

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



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

Thème:

**Etude géochimique des huiles et des condensats
prélevés dans différents gisements du bassin de
OUED MYA**

Réalisé par:

Mlle BENTALHA AMIRA

Mme CHETTIR NADJET

Promoteur :

Mr. HACHEMI

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

ملخص

يهدف هذا العمل لإجراء دراسة جيوكيميائية على الزيوت والمستخلصات حوض واد ميا من اجل تحديد نوع المادة العضوية وبيئة التطور.

وبسبب هذا الوضع الوبائي الذي نعيشه (انتشار كورونا فيروس covid 19) لم نستطيع اجراء الجزء التطبيقي في مركز البحث والتطوير(سوناطراك) واكتفينا بمعالجة الجزء النظري.

Résumé

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

Compte tenu de la conjoncture actuelle (pandémie de Coronavirus COVID-19), ces analyses n'ont pu être réalisées au niveau du laboratoire du centre de recherche SONATRACH (CRD). Nous nous sommes contentés de développer uniquement l'aspect théorique.

Abstract

This work aims to make a syudy geochemical on the rocks and oils basin OUED MAY, to derermine the type of organie matter, the middole of progress, of progress,and also the degree of trend of these oils ,and these extracts , in order to make correlations between them.

Given the current economic situation (Coronavirus COVID-19 pandemic), these analyzes could not be carried out at the laboratory level of the SONATRACH research center (CRD). We contented ourselves with developing only the theoretical aspect



Remerciements

Nous remercions en premier « Allah le plus puissant » qui nous a donné du courage et de la volonté afin d'accomplir et parvenir à élaborer ce mémoire.

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 tenons à remercier de façon précise notre promoteur Mr HACHEMI pour avoir dirigé ce travail, et pour son aide très précieuse, sa disponibilité, sa rigueur scientifique et ses conseils qui ont fait progresser ce travail.

Un agréable devoir de lui adresser un grand merci pour la confiance et liberté d'action dont nous avons bénéficié tout au long de ce mémoire.

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

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

Enfin, nos remerciements vont aussi à tous ceux qui nous ont aidés ou qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce modeste travail.

NADJET et AMIRA



Dédicace

A l'aide de Dieu le tout Puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédié avec toute mon affection :

A mes très chers parents, leur amour, leur tendresse, leur sacrifice, leur compréhension et leur patience envers moi.

Je ne saurais jamais comment exprimer mes sentiments pour avoir veillé sur mon éducation, jamais je ne peux les remercier assez de m'avoir donné le meilleur d'eux, que Dieu les protège.

A mon mari MOULOUD qui n'a jamais cessé de m'encourager moralement

Tu as été toujours à mes côtés, avec tout mon amour, ma tendresse et mon estime, je n'arriverais jamais à le remercier.

A ma chère sœur unique et mes chers frères.

A ma chère sœur et binôme : Amira, avec la quelle j'ai partagé des moments inoubliables.

Que j'aime beaucoup

Aussi à mon promoteur Mr. HACHEMI

Et à ceux qui m'ont donné un coup de main.

Nadjet.Ch



Dédicace

A l'aide de Dieu le tout Puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédié avec toute mon affection :

A mes très chers parents, leur amour, leur tendresse, leur sacrifice, leur compréhension et leur patience envers moi.

Je ne saurais jamais comment exprimer mes sentiments pour avoir veillé sur mon éducation, jamais je ne peux les remercier assez de m'avoir donné le meilleur d'eux, que Dieu les protège.

A mes chères sœurs, mes chers frères et Zineddine Bounoughaz.

A tout ma famille bentalha ma belle nièce tassnime mes chères tantes et mes chères oncles.

A tout la famille tabaichounte et mon chère oncle abd al karime

A ma chère sœur et binôme : nadjat, avec la quelle j'ai partagé des moments inoubliables.

Que j'aime beaucoup

Aussi à mon promoteur Mr. HACHEMI

Et à ceux qui m'ont donné un coup de main.

Amira.Ben



Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : La Géochimie et le Pétrole	
I.1. Introduction	2
I.2. La géochimie organique	2
I.2.1. But de la géochimie organique	2
I.3. Le pétrole.....	3
I.3.1.Définition.....	3
I.3.2.Origine et formation de la matière organique sédimentaire	3
I.3.3. Le système pétrolier.....	4
I.3.3.1. Roche mère	4
I.3.3.2 Expulsion et migration des hydrocarbures	4
I.3.3.3 Le réservoir.....	5
I.3.3.4 Piège	5
I.3.3.5 Roche couverture	6
I.3.3.6 Gisement.....	6
I.3.4 Evolution de la matière organique en pétrole et en gaz.....	7
I.3.4.1 La diagenèse précoce.....	7
I.3.4.2 La catagenèse	8
I.3.4.3 La métagenèse	9
I.3.5 Caractérisation et classification des kérogènes	9
I.3.6 Evolution des pétroles dans le système pétrolier.....	11
I.3.6.1 Craquage thermique des huiles.....	11
I.3.6.2 Biodégradation.....	11
I.3.6.3 Lessivage à l'eau	12
I.3.7 Les composés pétroliers.....	12
I.3.7.1 Les hydrocarbures saturés	13
I.3.7.2 Les hydrocarbures aromatiques	14
I.3.7.3. Les composés non-hydrocarbonés.....	14
I.4. Conclusion.....	15

Chapitre II : Les Bio-marqueurs

II.1. Introduction	16
--------------------------	----

Sommaire

II.2. Définition	16
II.3. Stéréochimie des biomarqueurs	16
II.4. Les différentes familles de biomarqueurs biologiques.....	17
II.4.1. Les normaux alcanes (n-alcanes) C_nH_{2n+2}	17
II.4.2. Les isoprénoides acycliques	17
II.4.3. Les triterpanes ou terpanes	18
II.4.3.1. Les triterpanes tricycliques.....	18
II.4.3.2. Les triterpanes tétracycliques	19
II.4.3.3. Les triterpanes pentacycliques	19
II.4.4. Les stéranes	20
II.5. Les paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC).....	21
II.5.1. Le rapport Pr/ph	21
II.5.2. Le rapport Pr/nC17.....	22
II.5.3. Le rapport Ph/n-C18.....	22
II.6. Paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)	23
II.6.1. Les triterpanes	23
II.6.2. Les stéranes	23
II.7. Les corrélations géochimiques	24
II.7.1. But des corrélations.....	24
II.7.2. Problèmes des corrélations.....	25
II.8. Conclusion.....	25

Chapitre III : Méthodes d'Analyse Géochimique

III.1. Introduction.....	26
III.2. Analyse des roches.....	26
III.2.1. Dosage du carbone.....	26
III.2.1.a. Dosage du carbone minéral.....	26
III.2.1.b. Dosage du carbone organique total.....	26
III.2.2. La pyrolyse « ROCK-EVAL »	27
III.2.3. Les méthodes optiques	31
III.2.3.a. L'étude en lumière transmise.....	31
III.2.3.b. L'étude en lumière réfléchie	31

Sommaire

III.2.3.c. L'étude en lumière fluorescente	32
III.3. Analyses des huiles et des extraits de matières organiques	32
III.3.1. Extraction de la matière organique soluble des roches-mères	32
III.3.2. Les méthodes chromatographiques	33
III.3.2.a. La chromatographie en phase liquide sur colonne (CPL)	33
III.3.2.b. La chromatographie sur couches minces (TLC/FID)	34
III.3.2.c. La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)	36
III.3.2.d. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masses (GC/MS)	37
III.4 Conclusion	39
 Chapitre IV : Présentation de l'entreprise	
IV.1 Introduction	40
IV.2 Situation géographique du bassin de Oued Mya	40
IV.2.1 Le bassin de Oued Mya	40
IV.2.2 Permis de Hassi R'mel	40
IV.3 Présentation de l'entreprise	42
IV.4 Présentation de la Division Technologique et Développement (DTD ex-CRD)	42
IV.4.1 Historique du CRD	42
IV.4.2 Mission de CRD	43
IV.4.3 Organigramme de DTD	44
IV.5 Direction Géologie	45
IV.5.1 Département Géochimie	45
IV.5.2 Service géochimie organique	45
 Conclusion générale	 46

Liste des figures

Chapitre I : La Géochimie et le Pétrole

Figure I.1 : Composition de la biodégradabilité des différentes molécules entrant dans la composition des bruts pétroliers (D'après Peters et Moldowan, 1993).....	4
Figure I.2 : Schéma des principales étapes de la migration.....	5
Figure I.3 : Les différents types de pièges.....	6
Figure I.4 : Le système pétrolier.....	7
Figure I.5 : Evolution chimique de la matière organique expliquant la formation du kérogène et des hydrocarbures libres (modifié d'après Tissot et Welte, 1984.....	8
Figure I.6 : Evolution de la matière organique avec l'enfouissement.....	9
Figure I.7 : Diagramme de Van-Krevelen.....	10
Figure I.8 : Composition de la biodégradabilité des différentes molécules entrant dans la composition des bruts pétroliers (D'après Peters et Moldowan, 1993).....	12
Figure I.9 : Les hydrocarbures saturés.....	13
Figure I.10 : Les hydrocarbures aromatiques.....	14
Figure I.11 : Les résines.....	15
Figure I.12 : Les asphaltènes.....	15

Chapitre II : Les Biomarqueurs

Figure II.1 : Schéma des isoprénoides (pristane et phytane).....	18
Figure II.2 : Molécule de hopane.....	20
Figure II.3 : Molécule de Gammacérane et d'Oléane.....	20
Figure II.4 : Molécule de Stérane.....	21

Chapitre III : Méthodes d'Analyse Géochimique

Figure.III.1 : Doseur de carbone (LECO CS 230).....	27
Figure III.2 : ROCK- EVAL 6.....	28
Figure III.3 : Exemple d'enregistrement -appelé pyrogramme- obtenue au cours de la pyrolyse Rock-Eval.....	29
Figure III.4 : Extraction par Soxhlet.....	32
Figure III.5 : Schéma simplifié d'une chromatographie en phase liquide (CPL).....	34
Figure III.6 : Chromatographie sur couche mince (IatroscanMK6).....	35
Figure III.7 : Exemple schématique d'une TLC/FID.....	35
Figure III.8 : Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC).....	36

Liste des figures

Figure III.9 : Exemple schématique d'une CPGC.	37
Figure III.10 : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).	38
Figure III.11 : Appareillage et principe de l'analyse moléculaire par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse (modifié d'après Peters et Moldowan, 1993)...	39
 Chapitre IV : Présentation de l'entreprise	
Figure IV.1: Situation géographique du bassin d'Oued Mya et positionnement des puits Etudiés.	41
Figure IV.2: Siege de sonatrach à Alger.	42
Figure IV.3: Centre de recherche et de développement de Sonatrach –Boumerdes.	43
Figure IV.4: Organigramme de DTD.	44
Figure IV.5: Débouchés de la géochimie organique.	45

Liste des tableaux

Tableau II.1 : La variation du milieu de dépôt selon le rapport Pr/Ph.....	22
Tableau II.2 : Classification de rapport Pr/ n-C17.....	22
Tableau III.1 : la qualité de la roche en fonction du pourcentage du C.O.T	27
Tableau III.2 : l'ensemble des paramètres obtenus grâce à la pyrolyse et leur interprétation....	30
Tableau III.3 : Classification des roches mères suivant la teneur en extrait de matière Organique (M.O.E) mg/g COT.....	33

Liste des abréviations

COT : Carbone Organique Total.

CM : Carbone Minéral.

CPGC : Chromatographie en Phase Gazeuse sur colonne Capillaire.

CPL : Chromatographie en Phase Liquide.

DCM : Dichlorométhane.

DTD : Division Technologies et Développement.

FID : Détecteur à Ionisation de Flamme.

GC/MS : Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse.

H/C : Le rapport hydrogène/carbone.

IAT : Indice d'Altération Thermique.

IH : Index d'Hydrogène.

IO : Index d'Oxygène.

IP: Index de Production.

IR : Infrarouge.

MO : Matière Organique.

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

O/C: Le rapport oxygène /carbone

Ph : Phytane.

PP : Potentiel Pétrolier.

Pr : Pristane.

PRV : Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite.

T_m : Trisnorhopane Maturable.

T_{max} : Température Maximale.

Ts: Trisnornéohopane Stable.

TLC : Thine Layer Chromatography

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

L'exploration pétrolière a pour but la découverte d'accumulation d'hydrocarbure liquide et gazeux exploitables. Ces gisements se rencontrent plus ou moins profondément dans les bassins sédimentaires ou ils sont détectés par des forages. Le pétrole et le gaz ne peuvent généralement être détectés directement à partir de surface, aussi la localisation des forages d'exploration est 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

La géochimie, plus précisément la géochimie organique, consiste en l'étude de la composition de la matière organique et de sa variation depuis son incorporation dans les sédiments jusqu'à sa transformation, sa maturation, son accumulation et sa migration sous forme de pétrole ou de gaz vers les roches réservoirs. Les progrès de la géochimie organique ont permis de mieux comprendre la genèse des hydrocarbures à partir de la matière organique en déterminant son origine, sa composition, son degré de maturité et son milieu de dépôt

Le présent travail consiste à la caractérisation géochimique des roches mères appartenant au bassin d'OUED MYA (HASSIR'MAL), il fait partie d'une synthèse en cours de réalisation au département de géochimie du centre de division de technologie et de développement SONATRACH Boumerdès.

Le document comprend trois (03) chapitres à savoir :

Le premier chapitre traite des généralités sur le pétrole (quelques définitions relatives à l'hydrocarbure en question et des notions sur la géochimie organique). Le deuxième chapitre définit quelques notions sur les biomarqueurs ; et enfin, une revue des méthodes d'analyses appliquées en géochimie est présentée dans le troisième chapitre.

L'objectif principal de notre mémoire de fin d'études, consiste à la détermination de certaines caractéristiques concernant les extraits de la matière organique à savoir:

- ❖ le type de matière organique.
- ❖ le milieu de dépôt.
- ❖ le degré de maturation.

CHAPITRE I :

La géochimie et le pétrole

I.1. Introduction

Le premier chapitre comporte une vue générale sur la géochimie organique pour cela, une première section est consacrée à la définition de la géochimie organique et son utilité dans l'exploration pétrolière. La deuxième section comporte quelques rappels théoriques sur le pétrole concernant son origine, son évolution dans le système pétrolier, ainsi les composés pétroliers existants.

I.2. La géochimie organique

Le terme géochimie a été introduit dans la littérature scientifique en 1838, par le chimiste Christian Friedrich Schonbein. Selon la définition du Glossary of Géology and Related Science (1960), la géochimie est la science qui traite de l'abondance absolue et relative des éléments chimiques et des isotopes sur la terre et plus précisément dans les roches, en vue d'aboutir à des lois générales du comportement de la matière à l'échelle planétaire [1].

Elle peut être définie comme étant l'application de méthodes chimiques à l'étude de phénomènes géologiques, et dans le cas particulier qui nous intéresse, c'est l'application de la chimie organique à la géologie du pétrole [2].

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

C'est une jeune science, dont sa plus grande avancée a été acquise en moins de 40 ans et dont les débuts sont étroitement liés à la recherche sur l'origine du pétrole. Elle ne s'est constituée en science autonome qu'un peu après 1960. Son développement est lié pour l'instant à celui de l'exploration pétrolière.

Les années 1965-1985 furent particulièrement productives. Pendant cette période, les mécanismes de la formation des gisements de pétrole et de gaz naturel furent cernés et de nombreux biomarqueurs, témoins de l'origine organique du pétrole furent identifiés.

La connaissance des kérogènes, matière première de la formation du pétrole, fit également des progrès décisifs et des outils d'aide à l'exploration pétrolière virent le jour, comme les méthodes de corrélations [3].

I.2.1. But de la géochimie organique

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

- Déterminer les zones où les hydrocarbures ont pu se former ;
- Détecter les voies de migration des fluides ;
- Caractériser les différentes huiles ;
- Reconnaître et caractériser la roche mère ;
- Etablir les périodes d'expulsion des hydrocarbures ;
- Etablir les corrélations [4].

I.3. Le pétrole**I.3.1. Définition**

Le mot « pétrole », composé à partir des deux mots latins *pétra* et *oléum*, qui signifie littéralement « Huile de pierre ».

On trouve en effet le pétrole dans les roches sédimentaires de la croûte terrestre sous forme liquide. Il existe également sous forme gazeuse ou solide.

Chimiquement, le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures (hydrogène et carbone) avec de petites quantités d'azote, d'oxygène et de soufre.

Selon les gisements, il présente une grande variété, entre le gaz naturel constitué principalement de méthane et les formes solides ou semi-solides comme l'asphalte et les bitumes, en passant par toutes les formes intermédiaires liquides. Le pétrole et le gaz naturel sont actuellement les matières premières organiques et énergétiques les plus utilisées, notamment sous forme de carburant, de médicament, de matière plastique ou même de cosmétique. Aussi le pétrole est devenu depuis un siècle, un produit stratégique qui a été l'enjeu de nombreux conflits [5].

I.3.2. Origine et formation de la matière organique sédimentaire

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

Pour que la matière organique puisse échapper au cycle biologique, il lui faut un milieu anoxique favorable à sa préservation (0.1 ml/l d'oxygène dissout), la matière organique sédimente au fond des mers, des lacs ou des deltas, un bassin sédimentaire se forme par l'accumulation de couches successives des sédiments.

Les principales sources de matière organique dans les sédiments sont, par ordre d'importance : le phytoplancton, le zooplancton, les plantes supérieures terrestres et les bactéries [6].

La matière organique sédimentaire est constituée de deux fractions : une fraction soluble dans les solvants organiques, cet extrait est appelé **bitume**, est une fraction insoluble qui est appelée **kérogène**. Ce dernier représente la plus grande partie de la matière organique sédimentaire, 95% en moyenne [7].

Les organismes vivants sont généralement constitués de composants chimiques appartenant à ces quatre groupes majeurs : protéines (acides aminés), lipides (graisses, cires, pigments...), carbohydrates (sucres : cellulose...) et lignine dans les plantes supérieures [2].

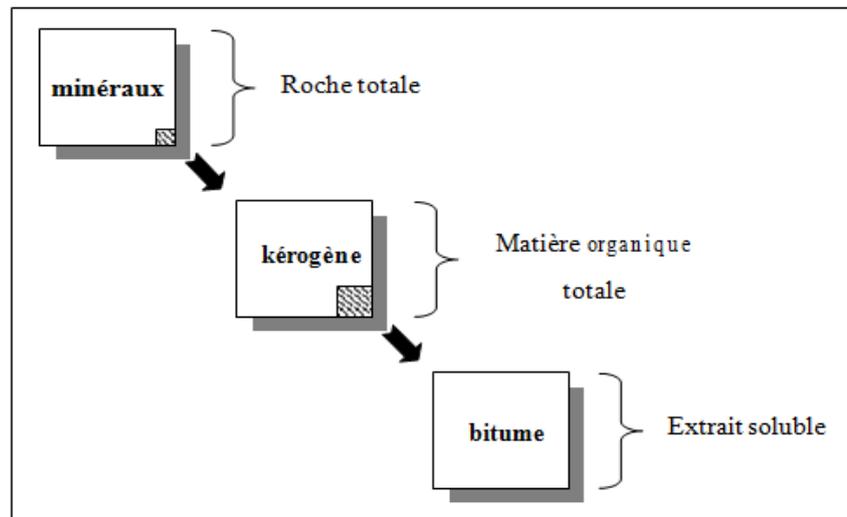


Figure I.1: Composition de la matière organique dans les roches sédimentaires anciennes (modifié d'après Tissot et Welte, 1978).

I.3.3. Le système pétrolier

I.3.3.1. Roche mère

Une roche mère est un sédiment renfermant de la matière organique qui a généré ou qui est en mesure de générer des hydrocarbures en quantités suffisantes pour être commercialisées. Ce sont des roches sédimentaires à grains fins correspondant à des argiles et exceptionnellement, à des carbonates.

Ces hydrocarbures associés à d'autres produits non hydrocarbonés (N₂, H₂S, CO₂,...) constituent le pétrole [8].

I.3.3.2 Expulsion et migration des hydrocarbures

La migration des hydrocarbures est effectuée sous l'action de nombreuses contraintes, les hydrocarbures générés vont être expulsés vers des zones à pression plus faible, ce qui signifie que notamment en ce qui concerne les argiles, la roche mère était encore perméable à l'époque de la migration [9].

On distingue trois types de migration :

La migration primaire : qui désigne l'expulsion de l'huile et du gaz de la roche vers un drain poreux, perméable ;

La migration secondaire : qui désigne le déplacement des hydrocarbures dans un (ou plusieurs) drain(s) vers une zone d'accumulation (réservoir) où ils vont se concentrer s'il y a un piège ;

La migration tertiaire : qui désigne le phénomène par lequel les hydrocarbures initialement piégés vont pouvoir se déplacer vers la surface ou vers un autre piège. On parle alors de dysmigration [10].

Le cheminement est vers le haut parce que la masse spécifique du gaz et de l'huile sont plus faibles que celle de l'eau. Sous l'effet de gravité, les hydrocarbures remontent donc naturellement vers la surface [9].

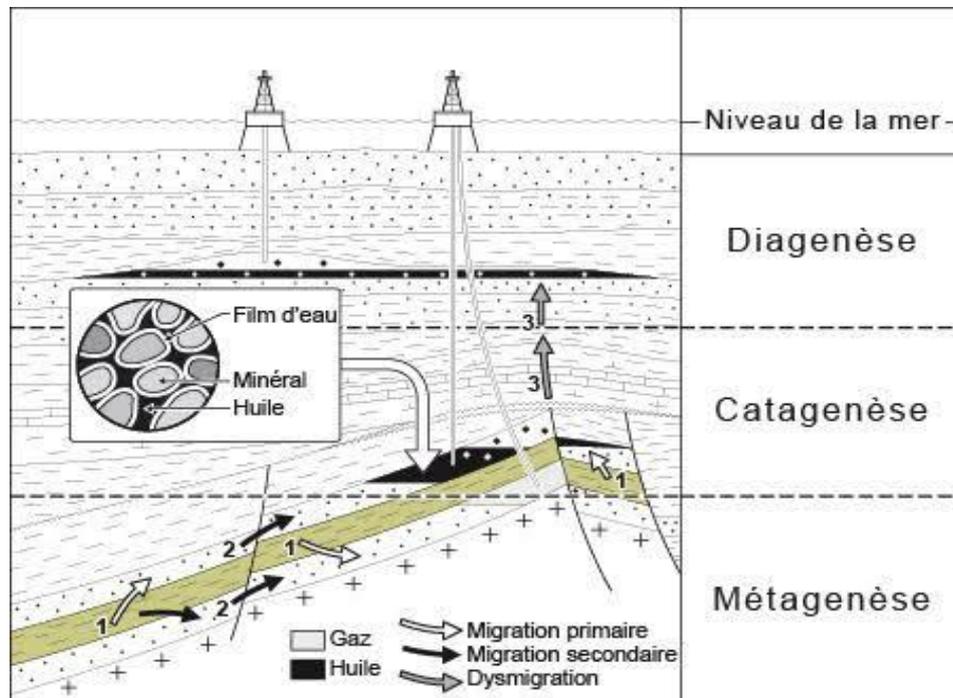


Figure I.2 : Schéma des principales étapes de la migration [10].

I.3.3.3 Le réservoir

Un réservoir est une formation de sous-sol, poreuse et perméable, renfermant une accumulation naturelle, individuelle et séparée, d'hydrocarbures (huile et/ou gaz), limitée par une barrière de roche imperméable et souvent par une barrière aquifère [9].

I.3.3.4 Piège

L'existence de réservoirs imprégnés d'hydrocarbures indique la présence d'un piège capable d'arrêter la migration des hydrocarbures ; il s'agit donc d'une zone limitée par une barrière située en amont du flux. Il existe trois types des pièges : [9]

- **Les pièges structuraux :**

Ils sont définis par la déformation des couches dépendent de l'histoire tectonique du bassin : anticlinaux ou sur faille [9].

- **Les pièges stratigraphiques :**

Le piégeage est dû à des variations de faciès, la roche devenant latéralement imperméable [9].

- **Les pièges mixtes :**

Les anticlinaux érodés et les pièges associés aux dômes de sel [9].

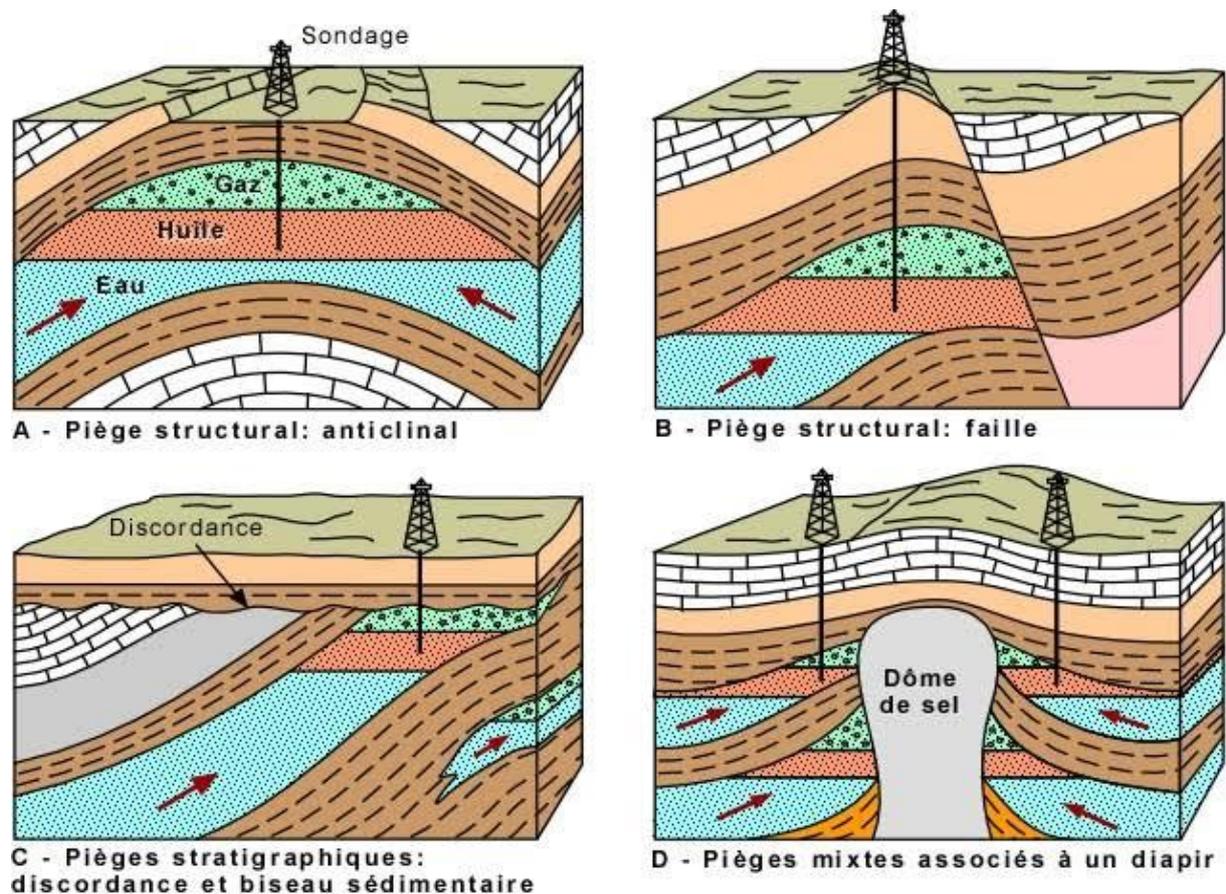


Figure I.3 : Les différents types de pièges.

I.3.3.5 Roche couverture

Une roche couverture est une roche qui constitue une enveloppe imperméable au toit d'un réservoir empêchant la poursuite de la migration vers la surface.

Les couvertures les plus fréquentes sont des roches à grain fin, argiles et argiles silteuses, et des évaporites, plus rarement des carbonates.

L'efficacité de la couverture varie selon le type de roches ; elle est très bonne pour les évaporites (leur plasticité limite les effets de la fracturation) [10].

I.3.3.6 Gisement

Un gisement pétrolier est constitué d'un ou plusieurs réservoirs rocheux souterrains superposés ou proches contenant des hydrocarbures liquides et /ou gazeux [9].

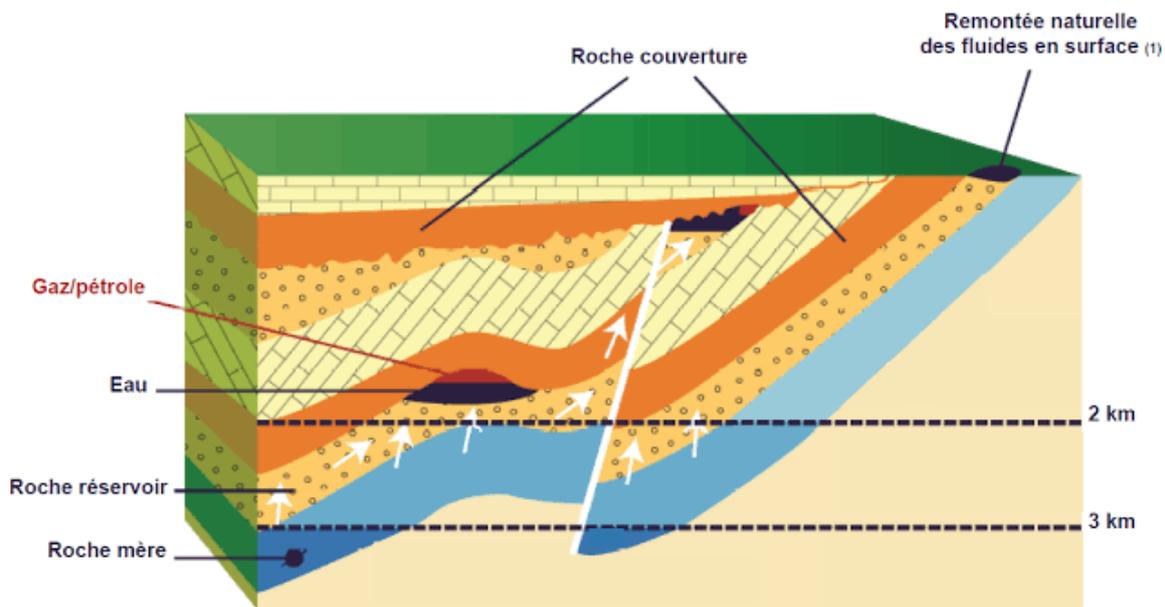


Figure I.4 : Le système pétrolier.

I.3.4 Evolution de la matière organique en pétrole et en gaz

L'évolution chimique et physique de la matière organique sédimentaire est essentiellement contrôlée par la dégradation bactérienne puis par la température.

Trois stades principaux sont distingués en fonction de l'intensité du stress thermique subi par la matière organique [11].

Ces trois stades sont :

I.3.4.1 La diagenèse

La diagenèse correspond au stade au cours duquel les transformations de la matière organique se produisent à basse température.

La diagenèse précoce se caractérise par une intense activité bactérienne. Les bactéries présentes dans le sédiment sont le principal agent de la dégradation de la matière organique.

L'activité biologique a pour conséquence la dépolymérisation des bio-polymères en bio-monomères. Les lipides et surtout les terpénoïdes sont également relativement bien préservés. Ces composés sont ainsi progressivement concentrés dans le sédiment au cours de la diagenèse.

Au fur et à mesure de l'enfouissement, la majeure partie des bio-monomères se recombinaient en géo-polymères. Les lipides ne subissent en général pas ou peu cette géo-polymérisation et restent à l'état libre.

Au cours de la diagenèse tardive, le géo-polymère et la fraction lipidique perdent progressivement leurs groupements fonctionnels (alcools, acides...). Ces réactions aboutissent à la formation d'eau, de dioxyde de carbone et d'hydrocarbures de bas poids moléculaire. Le géo-polymère devient alors le kérogène [12].

1.3.4.2 La catagenèse

La catagenèse correspond au stade au cours duquel les transformations physico-chimiques se produisent. Sous l'effet de la pression et de la température, la matière organique devient instable. Certaines liaisons carbone-carbone du kérogène et de la fraction lipidique sont alors rompues. Au cours de ce craquage thermique, le kérogène génère des composés de bas poids moléculaire qui sont enrichis en hydrogène et en hétéroatomes par rapport au kérogène.

Les composés lipidiques libres et les produits issus du craquage peuvent craquer à leur tour. Il en résulte accumulation de composés de bas poids moléculaire qui forment le pétrole.

La fenêtre à huile est l'étape au cours de laquelle un maximum de pétrole est généré.

Si la température augmente toujours, l'huile craque à son tour pour générer des composés de plus en plus légers qui sont les gaz humides.

La fenêtre à gaz est l'étape au cours de laquelle un maximum de gaz naturel est généré [12].

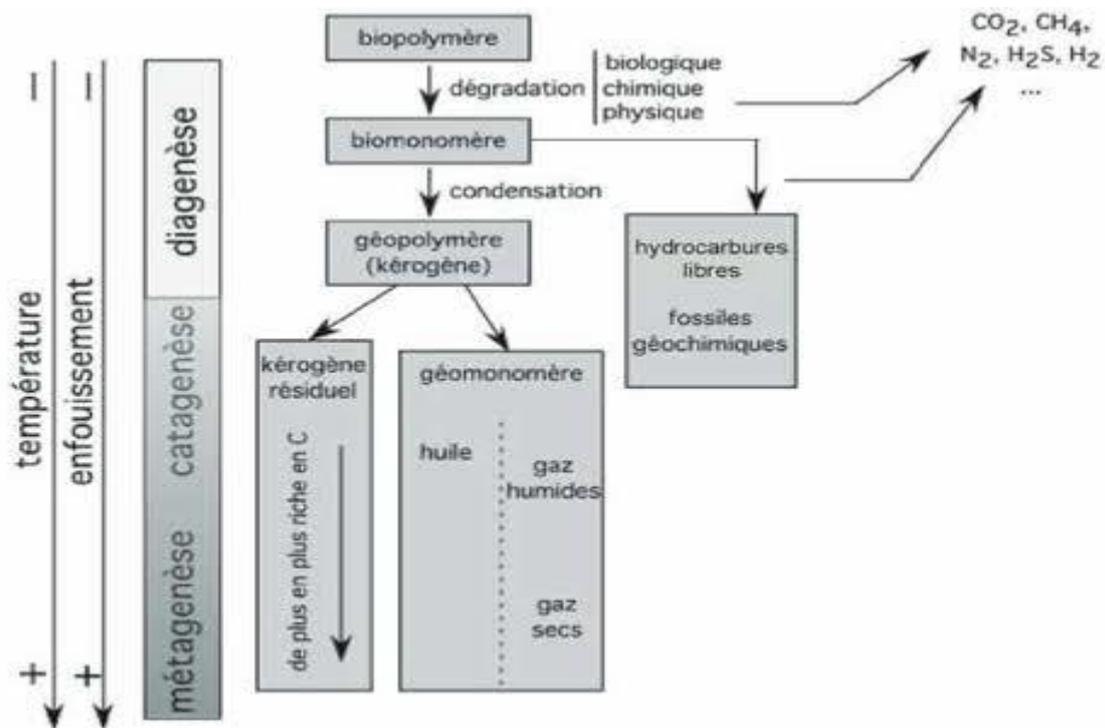


Figure I.5 : Evolution chimique de la matière organique expliquant la formation du kérogène et des hydrocarbures libres (modifié d'après Tissot et Welte, 1984).

I.3.4.3 La métagenèse

La métagenèse correspond au stade au cours duquel les transformations se produisent sous l'effet du métamorphisme. Le craquage du kérogène résiduel et surtout du pétrole et du gaz naturel aboutit à la formation de gaz secs.

Dans ce processus, le kérogène résiduel continue de s'appauvrir en hydrogène et sa composition tend progressivement vers celle du graphite. De même manière, la composition des produits issus du craquage tend vers celle du méthane [12].

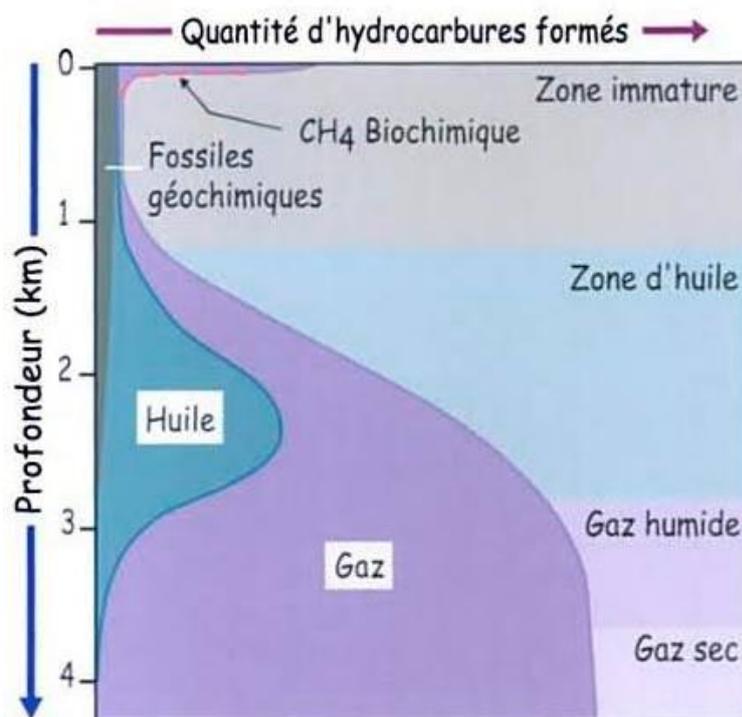


Figure I.6 : Evolution de la matière organique avec l'enfouissement.

I.3.5 Caractérisation et classification des kérogènes

Le kérogène est la fraction insoluble dans les solvants organiques. Il est constitué, tout comme la matière organique vivante, de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. Selon leur origine et leur degré d'évolution, les kérogènes présentent des compositions élémentaires très différentes. En reportant le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C, dans un diagramme dit de Van Krevelen [13], les kérogènes se répartissent dans ce diagramme en trois types :

1- Les kérogènes de type I

Ils sont caractérisés par des rapports H/C élevés, de l'ordre de 1.5 et, au contraire, des teneurs faibles en oxygène (rapport O/C d'environ 0.1). La structure chimique de ces kérogènes est basée sur une abondance de longues chaînes hydrocarbonées linéaires et une proportion assez faible de structures cycliques; leur origine est supposée algale ou bactérienne. Ils sont principalement issus de milieux de dépôts très confinés de type lacustre, où les conditions de préservation sont très bonnes [13].

2- Les kérogènes de type II

L'origine de ces kérogènes est marine, ils sont caractérisés par des rapports H/C moins élevés (environ 1.3) et, au contraire, des rapports O/C plus grands (environ 0.15) que ceux du type I. Leur structure est peu différente des kérogènes de type I, toute fois les chaînes hydrocarbonées linéaires sont en général moins longues et ils possèdent plus de structures cycliques. Ils sont issus de matériel dérivé du phytoplancton, du zooplancton et des bactéries. [13]

Il y a un sous- type appelé type II-S qui a la particularité d'avoir une teneur élevée en soufre (8-14%). Ces kérogènes sont à l'origine des pétroles bruts riches en soufre [6].

3- Les kérogènes de type III

L'origine de ces kérogènes est la matière organique continentale, en particulier la cellulose et la lignine contenues dans les végétaux supérieurs. Dans ce cas, le rapport H/C est inférieur à 1 et le rapport O/C est de l'ordre de 0.3 à 0.4. Ces kérogènes sont riches en structures cycliques (aromatiques) et portent de nombreuses fonctions oxygénées en revanche, ils possèdent peu de chaînes aliphatiques [13].

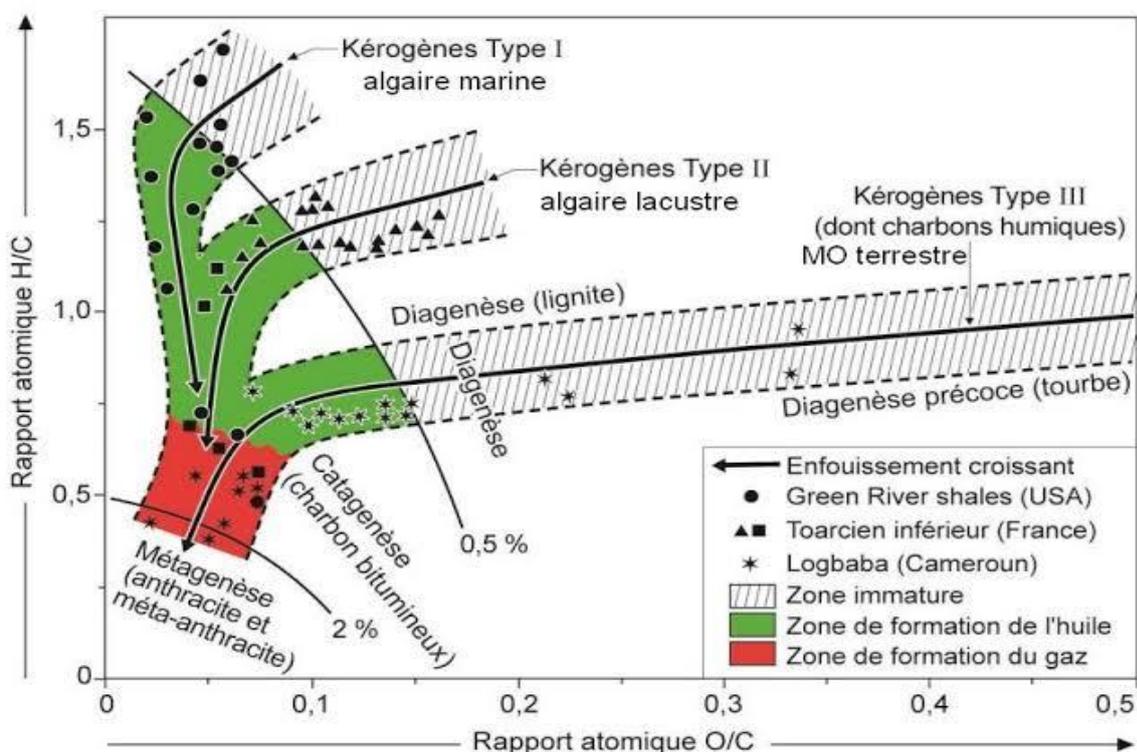


Figure I.7 : Diagramme de Van-Krevelen.

I.3.6 Evolution des pétroles dans le système pétrolier

Le pétrole est thermodynamiquement métastable dans les conditions géologiques, sa composition dans les réservoirs varie dans le temps et en fonction de la température. Plusieurs facteurs influent sur ses constituants, parmi lesquels le craquage thermique, la biodégradation, et le lessivage à l'eau [6].

I.3.6.1 Craquage thermique des huiles

Le pétrole subit dans le réservoir une altération thermique. La température et le temps sont les facteurs principaux qui contrôlent ce processus. Avec l'augmentation de la profondeur et donc de la température le pétrole brut a tendance à devenir de plus en plus léger [6].

I.3.6.2 Biodégradation

Les roches sédimentaires et les eaux interstitielles contiennent une grande variété de micro-organismes qui peuvent utiliser les hydrocarbures comme source d'énergie pour leur métabolisme. Les bactéries susceptibles d'attaquer les hydrocarbures, sont apportés par les eaux météoriques. Elles vivent dans les réservoirs peu profonds, à une température inférieure à 80°C et dans un milieu chargé en eau riche en oxygène. Il existe une certaine d'espèces capables de dégrader un ou plusieurs types d'hydrocarbures.

Certaines bactéries sont capables d'adapter leur processus métabolique en fonction des hydrocarbures disponibles. Le mécanisme général de l'attaque bactérienne consiste en l'oxydation de l'hydrocarbure en alcool, cétone et acide. La biodégradation produit des huiles riches en composées lourds et pauvres en hydrocarbures.

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

Les n-alcanes, les iso-alcanes, les alkylcycloalcanes, les alkylbenzènes, les stéranes, les hopanes, les diastéranes, les terpanes tricycliques, les stéroïdes triaromatiques et finalement les porphyrines [6].

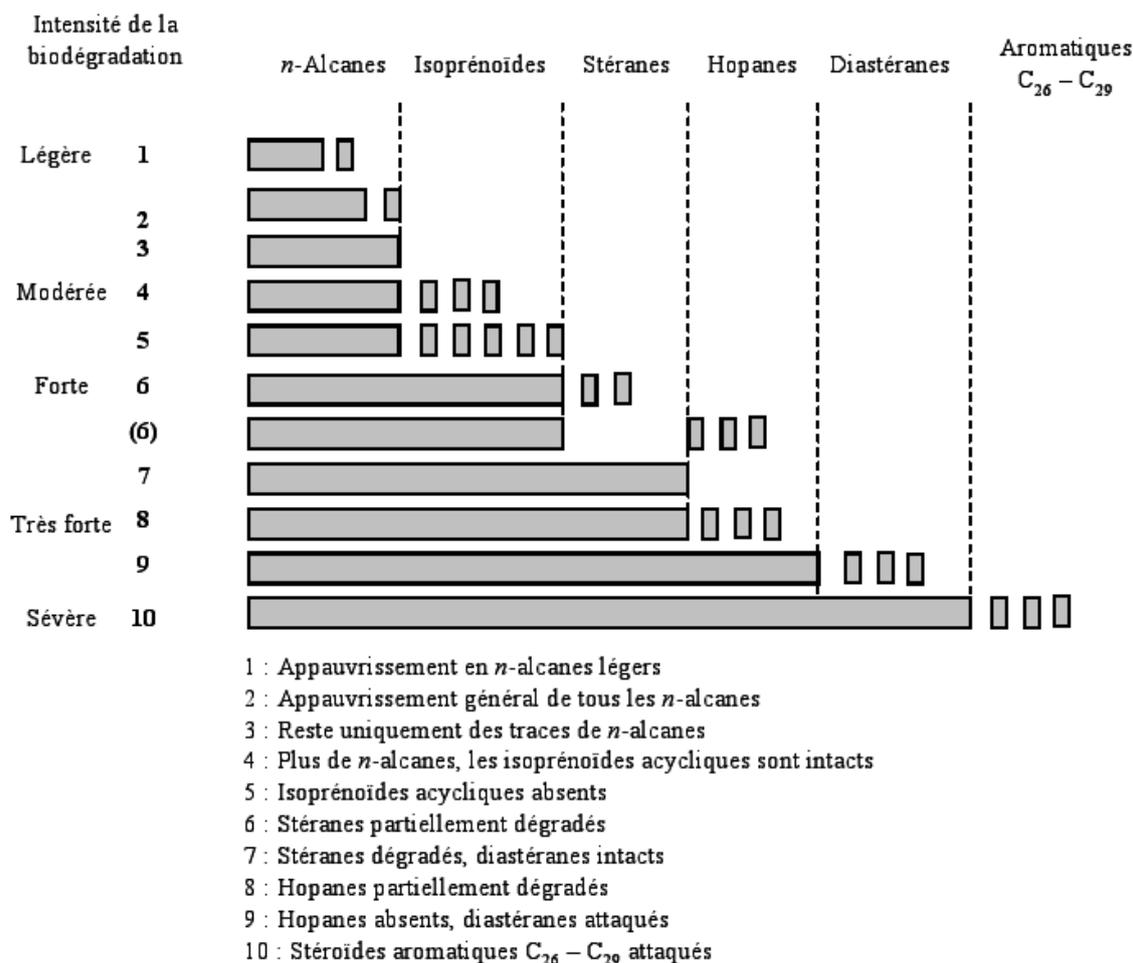


Figure I.8 : Composition de la biodégradabilité des différentes molécules entrant dans la composition des bruts pétroliers (D'après Peters et Moldowan, 1993).

I.3.6.3 Lessivage à l'eau

La solubilité dans l'eau croît des *n*-paraffines vers les aromatiques en passant par les iso-paraffines et les naphthènes. En général, la perte d'aromatiques légers est un indicateur que ce phénomène de lessivage a eu lieu et particulièrement la perte du benzène et du toluène.

Les composés aromatiques soufrés sont encore plus solubles et donc plus lessivés. Le lessivage peut arriver à des profondeurs faibles ou importantes, il augmente avec la température et diminue avec le degré de salinité de l'eau [6].

I.3.7 Les composés pétroliers

Les pétroles bruts sont des mélanges extrêmement complexes d'hydrocarbures et de composés non-hydrocarbonés. Ils renferment plus de 20000 structures différentes et présentent des compositions chimiques variables. Les hydrocarbures (saturés et aromatiques) sont majoritaires, représentent environ 80% en masse de la plupart des pétroles bruts. Les autres constituants d'un pétrole (environ 5 à 20%) sont les asphaltènes, les résines, les composés azotés, soufrés, oxygénés (N, S, O), les porphyrines ainsi que des métaux [14].

I.3.7.1 Les hydrocarbures saturés

• Les alcanes linéaires (*n*-alcanes)

Les *n*-alcanes sont des composés à chaînes linéaires de formule brute C_nH_{2n+2} . Ils représentent en général 10 à 40% d'un pétrole brut. Le nombre d'atomes de carbone peut varier de 1 (méthane) jusqu'à plus de 60 (*n*-hexacontane). Les chaînes à nombre pair d'atomes de carbone et à nombre impair d'atomes de carbone sont en proportions sensiblement égales [14].

• Les alcanes ramifiés

La ramification est généralement constituée par un groupement méthyle (CH_3). Les alcanes ramifiés se trouvent généralement dans des proportions sensiblement égales à celles des *n*-alcanes. Ils regroupent principalement les alcanes mono-ramifiés (iso- et antéiso-alcanes), les plus abondants, et les isoprénoïdes (polyramifiés) tels que le pristane et le phytane [14].

• Les cycloalcanes

Les cycloalcanes peuvent représenter 30 à 45% d'un pétrole brut. Ils forment une famille complexe de composés saturés cycliques le plus souvent substitués [14].

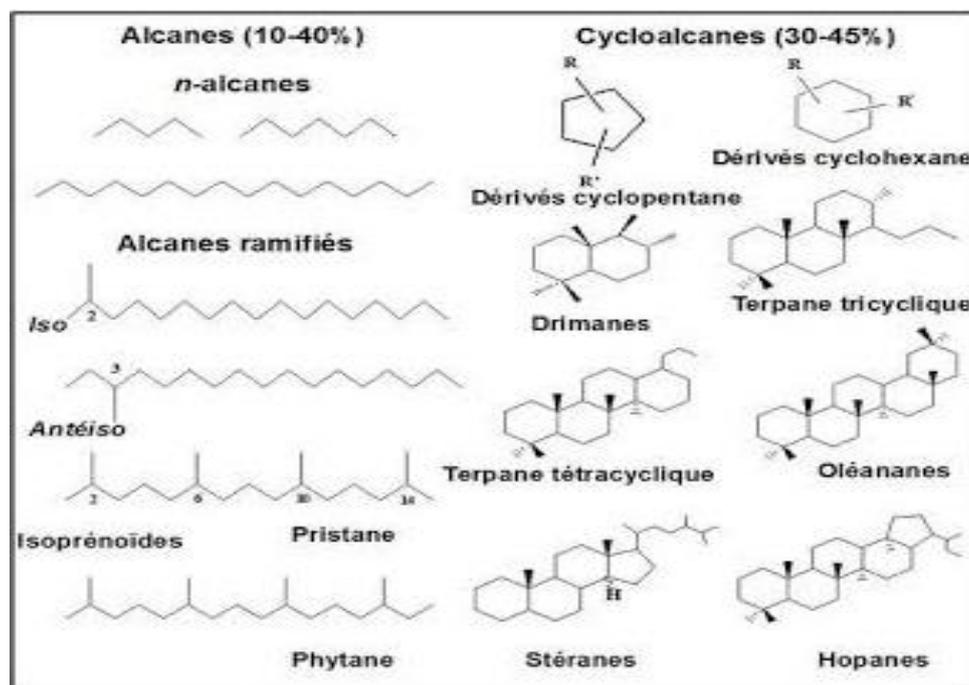


Figure I.9 : Les hydrocarbures saturés.

I.3.7.2 Les hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques constituent un mélange de nombreux composés, tels que les benzènes mono et poly alkylés et les polyaromatiques. De toxicité élevée, ils ne représentent en général, que 10 à 30% d'un pétrole brut. Les composés alkylés sont, la plupart du temps, plus abondants que les molécules homologues non substituées dont ils dérivent. Certains cycles aromatiques peuvent être associés à des noyaux saturés (cycle à 5 ou 6 carbones). De tels composés sont qualifiés de naphténo aromatiques [14].

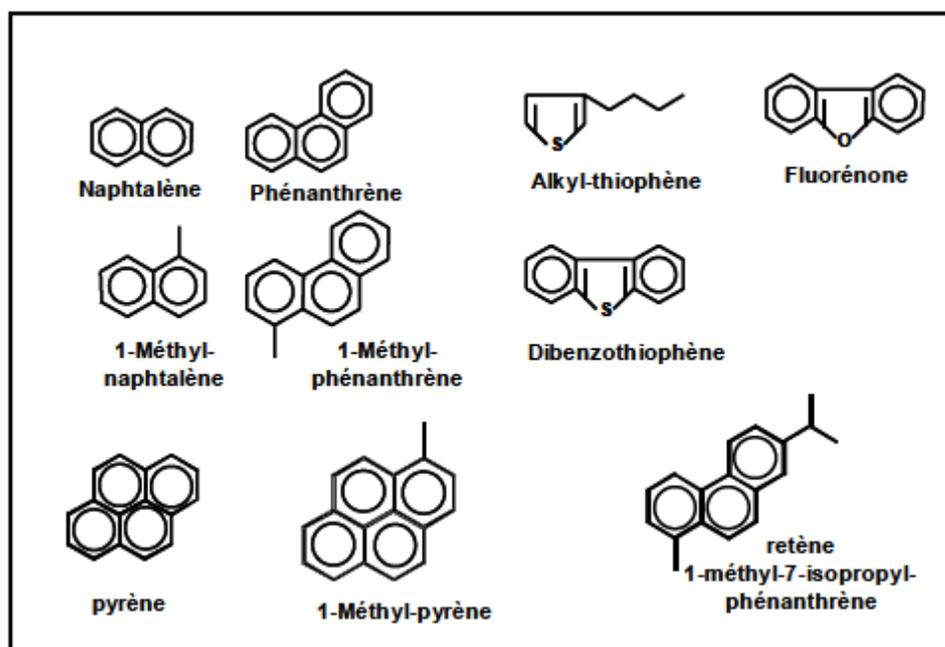


Figure I.10 : Les hydrocarbures aromatiques.

I.3.7.3. Les composés non-hydrocarbonés

Les composés non-hydrocarbonés sont :

- **Les asphaltènes et les résines**: ce sont des composés lourds et fonctionnalisés de structure chimique complexe à base de cycles aromatiques condensés, de naphténo-aromatiques, de ramifications et d'hétéroatomes.
- **Les composés N, S, O** : ce sont, en général, des constituants mineurs d'un pétrole brut, à l'exception des pétroles très lourds; les dérivés soufrés sont dans la plupart des cas plus abondants que les composés oxygénés ou azotés.
- **Les porphyrines** : elles sont présentes dans les pétroles presque exclusivement sous forme de complexes de vanadium ou de nickel provenant de la dégradation des chlorophylles, et leurs teneurs varient entre 1 et 3500 mg/L. Cette catégorie atteste de l'origine biologique des pétroles [14].

Enfin, des métaux sont présents dans les pétroles bruts à l'état de traces. Le vanadium, le nickel sont généralement les plus abondants mais du fer, du cuivre et de l'uranium ont également été détectés [14].

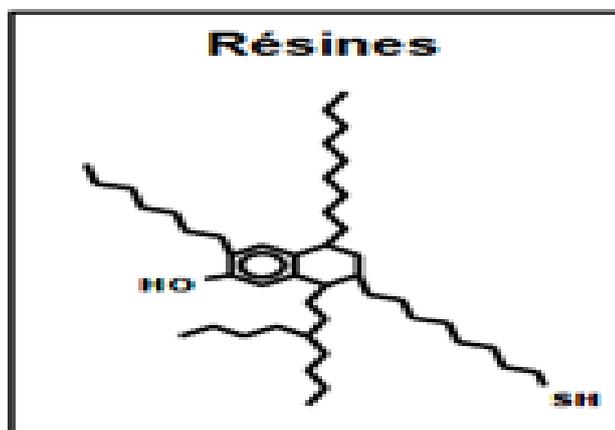


Figure I.11 : Les résines.

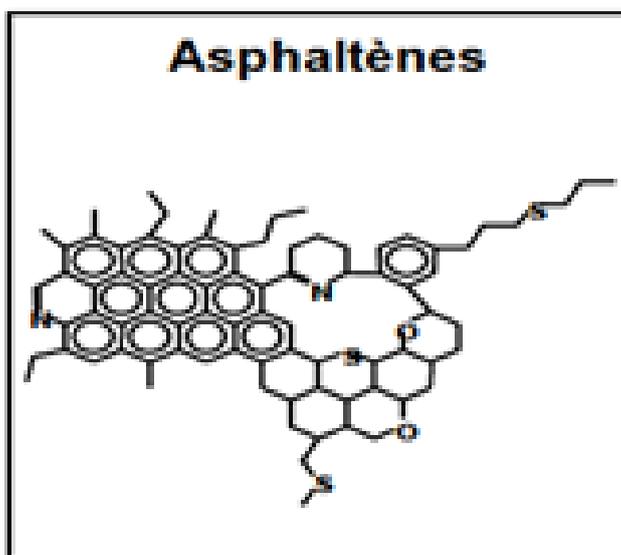


Figure I.12 : Les asphaltènes.

I.4. Conclusion

La première section a montré que la géochimie organique joue un rôle très important dans l'exploration pétrolière et la deuxième section a permis d'avoir des notions de base sur le pétrole et son évolution dans le système pétrolier.

L'application de la géochimie dans l'exploration pétrolière est basée sur l'étude des biomarqueurs biologiques qui seront traités dans le chapitre qui suit.

CHAPITRE II

Les biomarqueurs

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord définir les marqueurs biologiques, leur stéréochimie et leurs différentes familles. Ensuite on va citer les différents paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire et en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse utilisé dans la caractérisation géochimique des huiles et extraits. Enfin nous allons voir que les biomarqueurs s'avèrent être de puissants outils pour des corrélations « huile / huile » et « huile / roche mère ».

II.2. Définition

Les fossiles géochimiques ou marqueurs biologiques sont des molécules issues des organismes vivants dans le milieu de dépôt des sédiments. Ces molécules ayant subi des transformations, ont gardé l'essentiel de leur structure chimique d'origine [8]

Ils résultent de l'accumulation, de la préservation et de l'enfouissement de la matière organique dans différents types d'environnements sédimentaires [15].

Les biomarqueurs permettent de reconnaître au sein d'un mélange complexe de matière organique, des "empreintes moléculaires" capables de traduire un signal géochimique spécifique d'une origine ou d'un processus d'évolution physique, chimique ou biologique [16].

L'étude des biomarqueurs moléculaires permet d'apporter des informations sur le type de matière organique, le degré d'évolution thermique (maturité), l'environnement du milieu de dépôt, le degré de biodégradation et quelques aspects de lithologie et d'âge [15].

Chaque biomarqueur a la même origine (ou les mêmes origines) que les biomolécules dont la structure est identique ou très proche. Plus il est spécifique et plus il est pertinent en tant qu'indicateur de source.

Les différences structurales et chimiques avec son précurseur biologique reflètent les conditions physico-chimiques du transport, du dépôt et de la catagenèse [12].

II.3. Stéréochimie des biomarqueurs

La stéréochimie est l'étude de l'arrangement spatial des atomes au sein des molécules. La stéréochimie des biomarqueurs est un concept important, à cet effet il est utile de faire quelques rappels :

- **Carbone asymétrique** : On parle de carbone asymétrique lorsque celui-ci est entouré de quatre constituants différents.
- **Stéréoisomères** : Les composés qui diffèrent seulement dans la configuration d'un ou plusieurs carbones asymétriques sont appelés stéréoisomères.
- **Enantiomères** : ce sont deux stéréoisomères, l'un est l'image de l'autre par rapport à un miroir et ils sont superposables.
- **Diastéréoisomères** : Ce sont deux stéréoisomères, où l'un n'est pas l'image de l'autre par rapport à un miroir.

- **Configuration absolue** : La configuration absolue d'un centre asymétrique est désignée par R (rectus) ou S (sinister) selon la règle de CAHN-INGOLD et PRELOG [17].

On établit tout d'abord un classement séquentiel, c'est-à-dire une suite ordonnée selon un certain critère des quatre substituants en attribuant à chacun d'eux un «rang», dans ce classement le critère utilisé est le numéro atomique Z de l'atome qui dans le substituant est directement lié au carbone asymétrique : l'ordre de ce classement correspond aux valeurs décroissantes de Z. La détermination de la configuration absolue R ou S se fait par suite par un examen visuel de la molécule selon un angle déterminé [17].

II.4. Les différentes familles de biomarqueurs biologiques

II.4.1. Les normaux alcanes (n-alcanes) C_nH_{2n+2}

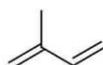
Les *n*-alcanes sont des constituants majeurs de la matière organique non biodégradée [12]. Ils dérivent des algues, des bactéries et les plantes supérieures, acides gras, esters ou alcools qui sont dé fonctionnalisés durant la diagenèse de la matière organique sédimentaire [8].

La prédominance des *n*-alcanes impairs $n-C_{15}$, $n-C_{17}$, $n-C_{19}$ dans les extraits est une indication d'une matière organique d'origine algale déposée dans un environnement marin.

La prédominance des *n*-alcanes pairs dans la série de $n-C_{16}$ - $n-C_{24}$ révèle que la matière organique s'est déposée dans un environnement hyper-salin favorable à la contribution de la matière organique d'origine bactérienne.

La prédominance des *n*-alcanes impairs lourds $n-C_{23}$ – $n-C_{31}$ par rapport aux *n*-alcanes pairs témoigne d'une matière organique d'origine continentale ou terrestre [18].

II.4.2. Les isoprénoides acycliques



Les isoprénoides acycliques les plus étudiés par les géochimistes organiciens sont sans aucun doute le pristane et le phytane. Ces diterpénoides acycliques dérivent essentiellement de la chaîne phytol (C_{20}) qui est soit associée à la chlorophylle- α soit présente à l'état libre dans le phytoplancton.

Si le milieu est oxydant ou cours de cette dégradation, le phytol s'oxyde en acide phyténique puis est décarboxylée en pristane (C_{19}) alors que si le milieu est réducteur /anoxique, le phytol est réduit en phytane (C_{20}) [12].

Ils sont présent dans les organismes vivants, les sédiments récents et anciens, et dans les pétroles bruts [2].

Le rapport pristane/phytane (Pr/Ph) est donc souvent utilisé comme traceur des conditions rédox du milieu de sédimentation et du milieu interstitiel. Des valeurs inférieures à 1 (Pr/ Ph<1) indiquent un milieu réducteur/anoxique et des valeurs supérieures à 1 (Pr/Ph>1) indiquent un milieu oxydant. Ce rapport augmente également avec la maturité thermique.

Le rapport Pr/Ph est également contrôlé par les sources de la matière organique. La contribution marine tend à diminuer ce rapport alors que la contribution continentale tend à l'augmenter [12].

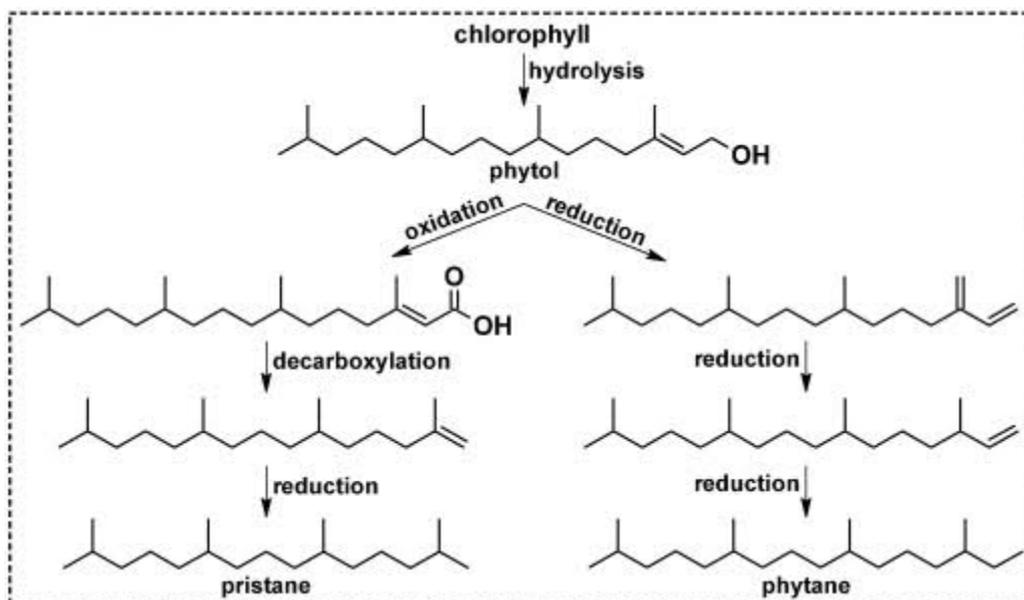


Figure II.1 : Schéma des isoprénoides (pristane et phytane).

II.4.3. Les triterpanes ou terpanes

Les triterpanes, dérivés surtout à partir des bactéries, peuvent indiquer les conditions diagénétiques. Les précurseurs de la plupart des biomarqueurs triterpanes sont supposés être des triterpanoïdes dans les bactéries. Une large variété de ces derniers est probablement produite parmi plusieurs types de micro-organismes présents dans différents environnements de dépôt. OURISSON et AL (1984) ont émis une hypothèse sur l'origine des bactéries et l'importance des triterpanoïdes.

Les triterpanes peuvent être divisés en trois groupes basés sur le nombre de cycle, les plus répandus et entièrement étudiés sont les pentacycliques, plus encore de ceux qui contiennent de 27 à 35 atomes de carbone. Les autres, moins répandus et moins étudiés des groupes de triterpanes sont : les tricycliques (C_{19} à C_{45}) et les tétracycliques (C_{24} à C_{27}) [2].

II.4.3.1. Les triterpanes tricycliques

Ils sont abondants dans les huiles et les extraits de matière organique mature, ils sont considérés comme les produits de la diagenèse des membranes d'organismes procaryotiques 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 les 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(H), 13 α (H), 14 β stéréoisomères [18].

II.4.3.2. Les triterpanes tétracycliques

Ils sont généralement présents dans la matière organique d'origine continentale ou terrestre. Ce sont des produits de dégradation des pentacycliques triterpanes, ils sont résistants à la biodégradation [18].

II.4.3.3. Les triterpanes pentacycliques

Les pentacycliques sont souvent divisés en hopanes et non hopanes.

- **Les hopanes**

Ce 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 procaryotiques, bactériens et cyanobactéries.

Le principal précurseur des hopanes est le bactériohopane tétracol.

Dans les sédiments récents, les hopanes dont la configuration est 17 β (H)-21 β (H) 22R sont abondants. De plus, cette configuration biologique est dominante dans la série allant de C₂₇ à C₃₅ dans les échantillons immatures. Du point de vue thermodynamique, cette configuration est instable. Au cours de l'enfouissement de la matière organique sédimentaire, cette configuration tend à se convertir en isomères plus stables (17 β (H)-21 α (H) 22R).

Le 17 α (H)-21 β (H) ayant un mélange d'isomères 40% : 60% 22R et 22S respectivement se forme au niveau de la fenêtre à huile.

Le norhopane (C₂₉hopane) est obtenu par élimination d'un groupement méthyle se trouvant en position 30 de la chaîne latérale (molécule de C₃₀hopane).

Le trisnorhopane (Tm maturable) 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 pas à la position 18 (cas des hopanes en général). Ces deux composés sont utilisés comme indicateurs de milieu de dépôt et de maturation. A cet effet, le rapport Ts/Tm augmente avec l'augmentation de la maturation.

Tm est considéré comme une structure produite biologiquement, alors que Ts est généré à partir du Tm par le processus diagénétique et/ou thermique [18].

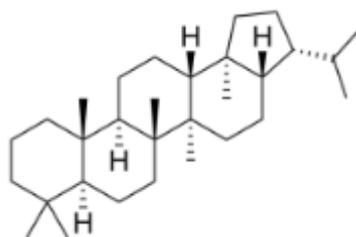


Figure II.2 : Molécule de hopane.

• Les Non-Hopanes :

Les non-hopanes constituent un autre groupe des pentacycliques terpanes. Les composés les plus répandus et utilisés comme indicateurs d'environnement, d'origine sont le gammacérane, l'oléanane et le lupane. Ainsi, la présence du gammacérane dans les huiles ou les extraits de la matière organique est une indication d'origine bactérienne de la matrice organique ayant été déposée dans un environnement très réducteur ou hypersalin.

Les deux autres composés le lupane et l'oléanane sont des dérivés de plantes supérieures telles les angiospermes. Ces derniers sont des espèces qui sont d'âge tertiaire [18].

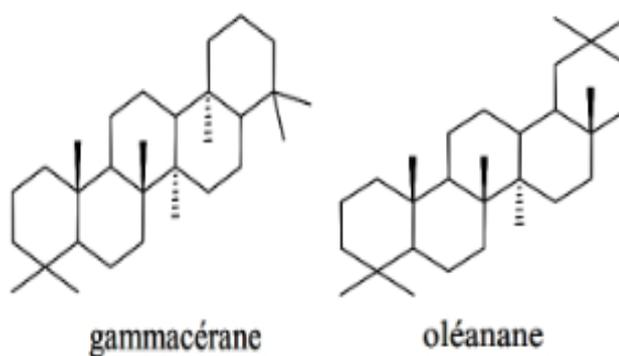


Figure II.3 : Molécule de Gammacérane et d'Oléanane.

II.4.4. Les stéranes

Ils dérivent des stérols qui sont produits par les plantes terrestres et les organismes aquatiques (Mackenzie et al 1982). Les composés les plus répandus et les plus largement utilisés avec le pétrole sont les hydrocarbures en C_{27} , C_{28} et C_{29} , ils sont appelés homologues par ce qu'ils

diffèrent uniquement par une addition de groupement méthyl (CH₂). Ils peuvent avoir des isomères réguliers, iso ou diastéranes, les réguliers et les iso sont appelés stéranes en raison de leur structure de base identique. Les stéranes C₂₇, C₂₈ et C₂₉ sont aussi référés comme cholestane, ergostane et 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) [19].

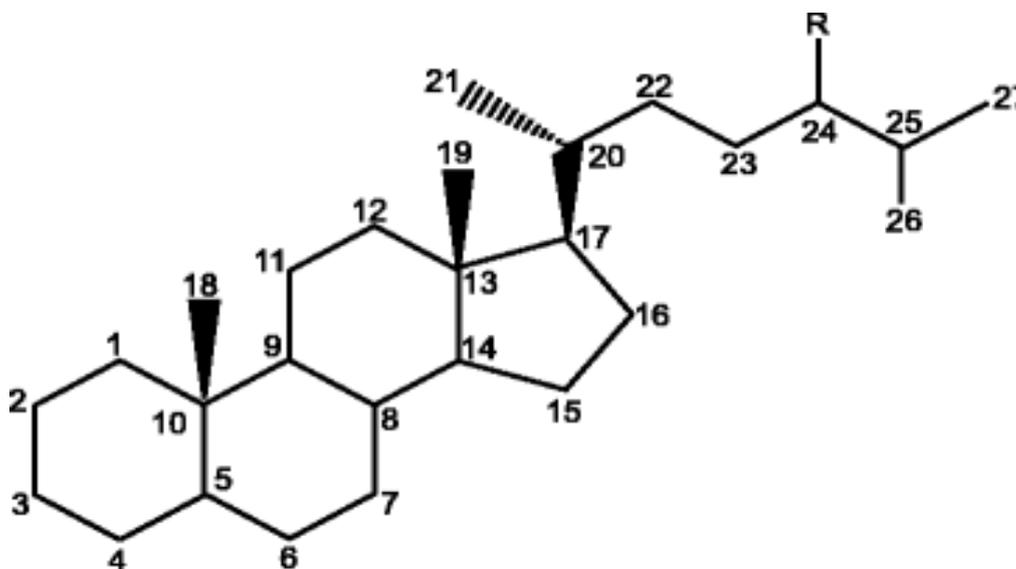


Figure II.4 : Molécule de Stérane.

II.5. Les paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)

II.5.1. Le rapport Pr/Ph

Le pristane et le phytane sont facilement mesurables en utilisant la CPGC [2].

Le rapport pristane/phytane (Pr/Ph) a été considéré comme traceur des conditions oxydo-réductrices du milieu de dépôt par nombreux auteurs : Didykel et Al 1978, Powelle et Mckirdy 1973 [19].

Selon les conditions plus ou moins réductrices du milieu de dépôt, le phytane ou le pristane serait prédominant comme le proposent Welte et Waples (1973), par conséquent dans un milieu réducteur le rapport Pr /Ph serait faible tandis que ce rapport serait élevé dans un milieu moins réducteur [2].

Basée essentiellement sur le travail de Powel et McKirdy en 1975, l'interprétation suivante dans le tableau en dessous est recommandée [2].

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

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

Il est à noter que les milieux de dépôt ayant des valeurs Pr/Ph > 4.5 restent suffisamment préservateurs pour permettre la formation des roches-mères [2].

II.5.2. Le rapport Pr/nC17

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 de la fenêtre à l'huile. Ce paramètre peut être aussi utilisé comme indicateur de maturation, car il diminue avec l'augmentation de la maturation [15].

« Lijmabch » a suggéré la classification suivante :

Pr/n-C17	Milieu de dépôt
<0.7	Milieu d'eau ouvert
0.7 – 1.2	Milieu mixte
<1.2	Tourbeux-marécageux

Tableau II.2 : Classification de rapport Pr/ n-C17.

II.5.3. Le rapport Ph/n-C18

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

II.6. Paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

II.6.1. Les triterpanes

- **Le rapport TS/TS+TM des C27 triterpanes** : L'augmentation de la maturité Ts (s: stable) augmente par rapport au Tm (m : maturable). Ce paramètre est très utilisé pour l'estimation de la maturation. Cependant, il est bien connu qu'il dépend fortement du faciès. Les valeurs de ce rapport sont fortes dans les faciès hyper salins et les faciès carbonatés [19].
- **Le rapport 22S/22S+22R des homohopanes** : La transformation de l'isomère (22R) produit biologique des hopanes. C₃₁-C₃₅ homohopanes à l'isomère (22S) a lieu de la même manière que la conversion des 20R à 20S des stéranes malgré que ce rapport puisse être calculé pour un ou tous les C₃₁-C₃₅. Les composés C₃₁ et C₃₂ sont les plus utilisés. A l'équilibre nous avons un mélange de (60% 22S et 40% 22R). La valeur de l'équilibre est atteinte à un niveau de maturité approximativement équivalent à la fenêtre à huile, qui limite l'utilisation de ce paramètre [19].
- **Le rapport tricyclique / pentacyclique** : Ce paramètre a été suggéré comme indicateur qualitatif de maturité (Van Gars 1990). Les tétrapanes tricycliques sont des séries homologues de trois cycles qui apparaissent dans le fragmentogramme (M/Z=191) à un temps de rétention bas par rapport aux pentacycliques. Les tricycliques apparaissent plus stables thermiquement que les pentacycliques. Le même paramètre peut être utilisé pour donner la tendance algale ou bactérienne de la matière organique [19].
- **C₂₉ norhopane/17 α (H)-hopane** : Lorsque ce paramètre est supérieur à l'unité ; Zumberge, 1984, Cannon et al., 1986 et Clark et Philip 1989 suggèrent un milieu évaporite carbonaté. Cependant, d'autres auteurs ont remarqué qu'une forte concentration de C₂₉ norhopane caractérise les roches-mères en matière organique terrestre (Brooks, 1986) [19].
- **C₂₉ $\alpha\alpha$ 20R stérane/ 17 α (H)-C₃₀ hopane** : Selon Ensminger et al, 1974, Eglinton et Douglas, 1988, ce paramètre donne la tendance algale ou bactérienne de la matière organique contenue dans les sédiments ou les huiles. Lorsque ce paramètre est supérieur à l'unité, la tendance est algale [19].

II.6.2. Les stéranes

- **Le rapport 20S/ (20S+20R) des C₂₉ stéranes régulier ($\alpha\alpha$)** : L'isomère 20R est produit biologiquement. Sa concentration est élevée dans les échantillons immatures. Plus la maturité augmente plus le pourcentage de l'isomère 20S augmente jusqu'à atteindre l'équilibre. A l'équilibre on a un mélange de 20S/20R=55 /45. La valeur de l'équilibre est atteinte entre le début de génération de l'huile et la fenêtre à huile [19].

- **C₂₇-C₂₉ stéranes réguliers (αα) :**

Les proportions relatives des : C₂₇, C₂₈ et C₂₉ stéranes sont souvent utilisées pour l'interprétation du faciès, cette application est basée sur l'hypothèse que les plantes terrestres produisent plus de C₂₉ stéranes, alors que les micro-organismes vivants dans les environnements aquatiques favorisent les composées C₂₇ et C₂₈ stéranes [19].

Hung et Manschei (1979) ont proposé l'utilisation d'un diagramme ternaire pour différencier les différents faciès. Ainsi on distingue :

- Un pourcentage élevé de C₂₇ stéranes correspondant à de la matière organique algale.
- Un pourcentage élevé de C₂₈ stéranes correspondant à de la matière organique lacustre.
- Un pourcentage élevé de C₂₉ stéranes correspondant soit à de la matière organique terrestre ou algale.

En plus Grantham et Wake Field (1988) ont montré que le rapport C₂₈/C₂₉ est fonction de l'âge géologique [19].

- **C₃₀ stéranes réguliers :** Motdowan et al. (1985) proposent un postulat selon lequel ces composés sont seulement présents dans les échantillons déposés dans les environnements marins. Ceci a été confirmé par Mello et al. (1988) dans une étude des bassins brésiliens [19].

- **ββ-stéranes/αα-stéranes+ββ-stéranes :** Les isostéranes(ββ) sont formés à partir des stéranes réguliers (αα). Ce paramètre est un indicateur de maturité [19].

II.7. Les corrélations géochimiques

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

Ces corrélations sont établies à partir des paramètres géochimiques obtenus par l'analyse des huiles et les extraits de roche et permettent ainsi de repérer les analogies ou les différences dans l'origine, l'environnement de dépôt et le degré d'évolution et de conservation de la matière organique [8].

II.7.1. But des corrélations

Dans le cas d'une corrélation huile/huile, il est possible de déterminer :

- Le type de la matière organique qui a généré ces huiles,
- Le milieu d'évolution de la matière organique ayant généré ces huiles,
- Le degré d'évolution de ces huiles,

-L'état de conservation de ces huiles.

Dans le cas d'une corrélation huile/roche mère, il est possible de localiser les roches qui sont à l'origine de ces huiles en comparant les valeurs du même paramètre indicatif de maturation, du milieu de dépôt et du type de la matière organique [19].

II.7.2. Problèmes des corrélations

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

- Les extraits contiennent des contaminants provenant de la boue de forage ou d'autres sources.
- Les extraits sont moins matures que les huiles.
- La variation dans la composition des huiles durant l'expulsion et la migration jusqu'aux réservoirs. Ceci peut être affecté par :
 - 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,
 - 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 [20].

II.8. Conclusion

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

CHAPITRE III

Méthodes d'analyse géochimique

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons citer les différentes méthodes analytiques qui doivent être mises en œuvre de façon à obtenir, par voies directes et indirectes, des informations complémentaires permettant d'élucider la structure et la composition de l'huile et de la matière organique sédimentaire. La première section est consacrée à l'analyse des roches par dosage du carbone organique total (COT) et la pyrolyse, la deuxième section consiste à l'analyse des huiles et extraits par les méthodes chromatographiques, en phase liquide (CPL), sur couche mince (TLC/FID), en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC) et en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

III.2. Analyse des roches**III.2.1. Dosage du carbone**

La teneur en carbone organique total (% COT) dans la roche-mère indique sa richesse en matière organique. Pour sa détermination, il faut premièrement éliminer le carbone minéral [21].

III.2.1.a. Dosage du carbone minéral

La roche est finement broyée puis attaquée par l'acide chlorhydrique (HCL) 2N durant six heures, puis chauffage jusqu'à ébullition. Neutralisation de la solution par une base NaOH 1.33N.

Par la suite, on fait une attaque à froid pour éliminer le carbonate de calcium suivie par une attaque à chaud pour éliminer la dolomite [15].

Le pourcentage du carbone minéral est déterminé par la formule suivante :

$$\%CM = 0.6 (V_{HCl} \ N_{HCl} - V_{NaOH} \ N_{NaOH})/0.4 \ [15].$$

III.2.1.b. Dosage du carbone organique total

Le résidu obtenu après la détermination de la teneur en carbone minéral est filtré et séché dans une étuve, à faible température (50°C) puis soumis à une combustion à haute température (T=1200°C) dans un four à induction sous flux d'oxygène. Le CO₂ dégagé est analysé par un détecteur catharomètre en utilisant un appareil appelé LECO [15].



Fig.III.1 : Doseur de carbone (LECO CS 230).

Les résultats sont exprimés en pourcentage de carbone organique total par rapport à la prise d'essai, selon leurs richesses en C.O.T, une classification à été établie (Tableau 01) :

QUALITE DE LA ROCHE	% COT	
	Roche argileuse	Roche carbonatée
Pauvre	< 0.5	< 0.12
Moyenne	0.5 - 1	0.12 - 0.25
Riche	1 - 2	0.25 - 0.50
Très riche	2 - 4	0.50 - 1.00
Excellente	> 4	> 1.00

Tableau III.1 : la qualité de la roche en fonction du pourcentage du C.O.T [15].

III.2.2. La pyrolyse « ROCK-EVAL »

Cette technique a été mise en point à l'Institut Français du Pétrole (Espitalié et al.1977), à l'origine dans un but d'évaluation rapide de la teneur en matière organique ainsi que du potentiel pétrolier des roches mères [13].



Figure III.2 : ROCK- EVAL 6.

La méthode consiste à chauffer, sous courant de gaz inerte (hélium), environ 100 mg de roche broyée. La pyrolyse débute par un isotherme à 300°C puis se poursuit jusque 600°C avec une montée en température de 25°C/min. A 300°C, les hydrocarbures libres, c'est-à-dire déjà présents dans la roche, sont volatilisés (pic S1). Dans l'intervalle 300-600°C, les composés hydrocarbonés lourds (> C40) sont volatilisés (pic S2). La détection des produits libérés se fait par ionisation de flamme. Le CO₂ issu du craquage du kérogène est piégé jusqu'à 390°C puis détecté lors du refroidissement du four (pic S3).

L'échantillon pyrolysé est ensuite introduit par un passeur automatique dans un four d'oxydation. Au cours de cette seconde phase d'analyse, l'échantillon est chauffé à 600°C pendant 7 min sous courant d'air. Le CO₂ produit est détecté comme précédemment (pic S4). Il correspond au résidu carboné de la pyrolyse menée jusqu'à 600°C [22].

Ce cycle d'analyse, d'une durée de 45 min environ, fournit donc les paramètres suivants :

- **Pic S1** : la quantité d'hydrocarbures (gaz et huile) déjà présents dans la roche. Elle est exprimée en mg/g de roche.
- **Pic S2** : la quantité de produits hydrocarbonés issus du craquage du kérogène. Elle représente la quantité totale d'huile, c'est-à-dire des hydrocarbures et des composés polaires liquides, que le kérogène peut fournir sous l'influence d'une augmentation de température.
- **Pic S3** : la quantité de CO₂ issu du craquage de la matière organique, exprimée en mg/g de roche.
- **Tmax** est la température du four atteinte au sommet du pic S2, c'est-à-dire au moment du maximum de production des hydrocarbures. Ce paramètre est un indicateur du degré de maturation de la matière organique ; en effet, celle-ci est craquée à température d'autant plus haute qu'elle aura été portée à une température élevée au cours de son histoire géologique.

- **Pic S4** : la teneur en carbone organique résiduel, mesuré par oxydation.

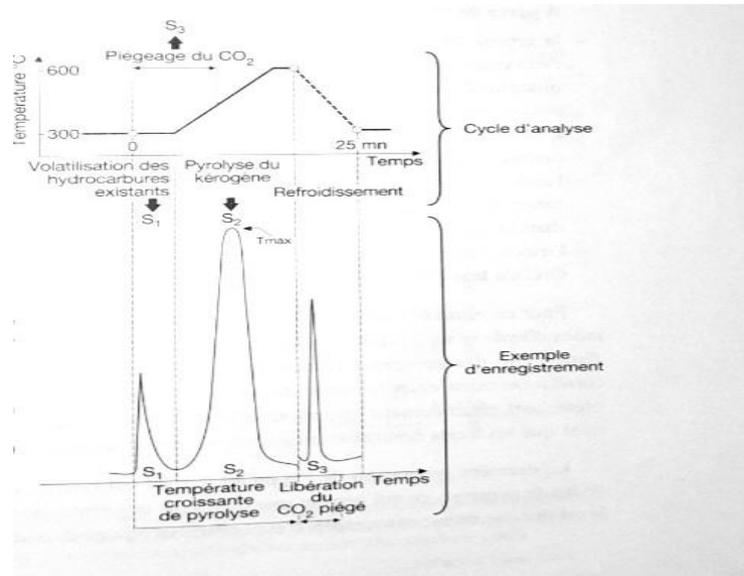


Figure III.3 : Exemple d'enregistrement -appelé pyrogramme- obtenue au cours de la pyrolyse Rock-Eval.

A partir de ces données, sont calculés :

- **la teneur en carbone organique total (COT)** : exprimée en pourcentage pondéral, de l'échantillon. C'est la somme du carbone pyrolysé et du carbone organique résiduel. La quantité de carbone pyrolysé est déduite de la quantité totale d'hydrocarbures + composés polaires par application d'un facteur multiplicatif obtenu par calibration de l'appareil ;
- **le potentiel pétrolier de la roche** : C'est la somme $S1+S2$ exprimé en milligrammes d'hydrocarbures (HC) par gramme de roche ;
- **l'index d'hydrogène IH** = $(S2/COT) \times 100$ (en mg/g COT) qui a la même signification que le rapport H/C de la composition chimique élémentaire de la matière organique dans le diagramme de Van Krevelen ;
- **l'index d'oxygène IO** = $(S3/COT) \times 100$ (en mg/g COT) comparable au rapport O/C du kérogène.

L'ensemble des paramètres obtenus grâce à la pyrolyse et leur interprétation sont regroupés dans le tableau suivant :

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

Tableau III.2 : l'ensemble des paramètres obtenus grâce à la pyrolyse et leur interprétation [15].

III.2.3. Les méthodes optiques

Les méthodes optiques nécessitent une isolation de la matière organique. Dans un bécher en téflon, un échantillon de roche concassé subit une attaque à 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 [23].

III.2.3.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, 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 [23].

III.2.3.b. L'étude en lumière réfléchi

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 de matière organique de type humique continentale type III ou se trouvent en abondance les particules de la vitrinite [23].

Le pouvoir réflecteur (PR) est calculé selon :

PR = intensité lumière réfléchi / intensité lumière incidente, il s'exprime en pourcentage.

III.2.3.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 poché ultraviolet.

Ils sont fluorescents dans les couleurs allant du vert au brun en passant par le jaune et le rouge. Cette étude ne permet pas l'observation des stades les plus matures car, dans ces cas là, il n'y a plus de fluorescence [23].

III.3. Analyses des huiles et des extraits de matières organiques

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

Tous les sédiments contenant de la matière organique donnent avec les solvants des extraits plus ou moins abondants. Ceux qui auront formés du pétrole en contiennent une quantité plus grande qui est restée adsorbée. Cependant, il faut distinguer les roches qui ont été imprégnées par du pétrole au cours d'une migration [24].

Le but de cette technique est d'extraire la matière organique présente dans la roche mère à l'aide d'un solvant volatil. Cette opération est généralement pratiquée sur les échantillons de carotte ou de cuttings ayant une valeur élevée de S1 ($>0.2 \text{ mg HC/ gr COT}$) [15].



Figure III.4 : Extraction par Soxhlet.

MOE % = (Poids de la MOE x 100)/ Poids de la roche broyée.

Avec :

MOE : matière organique extraite.

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

Tableau III.3 : Classification des roches mères suivant la teneur en extrait de matière organique (M.O.E) mg/g COT [15].

III.3.2. Les méthodes chromatographiques

La chromatographie est un procédé de séparation des constituants d'un mélange ; elle est devenue une méthode analytique de tout premier plan, pour identifier et quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène. Le principe de base repose sur les équilibres de concentration des composés présents, entre deux phases non miscibles dont l'une, dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première.

De toutes méthodes analytiques instrumentales, la chromatographie est celle qui a le plus grand domaine d'applicabilité et par là, elle occupe une position dominante.

Les méthodes chromatographiques peuvent être classées en fonction de la nature physique des phases mobile et stationnaire [25].

Parmi ces méthodes :

III.3.2.a. La chromatographie en phase liquide sur colonne (CPL)

Le but de cette technique est de séparer les différentes familles d'hydrocarbures : hydrocarbures saturés et aromatique, les résines. Avant de procéder à la CPL, la fraction asphaltènes étant éliminée de l'huile brute ou de l'extrait de matière organique. Le filtrat obtenu ou la fraction maltène est soumis à une séparation sur colonne en verre remplie au 2/3 gel de silice (SiO₃) et au 1/3 de gel d'alumine (Al₂O₃) préalablement activés à 120°C.

Les solvants organiques sont :

- L'hexane normal pour éluer les hydrocarbures saturés.
- Le dichlorométhane pour éluer les hydrocarbures aromatiques,
- Le méthanol pour éluer les résines [18].

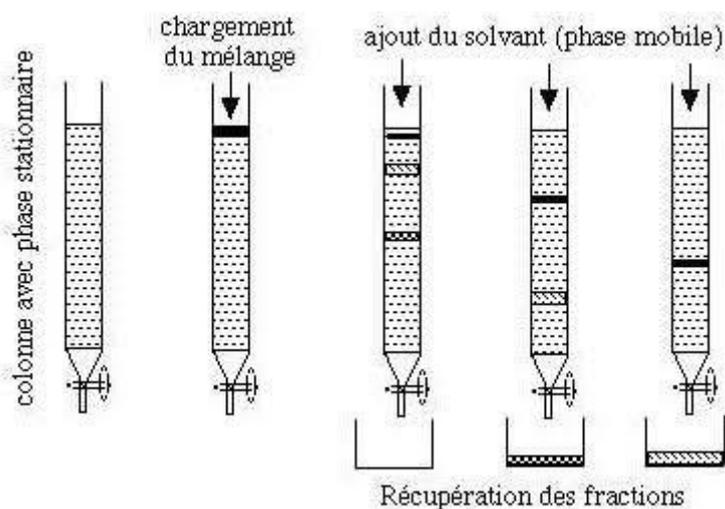


Figure III.5 : Schéma simplifié d'une chromatographie en phase liquide (CPL).

III.3.2.b. La chromatographie sur couches minces (TLC/FID)

Cette technique est pratiquée sur un appareil spécifique TLC/ FID (IATROSCAN MK-6), dans cet appareil, les plaques en verres sont remplacées par des chromarodes (tiges très fines en verre) recouvertes par une couche mince de gel de silice SiO_2 qui a été activée à $110\text{ }^\circ\text{C}$ pendant plusieurs heures (minimum 12 heures). La détection se fait grâce à un détecteur à ionisation de flamme (FID) ; l'extrait de matière organique ou l'huile sont solubilisés dans un solvant de DCM (dichlorométhane). Pour avoir une meilleure séparation des différentes fractions (hydrocarbures saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) les étapes suivantes sont à suivre :

-Etape1 : Saturation des tiges dans une cuvette contenant un mélange de 35 % d'acide sulfurique (l'acide sulfurique concentré est un agent d'hydratant efficace permet de fixer l'humidité des composés) et 65 % d'eau distillée pendant 10 minutes.

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

-Etape3 : Les hydrocarbures aromatiques sont élués ensuite dans une cuvette contenant 50 ml d'un mélange 20 % n-hexane et 80 % toluène jusqu'à une hauteur de 5 cm pendant 10 minutes.

-Etape4 : Les résines sont éluées ensuite dans une cuvette contenant 50 ml d'un mélange 95 % de DCM et 5 % de Méthanol jusqu'à une hauteur de 2.5 cm pendant 5 minutes [15].

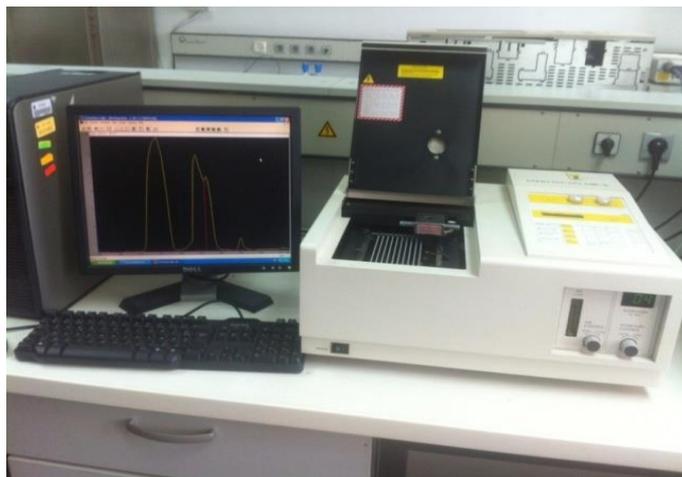


Figure III.6 : Chromatographie sur couche mince (IatroscanMK6).

Après chaque élution, le solvant est évaporé dans le four et le support des tiges est saturé dans la chambre d'humidité puis, celui-ci est transféré dans l'appareil, où les différentes fractions sont brûlées et détectées à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). On obtient finalement un chromatogramme, après traitement par le logiciel on obtient des pourcentages des différentes familles d'hydrocarbures SARA (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes) [15].

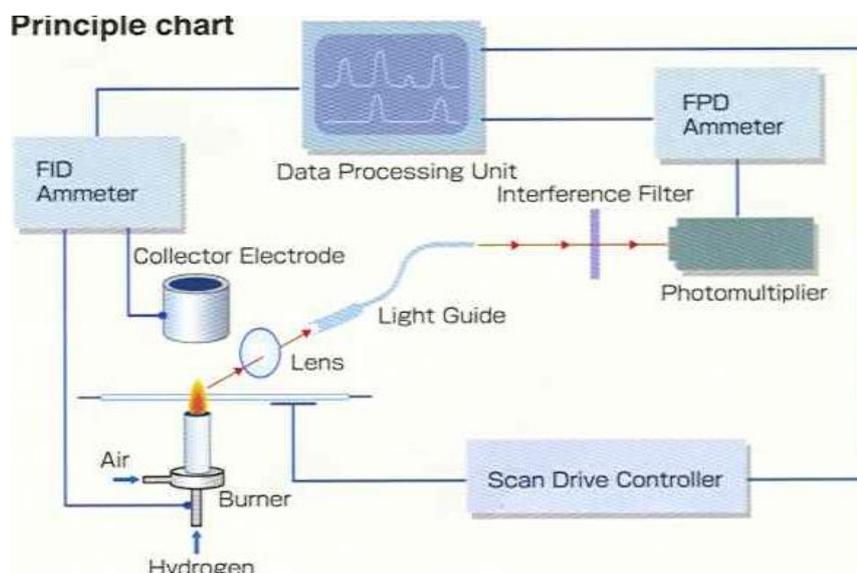


Figure III.7 : Exemple schématique d'une TLC/FID.

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

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation applicable aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition, elle permet ainsi l'analyse de mélanges assez complexes dont les constituants peuvent différer d'une façon considérable par leur nature et leur volatilité.

C'est une méthode d'analyse immédiate basée sur le partage des substances entre deux phases, elle est caractérisée par le fait que la phase mobile est un gaz, appelé gaz vecteur de ce fait les solutés doivent pouvoir être entraînés au sein de ce gaz et par une phase stationnaire qui est contenue dans une colonne [26].

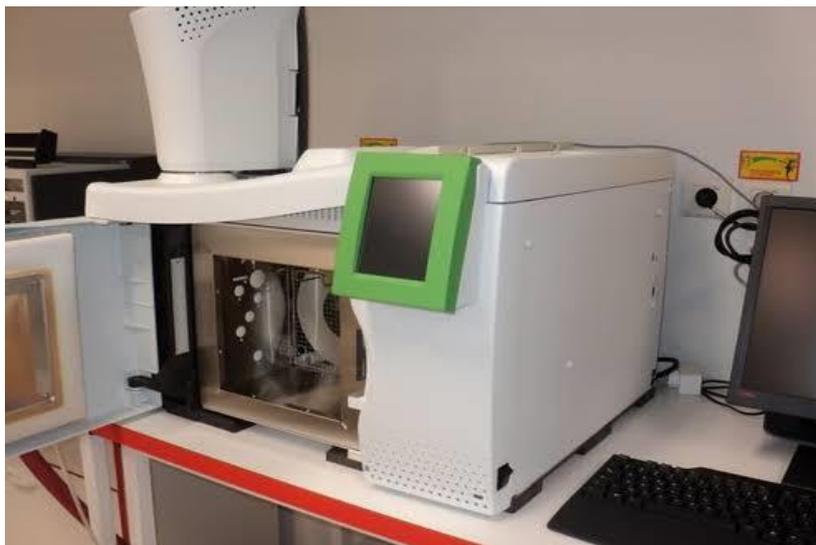


Figure III.8 : Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC).

Les appareils de chromatographie en phase gazeuse sont appelés chromatographes. Ils sont principalement composés: d'un four, d'un bloc d'injection, d'une colonne qui constitue la partie essentielle et d'un bloc de détection.

Le mélange à analyser est introduit au moyen d'une seringue dans un premier four chauffé aux environs de 280°C (la chambre d'injection). Le mélange se volatilise dans la chambre et passe dans le circuit sous forme de gaz. Le mélange gazeux est ensuite entraîné par le gaz vecteur dans le four principal et pénètre dans la colonne chromatographique.

La colonne est l'élément séparateur et elle est constituée d'un long tube de silice fondue (environ 30 m), d'un très faible diamètre (moins d'un demi millimètre), enroulé sur lui-même, et dont la paroi intérieure est recouverte d'une mince couche séparative, phase stationnaire.

En passant dans la colonne, les constituants de l'échantillon interagissent avec cette couche en fonction des affinités chimiques qu'ils ont avec elle, ils sont retenus plus ou moins longtemps dans la colonne. Une analyse est bien menée lorsque les molécules introduites ensemble sortent successivement de la colonne. La détection d'un type de molécules en sortie de colonne produit un pic sur le chromatogramme.

Le chromatogramme donné par la CPGC est un diagramme qui représente sur l'axe horizontal

le temps passé dans la colonne (temps de rétention) en fonction de l'intensité du signal sur l'axe vertical. Il permet de caractériser l'huile et fournit des informations concernant le type de matière organique, degré de maturité, environnement de dépôt et du degré de biodégradation [15].

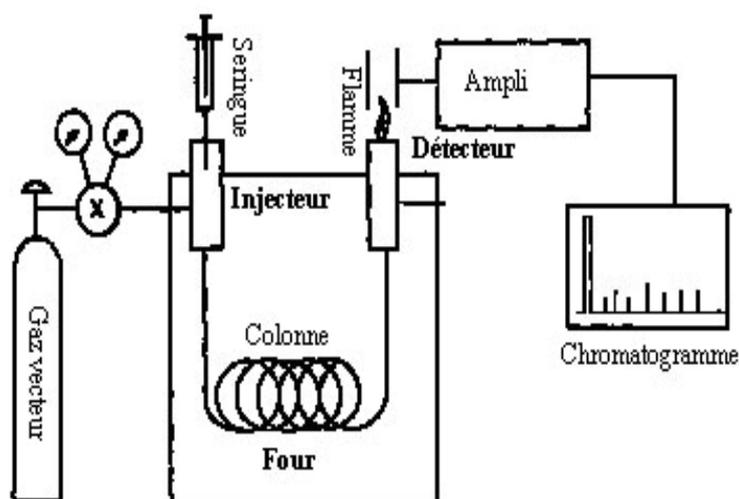


Figure III.9 : Exemple schématique d'une CPGC.

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

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

Cette technique renferme essentiellement six fonctions :

- 1- Séparation des composés par la chromatographie gazeuse ;
- 2- Transfert des composés vers la chambre d'ionisation du spectromètre de masse ;
- 3- Ionisation ;
- 4- Analyse des masses ;
- 5- Détection des ions par amplificateur ;
- 6- Acquisition, traitement des données par l'outil informatique.



Figure III.10 : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

L'ionisation par impact électronique est le mode le plus utilisé. Après la séparation des composés par la colonne capillaire à haute résolution. Ils sont analysés par le spectromètre de masse. Les molécules éluées passent directement à la chambre d'ionisation qui consiste en un filament métallique, un focaliseur sous forme de plaques. Le faisceau électronique est généré par un passage de courant à travers un filament 1μ en rhénium ou tungstène. Les électrons sont ensuite accélérés par une ddp de 70 Ev vers le collecteur d'électrons. Environ 50 à 600 UMA (unité de masse atomique) sont scannées toutes les trois secondes. La pression à l'intérieur du spectromètre de masse est maintenue à de très faibles valeurs.

Dans le mode d'ionisation par impact électronique chaque molécule éluée de la colonne chromatographique subit un bombardement par des électrons très énergétique, l'impact donne lieu un ion radical positif (M^+).

L'ion moléculaire peut se fragmenter continuellement ou alors se réarranger pour donner lieu à des particules plus stables, des molécules neutres ou des ions radicaux.

Ces ions fragments formés dans la source sont analysés suivant leur rapport masse/charge (m/z) à l'aide d'un quadripôle magnétique. Dans tous les cas, les ions positifs sont détectés en utilisant un amplificateur ou multiplicateur d'électrons. Le pic moléculaire donne des renseignements sur la structure du composé [18].

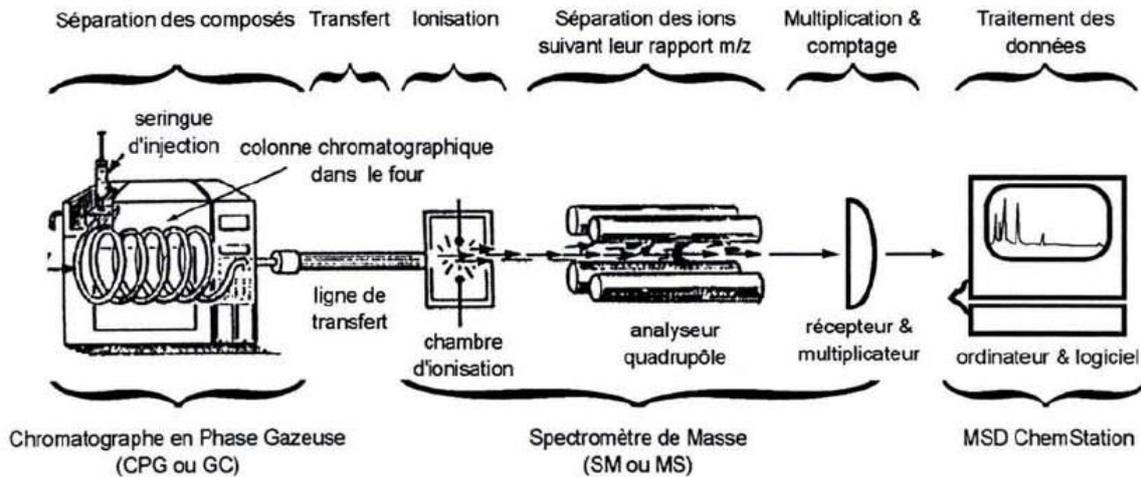


Figure III.11 : Appareillage et principe de l'analyse moléculaire par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse (modifié d'après Peters et Moldowan, 1993).

III.4 Conclusion

Chaque méthode citée dans ce chapitre, apporte les informations nécessaires pour la caractérisation géochimique de la matière organique sédimentaire, le dosage du COT et la pyrolyse Rock-eval permettent d'évaluer la richesse des roches mères en matière organique et de déterminer le type et le degré de maturité ; la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC) informe sur le type.

La maturité et le milieu de dépôt et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/MS) permet de déterminer le degré de maturité.

Le milieu de dépôt et l'origine de la matière organique sédimentaire.

Présentation de l'entreprise

IV.1 Introduction

Le centre de recherche et de développement CRD a été créé par le groupe SONATRACH en 1973 initialement situé à Dar El Beida puis transféré en 1975 à la ville de Boumerdes. C'est l'acteur majeur de l'activité amont du groupe, chargé de la recherche, l'exploitation, le développement et la production des gisements d'hydrocarbures, ainsi que des travaux de laboratoire, la réalisation d'analyses et les études de synthèses pour les besoins de l'entreprise.

Le CRD a pour but le soutien technique et scientifique de l'activité de SONATRACH et de ses différentes filiales exerçant dans le domaine des hydrocarbures.

La Division dispose de 40 laboratoires, dont 30 à Boumerdes et le reste à Hassi Messaoud, d'un personnel scientifique de haut niveau et d'équipements performants régulièrement mis à jour. Ces laboratoires sont structurés en trois Directions Techniques fonctionnant en étroite collaboration : Géologie, Gisements et Traitement des Hydrocarbure.

IV.2 Situation géographique du bassin de Oued Mya**IV.2.1 Le bassin de Oued Mya**

Le bassin de « Oued Mya » est situé dans la partie Nord du Sahara Algérien et plus précisément dans la province centrale, dont la ville d'Ouargla indique presque le centre. D'une superficie approximative de 200.000 km², le bassin est localisé entre les latitudes 23°-30° N et longitudes 2°- 6° E. il est limité, au Nord par la zone haute de Djemmaa–Touggourt, au Nord-Ouest, par le môle de Talemzane–HassiR'Mel et au Sud-Est, par le môle de Hassi-Messaoud.

IV.2.2 Permis de Hassi R'mel

Le champ de HassiR'mel est situé au centre de la plateforme saharienne algérienne à environ 550 km au Sud d'Alger entre les méridiens 2°55'et 3°50'Est et les parallèles 33°15' et 33°45'Nord, à environ 50 km au Nord de la ville de Ghardaia et à100 km au Sud-Est de la ville de Laghouat, (Figure IV.1).

L'altitude moyenne de la région est de plus de 760m. Le champ s'étend sur 80km du Nord au Sud et 60km d'Est en Ouest. Le gisement de Hassi R'mel produit essentiellement du gaz à condensât. Il est considéré comme l'un des principaux gisements producteurs de gaz dans le monde, avec un anneau d'huile sur le flanc Est, découvert en 1979. Ce dernier s'étend sur 240 km².

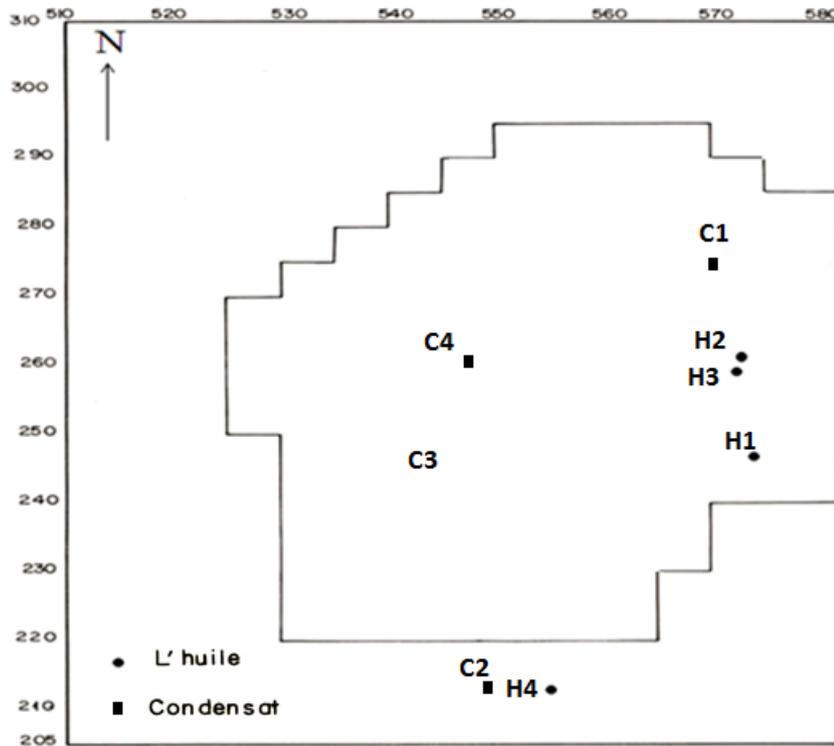
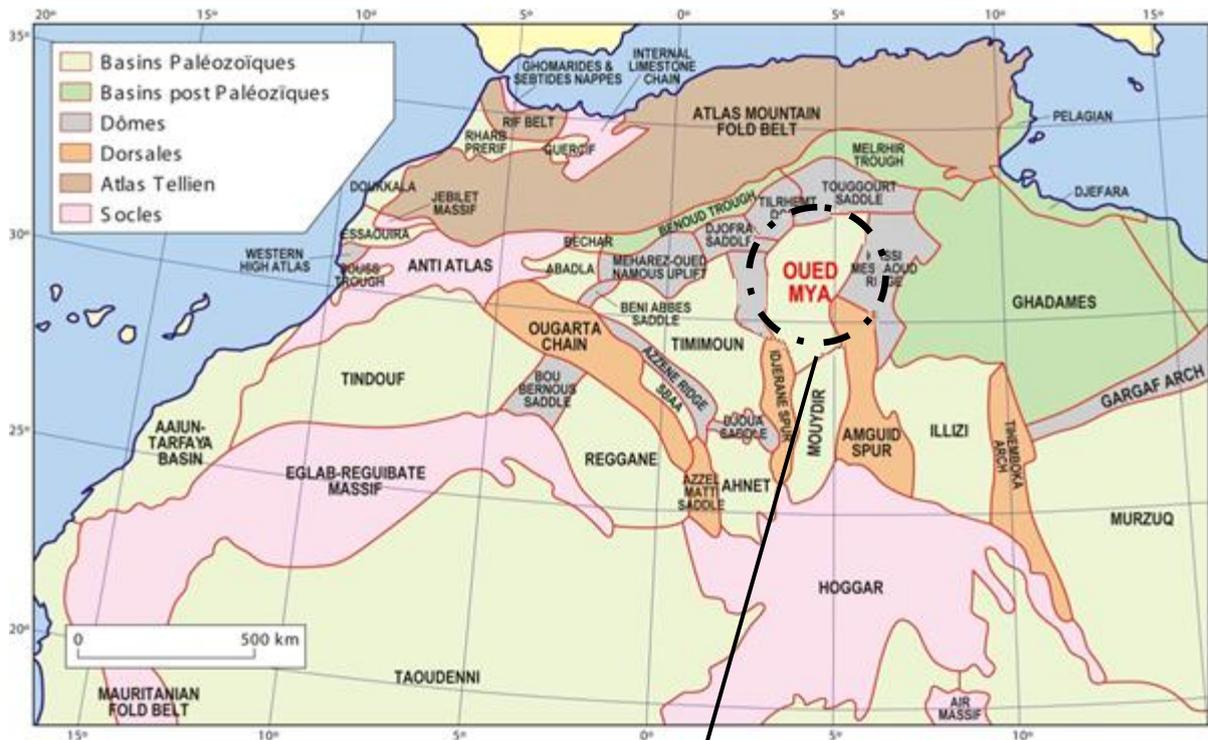


Figure IV.1 : Situation géographique du bassin d'Oued Mya et positionnement des puits étudiés.

IV.3 Présentation de l'entreprise

La SONATRACH a été créée en 1963, elle avait comme mission le transport et la commercialisation des hydrocarbures par voies terrestres et maritimes.

Après le décret N° 66 269 du septembre 1966, la SONATRACH devient la société nationale touchant plusieurs domaines tels que, la recherche, la production, le transport, le raffinage, la transformation, et la commercialisation des hydrocarbures, liquides et gazeux. A ce moment là elle employé 100 000 agents.

Dans le cadre de la restriction, des entreprises, décidés en 1982, la SONATRACH a fait l'objet d'un découpage qui a donné naissance à d'autres entreprises telles que : l'ENTP, ASMDAL, l'ENGCB, l'ENEP,...etc.



Figure IV.2: Siège de sonatrach à Alger

IV.4 Présentation de la Division Technologique et Développement (DTD ex-CRD)

La recherche a toujours été le pivot central de l'industrie pétrolière ; extraire le pétrole brut ou le gaz naturel présente de sérieuses difficultés technologiques, et une fois récupéré cette ressource à l'état brut, doit être traitée avec précautions.

Pour renforcer sa position et se développer, le Groupe **SONATRACH** possède ses propres laboratoires d'analyses. **SONATRACH** s'est ainsi doté de moyens humains et technologiques, à travers sa Division Laboratoires qui a été créée en 1973, son siège est sis à l'avenue du 1^{er} novembre à BOUMERDES 35000-ALGERIE.

IV.4.1 Historique du CRD

Depuis sa création en 1973, la direction du laboratoire des hydrocarbures a vécu plusieurs phases :

- ❖ Elle a d'abord bénéficié du patrimoine humain et matériel des laboratoires de la division

hydrocarbures installée à Hydra et assurant un soutien scientifique dans le domaine de la recherche et de l'exploitation.

- ❖ En 1975, le laboratoire central des hydrocarbures a été transféré à BOUMERDES, et ses efforts ont portés sur l'installation et la mise en service des équipements, ce qui permet à la plupart des laboratoires d'être opérationnels en 1976-1977.



Figure IV.3: Centre de recherche et de développement de Sonatrach -Boumerdes-

Parallèlement, la DLCH hérité en 1976 de l'activité de surveillance géologique des forages auparavant assuré par ALCOR filiale SH, cependant le démarrage du laboratoire s'est effectué avec beaucoup de difficultés dues à diverses raisons techniques. Ainsi que l'insuffisance de l'encadrement scientifique et technique en nombre et qualité, du fait que les jeunes algériens rentrés de formation n'avaient ni l'expérience, ni parfois la spécialité demandée pour assurer une relève scientifique valable. Ce n'est qu'à partir de 1982 qu'un effort considérable a été investi :

- Sur le plan matériel : par l'acquisition d'équipement moderne et performant.
- Sur le plan humain : par la formation de poste de graduation.
- C'est ainsi que le laboratoire central est devenu depuis juillet 1987 Centre de Recherche et

Développement (CRD), et devenu depuis décembre 2013 Division Technologique et Développement (DTD).

IV.4.2 Mission de CRD

- La recherche scientifique et technique dans le cadre du développement des activités de l'amont pétrolier.
- La traduction des préoccupations de la Société concernant l'amont pétrolier, en cas de recherche susceptibles d'être érigée en projets ou programmes.
- L'initiation, le développement et la conduite des problèmes à caractère scientifique et technique, rencontrés par les structures opérationnelles de l'amont de pétrolier.

- La réalisation des études, synthèses, prestation d'analyse d'expérimentation se rapportant notamment aux besoins d'exploitation, de production de transport et de valorisation des hydrocarbures.
- L'introduction et le développement de nouvelles techniques, méthodes d'analyse et d'interprétation.
- Le soutien et l'assistance aux structures opérationnelles de SONATRACH et ses filiales, par la prise en charge de la résolution des problèmes rencontrés, à caractères scientifique technique.
- La participation de l'optimisation des schémas de développement des gisements d'hydrocarbures et à l'amélioration de leur récupération
- La promotion de l'expertise, dans le domaine de l'amont pétrolier.
- La gestion de la Carothèque centrale ainsi que le suivi et la mise à jour du fichier national des carottes de forages pétroliers du domaine minier.

IV.4.3 Organigramme de DTD

La division laboratoires est schématisée par l'organigramme suivant :

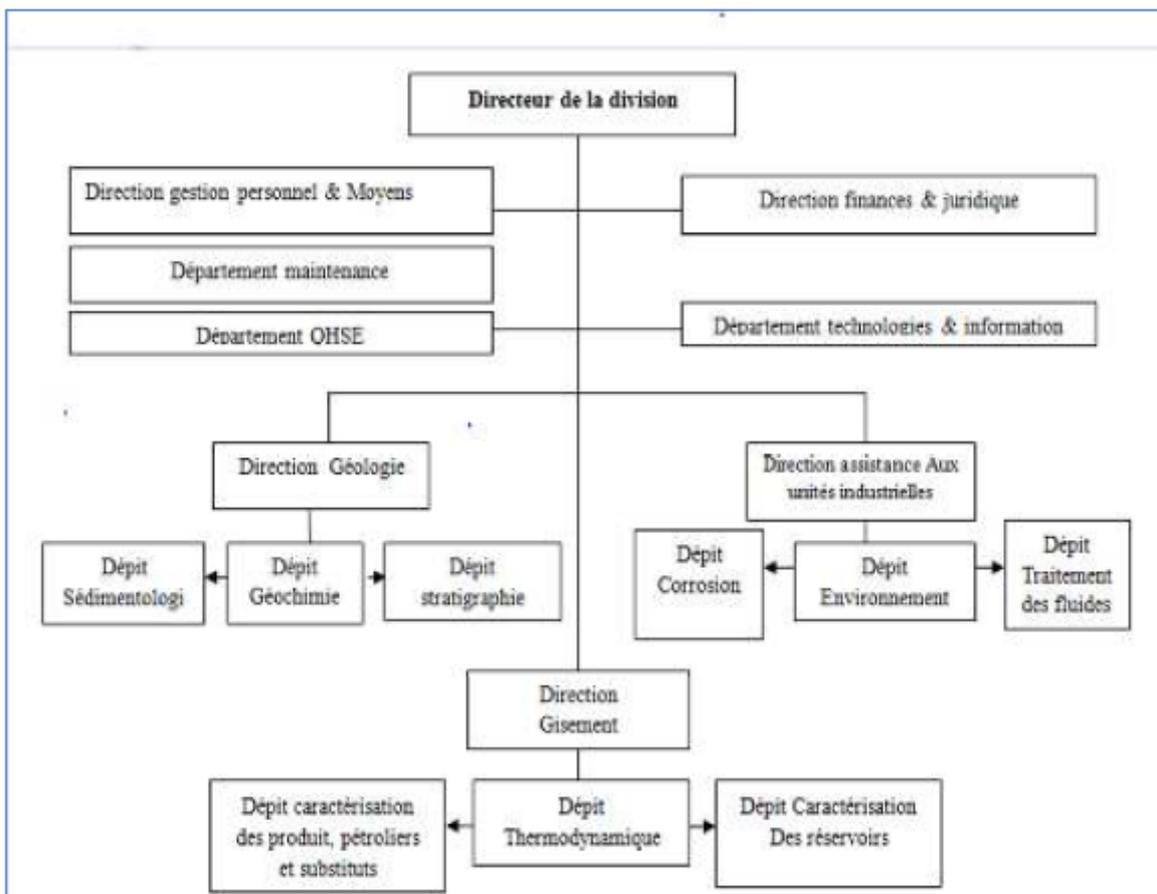


Figure IV.4: Organigramme de DTD

IV.5 Direction Géologie

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

IV.5.1 Département Géochimie

« La géochimie est l'étude des éléments chimique constitutifs de l'écorce terrestre ». L'outil de géochimie est aujourd'hui incontournable pour la recherche pétrolière (Exploration et production).

Par la mise en place d'un arsenal analytique basé sur des concepts physico-chimiques, la géochimie permet d'estimer l'intérêt pétrolier de bassins ou de zones de même qu'elle donne la possibilité de concevoir une politique de développement de gisement d'hydrocarbures.

L'activité s'articule entre deux axes principaux :

- ✓ La recherche et l'étude de la matière organique (source d'hydrocarbure).
- ✓ L'investigation de son support inorganique (minérale).

IV.5.2 Service géochimie organique

Les déterminations du carbone organique par pyrolyse (méthodologie Rock-Eval) et les analyses chromatographiques en phase gazeuse, sont effectuées pour l'étude géochimique de la matière organique dispersée dans les sédiments (Kérogène) et des hydrocarbures extraits des roches.

Tous les appareils de laboratoire de géochimie sont entièrement automatisés ou reliés à un ordinateur pour le traitement informatique des données.

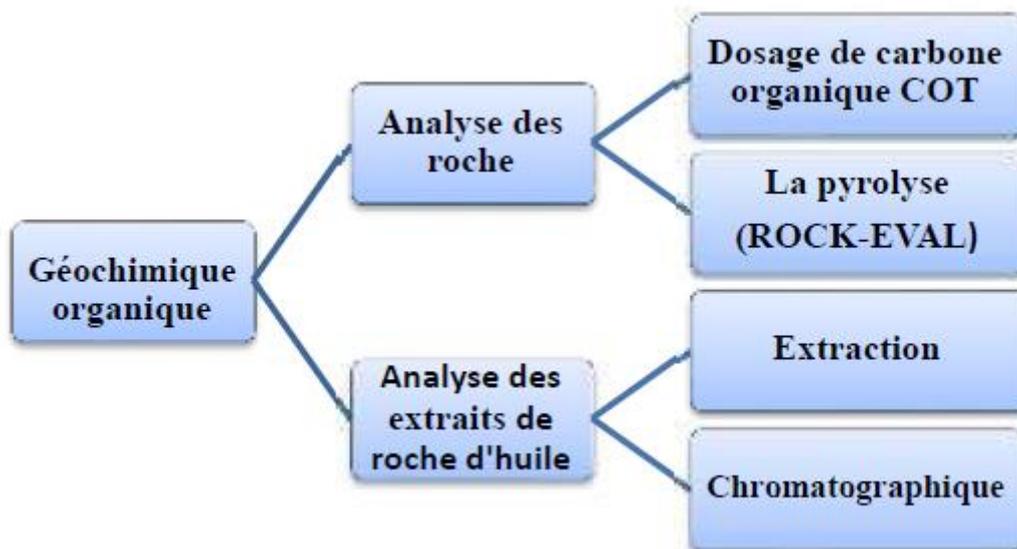


Figure IV.5: Débouchés de la géochimie organique

Conclusion générale

CONCLUSION ΓΕΝΕΡΑΛΗ

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de de notre travail était de caractériser les échantillons de roches et des huiles provenant de la région ouest de (HASSI R'MAL) de situés dans le bassin de OUED MYA.

Pour cela, nous avons procédé à leurs analyses au laboratoire pour déterminer leurs origines, leur composition chimique, leurs degrés de maturité et leurs milieux de dépôt dans le but de corrélér les huiles avec les roches dont elles sont issues.

A cet effet, , diverses techniques d'analyses ont été mis en pratique pour cette étude : Application des différentes méthodes de chromatographie à savoir : La chromatographie sur couche mince couplée à un détecteur à ionisation de flamme (TLC/FID), la chromatographie en phase gaz sur colonne capillaire (CPGC), en phase gaz capillaire couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS), et finalement en phase liquide (CPL). Le dosage du carbone organique total (COT) et la pyrolyse Rock-Eval ont été également effectués.

Compte tenu de la conjoncture actuelle (pandémie de Coronavirus COVID-19), ces analyses n'ont pu être réalisées au niveau du laboratoire du centre de recherche SONATRACH (CRD). Nous nous sommes contentés de développer uniquement l'aspect théorique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Géologie** : la composition de la terre **1972**. Encyclopédie de la Pléiade. 1196p
- [2] **Safia, S. 1999**. Caractérisation géochimique des huiles du gisement de Hassi-Messaoud, Institut Algérien du pétrole. Boumerdès, 2 p
- [3] **Durand, B. 2003**. A history of Organic Géochimistry, Oil and Gaz Science and Technology. Revue de l'institut français de pétrole, Vol. (58), N°2, 203-231.
- [4] **Mehenni, N. 2009**. Etude géochimique du permis de M'zaid et du gisement de Hassi Messaoud bassin de Oued Mya, Rapport d'habilitation. Rapport interne, 46 p.
- [5] **Levoson A. I, et Freeman. H. 1958**. Geology of petroleum. San Francisco, 703 p.
- [6] **Al Darouich, T. 2005**. Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute Safaniya (Moyen Orient) : étude expérimentale, schéma cinétique par classes moléculaires et implications géochimiques. Thèse de Doctorat.
- [7] **Tyson R.V. 1995**. Sedimentary Organic matter : organic facies and polynofacies, 7 p -10 p
- [8] **Mekki Daouadji, F. 2001**. Etude géochimique de la matière organique Siluro Dévonienne et les huiles réparties dans les permis de recherche Bassin D'Ilizi-In Aménas, Thèse de Magistère, Institut Algérien du Pétrole. 19p
- [9] **Cossé, R.** Techniques de l'exploration pétrolière : le gisement. Institut français de pétrole, édition Technip, 329 p.
- [10] **Bernard Biju-Duval, 1999**. Géologie sédimentaire, bassins, environnements de dépôts, Formation du pétrole, institut français du pétrole, éditions Technip, 689 p.
- [11] **Tissot, B.P, Welte. D.H, 1984**. Pétroleum formation and Occurrence. Berlin.
- [12] **Yann Hautevelle. 2005**. Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales. Thèse de doctorat.45-46p
- [13] **Isabelle Deniau. 2002**. Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile Oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques, Thèse de doctorat de l'université Paris.
- [14] **Rami Kanan. 2012**. Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse des polluants organiques d'intérêt pour l'environnement marin : Application aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Thèse de doctorat. 7-8 p.
- [15] **Amrani, M. 2000**. Caractérisation Géochimique des extraits de la matière organique du Bassin de Berkine, Rapport d'induction CRD, Rapport interne.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [16] **Soltani, M. 2004.** Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Thèse de doctorat. 64 p.
- [17] **BOUDIS, H. 2001.** Caractérisation géochimique des huiles du bassin de berkine. Rapport d'induction. CRD. Rapport interne, 45p
- [18] **Moulouel, N. 2005.** Etude géochimique de la matière organique siluro-dévonienne et les huiles du permis IN-AMENAS bassin d'ILLIZI. Mémoire d'ingénieur, IAP, Boumerdès.
- [19] **Peters, K. E et Moldowan, J. M. 1993.** The Biomarker Guide « Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and ancient Sediments ».
- [20] **Mehenni, N. 2009.** Etude géochimique du permis de M'zaid et du gisement de Hassi Messaoud bassin de Oued Mya, Rapport d'habilitation CRD, Rapport interne.
- [21] présentation de l'analyse organique, centre de recherche et de restauration des musées de France.
- [22] **François Baudin, Nicolas Tribovillard, Jean Trichet.** Géologie de la matière organique, édition **2007**.
- [23] **Boukendakdji, K. 1997.** Etude géochimique du passage Dévonien Supérieur-Carbonifère du Bassin de Ghadames, Mémoire de fin d'étude, université des sciences et de la technologie Houari Bouedienne, 134p.
- [24] **M. Louis,** Cours de géochimie du pétrole, dépôt légal 2^{ème} trimestre **1967**.
- [25] **Dridi Feryel, 2005.** Extraction et analyse de l'huile essentielle de cumin formulation d'une pommade Decogestionnante, Mémoire de magister, P40
- [26] **Jean Tranchant,** manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 3^{ème} édition : Masson, **1982**