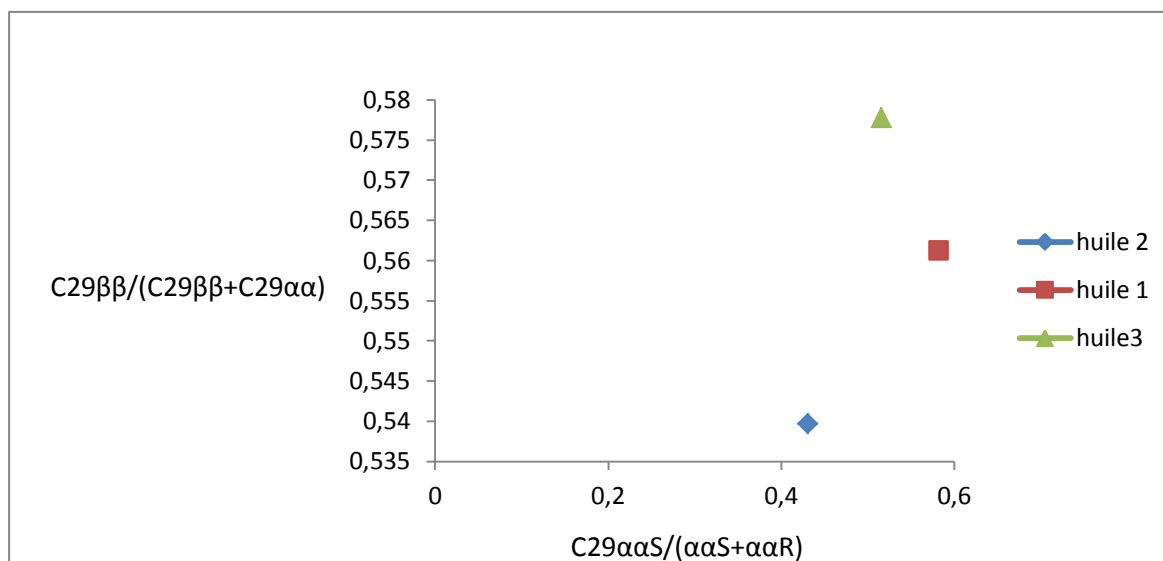


Figure IV.10. Diagramme de maturité des huiles (GC/MS)

IV.4. LES CORRELATIONS

IV.4.1. Corrélation extrait / extrait

L'analyse par CPGC et GC/MS a montré que les extraits se divisent en trois groupes:

- Le premier groupe est marin-bactérien renferme l'extrait EXT 1.
- Le deuxième groupe est marin alguaire-bactérien à tendance bactérienne renferme l'extrait EXT 2.
- Le troisième groupe est marin bactérienne à tendance alguaire renferme l'extrait EXT 3.

IV.4.2. Corrélation huiles / huiles

D'après les résultats d'analyse obtenus par CPGC et GC/MS, les huiles se divisent en deux groupes.

- Le premier groupe renferme l'huile 1 et l'huile 2 qui sont générées par une matière organique de type marin bactérienne à tendance bactérien.
- Le deuxième groupe renferme huile 3, qui est générée par une matière organique d'origine alguaire.

IV.4.3. Corrélation huile / extrait (roche mère)

A partir des résultats d'analyses par CPGC et GC/MS nous pouvons dire que:

- Les extraits EXT 1 et EXT 3 n'ont pas participé à la génération des huiles parce qu'ils sont immatures.
- Les deux huiles: huile 1 et huile 2 sont générées par la roche mère de l'EXT 2.

- L'huile 3 a été générée par une autre roche mère (Figure IV. 11).

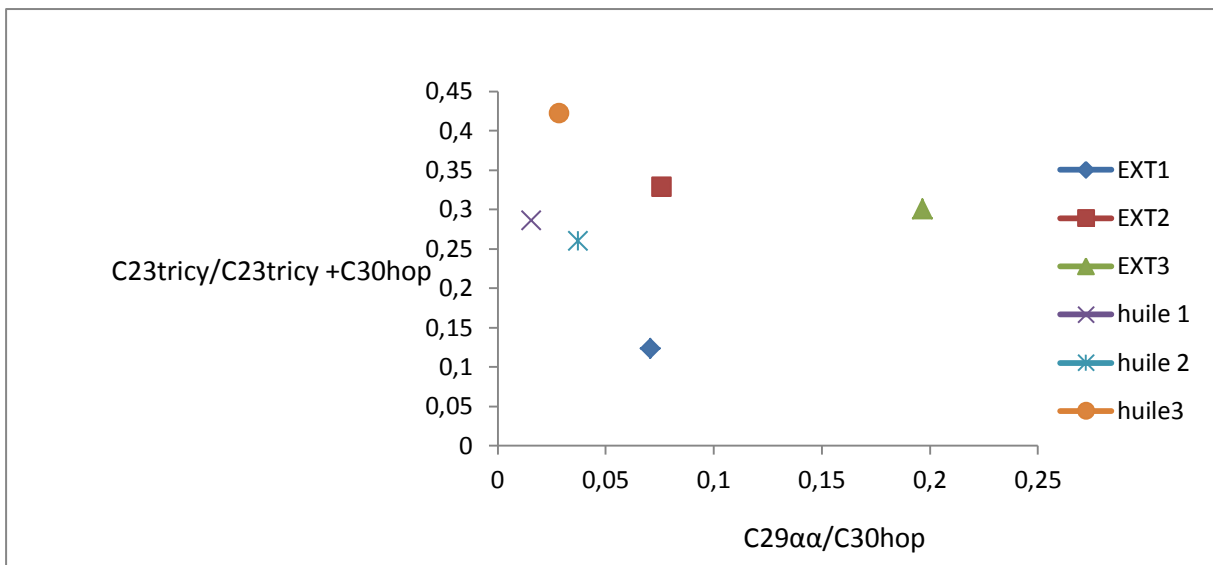


Figure IV.11. Diagramme de type de matière organique des huiles-extraits (GC/MS)

CONCLUSION

La caractérisation géochimique des extraits organiques des roches mères, nécessite en générale l'analyse de plusieurs échantillons soigneusement sélectionnés.

Dans ce travail nous avons étudié les caractéristiques géochimiques de trois échantillons d'extraits et trois échantillons d'huiles proviennent de bassin d'ILLIZI, ces échantillons ont été sélectionnés sur la base des résultats de carbone COT >0,5%, et de pyrolyse S1 >0,2 mg d'HC/g de COT qui indiquent que la roche mère est riche, à potentiel pétrolier.

Ce travail nous a permis de savoir l'origine, le type, et la maturité des échantillons étudiés. Les résultats de l'ensemble des analyses par CPGC et GC/MS montrent que:

Les huiles: huile 1 et huile 2 et huile 3, et l'extrait EXT 2 sont matures avec un milieu de dépôt argileux.

L'EXT 1 et EXT 3 sont immatures avec un milieu de dépôt argileux.

En se basant sur les milieux de dépôt, les origines et les degrés de maturité, nous pouvons conclure que:

- Les huiles: huile 1 et huile 2 sont générées par l'extrait EXT 2.
- Les extraits EXT 1 et EXT 3 n'ont pas généré les trois huiles étudiées.
- L'huile 3 a été générée à partir d'une autre roche mère (autre extrait).

Enfin, ce travail nous a permis d'avoir une expérience professionnelle dans le domaine de pétrole, et de gisement.

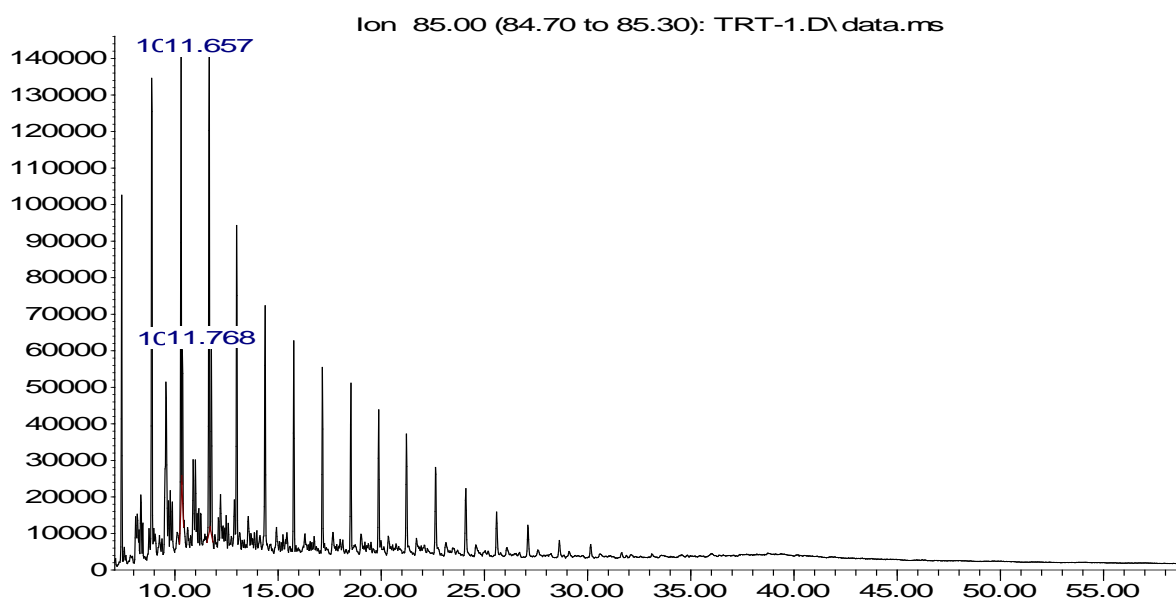
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Mehenni Nabila, Etude géochimique du permis de M'Zaid et du gisement de Hassi Messaoud, rapport d'habilitation, DTD, (2009).
- [2]. Boudis Ahmed, Caractérisation géochimique des huiles du bassin de Berkine, rapport d'induction DTD, (2001).
- [3]. Sefia Soumia, Caractérisation géochimique des huiles du gisement de Hassi Messaoud, Mémoire de fin d'études, Université de Boumerdès, (1999).
- [4]. Soltani Mohamed, Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries gram négatives hydrocarbonoclastes, variation en fonction de la source de carbone, Thèse de Doctorat, Paris, (2004).
- [5]. Craig et al, Geology of East Lybia symposium, Benghazi, Lybia, (2004).
- [6]. Mebarek Amrani, Caractérisation géochimique des extraits de la matière organique du Bassin de Berkine, Mémoire de fin d'études, Université de Boumerdès, (2001).
- [7]. Pierre le metayer, Marqueurs biologéochimiques d'environnements marins de l'obligocène du fossé rhénan, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (2007).
- [8]. Yahiat Abd elghani, Etude géochimique des huiles et extraits du Bassin de Oued Mya, rapport de fin d'induction, (2015).
- [9]. Mekki Daouadji Fatiha, Etude géochimique de la matière organique Siluro, dévonienne et les huiles péparties dans le permis de recherche de In Amenas, thèse de Magister, IAP, Boumerdès, (2001).
- [10]. Paul Philp, Petroleum and reservoir géochimistry for exploration géologiste, géochimists and engineers, University of OKLAHOMA.
- [11]. Peters, K. E et Moldowan J.M, The Biomarker Guide «interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments», (1993).
- [12]. Durand, B, A, History of organic géochemistry, oil and Gas science and Technology, Revue de l'institut français de pétrole (2003).
- [13]. Mokri Yacine, Caractérisation géochimique de la matière organique du Silurien Argileux de la région de Rhourde Nouss, Bassin de Berkine, rapport de fin d'induction (2015).
- [14]. Affane M'hamed, Caractérisation géochimique des extraits de matière organique et des huiles du Bassin d'Illizi, Mémoire de fin d'études, CRD, (1995).
- [15]. Boukendakji Karima, Etude géochimique du passage dévonien supérieur- carbonifère inférieur de Bassin de Ghadamès, Mémoire de fin d'études, USTHB, (1997).

- [16].Moulouel Naima, Etude géochimique de la matière Siluro- dévonienne et les huiles du permis IN- Amenas Bassin d'Illizi, Mémoire d'ingénieur, IAP, Boumerdès, (2005).
- [17]. Mouzaia El Abid, Caractérisation géochimique de la matière organique du Silurien du Bassin d'Oued Mya, rapport de fin d'induction, (2015).
- [18].Ait Ah Malha, les méthodes d'analyses géochimiques des extraits de matière organique, Rapport de stage, CRD, (2014-2015).
- [19]. Benyahia Amel et Fecih Soumia, Etude géochimique des huiles et des extraits des roches du bassin de Oued Mya, Mémoire fin d'étude,(Juin 2017).
- [20]. Alliliche Mourad, Etude géochimique des huiles et extraits du Bassin d'Illizi, CRD, (Juin 2015).
- [21]. Tissot and Welte, petroleum formation and occurrence, (1984).

LES ANNEXES:**Les chromatogrammes des extraits par CPGC :**

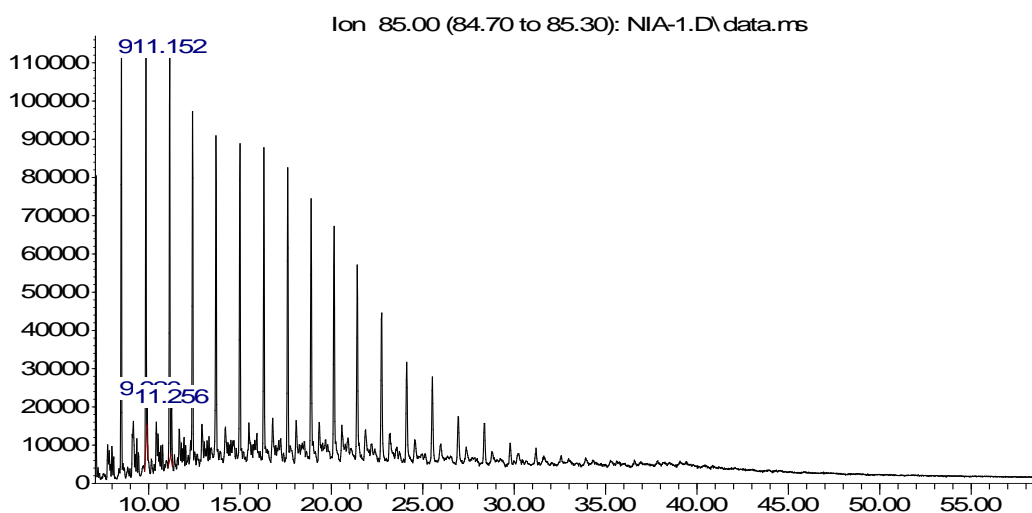
Abundance



Time-->

Figure A.1: Chromatogramme de l'extrait du sondage EXT 1

Abundance



Time-->

Figure A.2: Chromatogramme de l'extrait du sondage EXT2

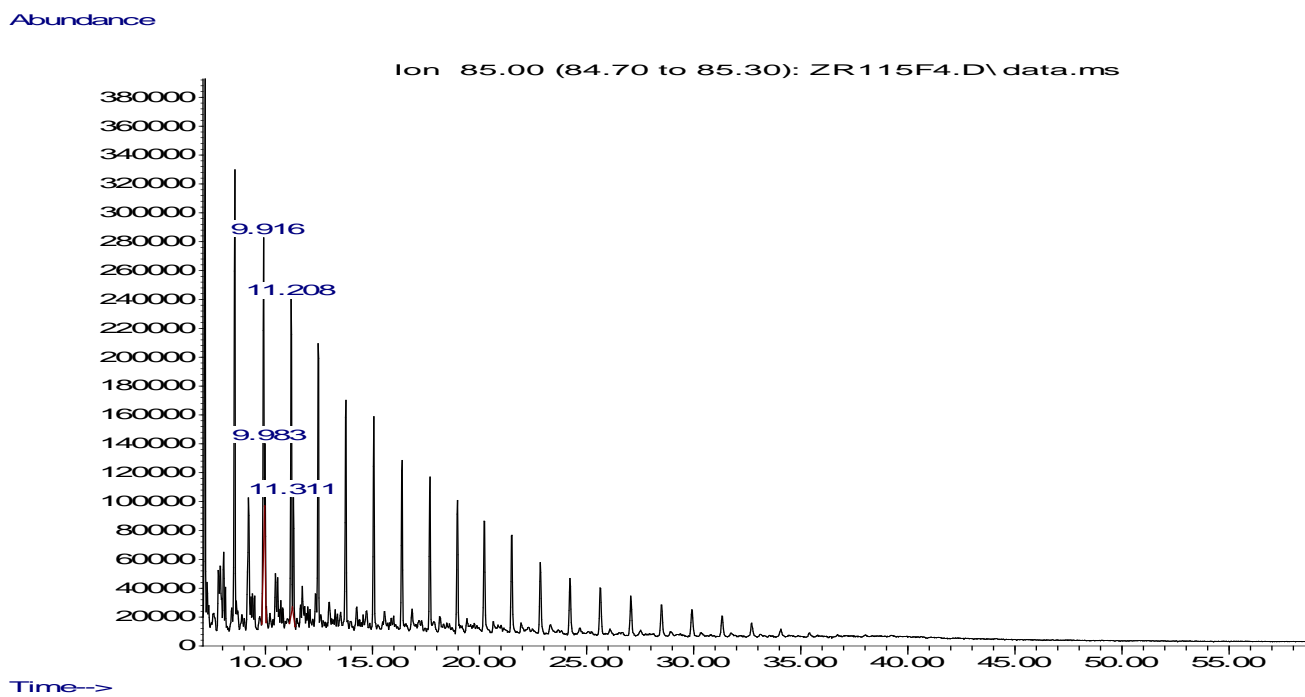


Figure A.3: Chromatogramme de l'extrait du sondage EXT 3

Les fragmentogrammes des extraits par GC/MS :

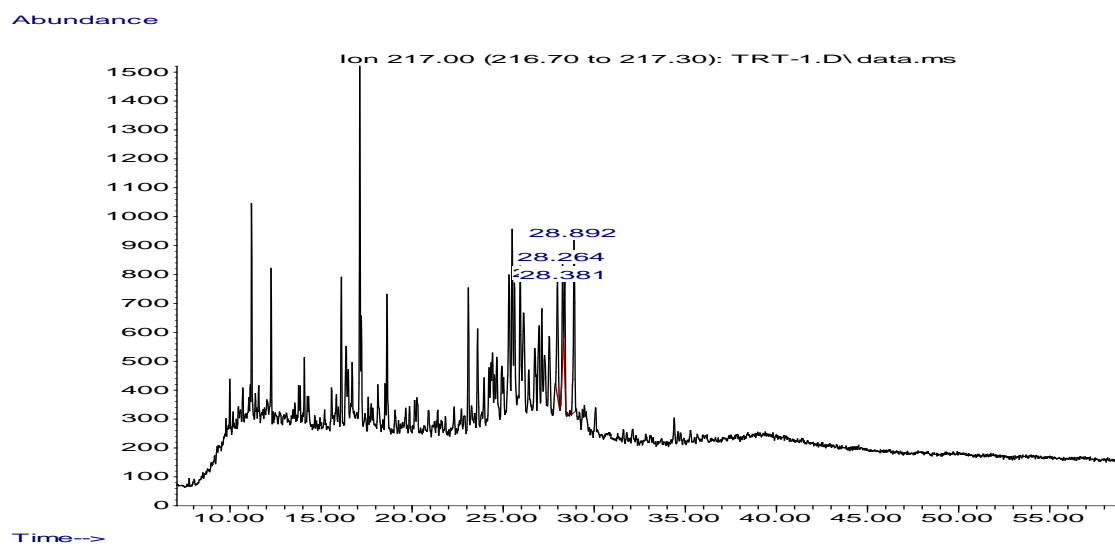
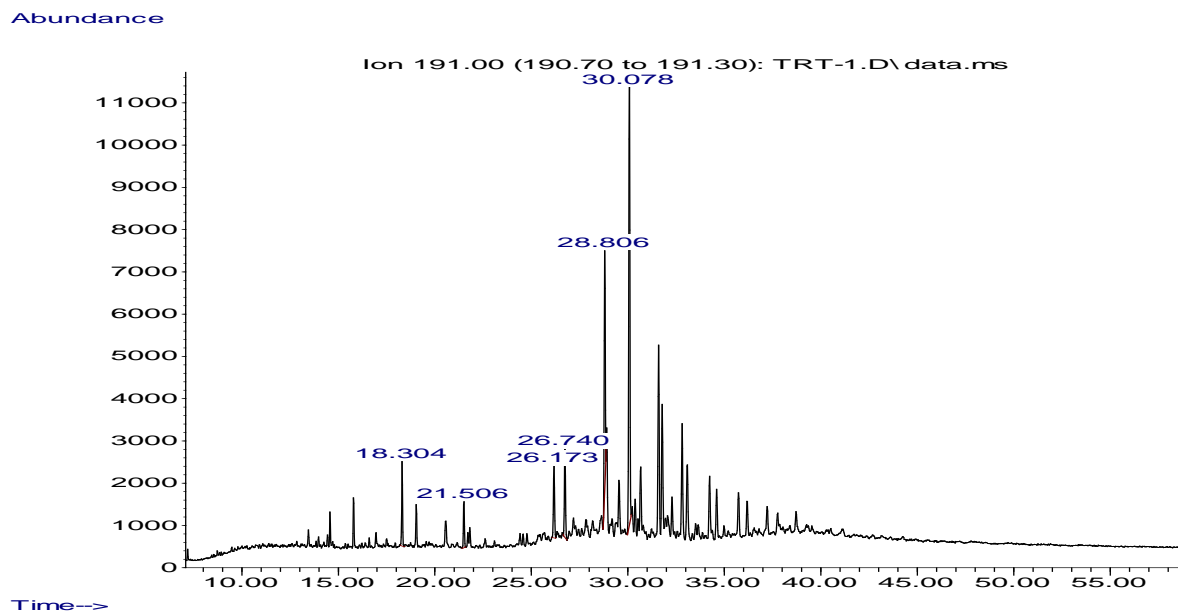
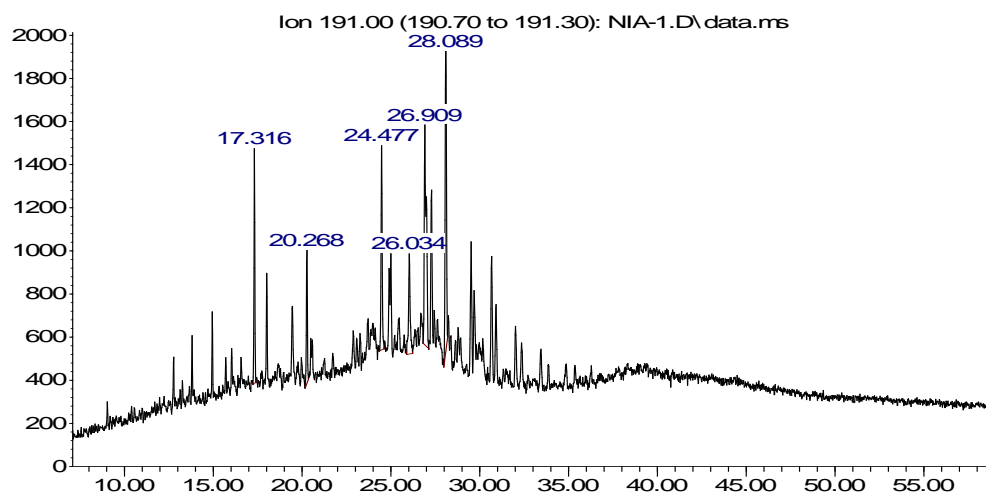


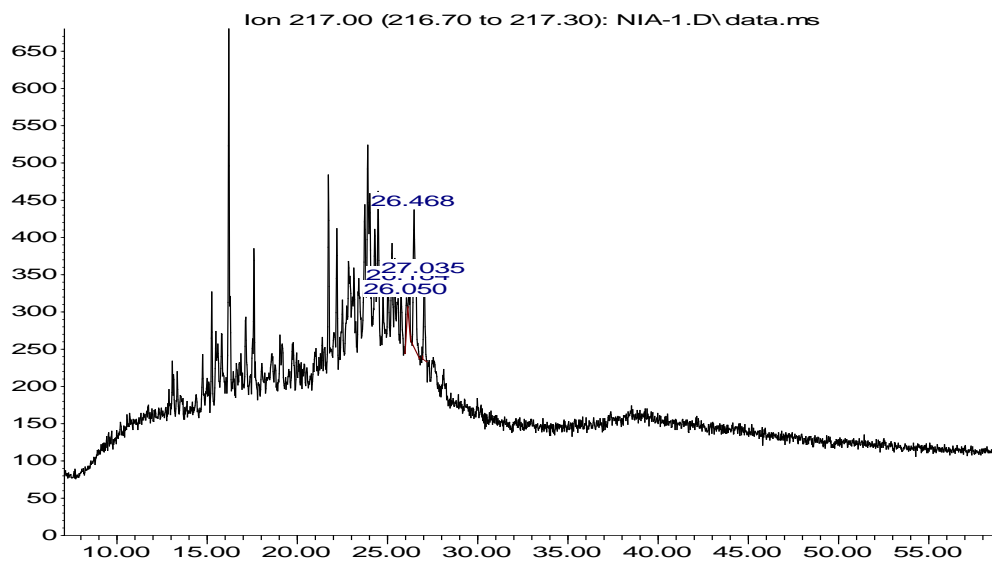
Figure A.4: Fragmentogramme du sondage EXT1 par GC/MS

Abundance



Time→

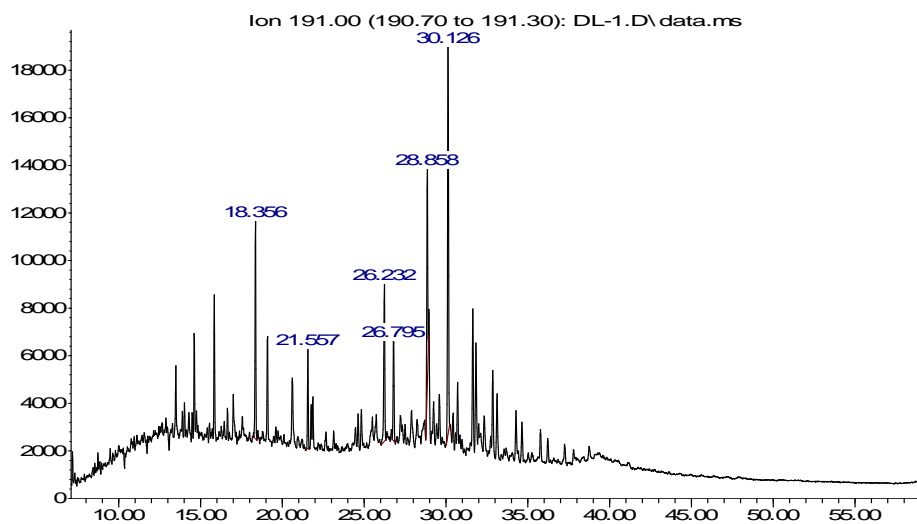
Abundance



Time→

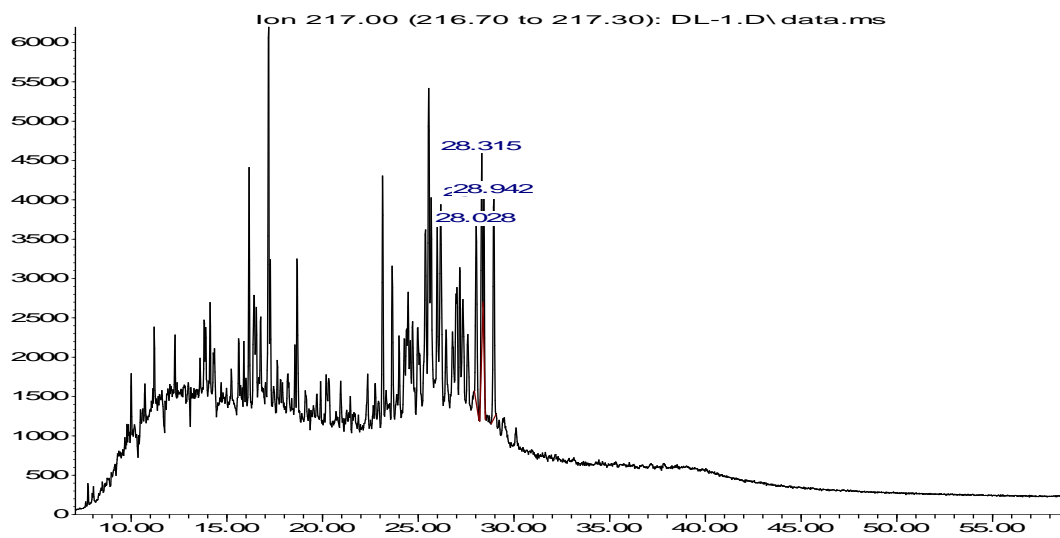
Figure A.5: Fragmentogramme du sondage EXT 2 par GC/MS

Abundance



Time-->

Abundance



Time-->

Figure A.6: Fragmentogramme du sondage EXT 3 par GC/MS

Les chromatogrammes de la fraction lourde des huiles par CPGC:

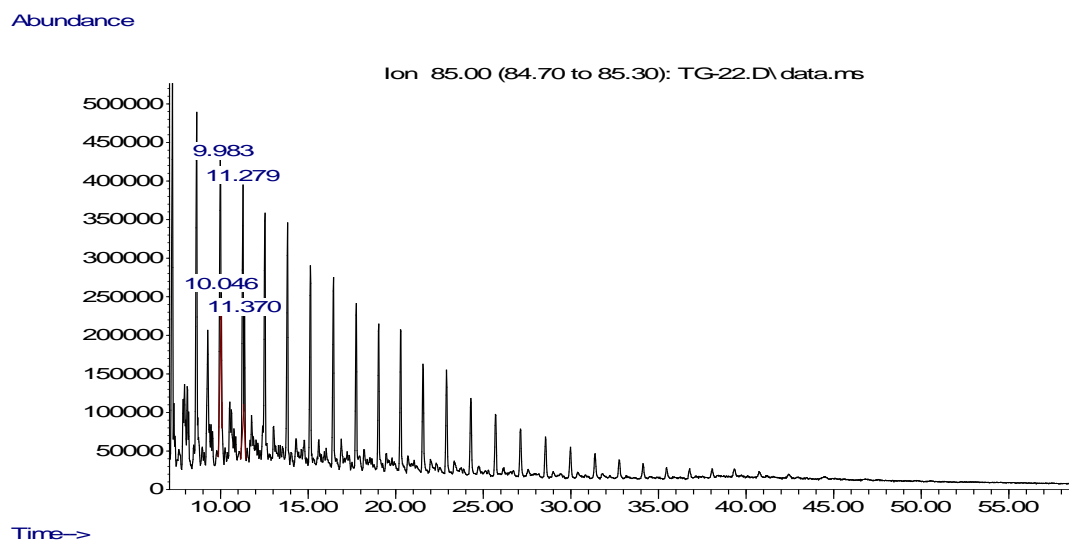


Figure A.7: Chromatogramme de la fraction lourde de l'huile 1 par CPGC

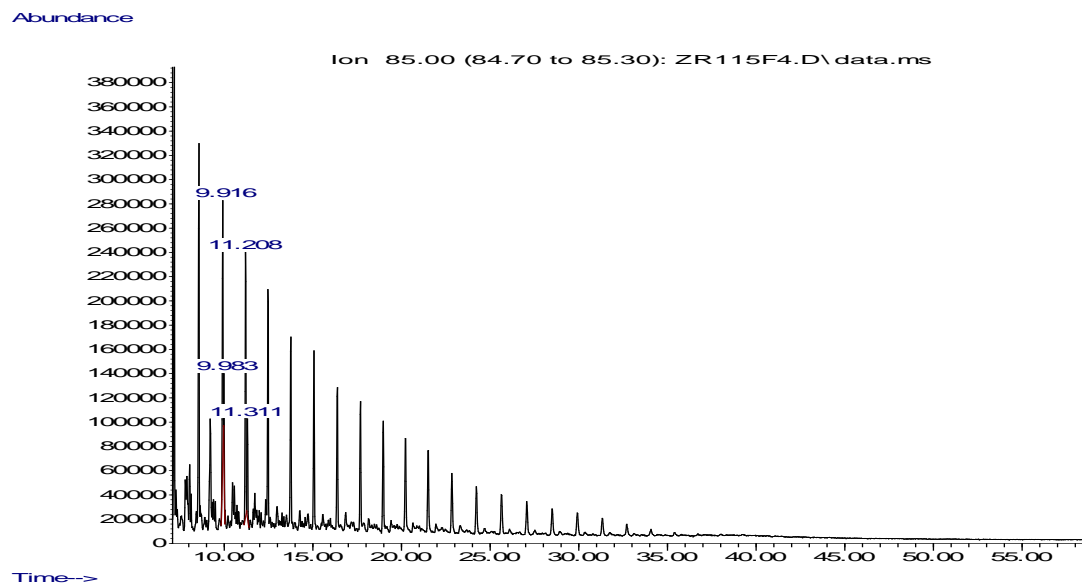


Figure A.8: Chromatogramme de la fraction lourde de l'huile 2 par CPGC

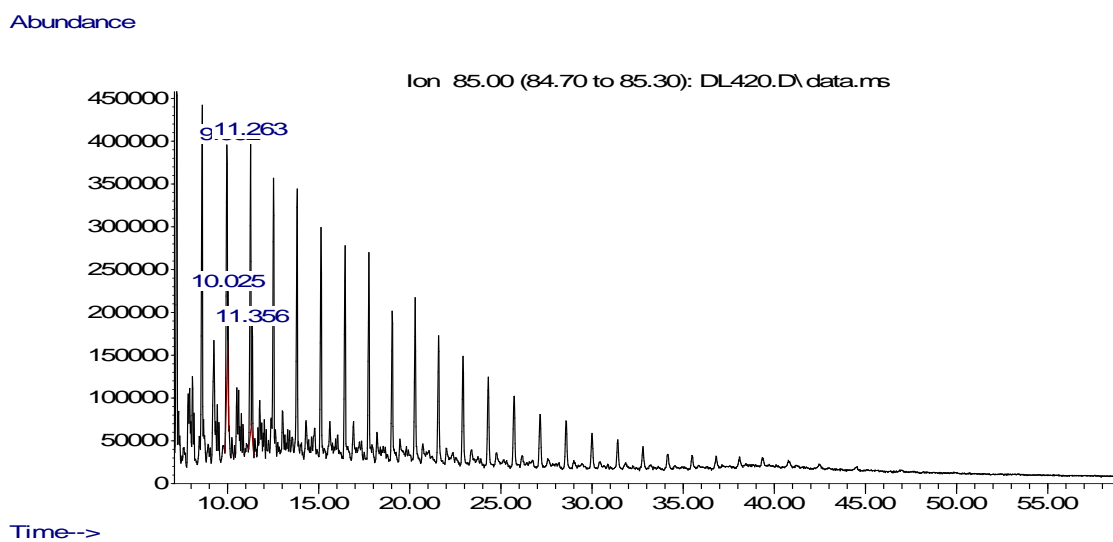
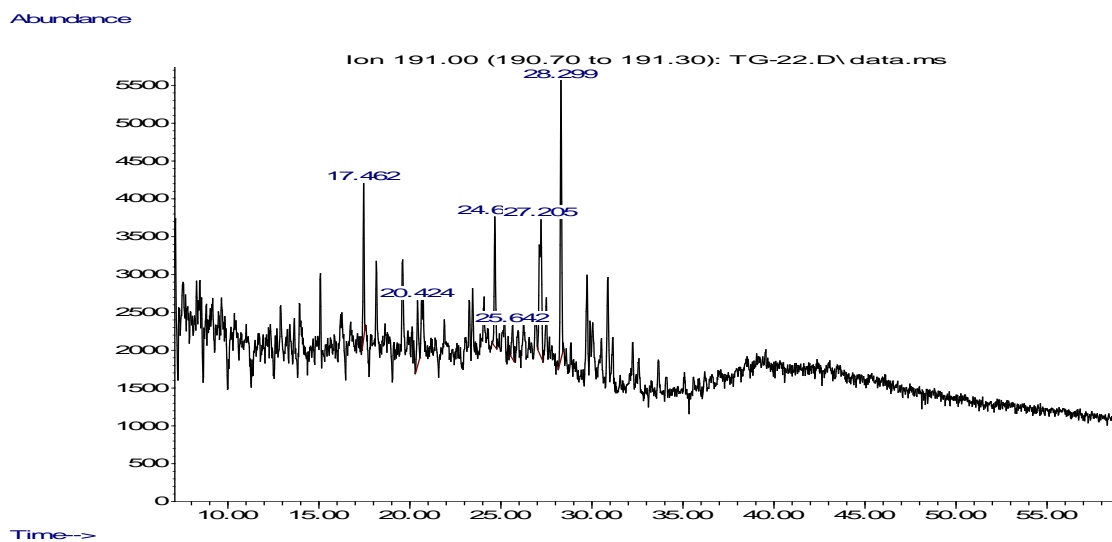


Figure A.9: Chromatogramme de la fraction lourde de l'huile 3 par CPGC

Annexes: Les fragmentogrammes des huiles par GC/MS



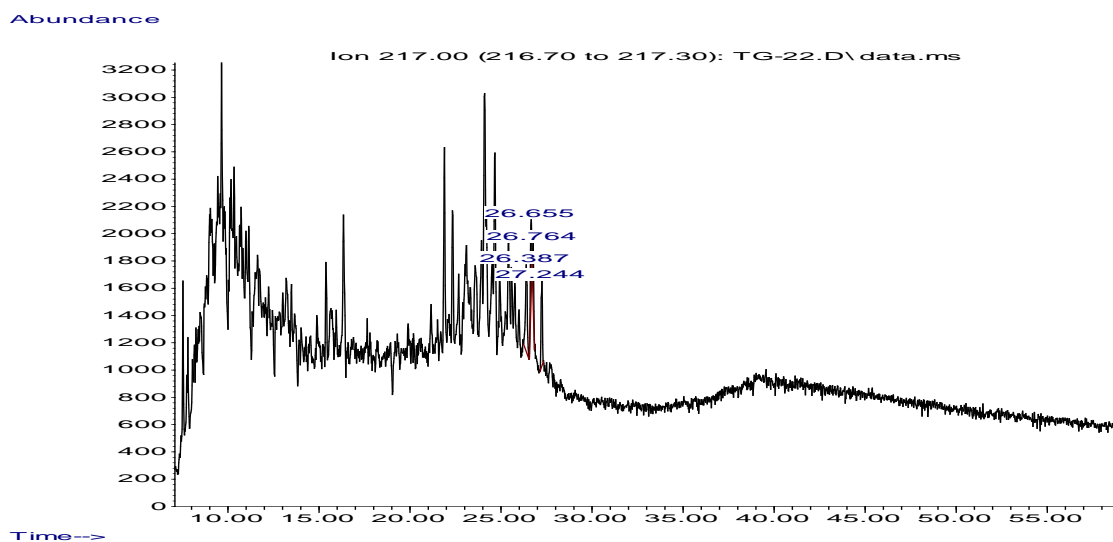


Figure 10: Fragmentogramme de l'huile 1 par GC/MS

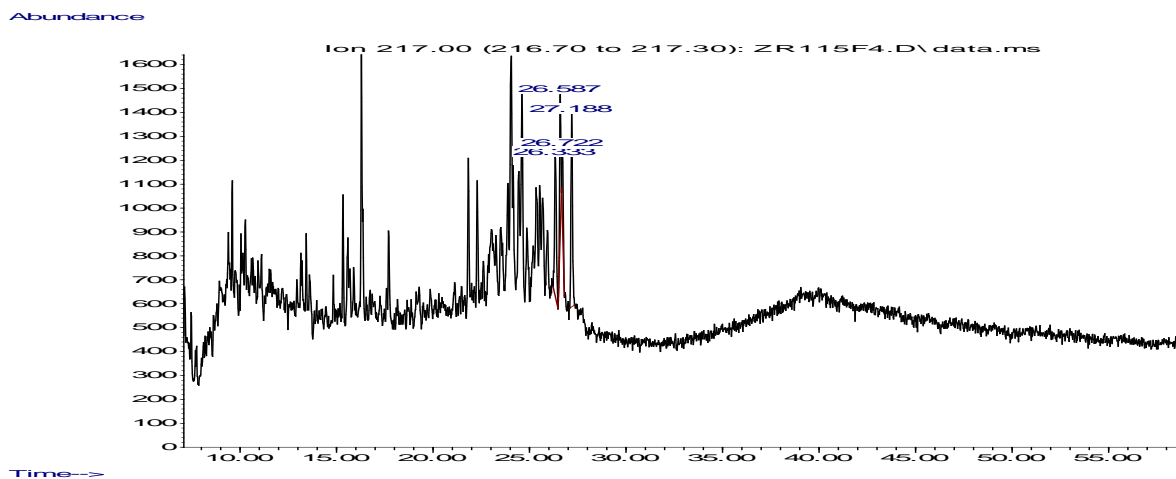
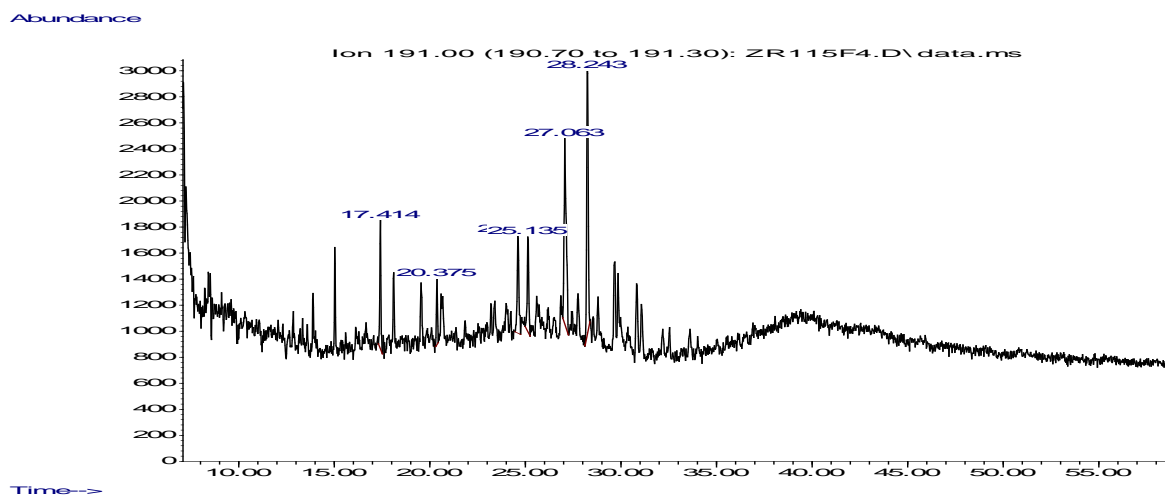


Figure 11: Fragmentogramme de l'huile 2 par GC/MS

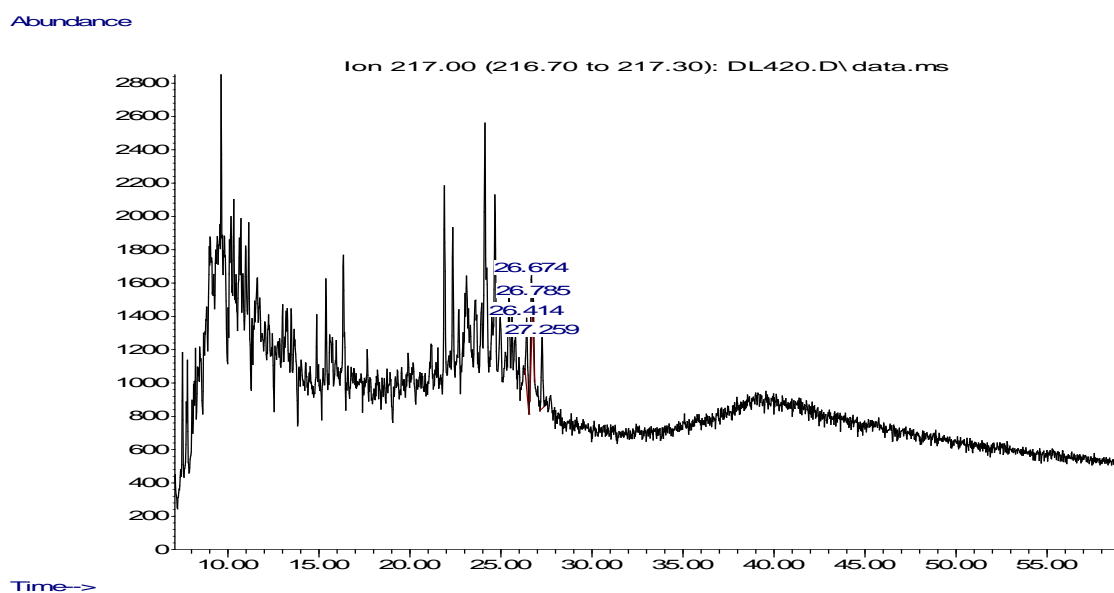
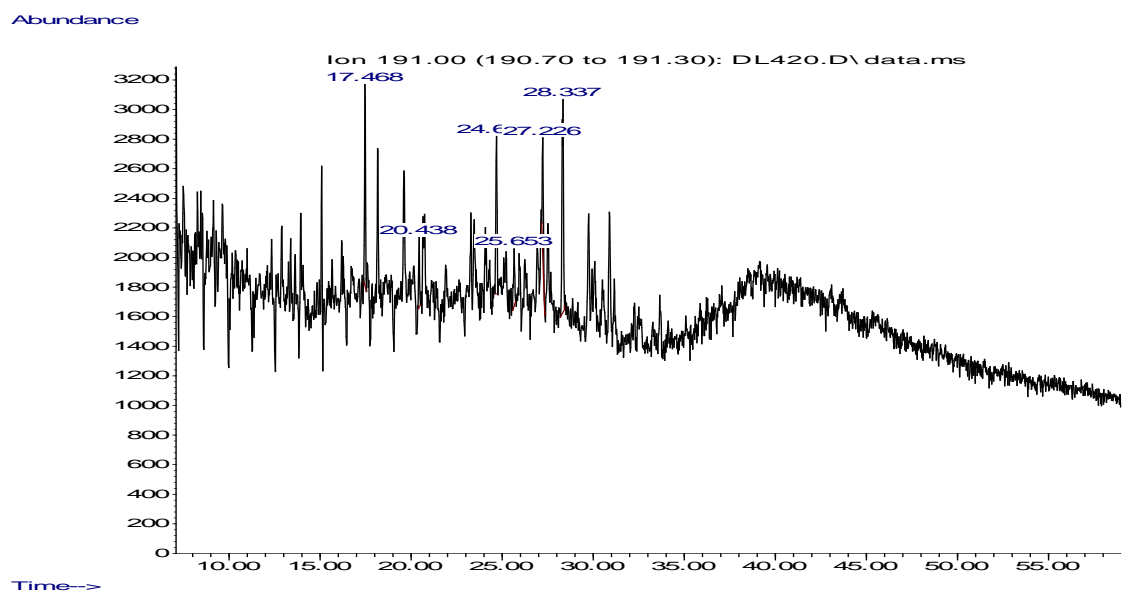


Figure A.12: Fragmentogramme de l'huile 3 par GC/MS