

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences-Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en :

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

Présenté par :

NAFA ASMA

Thème

**Etude géochimique des huiles et des extraits du
bassin d'illizi**

Devant le Jury composé de :

M^{me} BOUDIEB Naima	MCB	UMBB	Présidente
M^{me} BENOUDJIT FOUZIA	MCB	UMBB	Examinatrice
M^{me} KOURI Cherifa	MAA	UMBB	Examinatrice
M^{me} GHEBACHE Zohra	MCB	USTHB	Promotrice
Mr ALLILICHE Mourad	MAB	CRD	Co-Promoteur

Remerciements

Tout d'abord à remercier le bon Dieu qui m'a donné la santé, la volonté et le courage pour terminer ce travail.

Je remercie aussi toute l'équipe du groupe « SONATRACH » et spécial le département de géochimie qui nous ont orientés et encouragés durant notre stage pratique. Je voudrais remercier de façon précise ma promotrice madame GHEBACHE Zohra pour aider et superviser mon travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma gratitude aux mon co-encadreur Mr ALLILICHE Mourad pour l'aide, les conseils et les orientations qui m'ont été donnés pendant et après la période de stage pratique.

J'adresse mes remerciements et ma gratitude à mes chers parents, pour les efforts et les sacrifices qu'ils ont consentis pour que je réussisse.

Je remercie M SAIDI Mostapha pour l'aide qu'il m'a apportée au sein de SONATRACH.

Nous remercions également les membres de jury Mme BOUDIEB Naima, M^{me} BENOUDJIT FOUZIA et M^{me} KOURI Cherifa qui nous font honneur en acceptant d'examiner et de juger notre travail.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicaces

Du plus profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers

A ma mère ZOUBIDA et mon père ABDELKADER;

Tu m'as donné tendresse, détermination et courage ;

Tu étais fatigué de moi et tu étais à mes côtés tout le temps ;

*Je t'offre ce modeste travail pour vous remercier pour vos sacrifices
pour moi.*

*J'espère que dieu vous préservera et vous donnera la santé et la longue
vie.*

*A mes chers frères MOHAMED, RACHID et ISLAM qui représentez
ma joie dans cette vie.*

A ma tante DHAOUIA pour toute l'aide ce qui m'a tant donné.

A mon mari NASSIM qui était toujours présent pour moi.

A toute la famille NAFA et MESSAUDI

ASMA

SOMMAIRE

Liste des figures**Liste des tableaux****Liste des abréviations**

Introduction	1
---------------------------	----------

Chapitre I. Étude bibliographique

I .1. Situation géologique et géographique du bassin d'Ilizi.....	3
I.2. Géochimie.....	4
I.2.1. Généralité de la géochimie.....	4
I .2.2. Géochimie organique.....	4
I.2.3. But de la géochimie organique.....	4
I.3.Pétrole.....	5
I.3.1 Définition de pétrole.....	5
I.3.2 L'origine et formation de la matière organique.....	5
I.3.3 Système pétrolier.....	7
I.3.4.Evolution de la matière organique en pétrole et en gaz	10
I.3.5 Caractérisation et classification des kérogènes.....	11
I.3.5.1 Généralité sur les kérogènes.....	11
I.3.6. Evolution des pétroles dans le système pétrolier.....	14
I.3.6.1.Craquage thermique des huiles.....	14
I.3.6.2. Biodégradation et lessivage à l'eau des pétroles.....	14
I .3.7. Composés pétroliers.....	15

Chapitre II. Les biomarqueurs

II.1.Définition des biomarqueur.....	21
II.2. Biomarqueur utilisé dans ce travail.....	21
II.2.1.Les normaux alcanes.....	21
II.2.2.Les isoprénoides.....	22

II.3.3. Les Triterpanes (terpanes).....	23
II.3.4. Les stèranes.....	25
II.3.5. Les aromatique.....	25
II.3. Paramètre géochimiques.....	27
II.3.1. Fraction légère.....	27
II.3.2. Fraction lourde.....	27
II.3.3. Fraction saturé.....	29
II.3.4. Fraction aromatique.....	30
II.4. Corrélation géochimique	30
II.4.1. But des corrélations.....	31

Chapitre III. Matériel et Méthodes

III.1. Prélèvement et préparation des échantillons.....	34
III.1.1. Dosage de carbone total (COT).....	34
III.1.2. La pyrolyse ROCK-EVAL.....	36
III.2. Analyses des huiles et des extraits de matière organique.....	39
III.2.1 Extraction de la matière organique soluble des roches-mères.....	39
III.2.2 Les méthodes chromatographiques.....	40
III.2.3. Chromatographie liquide sur micro colonnes (CPL).....	41

Chapitre III. Résultats et Interprétation

IV.1. L'étude des Huiles.....	52
IV.1.1. Etude par TLC/FID.....	52
IV.1.2. Etude de la fraction légère par CPGC.....	52
IV.1.3. Etude de la fraction lourde par CPGC.....	55
VI.1.4. Etude de la fraction saturée par GC/MS.....	58
IV.1.5. Etude de la fraction aromatique par GC/MS.....	61
IV.2. L'étude des extraits.....	63
IV.2.1. Etude de la fraction lourde par CPGC.....	63
IV.2.2. Etude de la fraction saturée des extraits par GC/MS.....	65
IV.2.3. Etude la fraction aromatique par GC/MS.....	67

IV.3. les Corrélations.....	69
IV.3.1. Corrélation huile/huile.....	69
IV.3.2. Corrélation extrait/extrait.....	71
IV.3.3. Corrélation huile/extrait.....	72
Conclusion Générale.....	75

Liste des figures

Fig.I.1 : Situation géologique et géographique du bassin d'Illizi.....	3
Fig.I.2 : Composition de la matière organique dans les sédiments.....	5
Fig.I.3 : schéma de la vie d'un bassin.....	6
Fig.I.4 : migration primaire et secondaire vers la surface.....	7
Fig.I.5 : Schéma de système pétrolier.....	7
Fig.I.6 : Différents pièges des hydrocarbures.....	9
Fig.I.7 : évolution de la matière organique avec l'enfouissement.....	11
Fig.I.8 : diagramme de van krevelen indiquant la composition élémentaire des trois principaux types de kérogène et l'évolution de cette composition.....	13
Fig.I.9 : A.Composition des Asphaltènes, B. Schéma d'un dépôt d'asphaltène.	17
Fig.II.1 : transformation de phytol en isoprénoides (pristane et phytane).....	23
Fig.II.2 : molécule hopane.....	24
Fig.II.3 : molécule de TM.....	24
Fig.II.4 : molécule de TS.....	25
Fig.II.5 : molécule de stérane.....	25
Fig.II.6 : molécule de phénanthrène.....	26
Fig. III.1 : Image d'une roche broyée.....	34
Fig.III.2 : Doseur de carbone (X-STREAM).....	35
Fig.III.3 : appareille de pyrolyse (ROCK-EVAL VI).....	36
Fig.III.4 : Les trois pics de la pyrolyse S1, S2, S3.....	37
Fig.III.5 : Extraction par soxhlet.....	39
Fig.III.6 : Evaporateur rotatif.....	40
Fig.III.7 : Centrifugeuses (ROTOFIX46).....	41
Fig.III.8 : Schéma de chromatographie liquide sur micro colonnes.....	42
Fig.III.9 : Séparation de constitue d'hydrocarbures par.....	43
Fig.III.10 : Déposeur automatique SPOTTER.....	44
Fig.III.11 : l'étuve pour évaporé le solvant.....	45
Fig.III.12 : Chromatographie sur couche mince(IatroscanMK6).....	45
Fig.III.13 : Chromatogramme de TLC-FID pour les huiles.....	46
Fig.III.14 : Chromatographie en phase gazeuse sur Colonne capillaire (Perkin Elmer Clarus 500).....	46

Fig.III.15 : Schéma simplifié de la chromatographie en phase gazeuse.....	47
Fig.III.16 : Chromatographie en phase gazeuse couplée a la spectrométrie de la masse.....	49
Fig.III.17 : Appareillage et principe de l'analyse moléculaire par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse.....	50
Fig. IV.1 : diagramme de THOMPSON.....	53
Fig. IV.2 : Diagramme de helpern.....	55
Fig. IV.3 : Diagramme de l'anoxicite-maturité.....	56
Fig. IV.4 : Diagramme de maturité.....	56
Fig. IV.5 : Diagramme de Coefficient géochimique K1.....	57
Fig. IV.6 : Diagramme de Coefficient géochimique K2.....	58
Fig. IV.7 : Diagramme de type de matière organique.....	59
Fig. IV.8 : Diagramme de milieu de dépôt.....	60
Fig. IV.9 : Diagramme de maturité	61
Fig. IV.10 : Diagramme de maturité des huiles.....	62
Fig. IV.11 : Digramme d'Anoxicite-maturité	64
Fig. IV.12 : Digramme de maturité des extraits.....	64
Fig. IV.13 : Diagramme de type de matière organique	65
Fig. IV.14 : Diagramme de milieu de dépôt	66
Fig. IV.15 : Digramme de maturité	67
Fig. IV.16 : Diagramme de maturité	68
Fig. IV.17 : Digramme étoile de corrélations de Halpern C ₇	70
Fig. IV.18 : Diagramme de corrélation huile/huile.....	71
Fig.IV.19 : Diagramme de corrélation extrait/extrait.....	72
Fig. IV.20 : Diagramme de corrélation huile/extrait (milieu de dépôt).....	73
Fig. IV.21 : Diagramme de Corrélation huile/extrait (l'Origène).	74

Liste des tableaux

Table I.1 : Classification des k�rog�nes suivant leur composition moléculaire et atomique (Tissot et welter, 1984).....	13
Tab.II.1. La variation du milieu de dépôt selon les rapports (Pr/Ph).....	28
Tab.II.2. la variation de l��tat de huile selon les rapports K1 et K2.....	28
Tab.II.3. variation de l��tat des extraits et des huiles par killops and killops.....	30
Tab.III.1 : La qualité des roches en fonction du pourcentage du COT.....	35
Tab.III.2 : Les paramètres obtenus grâce à la pyrolyse et leur interprétation.....	38
Tab.III.3. Les conditions d�analyse GC et GC/MS.....	48
Tab.III.4 : les conditions opération de l�analyse GC/MS.....	50
Tab.IV.1 : Résultats obtenus par TLC/FID.....	52
Tab.IV.2 : Résultats des rapports constitués le diagramme de thompson.....	53
Tab.IV.3 : Résultats des rapports constitués le diagramme de helpern.....	54
Tab.IV.4 : Les rapports Pr/ph, Pr/nC ₁₇ , Ph/nC ₁₈	55
Tab.VI.5 : Les valeurs de coefficient géochimique K1 ET K2.....	57
Tab.IV.6 : Résultats obtenus par GC/MS des extraits.....	58
Tab.IV.7 : Les résultats des fractions aromatiques des huiles par GC/MS.	62
Tab.IV.8 : Les rapports Pr/ph, Pr/nC ₁₇ , Ph/nC ₁₈ des extraits.....	63
Tab.IV.9 : Résultats obtenus par GC/MS des extraits.....	65
Tab .IV.10 : les résultats de la fraction aromatique des extraits par GC/MS... ..	68
Tab.IV.11 : les résultats des rapports C1 � C5.....	69

Liste des abréviations

A : Hydrocarbure aromatique.

A : Asphaltène.

C₁₉H₄₀ : 2, 6, 10, 14-tetraméthyl pentadécane.

C₂₀H₄₂ : 2, 6, 10, 14- tetraméthyl hexa dècane.

C₁ : Rapport 2,2-diméthyl pentane / P₃

C₂ : Rapport 2, 3-diméthyl pentane / P₃

C₃ : Rapport 2,4-diméthyl pentane / P₃

C₄ : Rapport 3,3-diméthyl pentane/ P₃

C₅ : Rapport 3-éthyle pentane / P₃

COT : Carbone organique totale.

CPGC : Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

CPL : séparation sur les micros colonnes.

CC : cm³

DCM : Dichloro méthane

Ex : Extrait.

FID : Détecteur à ionisation de flamme.

H : Huile.

Hop : Hopane.

IH : Indice d'hydrogène.

IO : Indice d'oxygène.

GC : Chromatographie en phase gazeuse.

GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse.

K1 et **K2** : des constante géochimiques.

MP : Méthyle phénanthrène

MCH : Méthyle cyclo hexane.

MPI-1 : Rapport méthyl phénanthrène indexe

MDBTR : rapports de méthyle dibenzothiophene.

MOE % : Pourcentage de la matière organique extrait.

m/z : Rapport nombre de masse / numéro atomique.

nC₇ : Normale heptane

Norhop : Norhopane.

Pr : Pristane.

Ph : Phytane

P : Phénanthrène

P₂ : Rapport 2-méthyl cyclo hexane + 3-méthyle méthyl cyclo hexane.

P₃ : Rapport (2,2-diméthyle cyclo pentane) + (2,3-diméthyl cyclo pentane) + (2,4-diméthyl cyclo pentane) + (3,3-diméthyl cyclo pentane) + (3-éthyl cyclo pentane).

PP : potentiel pétrolier.

Pm : Le poids d'un cc*10 de la matière organique

Px : Le poids de la roche broyée contenu dans la cartouche en grammes.

R : Résines.

Req% : Rapport vitrinite reflectance équivalane.

S : Hydrocarbure saturé.

Tr1 : Rapport toluène /1,1 diméthyle cyclo pentane.

Tr2 : Rapport normale heptane /1,1 diméthyle cyclo pentane.

Tr3 : Rapport 3-méthyl hexane/ 1,1 diméthyle cyclo pentane.

Tr4 : Rapport 2-méthyl hexane/1,1 diméthyle cyclo pentane.

Tr5 : Rapport P₂/1,1-diméthyl cyclo pentane.

Tr6 : Rapport P₂ / 1,1-diméthyl cyclo pentane.

Tr7 : 1-trans 3-diméthyl cyclo pentane/ 1,1- diméthyle cyclo pentane.

TLC : chromatographie sur couche mince (thin-layer chromatographie).

Tri : Tricyclique.

TT : Terpanes tricycliques.

TR 23 : C23 tricycliques.

TM : Maturable

TS : Stable

Tr8 : Rapport P₂/P₃.

Tmax : Température maximale de pyrolyse.

INTRODUCTION

Le pétrole brut et le gaz naturel sont les formes les plus courantes des mélanges d'hydrocarbures que l'on extrait du sous-sol. Ils représentent actuellement la principale source d'énergie dans la plupart des pays du monde et notamment une source nécessaire à l'industrialisation de l'Algérie. Avec l'augmentation de la demande énergétique il faut augmenter l'exploration pétrolière des nouveaux gisements dans un bassin, par l'étude de la matière organique sédimentaire constituée de couches géologiques qui se sont formées par le dépôt de sédiments pendant plusieurs millions d'années. De plus, la géochimie organique propose des outils efficaces pour reconnaître, et évaluer les roches mères de pétrole, pour corréler les huiles brutes avec les roches mères dont elles sont issues [1].

Le présent travail est consacré à l'étude de la géochimie des huiles et extraits du bassin d'illizi, pour découvrir des nouvelles zones potentielles dans ce bassin et de trouver les roches mères ayant participé aux remplissages des gisements de la région d'étude par l'établissement des corrélations huile/huile, huile/extrait et extrait/ extrait.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente l'étude avec un rappel des principales données bibliographiques concernant la géochimie organique, la matière organique et le pétrole.
- Le second sera consacré à quelques notions de biomarqueurs et les corrélations géochimiques.
- Le troisième chapitre portera sur les différentes techniques et méthodes d'analyses telle que le dosage du carbone, la pyrolyse Rock Eval, l'extraction par soxhlet, TLC-FID, la CPGC et GC/MS.
- Le dernier chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale.

Références bibliographiques

[1]-A. BENYAHIA, S.FECIH, étude géochimique des huiles et des extraits des roches du bassin de oued mya, mémoire de Master, juin **2017**.

Etude bibliographique

Dans ce travail nous choisir le bassin d'illizi parce qu'il renferme les plus grands gisements de pétrole et de gaz, reconnus dans la plate-forme saharienne

I .1. Situation géologique et géographique du bassin d'illizi

Le bassin d'illizi est situé dans la partie sud-est du sahara algérien entre 26°30' et 29°30' de latitude nord et entre 6 et 10 degré de longitude Est. Il s'étend sur 100 000 km², présentant une longueur Nord-Sud d'environ 700 km et une largeur Est-Ouest qui dépasse 300 km. Du point de vue géologique, le bassin d'illizi correspond à un bassin de plate-forme stable. La couverture sédimentaire d'une épaisseur moyenne de 3 000 m est essentiellement constituée de dépôts paléozoïques.

Le bassin d'illizi est limité :

- Au Nord par la remontée du socle connue sous le nom du môle d'Ahara, qui le sépare du bassin de Berkine.
- Au Sud par le massif cristallin, métamorphique du Hoggar.
- A L'Est par le môle de Tihemboka, situé près de la frontière Algéro-Libyenne.
- A l'Ouest par la dorsale d'Amguid- El Biod, qui le sépare du bassin de Mouydir .

[1,2]

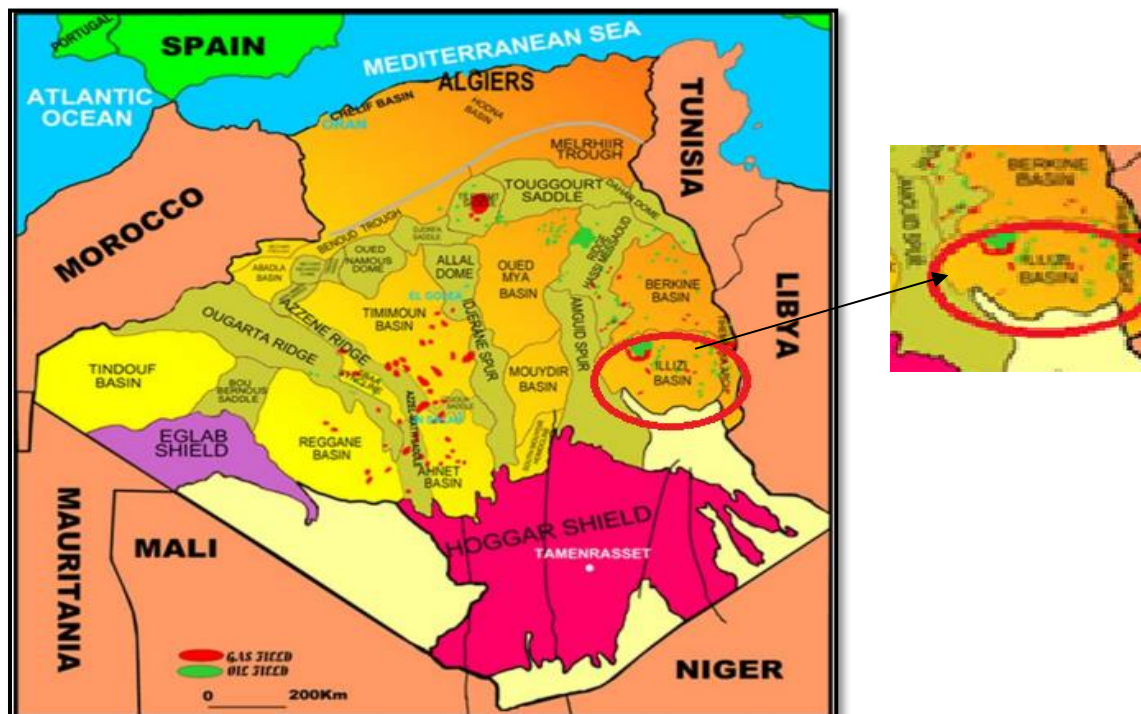


Fig.I.1 : Situation géologique et géographique du bassin d'illizi (sonatrach)

I.2. Géochimie

I.2.1. Généralité de la géochimie

Le terme «géochimie» a été créé, en 1838, par le suisse Christian Friedrich, la géochimie est science qui étudie l'histoire et le comportement des éléments chimiques qui composent les zones profondes et superficielles du globe terrestre à l'aide des méthodes conjointes de la géologie et de la chimie.

La géochimie caractérise les éléments minéraux et la matière organique des roches pour aider à la reconnaissance de leurs milieux de dépôt ainsi qu'à l'évolution de tout ou partie de leurs composants, et traite de l'abondance absolue et relative des éléments chimiques et des isotopes sur la terre, elle traite également de leur distributions et de leur migrations, en vue d'aboutir à des lois générales de comportement de la matière à l'échelle planétaire. [3-5]

I.2.2. Géochimie organique

La géochimie organique est l'étude des substances organiques dans les roches. Il tente de comprendre leur composition, leur origine, mécanismes de formation, modes de dépôt et distribution, ainsi que leurs relations les uns avec les autres et avec le monde minéral. C'est une science jeune, la plupart ayant été acquis en moins de 40 ans. Les débuts de géochimie organique sont étroitement liés à la recherche sur les origines du pétrole. [6]

La géochimie organique traite des transformations du carbone organique. Une partie importante, tant du point de vue scientifique qu'économique, de cette discipline est consacrée à l'étude des phénomènes conduisant à la formation du pétrole et du gaz naturel. [7]

I.2.3 But de la géochimie organique

Les buts principaux de la géochimie organique dans un bassin sédimentaire, sont de déterminer les zones où les hydrocarbures ont pu se former et de détecter les voies de migration des fluides, la caractérisation des différentes huiles est aussi l'un des objets de ses études. Les progrès de la géochimie organique rendent cette science aujourd'hui efficace et utile en exploration pétrolière. [8]

I.3. Pétrole

I.3.1 Définition de pétrole

Le pétrole, que les romains appelaient bitumen, doit son nom à deux mots latins «Petra oleum » qui signifie «huile de pierre », est une huile minérale naturelle utilisée comme source d'énergie non renouvelable, C'est une huile minérale naturelle combustible, sa couleur varie du vert au brun noir et il dégage une odeur caractéristique, a une densité variant de 0,7 à 1,13 Il est issu d'un mélange variable d'hydrocarbures (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène) associé à d'autres atomes, principalement de soufre, d'azote et d'oxygène. Certains de ses composants peuvent être gazeux, liquides et parfois solides selon la température et la pression, cela explique la consistance variable du pétrole, plus ou moins visqueuse ou liquide, est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, dense, facilement stockable et transportable. [9,10]

I.3.2 L'origine et formation de la matière organique

La matière organique d'origine végétale ou animale, composée pour l'essentiel de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène, elle forme ce que l'on appelle «la biomasse

Cette biomasse est généralement détruite par des bactéries mais une faible partie se dépose au fond de milieux aquatiques. [11]

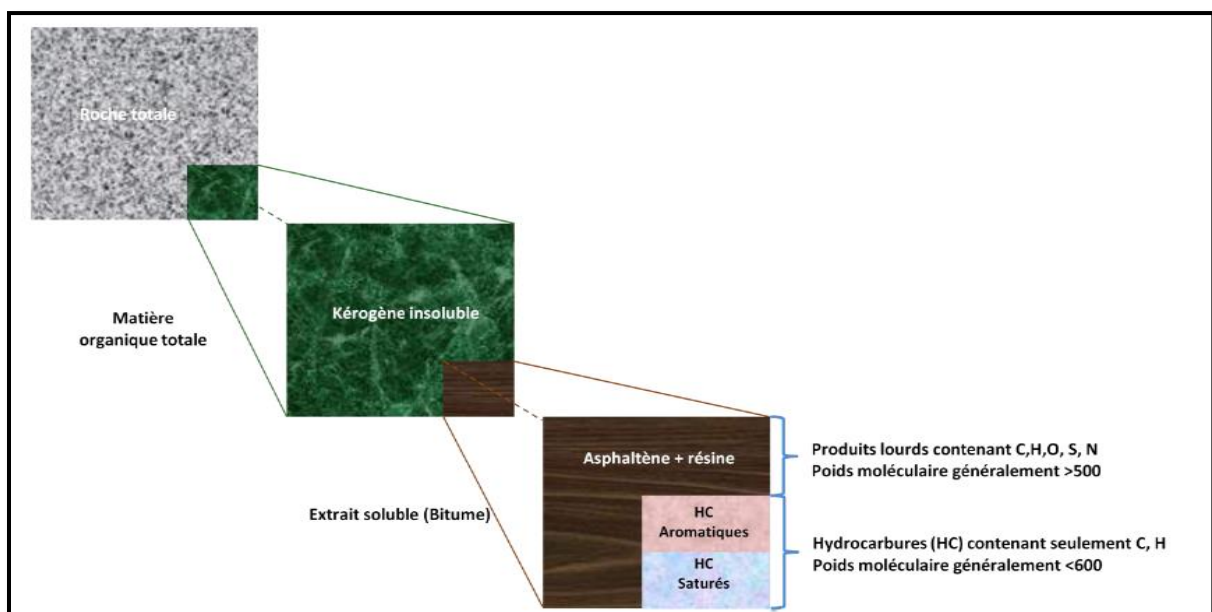


Fig.I.2 : Composition de la matière organique dans les sédiments. (D'après Tissot et Welte1987, Modifiée par Durand ,1980). [11]

Dans cet environnement pauvre en oxygène, la matière organique est en partie préservée, elle se mélange ensuite à des matières minérales (particules d'argiles ou sables fins), créant ainsi des boues de sédimentation. Celles-ci s'accumulent par couches successives sur des dizaines voire des centaines de mètres.

Au début de la sédimentation jusqu'à une profondeur d'environ 1000 mètres sous le plancher océanique, la matière organique contenue dans les boues de sédimentation subit une transformation sous l'action de bactéries anaérobies (vivant en milieu privé d'oxygène). Elles en extraient l'oxygène et l'azote, aboutissant à la formation de kérogène. [11]

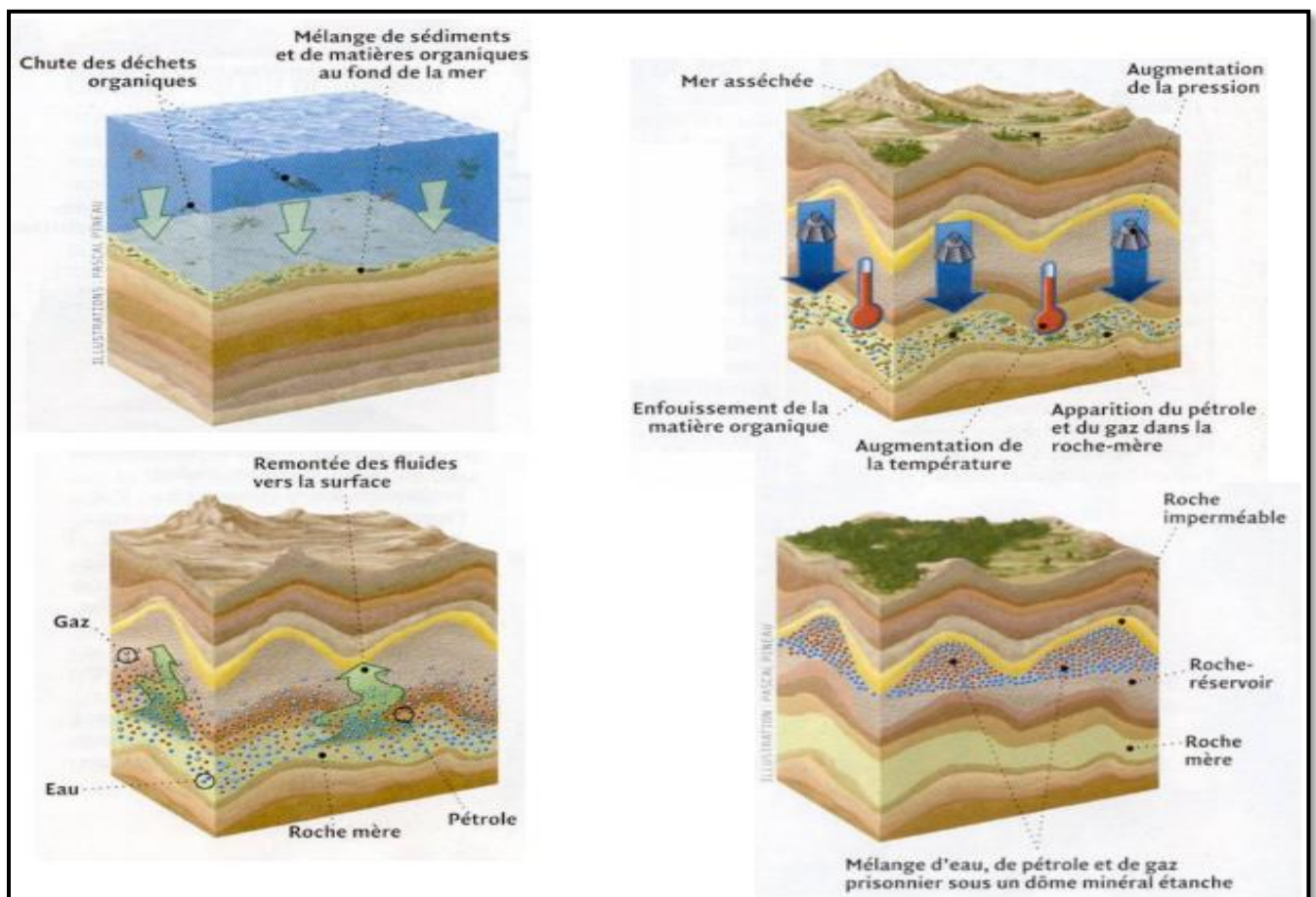


Fig.I.3 : Schéma de la vie d'un bassin. [12]

Avec la profondeur, la température augmente. Lorsqu'elle se trouve entre 60°C et 120°C, les macromolécules de kérogène se cassent en molécules plus courtes composées uniquement de carbone et d'hydrogène : les hydrocarbures. Lorsque les quantités d'huile et de gaz générées sont suffisamment importantes, les hydrocarbures sont expulsés hors des roches-mères. Cette expulsion est appelée migration primaire. Sous l'effet combiné de la pression du fluide, de la gravité et du gradient de pression capillaire, ces hydrocarbures peuvent migrer et s'accumuler

sous une roche couverture (roche imperméable bloquant la progression des hydrocarbures). Cette seconde étape constitue la migration secondaire. [12]

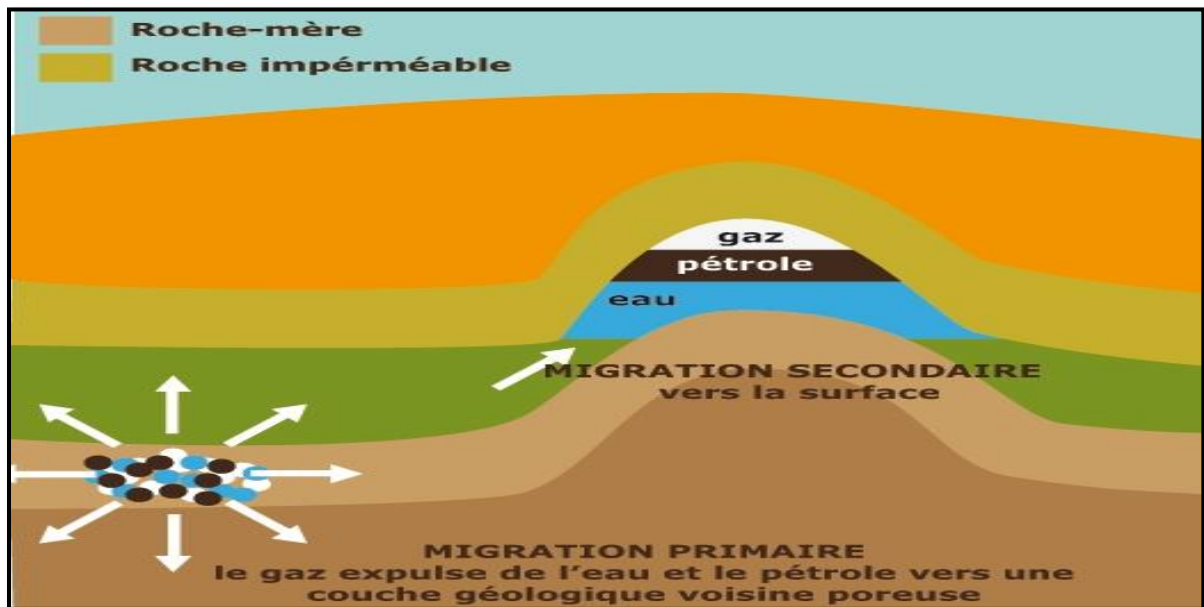


Fig.I.4 : Migration primaire et secondaire vers la surface [13]

I.3.3 Système pétrolier

Un système pétrolier est un système regroupant des éléments et des processus géologiques propices à l'accumulation des hydrocarbures, est défini par la roche mère, le réservoir et la roche couverture, tout en tenant compte du facteur temps concernant l'âge de la migration des hydrocarbures et sa relation par rapport à celui de la formation du piège. [11,13]

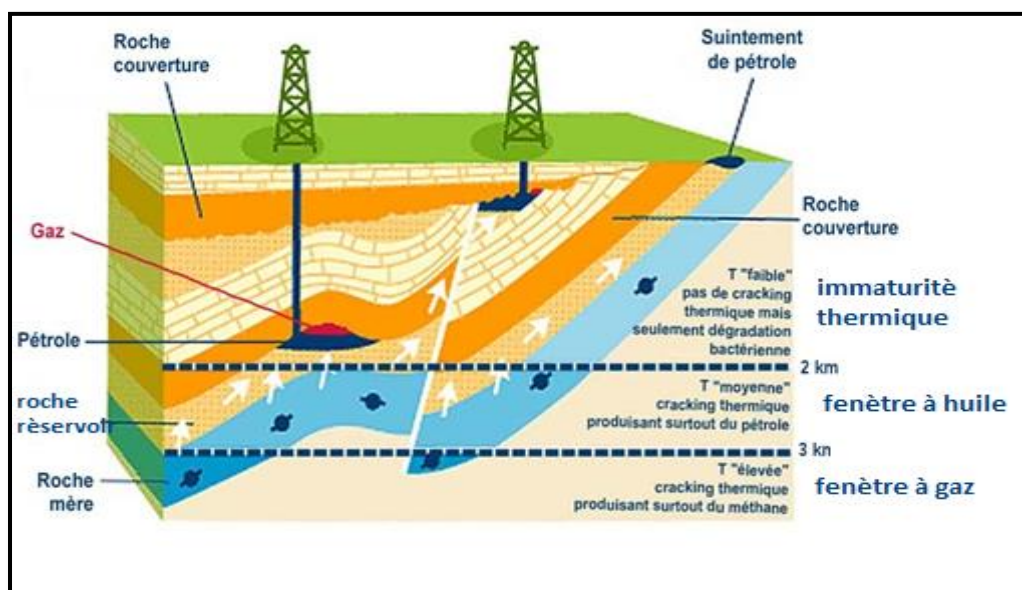


Fig.I.5 : Schéma de système pétrolier [14]

I.3.3.a Roches mères

C'est la roche source contenant une quantité importante de matière organique sédimentaire qui a produit ou est potentiellement capable de générer des hydrocarbures (huile ou gaz), cette roche a souvent une faible porosité et une faible perméabilité.

Cette matière organique se trouve sous des températures de 10-30°C dans le sol, des lacs et des eaux marines, elle évolue ensuite dans des environnements dia génétiques où la température atteint les 80°C sous l'effet du gradient géothermique. Elle évolue ensuite avec l'augmentation de la température sous des phases dites de catagenèse et métagenèse où la température atteint les 120°C et 200°C respectivement. La transformation de ces sédiments par voie chimique et bactérienne donne naissance à un solide appelé kérogène, qui constitue la fraction insoluble dans les solvants organiques.

I.3.3.b Roche-réservoir

Une roche réservoir est une roche suffisamment poreuse et perméable, se définit comme une roche où des hydrocarbures s'accumulent. Il s'agit des sables, carbonates, ou des roches fracturées contenant des failles et des fractures qui permettent le déplacement des fluides des roches mères vers les zones d'accumulation ou la surface.

Sous l'effet de la pression les hydrocarbures formés dans les roches mères migrent et déplacent dans ce système de drains jusqu'à trouver des zones favorables à leur accumulation.
[15,16]

I.3.3.c Pièges

Un piège est une zone fermée qui a pu permettre l'accumulation d'hydrocarbures, bloqués par une roche couverture faisant barrière. Plusieurs types de pièges sont décrits, principalement en fonction de la déformation des roches au cours des phénomènes géologiques, on peut donner l'exemple de quatre pièges les plus couramment rencontrés :

- **Piège structurale (anticlinal)**

C'est le piège au sommet de plis anticlinaux où alternent roches perméables et roches imperméables. Les fluides se déplacent, des points de plus forte pression aux points de plus faible pression, c'est-à-dire de bas en haut. Ces fluides s'accumulent dans la partie haute du pli. Il se fait une séparation des phases selon leurs densités respectives. Le gaz occupera la partie la plus haute, suivi de l'huile puis de l'eau.

- **Piège structurale (faille)**

Les fluides circulant dans la couche perméable seront coincés sous des couches imperméables dans un biseau formé par le déplacement des couches à la faveur d'une faille.

- **Piège stratigraphique (discordance et biseau sédimentaire)**

Le piégeage est dû à des variations de faciès, la roche devenant latéralement imperméable. [8].

- **Pièges mixtes associés a un diapir :**

Il y a aussi des pièges qui sont associés aux dômes de sel (pièges mixtes D). Lorsque les diapirs de sel se sont mis en place, ils ont retroussé les couches et créé des biseaux qui scellés par les couches imperméables et par le sel lui-même qui est imperméable. [15]

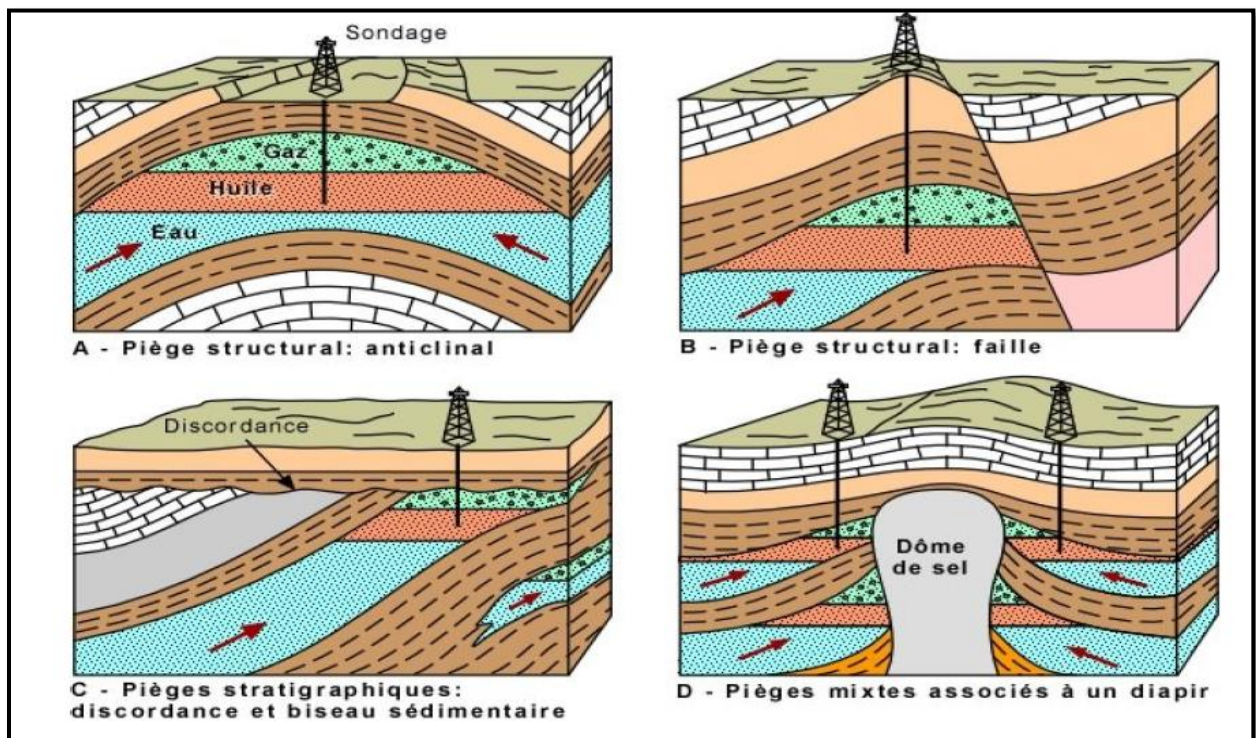


Figure.I.6 : Différents pièges des hydrocarbures [17]

I.3.3.d Roches couvertures

C'est une roche imperméable qui se trouve au-dessus de la roche réservoir formant une barrière, et qui a pour rôle d'empêcher la migration du pétrole et du gaz vers la surface et leur permettre de s'accumuler pour former un gisement.

Cet élément est très important dans la préservation du système pétrolier, cette roche est imperméable ou très peu perméable, résistante à la déformation.

Les paramètres pétrophysiques de cette roche et son comportement avec le temps et les changements géologique, sont essentiels à la modélisation du système pétrolier. [11]

1.3.4. Evolution de la matière organique en pétrole et en gaz

Tout au long de l'histoire géologique et de l'enfouissement des sédiments, les kérogènes subissent des transformations physico-chimiques contrôlées par l'activité biologique, la température et la pression.

Au cours de l'enfouissement des sédiments, la matière organique est transformée par craquage thermique. Plusieurs stades d'avancement de cette maturation thermique ont été définis et sont présentés dans cette section. Trois étapes successives de transformation du kérogène en huile et en gaz, phénomène appelé maturation, sont définies durant l'enfouissement. [18]

a. Diagenèse de la matière organique

La diagenèse est la transformation de la matière organique en kérogène, Selon les processus décrits dans la section précédente. La diagenèse organique est caractérisée chimiquement par la disparition quasi-totale des acides fulviques et humiques, et par l'élimination des groupements fonctionnels oxygénés et azotés. A cette étape de l'évolution sédimentaire, le kérogène est thermiquement immature. En effet cette matière complexe n'a pas encore subi de réaction de craquage aboutissant à la formation d'hydrocarbures liquides et gazeux.

b. Catagenèse de kérogène

La catagenèse, ou "fenêtre à huile", fait suite à la diagenèse et débute lorsque le kérogène devient thermiquement instable. Durant cette phase de maturation thermique, 50 à 90 % de la masse du kérogène se transforme en bitume, eau, CO₂, et hydrocarbures liquides et gazeux. Le kérogène résiduel se trouve modifié, il se densifie par appauvrissement en atomes d'hydrogène et s'enrichit en structures aromatiques. Ces processus ont habituellement lieu à des profondeurs de 2 à 4 km et sous des températures de 60°C à 120°C.

c. Métagenèse de kérogène

La métagenèse, ou "fenêtre à gaz", est une étape ultime de maturation thermique du Kérogène. Lorsque la roche mère est soumise à des températures supérieures à 150 °C (de 4 km de profondeur), le kérogène, dont la structure est déjà très aromatique, peut de nouveau subir un craquage conduisant à la formation de méthane essentiellement. [19]

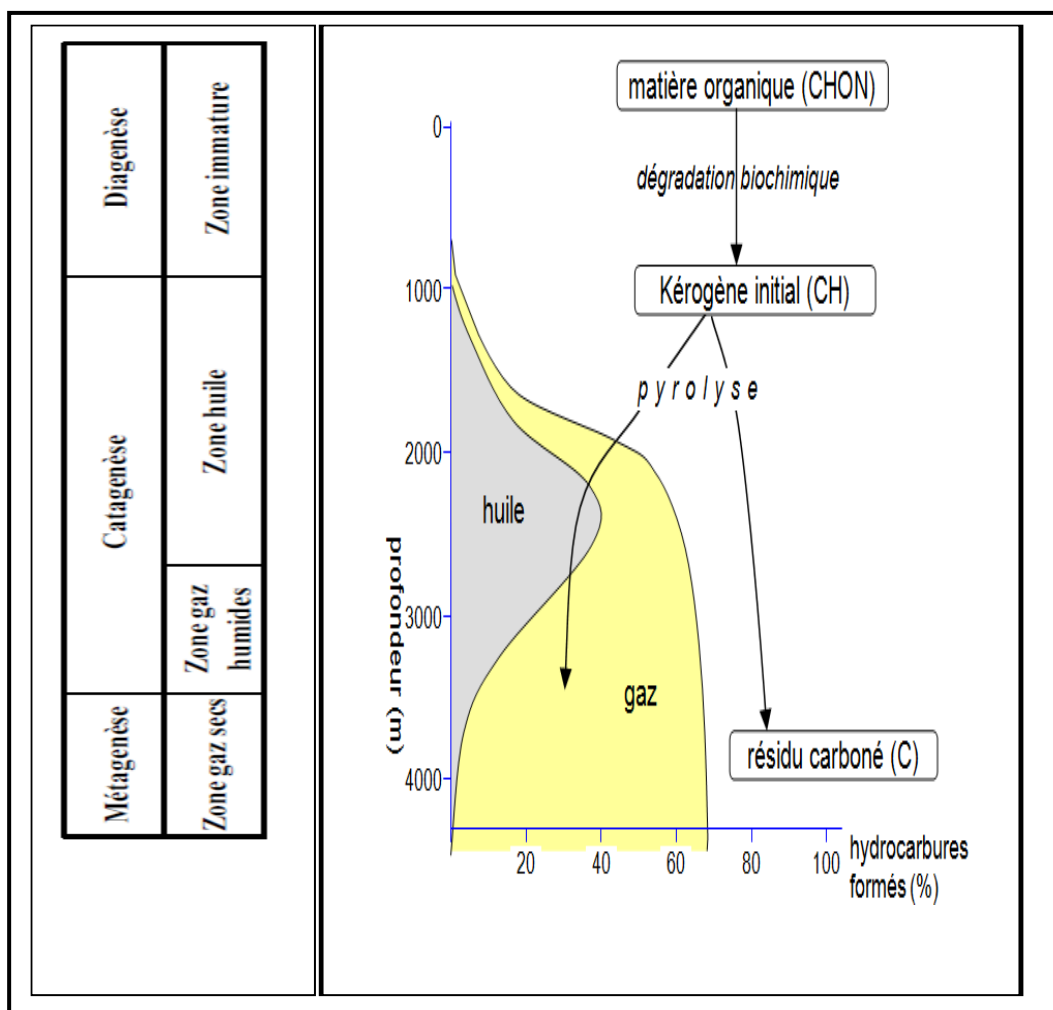


Fig.I.7 : Evolution de la matière organique avec l'enfouissement

I.3.5 Caractérisation et classification des kérogènes

Les organismes vivants (végétaux, animaux, microorganismes) sont principalement Composés de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. A leur mort, la majeure partie de cette matière organique est recyclée par la biosphère. Cependant, une petite partie (0.1 %) est enfouie et préservée dans des roches sédimentaires. L'évolution de la matière organique durant les premiers stades d'enfouissement conduit à la formation du kérogène. [20]

I.3.5.1 Généralité sur les kérogènes

Le kérogène est un composé solide qui correspond à un état intermédiaire de la matière organique lors de sa transformation en hydrocarbures (charbon, gaz ou pétrole). Il se forme dans le sous-sol à la suite d'une phase de sédimentation de la matière organique et résulte de l'action de bactéries anaérobies qui en extraient l'oxygène et l'azote. [9]

Les différents types de matière organique précédemment décrits contiennent des kérogènes qui peuvent donc avoir différentes origines en fonction de l'environnement de dépôt. On peut alors distinguer 3 types de kérogènes différents :

a. Kérogène de Type I

Est riche en hydrogène et pauvre en oxygène. Ce type de kérogène est principalement constitué de biomasse bactérienne et algaire déposée dans des environnements lacustres. Peu répandu, il est d'excellente qualité puisque 70 à 80 % du poids de la matière organique préservée dans les sédiments est susceptible de se transformer en hydrocarbures.

b. Kérogène de Type II

Plus commun, se rencontre surtout dans les milieux de sédimentation marins. Les chaînes carbonées linéaires sont moins longues et les structures cycliques plus nombreuses que dans le type I. Ce matériel organique tire son origine d'une biomasse planctonique marine jusqu'à 40 à 60 % du poids de matériel organique est susceptible de se transformer en hydrocarbures.

c. Kérogène de Type III

Provient de restes de végétaux supérieurs terrestres.

Ces molécules sont riches en structures cycliques et portent de nombreuses fonctions oxygénées. Le potentiel pétrolier de cette matière organique est relativement faible puisque 10 à 30 % seulement du poids de leur contenu organique peut se transformer en hydrocarbures.

[20]

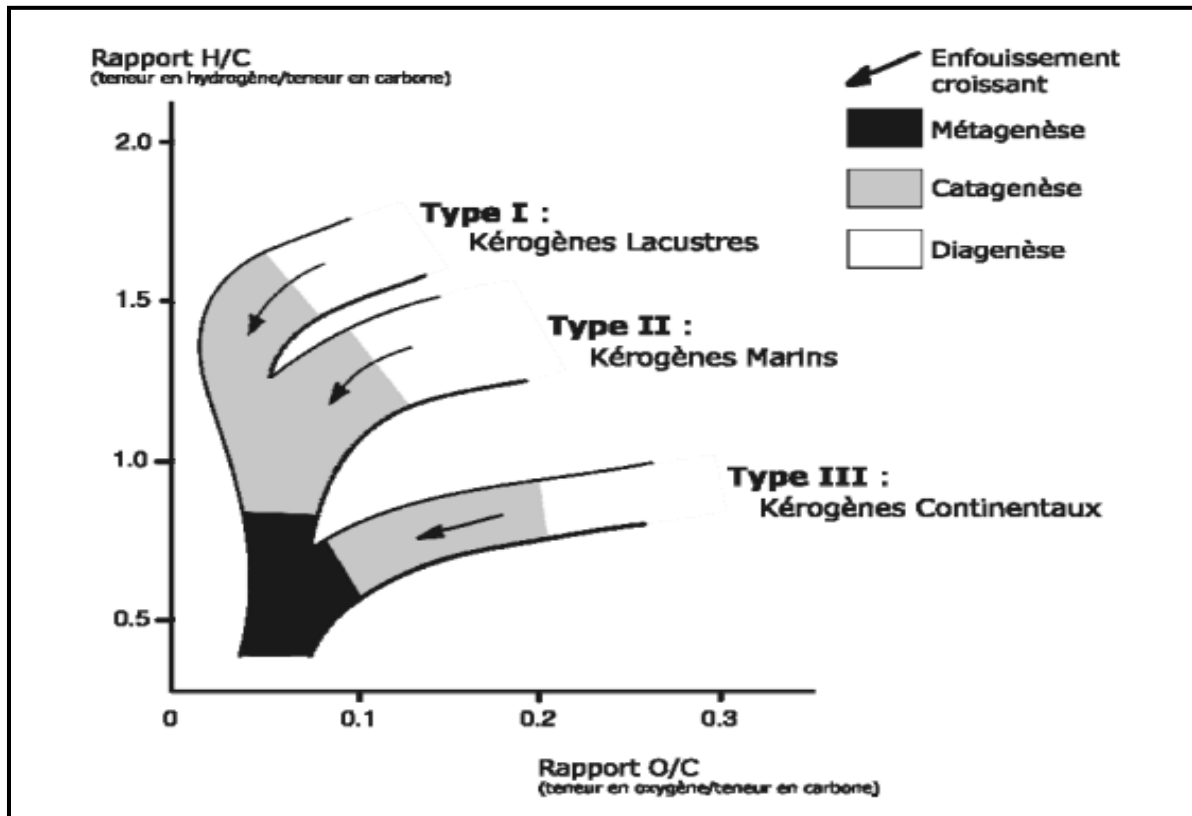


Fig.I.8 : Diagramme de van krevelen indiquant la composition élémentaire des trois principaux types de kérogène et l'évolution de cette composition [20]

Table I.1 : Classification des kèrogènes suivant leur composition moléculaire et atomique (Tissot et welter, 1984)

Type de matière organique	Origines		H/C O/C	Structures chimiques principales
I	Planctons, algues	lacustre	~1.5 ~0.1	-chaines aliphatiques hydrocarbonées. -peu de structures cycliques et aromatiques.
II	Biomasse planctonique	marin	~1.3 ~0.15	-chaines aliphatique moins longues. -structures cycliques et aromatique plus importantes que dans le type.
III	Végétaux supérieurs	terrestre	0.7-0.9 0.3-0.4	-structures aromatique. -beaucoup des fonctions oxygénées.

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 : le craquage thermique, la biodégradation, le lessivage à l'eau, l'adsorption, le désasphaltage et l'évaporation. [22]

I.3.6.1. Craquage thermique des huiles

Le kérogène est donc soumis à des pressions et des températures géothermiques de plus en plus élevées, augmentant d'environ 3°C tous les 100 mètres. À une température supérieure à 60°C, ce qui correspond à un enfouissement d'environ 1 500 à 2 000 mètres, le kérogène subit un craquage thermique, appelé également « pyrolyse ». Cette transformation chimique élimine l'azote et l'oxygène résiduels pour laisser de l'eau, du CO₂ et des hydrocarbures, molécules exclusivement composées de carbone et d'hydrogène. Le mélange d'hydrocarbures liquides est appelé pétrole brut. [9]

I.3.6.2. Biodégradation et lessivage à l'eau des pétroles

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

a. Biodégradation

Les hydrocarbures peuvent être biodégradés par les microorganismes (bactéries et champignons), Elles vivent dans les réservoirs peu profonds, à une température inférieure à 80°C et dans un milieu chargé en eau riche en oxygène. Les hydrocarbures sont alors utilisés par les microorganismes comme source de carbone pour produire de l'énergie.

La biodégradation microbienne complète des hydrocarbures produits du dioxyde de carbone (CO₂), de l'eau ainsi que de petits alcanes et des hydrocarbures cycliques. Ces biodégradations peuvent survenir en conditions aérobies ou en conditions anaérobies, par utilisation des sulfures ou du méthane. Toutefois, en conditions anaérobies, la biodégradation des hydrocarbures apparaît plus lente.

Plus les structures moléculaires des hydrocarbures sont complexes, plus le taux de biodégradation diminue. Les alcanes sont les hydrocarbures les plus facilement biodégradés, en particulier ceux qui ont un petit nombre d'atomes de carbone, soit de 12 à 20. Les composés aromatiques se dégradent à une vitesse beaucoup plus lente que les alcanes, la vitesse de

dégradation diminuant avec l'augmentation de la taille des molécules et la présence de groupements alkyles. Les alcanes ramifiés et multicycliques ainsi que les composés aromatiques substitués sont dégradés en dernier lieu. Enfin, les composés polaires du pétrole, tels que les résines et les asphaltènes, sont les plus résistants à la dégradation microbienne. [22,23]

b. Lessivage à l'eau

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

Le lessivage peut arriver à des profondeurs faibles ou importantes, il augmente avec la température et diminue avec le degré de salinité de l'eau. Ces deux phénomènes (biodégradation et lessivage) peuvent avoir lieu simultanément et il est parfois difficile de savoir lequel d'entre eux est responsable de l'altération. [22]

I.3.7. Composés pétroliers

Les pétroles bruts sont constitués de différentes familles des composés dont la composition chimique varie énormément selon leur origine géographique et géologique. Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante d'un brut pétrolier, ils représentent entre 65 et 95 % de la plupart des pétroles bruts. [24]

Une autre des façons de classer les huiles consiste à les séparer en 4 familles structurales différentes : les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques, les résines et les asphaltènes. Cette procédure de séparation du pétrole est communément appelée fractionnement SARA. Ce sigle correspond à: S=hydrocarbures Saturés, A= hydrocarbures Aromatiques, R = Résines, A = Asphaltènes. [20]

a. Hydrocarbures saturés

Les alcanes sont la famille des molécules composées uniquement de carbone et d'hydrogène.

•Alcanes linéaires (n-alcanes)

Leur longueur varie de 7 à 40 atomes de carbones, constituent une des classes les plus abondantes (10 à 40% des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier léger et peuvent atteindre dans certains cas 60 %).

•Alcanes ramifiés

Les plus abondants sont les iso-alcanes (groupement méthyles en position 2), les autres composés ramifiés antéiso (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoides (exemples : pristane, phytane) sont beaucoup moins nombreux. Ces composés se trouvent dans le pétrole brut dans des proportions sensiblement égales à celle des n-alcanes. Le pétrole brut d'origine fossile ne contient en général pas d'alcènes.

•Cycloalcanes

Les cyclo alcanes renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents et certains d'entre eux tels les stérans et les triteranes sont caractéristiques d'un pétrole brut. Cette famille peut représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut.

b.Hydrocarbures aromatiques

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans le pétrole brut. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri- aromatiques. En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier. Les hydrocarbures aromatiques sont séparés en 02 groupes distincts: Les hydrocarbures mono-aromatiques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. [25]

c.Résines

Les résines sont des composé polaire, contiennent des structures aromatique, dont le nombre de cycles est supérieure à 6, elles jouent un rôle essentiel dans la stabilité du pétrole en prévenant la démixtion des asphaltènes. la fraction résine est considérée comme moins aromatique que la fraction asphaltées .cependant, la polarité globale des résines n'est qu'un peu plus faible que celle des asphaltées. [25]

d. Asphaltènes

Les asphaltènes sont des composés foncés (brun noir), constituant la partie lourde du pétrole. Ils sont insolubles dans les paraffines à bas poids moléculaire (n-heptane, n-pentane) mais solubles dans certains solvants aromatiques comme le toluène et le benzène.

Sont essentiellement constitués des molécules de Carbone (C) et d'Hydrogène (H). Ils contiennent également des hétéroatomes tels que le Soufre (S), Azote (N), et l'Oxygène (O) avec des quantités significatives, tandis que les métaux, comme, le Nickel (Ni) et le Vanadium (V) sont également présents en petite quantité et avec des proportions variables. [26]

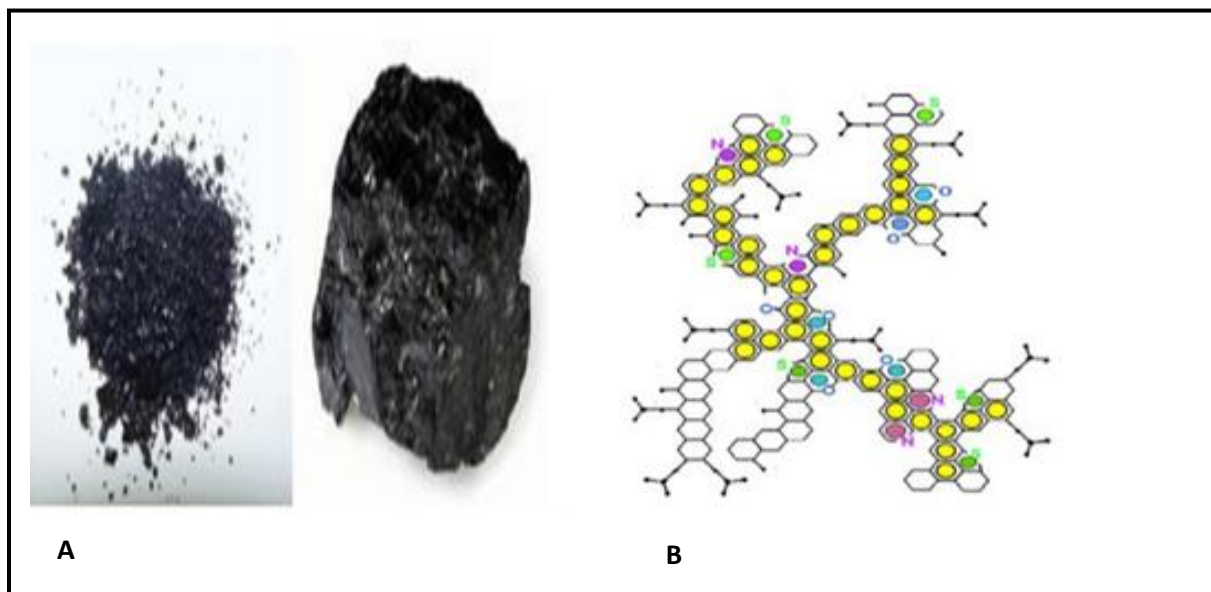


Fig.I.9 : A. Composition des Asphaltènes. B. Schéma d'un dépôt d'asphaltène, [25]

Références bibliographiques

[1]-Division Centre de Recherche et Développement Sous le Haut Patronage de Mole Ministre de l'Energie et des Mines, 6^{ème} séminaire de géologie pétrolière.15-16avril **2007**.

[2]- **M. SADAoui, A. BOUGERR, B. KECIR**, Caractérisation Géochimique et Evolution Géothermique des roches mères du Silurien et du Dévonien de la partie centrale du bassin d'Illizi. Plate forme saharienne. Algérie, **2007**.

[3]- **M. Maaziz et O. elfaradji**, étude géochimique de la partie est du bassin de berkine, mémoire de fin d'étude, **2012**.

[4]-<http://www.cnrtl.fr/definition/g%C3%A9ochimie>.

[5]-Méthodes modernes de géologie de terrain (3 techniques d'échantillonnage).chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel.éditions technip 27 rue ginoux 75737 paris cedex 15. Livre.**1983**.

[6]-**B. Durand**, A History of Organic Geochemistry B. Durand1. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, No. 2, pp. 203-231, **2006**.

[7]-**N. Razafinarivo**, étude cinétique de la pyrolyse du n-octane induite par un hydroperoxyde application à l'évolution thermique des pétroles dans les gisements, thèse. **2006**.

[8]- **M. Alliliche**, étude géochimique des huiles et extraits du bassin d'illizi. rapport d'induction, sonatrach. **2015**.

[9]-<https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/petrole>.

[10]- **C. Belghit**, nouvelles corrélations pour la détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières, université 8 mai 1945 guelma, Thèse, **2019**

[11]-**K. chadouli**, caractérisation pétrographique appliquée à la modélisation pétrolière ,**2013**.

[12]- **S. Pegaz**, étude de modelés pour la migration des hydrocarbures dans les simulateurs de bassin, universite de provence, these , **2011**.

[13]- **N. Achi**, Caractérisation d'un réservoir gréseux par simulation de carottes artificielles. Faculté des Sciences de la Terre, de la Géographie et de l'Aménagement du territoire Département des Sciences Géologiques, Mémoire de magister, **2015**.

[14]- https://www.stopaugazdeschiste07.org/IMG/pdf/Presentation_Roche_Mere.pdf

[15]- **Y. Khettari et A. Chalh**, methode d'exploration petroliere: interpretation sismique region toukimt bassin d'essaouira onhym-rabat. memoire de fin d'etudes. **2014**

[16]- **G. Grundman**, evaluation des potentiels en huile et gaz du Nord-est de la Gaspésie (Québec, Canada) : approche géochimique et modélisation 2D du système pétrolier. Université Pierre et Marie Curie, Paris, Thèse, **2013**.

[17]- **S. Élodie**, étude des mécanismes du craquage thermique par simulation dynamique moléculaire de géopolymères organiques avec un champ de force réactif - ReaxFF. Thèse, **2008**.

[18]- **F. Mahdaoui**, étude expérimentale du comportement géochimique du couple Re-Os dans les pétroles durant l'évolution d'un système pétrolier. Université de Lorraine, Thèse, **2013**.

[19]- **D. Alsaab**, étude de la production et de la migration des hydrocarbures dans le bassin du Donets en Ukraine. Thèse Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I, **2007**.

[20]- **T. AL DAROUICH** Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute Safaniya (Moyen Orient) : étude expérimentale, schéma cinétique par classes moléculaires et implications géochimiques, **2005**.

[21]- **centre d'expertise en analyse environnementale de québec**, hydrocarbures pétroliers : caractéristiques, devenir et criminalistique environnementale. Études genv22 et genv23 évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures. Projet oléoduc énergie est de trans canada, **2015**.

[22]- **M. SOLTANI**, distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone, these de doctorat de l'universite paris, **2004**.

[23]- **N. Feknous** , Essais d'isolement et d'identification des souches bactériennes à pouvoir auto-épurateur vis-à vis des hydrocarbures, thèse, **2017**.

[24]- **F. khelil et A. Radji**, evaluation du potentiel hydrocarbonoclaste des bactéries marines isolées de la côte oranaise, **2015**.

[25]- **A. Harrouche et I. Bakhouya, A. Abdallah**, étude de la précipitation des asphaltènes dans la zone1 de Hassi Messaoud. Mémoire fin d'étude, **2016**.

CHAPITRE II

Les biomarqueurs

II.1. Définition des biomarqueurs

Un biomarqueur est une gèomolèculaire présente dans les sols, les sédiments ou les pétroles et dont la structure est semblable à celle d'une biomolécule du vivant.

La très grande majorité des biomarqueurs provient de lipides, composés moins biodégradables que les protéines et les glucides. Au cours de la biodégradation et de la diagenèse des sédiments, ces lipides perdent une grande partie de leur fonction chimique (double liaison, fonction oxygénée), pour ne conserver que leur squelette hydrocarboné.

De manière générale les biomarqueurs sont d'autant plus intéressants que leur structure est complexe et/ou que leur origine est restreinte il s'agit alors de véritables fossiles moléculaires qui peuvent permettre d'identifier les organismes sources dont ils sont issus, être utilisés comme des marqueurs des conditions de dépôt, ou encore servir à définir le degré de maturation des sédiments ou des pétroles.

En géologie pétrolière, les biomarqueurs sont couramment utilisés pour établir des corrélations entre les huiles et leurs roches mères. [1]

La plupart des biomarqueurs dans les échantillons déversés et dans les sources de produits pétroliers montrent peu ou pas de changement dans leurs ratios. Les ratios des biomarqueurs sont fréquemment utilisés comme indices pour l'identification, la corrélation et la différenciation des produits. [2]

II.2. Biomarqueur utilisé dans ce travail

II.2.1. Normaux alcanes

Les normaux alcanes ($m/z = 71$) ont une structure simple, mais ont été utilisés avec succès comme marqueurs biologiques pendant plusieurs décennies en raison de leur abondance et de leur facilité de détection par GC uniquement. [3]

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

Utilisé comme fossiles géochimique peut donner des informations sur :

- **L'environnement de dépôt** : les n-alcanes pairs lourds indique un environnement carbonaté.
- **L'état d'évolution et de conservation de l'extrait ou l'huile** : l'absence des n-alcanes témoigne sur une altération de l'échantillon par biodégradation et la prédominance des n-alcanes impaires (C_{23} - C_{31}) par rapport aux n-alcanes paires est un caractère d'immaturité pour la matière organique d'origine terrestre.

- **L'origine des extraits et des huiles :** la prédominance des n-alcanes impairs nC_{15} , nC_{17} , nC_{19} dans la fraction saturée des huiles et des extraits indique une origine algale marine, et la contribution de la matière organique d'origine bactérienne est reflétée par l'abondance des n-alcanes pairs dans la série homologue C_{16} - C_{24} , et la prédominance des n-alcanes impairs nC_{27} , nC_{29} , nC_{31} est observée dans les bitumes d'origine terrestre.[4]

II.2.2. Isoprénoides

Les isoprénoides ($m/z=85$) sont des isomères d'alcanes particulièrement abondants dans les hydrocarbures, présents dans les organismes vivants, le sédiment récent et ancien, et dans les pétroles bruts. Parmi les isoprénoides d'intérêt, on retrouve :

- **Le pristane (pr)**

C'est un composé résultant de la réduction du phytol qui a été éliminé de la chlorophylle durant la diagenèse de formule brute ($C_{19}H_{40}$) (2, 6, 10, 14-tetraméthylpentadécane).

- **Le phytane (ph)**

C'est un composé résultant de l'oxydation du phytol qui a été éliminé de la chlorophylle durant la diagenèse de formule brute ($C_{20}H_{42}$) (2, 6, 10, 14-tetraméthylhexadécane).

Ces composés présentent un intérêt important dans l'identification des hydrocarbures en raison de leur relative abondance dans les produits pétroliers. [2,5]

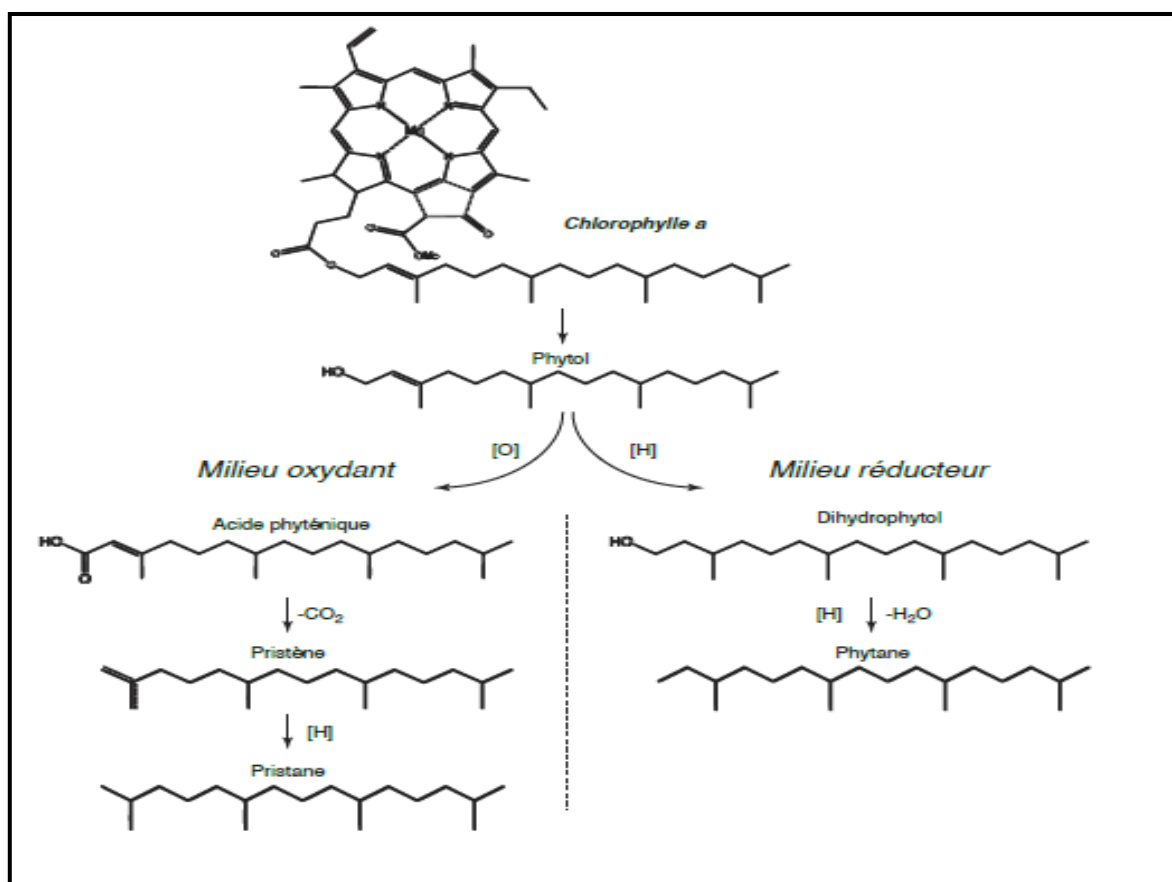


Fig.II.1 : Transformation de phytol en isoprénoides (pristane et phytane). [6]

II.3.3. Les Triterpanes (terpanes)

De nombreuses terpanes ($m/z=191$) présents dans les pétroles dérivent des membranes lipidiques de bactéries (procaryotes), Peuvent être divisés en trois groupes basés sur le nombre de cycle :

Les triterpanes tricycliques s'étend de C_{19} à C_{45} , Les triterpanes tétracycliques s'étend de C_{24} à C_{27} , et les triterpanes pentacycliques contiennent de 27 à 35 atomes de carbone. Leur distribution est donnée par le fragment gramme de masse $m/z=191$. [7]

Les plus répandus et entièrement étudiés c'est :

➤ Les hopane

Sont des biomarqueurs contenant cinq cycles, ils sont les plus répandus dans la géosphère, ils sont considérés comme produits de la diagenèse d'organismes procaryotiques, bactériens et cyanobactéries. à configuration $17\beta(\text{H})$ $21\beta(\text{H})$. Progressivement ces dernières vont subir des changements dans la stéréochimie des centres asymétriques produisant des composés thermodynamiquement plus stables à configuration $17\beta(\text{H})$ $21\alpha(\text{H})$ ($\beta\alpha$ -moretane) puis les $17\alpha(\text{H})$ $21\beta(\text{H})$ ($\alpha\beta$ -hopanes). de la même manière, le carbone à C_{22} des C_{31} - C_{35} hopanes, lequel originalement se présente en configuration 22R , va être transformé graduellement pour

atteindre une configuration 22S(plut stable), générant un mélange des diastéreoisomères 22 R et 22S, ce qui permet d'avoir une estimation de la maturité thermique. et sont dominés par C30 hopane.[6]

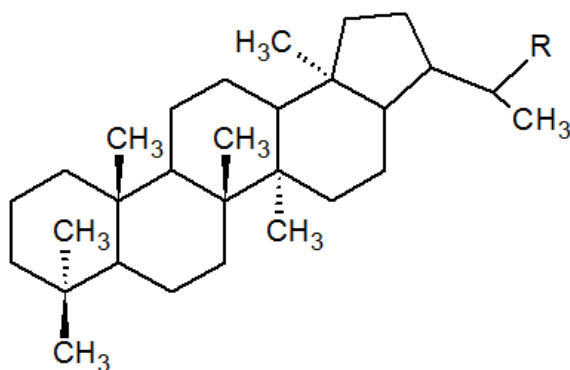


Fig.II.2 : Molécule hopane

➤ **TR23**

Sont des terpanes tricycliques (TT), ont montré que, est souvent dominant dans les huiles d'origine marine et comme indicateur de type de matière organique ou il est d'origine algaire. [8]

➤ **TM**

Sont des terpanes contenant cinq cycles est représenté par la même structure que le C30 hopane qui possède trois groupement méthyle en moins dans la chaîne latérale. [9]

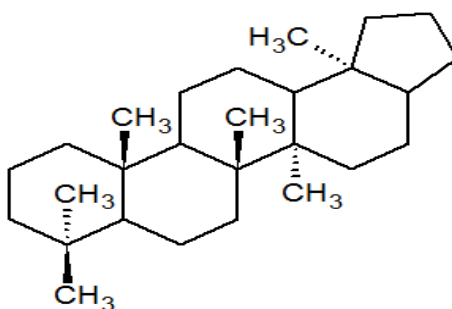


Fig.II.3 : Molécule de TM

➤ **TS**

La même formule brute mais de structure chimique différente que le TM. Le groupement méthyle se trouve à la position 17 et non la position 18. [9]

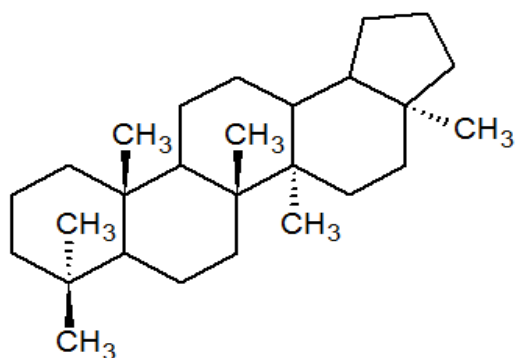


Fig.II.4 : Molécule de TS

Tm et Ts sont parmi les plus résistants à la biodégradation et permettent de distinguer les différents niveaux des échantillons, Plus le rapport Tm/Ts est petit, plus l'huile est sensée être mature.

II.3.4. Les stèranes

Les stèranes (m/z 217) sont des produits intermédiaires diagénétiques de la réduction des stérols en stèranes. Le nombre de carbone que possèdent les stèranes peut permettre de déterminer l'origine de la matière organique. Les C21 stèranes dérivent principalement de matière organique marine alors que les C29 sont plus typiques de végétaux supérieurs et d'algues.

Ce qui m'intéresse le plus, c'est le C29, qui se compose de quatre stèriomères le C29 $\alpha\alpha$ S, C29 $\beta\beta$ R, C29 $\beta\beta$ S (le plus stable), et le C29 $\alpha\alpha$ R. Comme indicateur de maturité. [9]

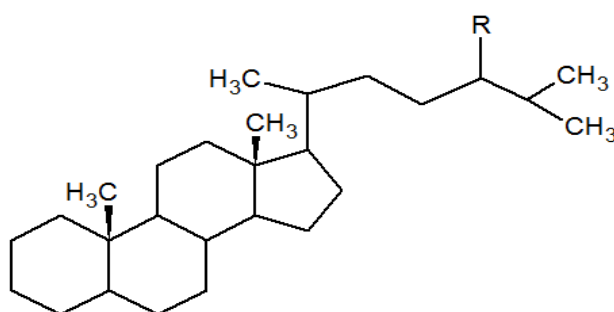


Fig.II.5 : Molécule de stèrane

II.3.5. Les aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques dérivent également de précurseurs biologiques, mais ils évoluent différemment sous l'effet de la maturation thermique et sous l'action des microorganismes. Leurs distributions vont donc apporter des informations supplémentaires, permettant de préciser les caractéristiques des échantillons étudiés (la maturité et la biodégradation).

Deux voies de biodégradation principales sont connues pour la dégradation aérobie des hydrocarbures aromatiques, l'attaque oxydante sur le cycle aromatique et l'oxydation d'un groupement méthyle terminal. Des expériences de simulations anaérobies ont également mis en évidence la susceptibilité des hydrocarbures aromatiques à la biodégradation en absence d'oxygène. La susceptibilité des composés aromatiques à la biodégradation, impliquant un contrôle cinétique et/ou stéréochimique, dépend de trois facteurs :

- le nombre de cycles aromatiques : plus un composé aromatique ne possèdera de cycles aromatiques, plus il sera résistant à l'altération microbienne.
- le degré d'alkylation : plus il sera important, moins le composé aromatique sera sensible à la biodégradation ;
- la position du substituant alkyle sur le cycle aromatique.

Avec l'avancement de la biodégradation, la distribution d'hydrocarbures aromatiques augment.

[9]

➤ Phénanthrène

La distribution des Phénanthrène (P) donnée par le fragmentogramme de masse ($m/z=178$) sensibles aux effets de la maturité thermique de la biodégradation. [9]

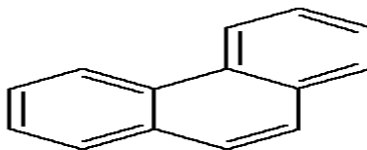


Fig.II.6 : Molécule de phénanthrène

➤ Méthyle phénanthrène

La distribution des Méthyle phénanthrène (MP) donnée par le fragmentogramme de masse ($m/z=192$), constitué par 3 isomère, 1-méthyle phénanthrène, 2-méthyle phénanthrène et 3-méthyle phénanthrène utilisé pour l'évaluation de la maturité d'un pétrole. [9]

➤ Théophane

Donnée par la fragmentogramme de masse ($m/z=198$), il a deux isomère, le 1-méthyle dibenzothiophène, et 4-méthyle dibenzothiophène.

Cette famille d'hydrocarbures aromatiques présente une résistance plus élevée aux processus impliqués dans la biodégradation des réservoirs pétroliers que les Méthyle phénanthrène et les Phénanthrène. [9]

II.3. Paramètres géochimiques

II.3.1. Fraction légère

➤ **nC₇/1-MCH et Toluène /nC₇**

Ces rapport utilisé par THOMPSON pour trace un diagramme, il montre si l'échantillon il subit à la biodégradation, évaporation et l'esséage à l'eau, on se basant sur la volatilité faible du toluène (Tébu=110.6°C) et du méthyl cyclohexane (Tébu=100.9°C) par rapport au n-Heptane (Tébu=98.5°C). [10]

➤ **Tr1-Tr8 et C1-C5**

Halpern a développé deux diagrammes étoiles pour détecter les petites différences chimiques entre huiles et/ou condensats. Le premier diagramme étoile de transformations est utilisé pour détecter les variations dans la composition des huiles et condensats causé par transformations (biodégradation, lavage à l'eau et évaporation), par Huit rapports Tr1 à Tr8. Le deuxième, digramme étoile de corrélations C₇ est constitué de cinq rapports calculés à partir de composés très résistants aux effets de transformations et sont par conséquent utilisés pour les corrélations, ces rapports sont désignés C1 à C5. calculer par les équations suivant :

Tr1=Toluène/1,1DMCP	Tr5=P2/1,1DMCP
Tr2=n-C7/1,1-DMCP	Tr6=P2/1,1DMCP
Tr3=3-MH/1,1DMCP	Tr7=1trans3-DMCP/1,1DMCP
Tr4=2-MH/1,1DMCP	Tr8=P2/P3
C1=2,2DMP/P3	C4=3,3DMP/P3
C2=2,3DMP/P3	C5=3EP/P3
C3=2,4DMP/P3	P2=2MH+3MH
P3= 2, 2DMP+2, 3 DMP+2, 4 DMP+3, 3 DMP+3EP	

II.3.2. Fraction lourde

➤ **le rapport pr/ph**

Le rapport Pristane/Phytane (Pr/Ph) est souvent utilisé comme traceur des conditions rédox du milieu de dépôt. 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. Cependant, insistent sur le fait que ce rapport augmente également avec la maturité thermique et que la diagenèse de biomolécules autres que le phytol peut aussi aboutir à la formation de pristane et de phytane et la contribution marine tend à Diminuer ce rapport alors que la contribution continentale tend à l'augmenter. [11]

Tab.II.1 : La variation du milieu de dépôt selon les rapports (Pr/Ph) [5]

pr/ph	milieu de dépôt
< 1	Hyper-rédacteur
1-3	Relativement réducteur
3-4.5	Réducteur/oxydant
>4.5	Relativement oxydant

➤ **Le rapport Pr/ nC17**

Ce paramètre peut être utilisé pour obtenir des informations concernant le milieu de dépôt. Le rapport Pr/n-C17 est sérieusement affecté par la maturation à un degré où il ne peut être utilisé correctement que pour les sédiments ayant atteint au maximum le début fenêtre à l'huile. Ce paramètre peut être aussi utilisé comme indicateur de maturation, car il diminue avec l'augmentation de la maturation. [12]

➤ **le rapport PH/nC18**

Ce rapport est utilisé comme paramètre qualificatif de maturation, il est surtout utilisé pour faire le lien génétique entre les extraits organique des roches mères et les huiles (corrélation). Il diminue avec l'augmentation de la maturité. [12]

Les rapports pristane/nC17 et phytane/ nC18 présentent alors une décroissance avec le degré de maturation. [7]

➤ **Coefficient géochimique K1 et K2**

Les deux coefficients K1 et K2 sont calculés par les deux équations ci-dessous qui indiquent que le huile est condensats relativement lourdes ou légère ou reste un huile

$$K1 = (nC13 - nC15) / (nC15 - nC19)$$

$$K2 = (nC15 - nC19) / (nC19 - nC23)$$

Tab.II.2 : La variation de l'état de huile selon les rapports K1 et K2

	K1	K2
huile	0-1	0-2
condensats relativement lourdes	1-1.5	2-7
condensats relativement légère	< 2.5	< 7

II.3.3. Fraction saturé

Les rapports des fractions saturés sont :

➤ **Le rapport $Ts/(Ts+Tm)$**

Théoriquement Ce paramètre est très utile pour l'estimation de la maturité du pétrole, Avec l'augmentation de la maturité Ts augmente en dépend de Tm, le rapport $Ts/(Ts+Tm)$ est fort dans les faciès hypersalines, tandis Que les valeurs faibles de ce rapport ont été reportées aux huiles génères à partir des Carbonates. [13]

➤ **C29 norhopane/C30 hopane**

Les stérols C29 sont plus généralement associés aux plantes terrestres. Toutefois, ils ont également considéré que les microalgues ou les cyanobactéries peuvent également être une source importante de stérols C29. et Lorsque ce paramètre est supérieur à l'unité, suggèrent un milieu évaporite carbonate et inférieur suggèrent un milieu argileux. les C30 stéranes réguliers soient présent uniquement dans les échantillons déposés dans l'environnement marins. [8]

➤ **C29 $\alpha\alpha$ S/ C29 $\alpha\alpha$ S+C29 $\alpha\alpha$ R**

C29 stérane est un indicateur de maturité, cette modification du rapport due à l'isomérisation, le C29 $\alpha\alpha$ S par rapport au C29 $\alpha\alpha$ R, ce rapport augment avec l'augmentation de maturité. [8]

➤ **C29 $\beta\beta$ /C29 $\beta\beta$ +C29 $\alpha\alpha$**

Les C29 ($\beta\beta$) sont formés à partir des stéranes réguliers ($\alpha\alpha$). la valeur de ce rapport augmenté avec la maturation. [14]

➤ **C23 tri/C23tri+C30 hop**

Les C23tri d'origine algale et les C30 hopane sont d'origine bactérienne. lorsque la valeur de cette rapport augment l'origine c'est algale, et en cas de déclin, l'origine c'est bactérien. [12]

➤ **C29 $\alpha\alpha$ R/C30 hop**

Ce rapport utilisé pour déterminé l'origine de matière organique soit algale ou bactérien. Le rapport de valeur grand, l'origine et un bactérien, et dans le cas de valeur faible, l'origine et un algale. L'origine des C29 $\alpha\alpha$ R est des bactéries, et l'origine des C30hopane sont des algale.

II.3.4. Fraction aromatique

Les fractions aromatiques sont déterminées par les rapports suivants :

➤ **MPI-1 et MDBTR**

Les deux rapports sont indicateur de maturité, plus est élevé, plus le pétrole est mature. (Augment avec l'augmentation de maturité).le **MPI-1** calculer par l'équation suivante :

$$\text{MPI-1} = 1.5 (3\text{-MP}+2\text{-MP}) / (\text{P}+9\text{-MP}+1\text{-MP})$$

➤ **Req%**

Le rapport de vitrinite réflectance équivalane c'est un indicateur de l'état des extraits et des huiles, d'après killops and killops. Calculer par équations suivant :

$$\text{Req\%} = 0.4 + (0.6 * \text{MPI-1})$$

Où il l'a divisé en quatre sections

Tab.II.3 : Variation de l'état des extraits et des huiles par killops and killops

Req%		l'état des extraits et des huiles	
<0.65		L'extrait immature	
0.65-1.30	0.65-0.8	Fenêtre à huile	Début phase à huile
	0.80-1.00		Plein phase à huile
	1.00-1.30		Fin phase à huile
1.30-1.95		Fenêtre a gaz	
>1.95		Gaz	

II.4. Corrélation géochimique

L'intégration des données géochimiques dans le domaine géologique est facilitée par l'établissement de corrélation géochimique dans la région étudiée.

La distribution moléculaire des hydrocarbures permet d'identifier les roches qui ont pu générer une huile et fournit des informations précieuses sur la localisation d'éventuels autres gisements.

De plus, des corrélations entre différentes huiles de même origine permettent de mieux comprendre les processus de la migration des huiles et d'affiner les connaissances sur la structuration et distribution des réservoirs sédimentaires.

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, la nature des biomarqueurs dépend de la nature initiale de la matière organique et peut varier suivant l'histoire qu'elle a subie au cours du temps. Néanmoins, certains marqueurs géochimiques, hérités de la matière organique de la roche mère, sont transférés dans l'huile générée, et sont conservés après une éventuelle migration dans une roche réservoir. Il est alors possible de rechercher puis d'identifier, grâce aux analyses moléculaires, la roche mère qui est à l'origine d'un pétrole. [7]

II.4.1. But des corrélations

Dans l'étude de la corrélation Il existe trois cas : huile/huile, extrait/extrait et corrélation huile/extrait.

- Dans le cas de corrélation huile/huile, il est possible de déterminer si les deux huiles ont été générées par la même roche mère ou par deux roches mères différentes. [7]
- Dans le cas de corrélation extrait/extrait, il est possible de déterminer si les deux extraits ont les mêmes caractéristiques (maturité, milieu de dépôt et l'origine de matière organique). [14]
- Dans le cas de corrélation huile/extrait (roche mère), il est possible de localiser les roches qui sont à l'origine de ces huiles en comparant les valeurs de mêmes paramètres indicatifs de maturation, le milieu de dépôt et le type ou l'origine de matière organique. [7]

Référence bibliographique

[1]-**J. J. biteau et F. Baudin**, géologie du pétrole, livre. p 104, **2017**.

[2]-Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement : tentative de l'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements, Rapport final, **2014**.

[3]- **W. Fred**. géochimistry and bassin analysis course 300.livre.

[4]-**D. Mekki**, etude géochimique de la matière organique siluro-dévonienne et les huiles réparties dans le permis de recherche in amenas istitu algérien du pétrole boumerdes, 2001,thèse de magister.

[5]- **Y. abdelghani**, étude géochimique des huiles et extraits du bassin oued mya, rapport d'induction sonatrach, **2015**.

[6]- **M. Quijada**, diagenèse organique dans un bassin euxinique, le bassin de cariacó depuis 130 KA, **2012**.

[7]-**N. PIEDAD – SANCHEZ**, prospection des hydrocarbures par une approche intégrée de pétrographie, géochimie et modélisation de la transformation de la matière organique : analyse et reconstitution de l'histoire thermique des bassins carbonifère central des asturies (Espagne) et sabinas-piedras negras (coahuila, Mexique), p87, thèse ,**2004**.

[8]-**S.M. El-Sabagh, A.Y. El-Naggar, M.M. El Nady, M.A. Ebiad, A.M. Rashad, E.S. Abdullah**, Distribution of triterpanes and steranes biomarkers as indication of organic matters input and depositional environments of crude oils of oilfields in Gulf of Suez, Egypt, , Article,**2017**.

[9]-**S. MÉHAY**, Etude de pétroles biodégradés : L'isotopie du soufre comme outil de corrélation et marqueur de processus d'altération, thèse, **2006**.

[10]- **M. Pet**, Diagramme de THOMPSON: Geol.5, 237, **1988**.

[11]-**Y. Hautevelle**, Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales. thèse, **2005**.

[12]-A. Benyahia, S. Fecih, étude géochimique des huiles et des extraits des roches du bassin de oued mya. mémoire, **2017**.

[13]-N. Hassani , N.Bachir, étude géochimique des huiles des extraits roches mères du bassin d'oued mya.**2018**.

[14]- M. Allilich, étude géochimique des huiles et extraits du bassin d'illizi, rapport d'induction sonatrach, **2015**.

Matériels et Méthodes

III.1. Préparations des échantillons

L'étude d'un bassin sédimentaire nécessite l'analyse de plusieurs échantillons de roches provenant d'affleurements ou de puits préalablement sélectionnés. Des informations utiles sur la qualité, l'évolution et le type de matière organique ne pourront être fournies que par un nombre élevé d'analyses et un échantillonnage représentatif.

Les échantillons sont triés selon leur richesse, en effet les séries lithologiques telles que les grès fluviatiles propres et les sables propres peuvent être négligées du fait de leur mauvaise qualité de roche-mère. En revanche les argiles et les carbonates sont susceptibles de renfermer du kérogène; elles seront échantillonnées au vu de leur aspect.

La préparation doit se faire, si possible, dès la remontée des échantillons de cuttings (déblais de forage) ou de carottes et sur le site même du forage. Elle commence par un premier lavage à l'eau et un tamisage pour éliminer les polluants de la boue, ils seront par la suite triés puis broyés ou concassés selon l'analyse à effectuer. [1]

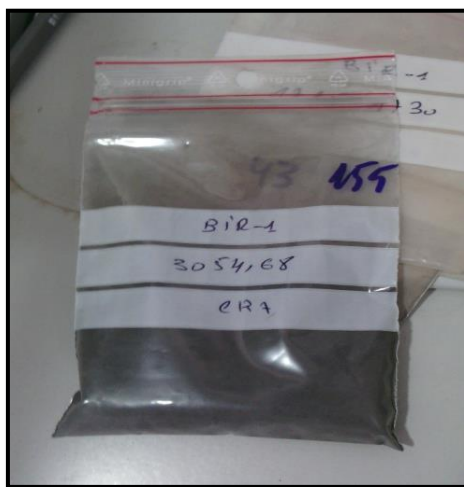


Fig. III.1 : Image d'une roche broyée

III.1.1. Dosage du carbone total (COT)

La richesse de la matière organique est estimée en mesurant la teneur en carbone organique Totale (COT) contenu dans la roche, ce dosage vient après l'élimination du carbone minéral par l'attaque à froid puis l'attaque à chaud.

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

Puis on neutralise la solution par NaOH 1.33N pour protégé l'appareil de l'acidité de l'échantillon. Après le résidu obtenu par l'élimination du carbone minéral sera filtré dans un creuset semi-perméable et séchée à l'étuve à 50°C, et introduit dans un doseur de carbone (**X-STREAM**) après l'étalonnage, soumis à une combustion à 1200°C dans le four à induction sous flux d'oxygène.

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



Fig.III.2 : Doseur de carbone (X-STREAM)

Tab.III.1 : La qualité des roches en fonction du pourcentage du COT [1]

Qualité de la roche mère	carbone organique total (%COT)	
	Roche argileuse	Roche carbonatée
pauvre	Inférieur 0.50	Inférieur à 0.12
assez bonne	Entre 0.50 et 1.00	Entre 0.12 et 0.25
bonne	Entre 1.01 et 2.00	Entre 0.25 et 0.50
riche	Entre 2.01 et 4.00	Entre 0.5 et 1.00
très riche	Supérieur à 4.01	Supérieur à 1.01

III.1.2 La pyrolyse ROCK-EVAL

L'analyse Rock-Eval est une méthode de pyrolyse couramment utilisée en géochimie pétrolière, en milieu ouvert permet de simuler, en temps très court la dégradation thermique naturelle du kérogène. Cette technique permet de quantifier rapidement le contenu en matière organique des roches sédimentaires, d'en estimer le type et d'évaluer son degré de maturation thermique par la mesure de la température maximale de pyrolyse.

L'analyseur ROCK-EVAL utilisé est muni d'un four de pyrolyse et dans un four d'oxydation où l'échantillon (environ 67mg) est chauffé selon une programmation de température bien définie : un palier isotherme à 300° C pendant 3 minutes puis une montée en température de 20° c/min jusqu'à 600° C. Les effluents produits sont poussés par un gaz inerte (Hélium) vers un détecteur à ionisation de flamme (FID). [3, 2, 1]



Fig.III.3: Appareille de pyrolyse (ROCK-EVAL VI)

- Après l'analyse de pyrolyse on obtient un chromatogramme comportant 3 pics représentant 03 grandeurs principales :

S1 : Le pic S1 correspond aux hydrocarbures libres (gaz et huile de C1 - C35) qui se sont volatilisés entre 100° C et 300° C et pendant le palier isotherme présent dans la roche. [4]

S2 : Le pic S2 est également appelé le potentiel pétrolier résiduel C'est la quantité totale d'huile et de gaz que le kérogène peut produire pendant la maturation thermique entre 250°C et 650°C. [2, 1]

S3 : Le pic S3 représente la quantité de CO₂ provenant du craquage du kérogène pendant la maturation thermique entre 300° C et 390° C. [2]

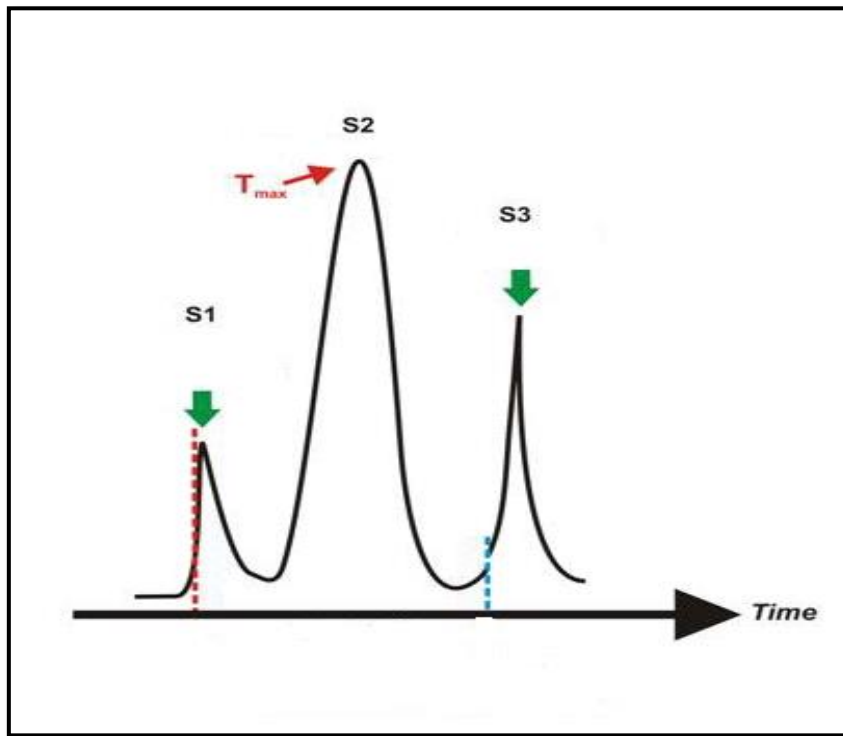


Fig.III.4 : Les trois pics de la pyrolyse S1, S2, S3 [5]

T_{max} : c'est la température enregistré au sommet du pic S2. C'est un indicateur de la maturité des échantillons analysé.elle est représentative de la thermo stabilité du kérogène résiduel, elle augmente avec la maturation thermique. [2,1]

Indice d'hydrogène IH : c'est le rapport du pic S2 sur le COT. Il représente la capacité d'une roche à générer du pétrole, est exprimé en mg d'hydrocarbures par gramme de COT [2, 3]

$$IH = S2 * 100 / COT.$$

Indice d'oxygène IO : est le rapport du pic S3 sur le COT. Il est exprimé en mg de CO₂ par gramme de COT et donne une idée sur la teneur en oxygène dans la matière organique. [2,3]

$$IO = S3 * 100 / COT.$$

Potentiel pétrolier PP : est le rapport du la somme des d'aux pics S1 et S3.il est exprimé en mg d'hydrocarbures /g de roche.

$$PP = S1 + S2. [3]$$

Tab.III.2 : Les paramètres obtenus grâce à la pyrolyse et leur interprétation [3]

Paramètre	Notation	Intervalle des valeurs	Interprétation
la température (la maturation)	$T_{\max}$	$T < 430^{\circ}\text{C}$	Immature
		$430 < T < 465^{\circ}\text{C}$	Zone de formation de pétrole
		$T > 465^{\circ}\text{C}$	Zone de formation de gaz sec
Indice d'hydrogène (Type de la matière organique)	IH mg HC/g COT	> 600 (très fort)	Type I
		$150-600$ (fort)	Type II
		< 150 (moyen)	Type III
Indice d'oxygène (Type de la matière organique)	IO mg CO ₂ /g COT	< 50 mg	Type I
		$50-100$	Type II
		> 100	Type III-
Potentiel pétrolier PP (L a richesses de la roche mère)	PP mg HC/g de roche	< 0.5	Très faible
		$0.51-2.00$	faible
		$2.01-5.00$ e	moyenne
		$5.01-20$	Bonne
		> 20	excellente

Type I : lacustre, **Type II** : Marin, **Type III** : continental.

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

III.2.1 Extraction de la matière organique soluble des roches-mères

Extraction de la matière organique effectuée par L'extraction par Soxhlet est une technique standard qui sert de référence pour évaluer les résultats d'autres méthodes d'extraction solide-liquide. C'est la technique qui permet d'avoir les meilleurs rendements parmi les techniques classique. nous citons quelle avantages à l'extraction par soxhlet :

- L'échantillon est en contact de manière répétée avec du solvant.
- l'extraction est effectuée avec du solvant chaud favorisant la dissolution des composés recherchés.
- aucune filtration n'est nécessaire après l'extraction.

Certains inconvénients comme la durée importante d'extraction et la grande quantité de solvant consommée. [6]

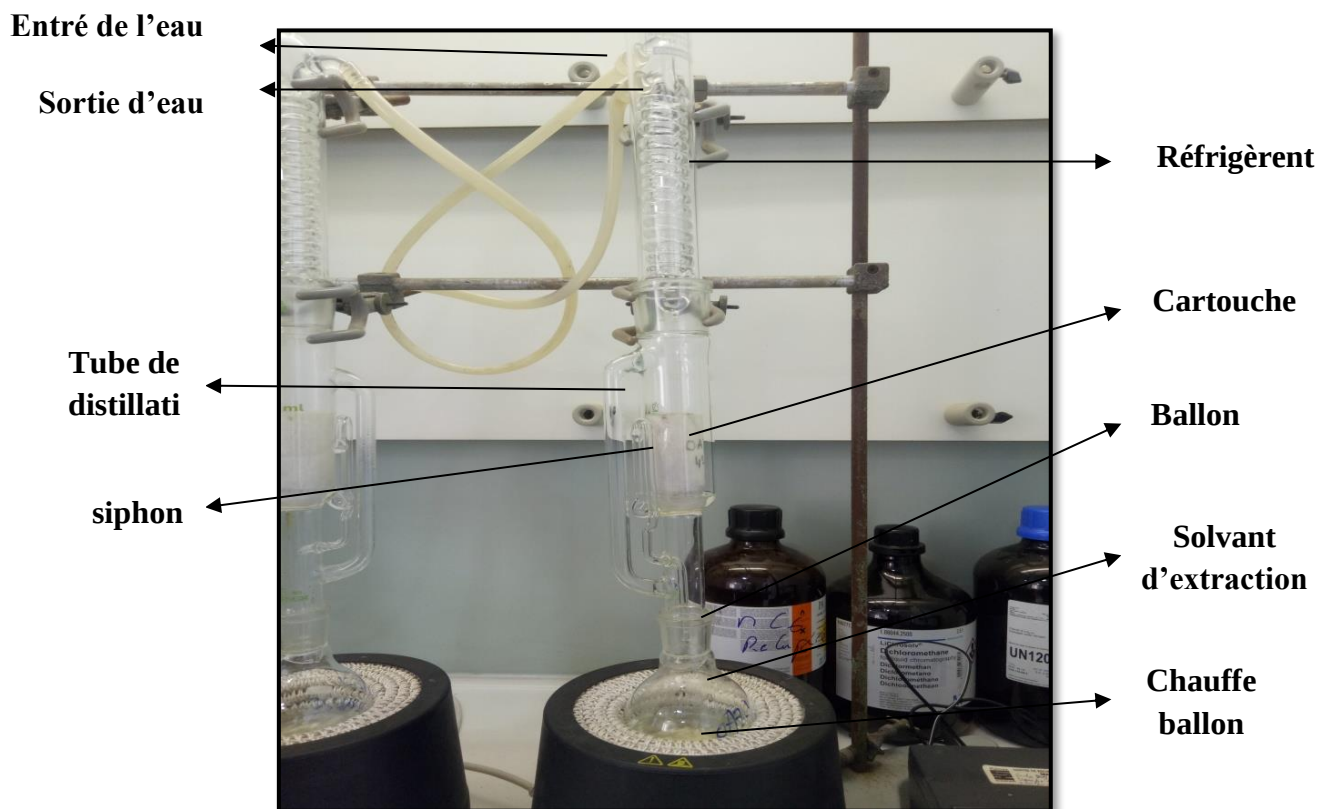


Fig.III.5 : Extraction par soxhlet

Environ de 30 g d'échantillon sous forme de poudre pesée dans une cartouche en cellulose poreuse, introduite dans le Soxhlet placé entre un ballon et un système réfrigèrent, 250 ml de solvant est versé dans le ballon et chauffé jusqu'à sa température d'ébullition. Les vapeurs de

solvant se condense sur le réfrigérant et tombe dans le réservoir. Lorsque le solvant atteint le niveau supérieur du siphon, le mélange est renvoyé dans le ballon après le remplissage de siphon, où il est à nouveau évaporé. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi effectués en continu jusqu'à la récupération totale de la matière organique pendant 48 à 72 heures. Le ballon d'extraction est ensuite placé dans un évaporateur rotatif afin de séparer la matière extraite de solvant. [4, 7, 8]



Fig.III.6 : Evaporateur rotatif

- Le pourcentage de la matière organique extraite est déduit par la formule :

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

MOE : matière organique extrait.

Pm : le poids d'un cc*10 de la matière organique.

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

III.2.2 Méthodes chromatographiques

La chromatographie est une technique permettant de séparer plusieurs constituants d'un mélange, Elle consiste à faire migrer les constituants à séparer sur une phase stationnaire immobile, à l'aide d'une phase mobile, liquide ou gazeuse, chaque molécule sera plus ou moins rapidement entraînée selon son affinité pour, respectivement, la phase stationnaire et la phase mobile, permettant la séparation des différents constituants présents.[9]

- Les principales méthodes de chromatographies sont :

III.2.3. Chromatographie liquide sur micro colonnes (CPL)

La chromatographie liquide sur microcolonnes permet de séparer des différentes fractions pétrolières : Les hydrocarbures saturés, Les hydrocarbures aromatiques et Les résines. se déroulent par deux étapes [3]

➤ **désasphaltage**

Il s'agit de l'élimination des asphaltènes par centrifugation de pétrole dissout dans le n-hexane, dans une centrifugeuse à 1500 tour/min pendant 10 min. La fraction décanté représente les asphaltènes séchée et pesée, tandis que la fraction surnagé appelé maltène est ensuite subit un fractionnement sur des micros colonnes. [3]

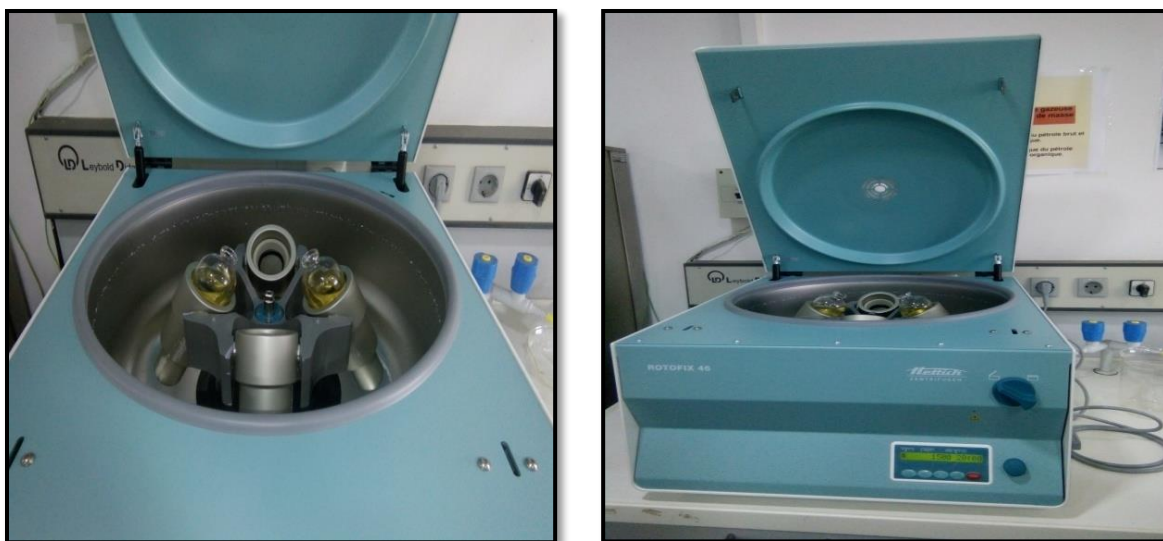
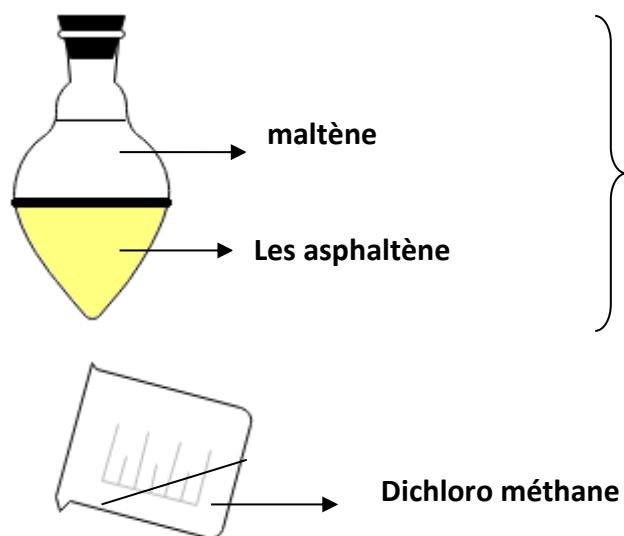


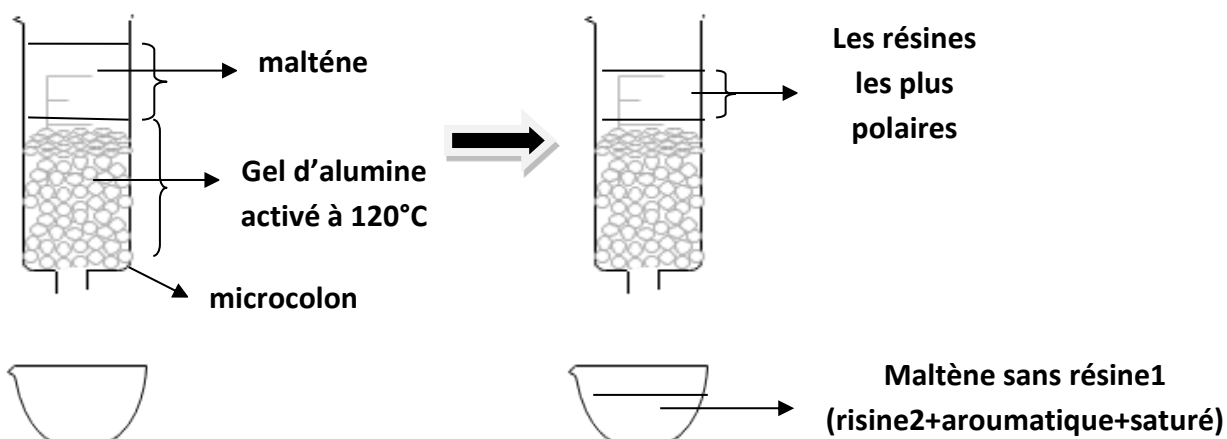
Fig.III.7 : Centrifugeuses (ROTOFIX46)

➤ **Séparation sur les micros colonnes**

Cette séparation consiste dans un premier temps à fractionner les résines les plus polaires (Résines 1) du reste des maltènes sur une micro colonne d'alumine activée à 120°C pendant 24 heures par un solvant dichlorométhane. La fraction soluble (Le mélange d'hydrocarbures et de résines 2) est diluée avec dichlorométhane est ensuite séparé sur une micro colonne de silice activée. Les hydrocarbures aromatiques sont désorbés à l'aide d'un mélange 75% n-hexane et 25% dichlorométhane et récupérés dans un flacon tandis que les Résines 2 sont éluées avec un mélange 50% méthanol et 50% dichlorométhane dans le flacon qui contient déjà les Résines 1. Chaque flacon est évaporé à température ambiante (aire libre). [4]



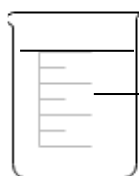
Le désasphaltage
Ce passe avec le n-
hexane, dans une
centrifugeuse à
1500tour/min
pendant 10 min



Diluée avec le
dichlorométhane

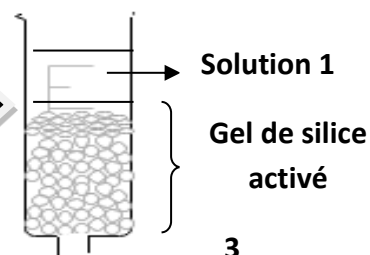


1

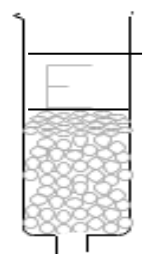


(Résine2+aromatique
e+saturé) dilué
(Solution 1)

2



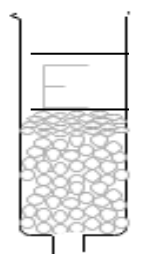
3



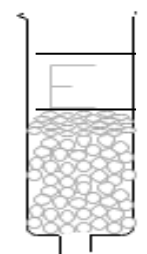
Séparation
des
différentes
familles



1^{er} étape séparation des
saturé par 100% n-hexane



2^{ème} étape séparation des
aromatique par 75% n-hexane et
25% dichlorométhane



3^{ème} étape séparation des résine 2
par 50% méthanol et 50%
dichlorométhane

Fig.III.8 : Schéma de chromatographie liquide sur micro colonnes

Cette technique est pratiquée sur un appareil spécifique TLC-FID plus communément appelé IATROSCAN, permettant la séparation et la quantification d'échantillons à teneur élevés en composés lourds et/ou polaire. Elle combine l'efficacité de la séparation sur couche mince de silice avec la très grande sensibilité, la rapidité de réponse et les capacités de quantification d'un détecteur FID. [10]

Il se passe par Cinq étapes :

1^{er} étape : préparation de l'échantillon, les solvants et les chromarodes

100 mg de huile brute (pétrole) et dilué dans 1 ml de dichlorométhane (DCM). Les cuves de développement sont remplies de solvants comme illustrée dans la figure ci-dessous.

Avant chaque analyse, les baguettes (les chromarodes) sont nettoyées par plusieurs passages dans la flamme de l'appareil jusqu'à obtention d'un bon blanc d'enregistrement. [11]



Fig.III.9 : Séparation de constitués d'hydrocarbures par TLC.

2^{em} étape : dépôt de l'échantillon

L'analyse se fait sur de fines baguettes de quartz (chromarods) de 150 mm de long et 0.9 mm de diamètre, recouvertes d'une fine couche de silice. les baguettes sont groupées par 10 sur un portoir.

1 μ l de l'échantillon est déposé sur chaque chromarode utilisant un déposeur automatique SPOTTER, il réduit le temps et la tâche, associe lui-même les points d'échantillon programmés, la vitesse de repérage et les différentes quantités d'échantillons peuvent également être sélectionnées, et génère un signal acoustique lorsque est terminé. [11]

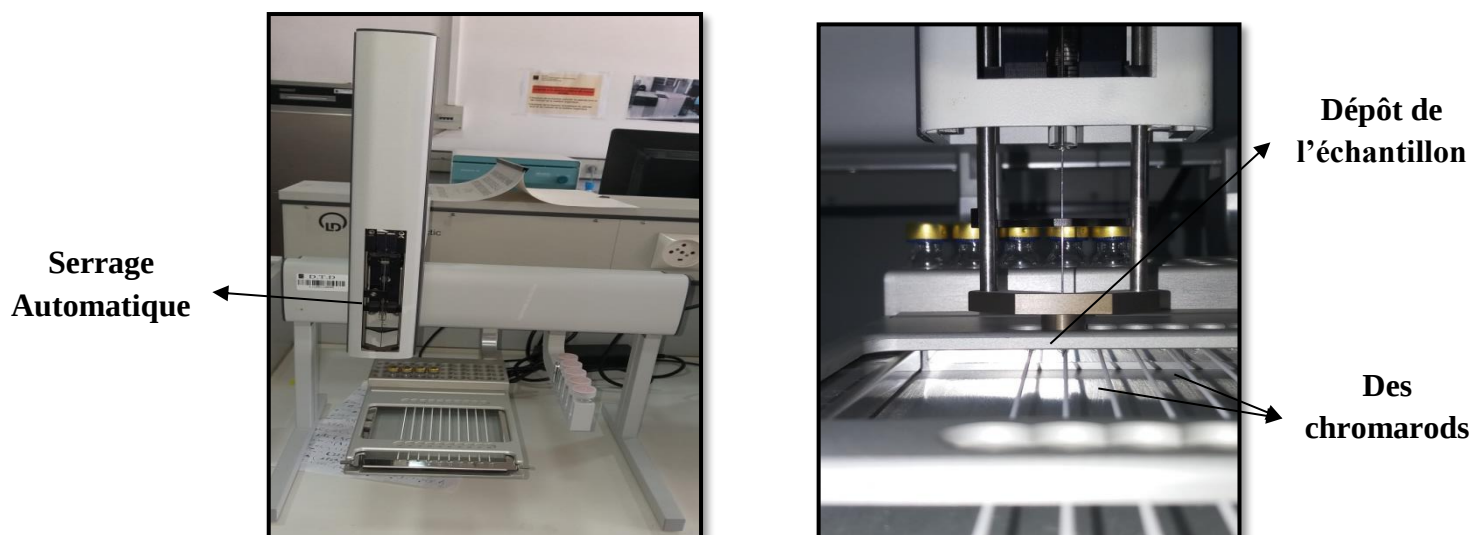


Fig.III.10 : Déposeur automatique SPOTTER

3^{em} étape : séparation des hydrocarbures

Le portoir des chromarodes est ensuite introduit dans les cuves de développement successivement afin de faire séparer les fractions qui constituent le pétrole :

[12,13]

La séparation des fractions est obtenue en utilisant successivement 3 mélanges de solvants :

- élution des hydrocarbures saturés dans une cuvette contenant 50 ml de n-hexane, on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 9 cm.
- élution des hydrocarbures aromatiques dans une cuvette contenant 50 ml d'un mélange 20 % n-Hexane et 80 % Toluène jusqu'à une hauteur de 5 cm.
- élution des résines dans une cuvette contenant 50 ml d'un mélange 95 % de DCM et 5 % de méthanol jusqu'à une hauteur de 2.5 cm.

4^{em} étapes : élimination de solvant

Après chaque élution, la plaque du chromarodes est placée pendant 1 min dans un four afin d'éliminer les solvants de migration résiduels, et pour chaque solvant, régler le four par la température d'ébullition. Le n-hexane (68 °C), le Toluène (110,6 °C), Le méthanol (64,7 °C).



Fig.III.11 : Four pour évaporé le solvant

5^{em} étape : évaluation

Après élimination du solvant dans le four, positionner les chromarods dans l'appareil IATROSCAN MK-6. Appuyer sur START pour débuter la mesure automatique du premier des 10 chromarods et détectées à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme(FID), démarrer le logiciel ses chromstar pour collecter les données chromatographique. Et obtient des pourcentages des différentes familles d'hydrocarbures SARA (saturés, aromatique, résines, asphalthènes).

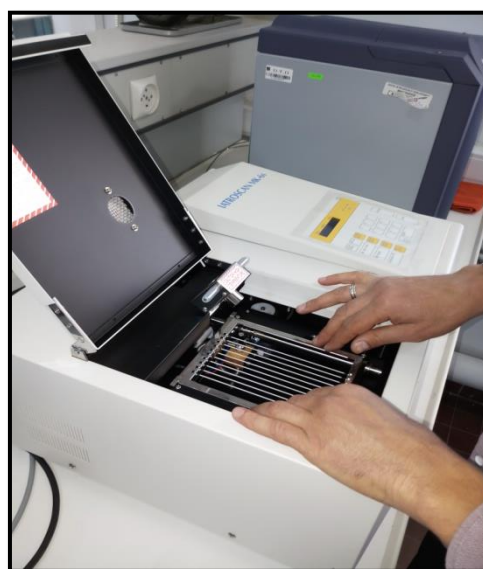
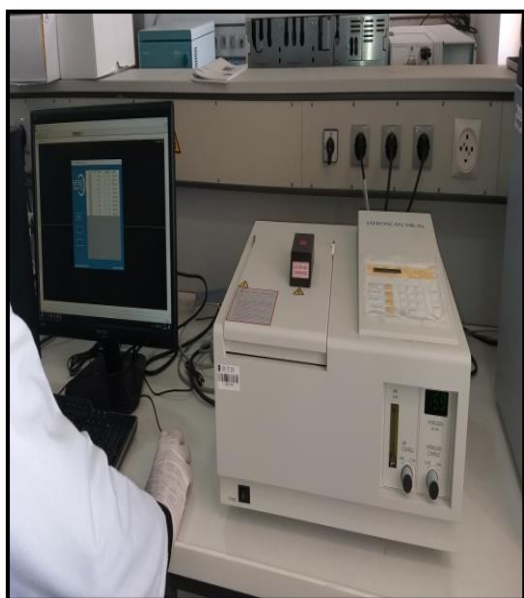


Fig.III.12 : Chromatographie sur couche mince(IatroscanMK6)

Les aires des pics obtenus représentent le pourcentage massique de la fraction saturée, aromatique, résine et asphaltènes respectivement.

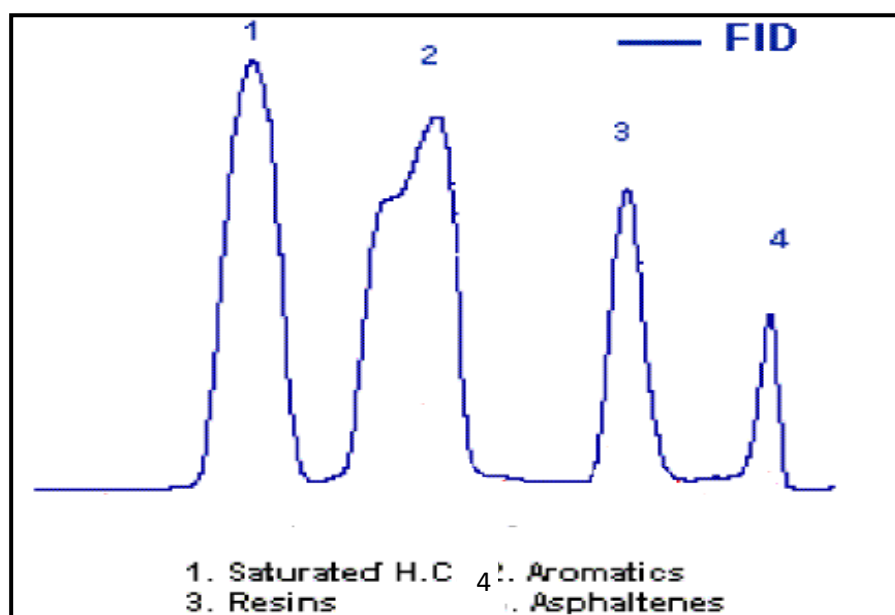


Fig.III.13 : Chromatogramme de TLC-FID pour les huiles [11]

III.2.2.c chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique permettant de séparer les composés d'un mélange elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. [7]



Fig.III.14 : Chromatographie en phase gazeuse sur Colonne capillaire (Perkin Elmer Clarus 500)

L'échantillon liquide (1 μ l) est injectée à l'aide d'une micro seringue dans la chambre d'injection ou la température est portée supérieure à la température d'ébullition de la substance la moins volatil. Le soluté s'évapore et traverser le liner arrivant à l'entrée d'une colonne capillaire (phase stationnaire HP-1 de 30m, de longueur 0.32 mm de diamètre intérieur et 250 μ m épaisseur de film) installée dans le four, Le mélange est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur) est également appelé phase mobile .Les différentes molécules du mélange se séparent et sortent de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps dépendant de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules, à la sortie de la colonne, les composés rencontrent un élément essentiel c'est le détecteur détecteurs à ionisation de flamme (DIF).

Dans ce détecteur une tension de l'ordre de la centaine de volts est générée par une flamme alimentée par un flux d'hydrogène-air ; cette dernière est entourée par un électrode positif et négatif. Lorsque les molécules traversent la flamme, elles seront ionisées, induisant à la génération d'un champ ionique qui se transforme à un courant électrique donnant un signal (un chromatogramme). Chaque substance est représentée par un pic apparu dans le chromatogramme à un temps bien déterminé. [3, 7]

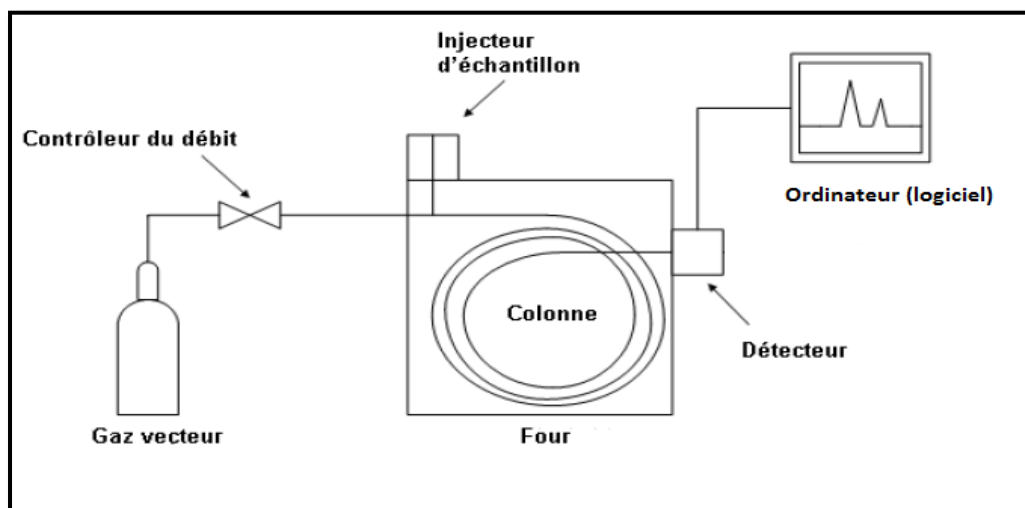


Fig.III.15 : Schéma simplifié de la chromatographie en phase gazeuse [8]

- Il y a deux méthodes d'analyse réalisées dans des conditions

Tab.III.3 : Les conditions d'analyse GC et GC/MS [3]

	L'analyse de fraction lourde	L'analyse de fraction légère
Colonne	Méthyle siloxane 50m, 0.32m, 0.25 μ m	Méthyle siloxane 25m, 0.32m, 0.25 μ m
Température de l'injecteur	280°C	280°C
Température de détecteur (FID)	280°C	280°C
Programme de température du four	T° initiale 60°C pendant 5min puis une pente de 4°C par minute jusqu'à T° finale = 300°C pendant 5min	T° initiale 35°C pendant 10min puis une pente de 1.1°C par minute jusqu'à 114°C, une deuxième pente 1.7°C par min jusqu'à 250°C puis une troisième pente de 2.5°C par min jusqu'à température finale =300°C pendant 5 min.

III.2.2.d Chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse (GC/MS)

La chromatographie en phase gazeuse (GC), peuvent être couplés à la spectrométrie de masse (MS) pour ainsi identifier les molécules provenant d'un mélange complexe. Et une méthode d'analyse destructive donnant accès à des informations utiles sur les molécules d'un échantillon.

Les composés séparés dans la colonne chromatographie arrivent dans la spectrométrie de la masse entraînée par le gaz vecteur (Hélium), dans la chambre d'ionisation, sont bombardés par un faisceau d'électrons ayant une énergie de 70 eV. Les molécules séparées se fragmentent en ions moléculaires qui eux-mêmes vont continuer à se fragmenter ou se réarranger pour former des ions positifs ou neutres plus petits (masse moléculaire plus faible) par la perte d'un ou plusieurs électrons, puis ils se sont séparés (regroupé) selon leur rapport masse/charge (m/z) sous l'effet d'un champ électromagnétique génère par un quadripôle Constitué de deux pôles positifs et deux pôles négatifs. Les ions moléculaires ayant des fragments dont ce rapport est généralement compris entre 50 et 550 sont comptés par un détecteur. . Les fragments de chaque valeur m/z sont successivement comptés au cours d'un scan. A la fin le spectre de masse obtenu est un diagramme présentant sur l'axe horizontal le rapport m/z des fragments et sur l'axe vertical l'intensité du signal. [14, 4]



Fig III.16. Chromatographie en phase gazeuse couplée a la spectrométrie de la masse
Protocole d'analyse par GC/MS :

La fraction saturée récupérée par séparation sur les micros colonnes la CPL, sont séchées sous la hotte à l'aire libre, dilué avec le dichloro méthane (DCM), après injecté manuellement dans l'appareil GC/MS, et analysées par un chromatographe Agilent 7890 B munie d'une colonne capillaire HP-5 (phase stationnaire HP 5% phényle méthyle sicloxane de longueur 30 m, 0.32 mm de diamètre intérieur et 250 μm d'épaisseur de film).

Ce dernier est couplée à un spectromètre de masse Agilent 5777A. et le Hélium comme en gaz vecteur. [4]

-Les extraits de la matière organique récupéré et les huiles échantillonnés des différents réservoirs subissent un même protocole analytique.

Les protocoles analytiques de deux méthodes sont décrits dans le tableau en-dessous

Tab.III.4 : conditions opération de l'analyse GC/MS [3]

	Fraction Saturée	Fraction Aromatique
Colonne	05% Phynéle Méthyle polysiloxane 30m L, 0.32 mm Di, 0.25 E.F μ m	05% Phynéle Méthyle polysiloxane 30m L, 0.32 mm Di, 0.25 E.F μ m
Température de l'injecteur	280°C	280°C
Mode d'injection	Splitless	Splitless
Volume d'injection	1 μ L	1 μ L
Débit de gaz vecteur	1ml/mn	1ml/mn
Température de la ligne de transfert	280 °C	280 °C
Programme de température du four	T initial 45 augmente de 7 jusqu'e 190 puis de 4.5 jusqu'a 230 puis 5 jusqu'a 300	60 augmente de 3 jusqu'a 300
Paramètres de MSD	T de la source 230°C T de Quadripôle 150°C Energie d'ionisation 70eV Mode d'acquisition SCAN de 50 à 550	T de la source 230°C T de Quadripôle 150°C Energie d'ionisation 70eV Mode d'acquisition SCAN de 50 à 550

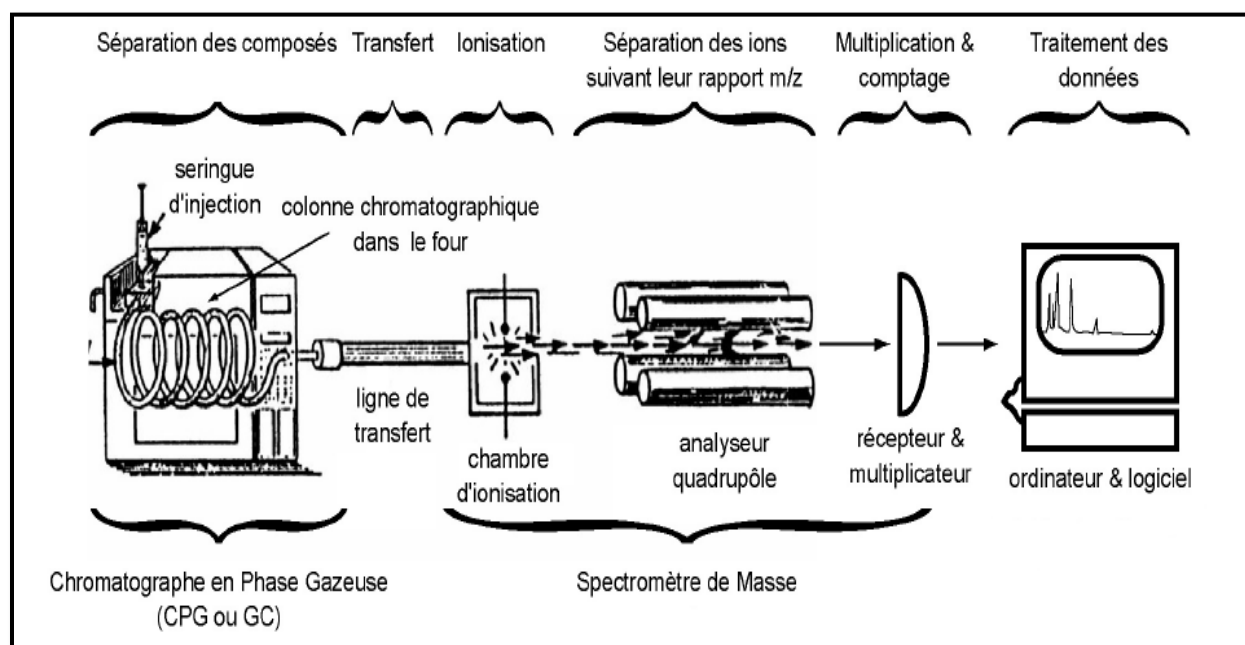


Fig.III.17 : Appareillage et principe de l'analyse moléculaire par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse [14]

Références bibliographique

- [1] – **M. Elabid**, étude géochimique des huiles et extraits du bassin d'illizi, rapport d'induction sonatrach, **2015**.
- [2] –**D. A. SAAB**, Etude de la production et de la migration des hydrocarbures dans le bassin du Donets en Ukraine (Aspects économiques et Exploitation), p50, **2007**.
- [3]-**A. Mourad**, étude géochimique des huiles et extraits du bassin d'illizi, rapport d'induction sonatrach, **2015**.
- [4] –**N. P. Sanchez**, prospection des hydrocarbures par une approche intégrée de pétrographie, géochimie et modélisation de la transformation de la matière organique : analyse et reconstitution de l'histoire thermique des bassins carbonifère central des asturies (Espagne) et sabinas-piedras negras (coahuila, Mexique), p87,thèse , **2004**.
- [5] –**N. Scotia**, Department of Energy, Cumberland Basin Lower Carboniferous Source Rock Project, May, rapport finale, 2017.
- [6] –**L. G. D'alessandro**, Eco-procèdes pour la récupération sélective d'antioxydants à partir d'aronia melanocarpa et ses co-produits, thèse de doctorat, **2013**.
- [7] – **P. I. Penchev**, Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions, THÈSE de doctorat, **2010**.
- [8] –**R. Poirot**, methodologie pour le passage en continu d'extraction de soluté a partir de matière végétale, thèse, **2007**.
- [9]- **A. Ladram, G. Camus**, La chromatographie, article, **2012**.
- [10]- **G. M. Amel**, caractérisation moléculaire des bactéries impliquées dans la biodégradation des hydrocarbures, thèse, **2014**.
- [11]- **A. Pennors**, analyse des lipides par chromatographie in fluence des conditions de culture, rapport de stage de maitrise de chimie, **1992**.
- [12]- www.bionis.fr
- [13] -<http://www.123bio.net/cours/chromato/gaz.html>
- [14]- **Y. Hautevelle**, Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales, these, **2005**.

Résultat et interprétation

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats d'analyses effectuées sur les huiles et les extraits.

Cinq huiles et cinq extraits ont fait l'objet de l'étude. Les huiles sélectionnées ont été échantillonnées de différents réservoirs ; conditionnées puis ils ont été transférées au laboratoire. Les roches mères sélectionnées ont été choisies considérant les valeurs de S1 et S2 enregistrées par la pyrolyse.

IV.1. Etude des huiles

IV.1.1. Etude par TLC/FID

La détermination de la composition par familles d'hydrocarbures (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) (Tab IV.1) sert à savoir la richesse des huiles en produits légers. Elle peut également aider à interpréter les résultats obtenus par CPGC, CGMS pour contrôler les transformations qui ont eu lieu dans les réservoirs (annexe.9, 10, 11, 12, 13).

La composition par familles d'hydrocarbures montre que les huiles contiennent une teneur élevée en hydrocarbures saturés et aromatiques et des faibles pourcentages des résines et des asphaltènes, ce qui correspond à la nature des huiles algériennes.

Les résultats obtenus par TLC/FID sont regroupés dans le tableau suivant :

Tab.IV.1 : Résultats d'analyses par TLC/FID

Huiles	%Saturé	% Aromatique	% Résines	%Asphaltènes
H1	72.20	23.5	3.90	0.40
H2	68.25	27.20	3.20	1.13
H3	64.75	26.85	5.10	3.3
H4	68.52	24.59	5.11	1.78
H5	68.70	24.02	5.30	1.98

Les pourcentages des fractions pétrolières se varient d'une huile à l'autre impactés par les transformations qui ont eu lieu dans les réservoirs.

Prenant l'exemple de H3, il est nettement remarquable que le pourcentage des saturés est affaibli influencé par la biodégradation, cela augmente la teneur en asphaltènes.

IV.1.2. Etude de la fraction légère par CPGC

Les résultats d'analyse de la fraction nC7 obtenus (Voir Annexe. 15, 25, 35, 45, 55). ont été insérés dans les diagrammes de Thompson (Tab.IV.2 Fig. IV.1), et de Halpern. (Tab.IV.3 ;Fig. IV : 2, 3 et 4).

Le diagramme établi par Thompson et modifié par Cañipa-Morales interprète la variation de pourcentage des molécules. On se basant sur la volatilité faible du toluène ($T_{\text{ébullition}}=110.6^{\circ}\text{C}$) et du méthylecyclohexane ($T_{\text{ébullition}}=100.9^{\circ}\text{C}$) par rapport au n-Heptane ($T_{\text{ébullition}}=98.5^{\circ}\text{C}$). Cependant, il a été présente précédemment que les n-alcanes sont prioritairement biodégradés, tandis que les aromatiques sont susceptibles de lessiver.

Tab.IV.2 : Résultats des rapports constitués le diagramme de Thompson.

Les huiles	nC7/1-MCH	Toluène/nC7
H1	1,62	0,08
H2	0,72	0,40
H3	0,16	0,23
H4	0,82	0,08
H5	0,78	0,12

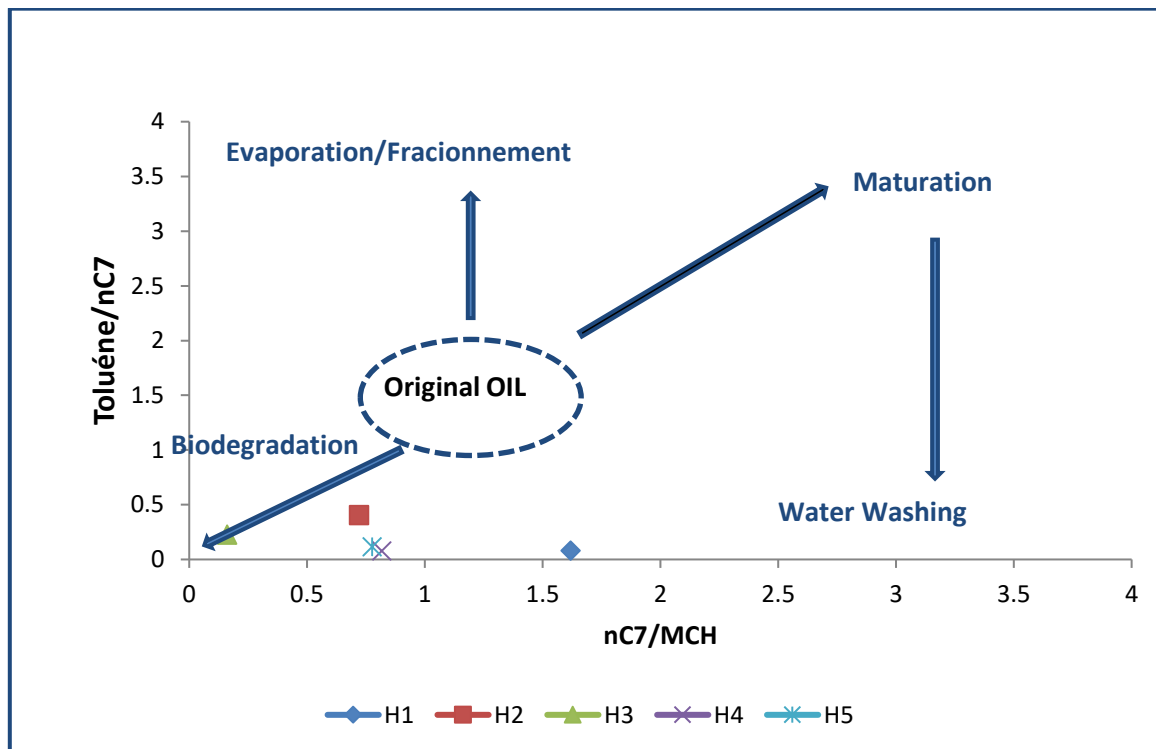


Fig.IV.1 : Diagramme de THOMPSON

Référant au diagramme de Thompson, il a été constaté que les huiles **H4** et **H5** ont subi une légère biodégradation et un léger l'essévage à l'eau. L'huile **H2** a subi une légère biodégradation tandis que **H1** est faiblement lessivée, et pour **H3** il a été observé qu'elle est affectée par une biodégradation. (Fig. IV : 2, 3 et 4).

Halpern a développé le diagramme étoile de transformations C_7 , utilisé pour détecter les variations dans la composition des huiles et condensats causées par les transformations

(biodégradation, lavage à l'eau et évaporation). Huit (08) rapports sont portés sur ce diagramme avec un ordre décroissant de leur sensibilité à la biodégradation, et sont désignés de Tr1 à Tr8.

Le paramètre Tr1 mesure l'affectation des huiles par le lessivage à l'eau, quant aux autres rapports Tr2 à Tr7, ils estiment l'affectation des huiles par la biodégradation et enfin le paramètre Tr8 qui est le plus stable et n'est affecté par aucune transformation.

Les résultats des rapports de Tr1 à Tr8 sont regroupés dans le tableau suivant :

Tab.IV.3 : Résultats des rapports constitués le diagramme de Halpern

	Tr1	Tr2	Tr3	Tr4	Tr5	Tr6	Tr7	Tr8
H1	0,73	9,31	3,75	2,84	2,84	5,75	0,78	1,83
H2	7,79	19,31	7,15	7,03	14,18	9,83	1,34	3,88
H3	2,98	13,18	5,73	5,32	11,05	10,48	1,096	4,41
H4	0,57	7,48	3,86	3,47	7,33	9,17	0,99424	3,34
H5	0,82	7,01	3,21	2,58	5,79	9,14	1,01	3,395

Insérant les valeurs obtenus dans le diagramme de Halpern, des courbes ont été tracés, la variation des allures de ces courbe permet l'estimation des transformations qui ont eu lieu, les résultats obtenus sont comparés aux ceux déduits par le diagramme de Thompson.

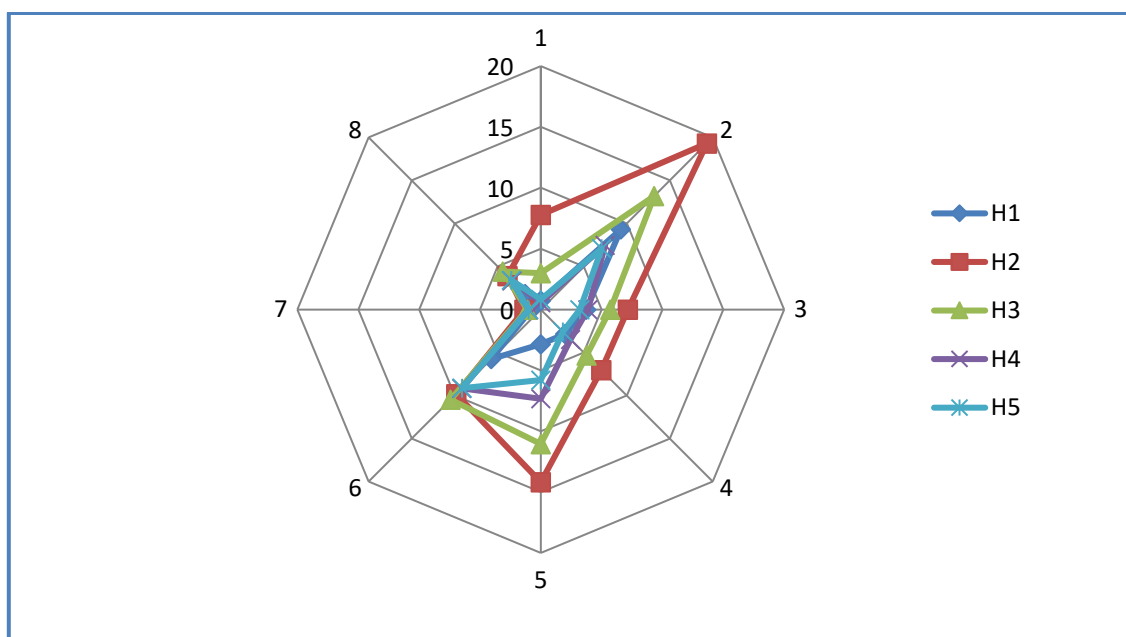


Fig.IV.2: Diagramme de Helpert

Les valeurs modérées de Tr1 et Tr2 confirment que les huiles **H4** et **H5** ont subis un léger lessivage à l'eau et une légère biodégradation. L'huile **H2** est affectée par une légère biodégradation traduite par la valeur du Tr2. En revanche l'huile **H1a** a été impactée par un léger lessivage à eau. Enfin le diagramme illustre une faible biodégradation de l'huile **H3** (fig.IV.2).

IV.1.3. Etude de la fraction lourde par CPGC

La distribution des n-alcanes obtenue par les chromatogrammes de la fraction lourde (annexe. 14, 24, 44, 54, 64) de toutes les huiles est unimodale régulièrement décroissante indiquant un **type marin** de la matière organique.

Les rapports de Pr/ph, Pr/nC₁₇, Ph/nC₁₈ obtenus par la CPGC des huiles sont regroupés dans le tableau suivant :

Tab.IV.4 : Les rapports Pr/ph, Pr/nC₁₇, Ph/.

Huiles	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈
H1	1,60	0,33	0,25
H2	1,57	0,27	0,20
H3	1,67	0,24	0,17
H4	1,67	0,27	0,19
H5	1,55	0,36	0,27

Les valeurs du rapport **Pr/Ph** oscillent entre 1.55 et 1.67 montrant que ces huiles sont issues d'un **milieu relativement réducteur** (Tab.II.1).

Les valeurs de deux rapports **Pr/nC₁₇** et **Ph/nC₁₈** varient entre 0.24 et 0.36 et entre 0.17 et 0.27 respectivement infirmant **la maturité** des huiles.

Les rapports calculés sont ensuite insérés dans les diagrammes en dessous, la position de l'échantillon reflète le paramètre recherché.

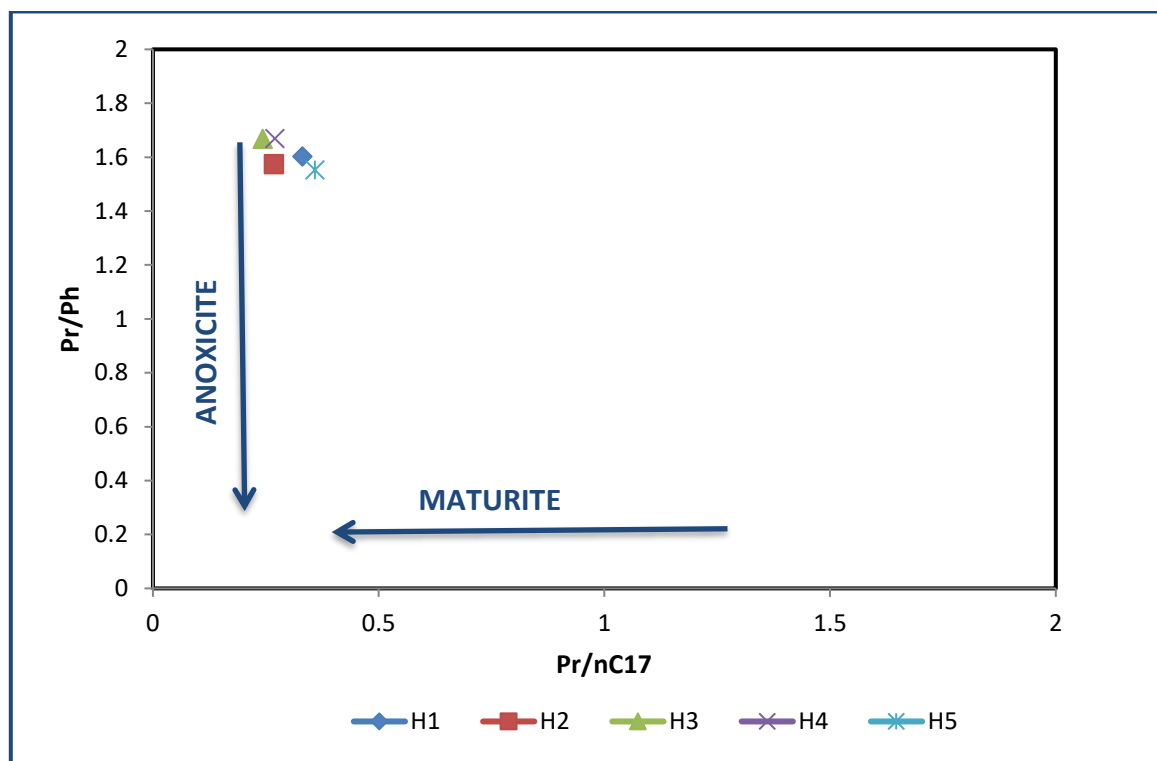


Fig. IV.3: Diagramme de l'anoxicité-maturité

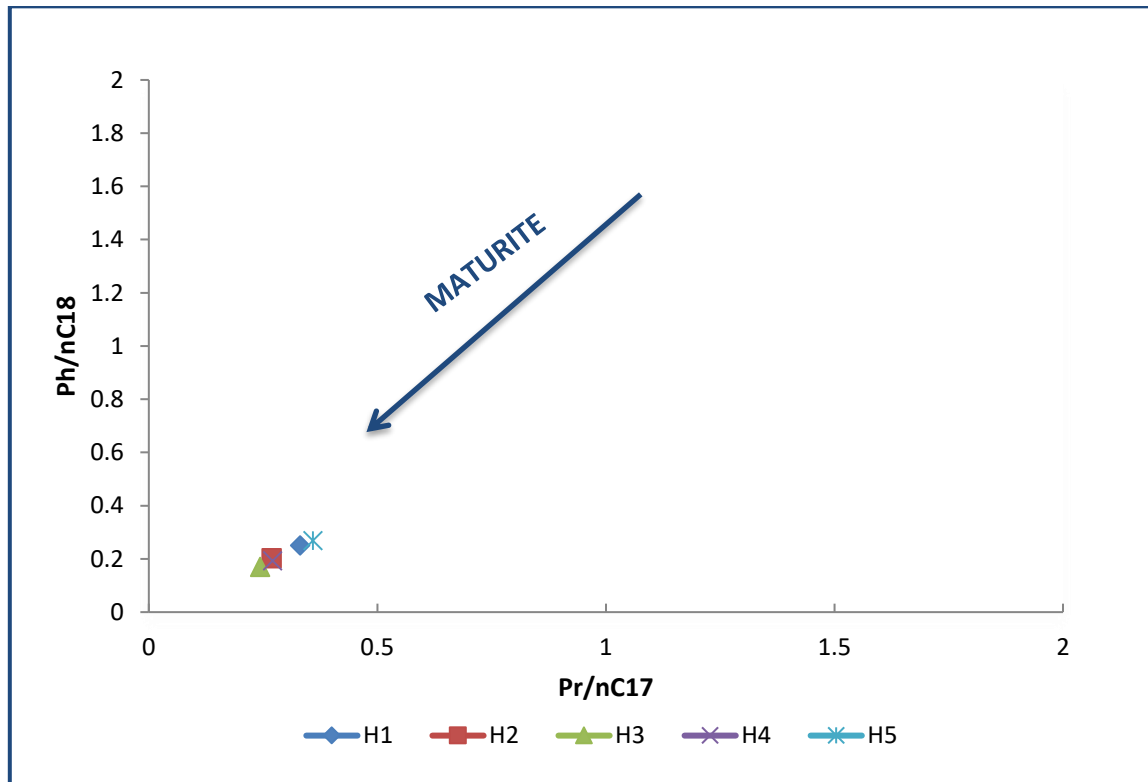


Fig. IV.4 : Diagramme de maturité

Les valeurs des deux rapports K1 et K2 regroupés dans le tableau Tab.VI.5 ainsi les diagrammes qui correspondent sont affichés ci dessous :

Tab.VI.5 : Les coefficients géochimique K1 et K2

Les huiles	K1	K2
H1	0,79	1,89
H2	0,86	1,82
H3	0,82	1,79
H4	0,74	1,82
H5	0,78	1,60

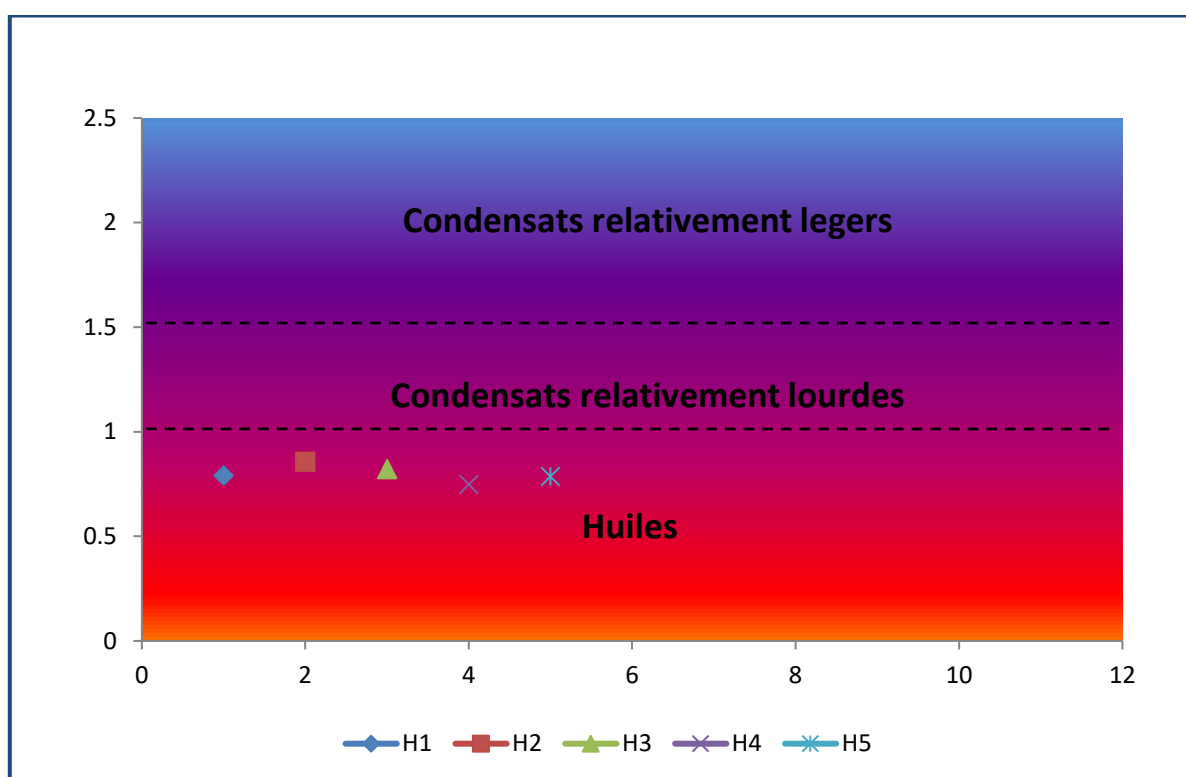


Fig.IV.5 : Diagramme de Coefficient géochimique K1

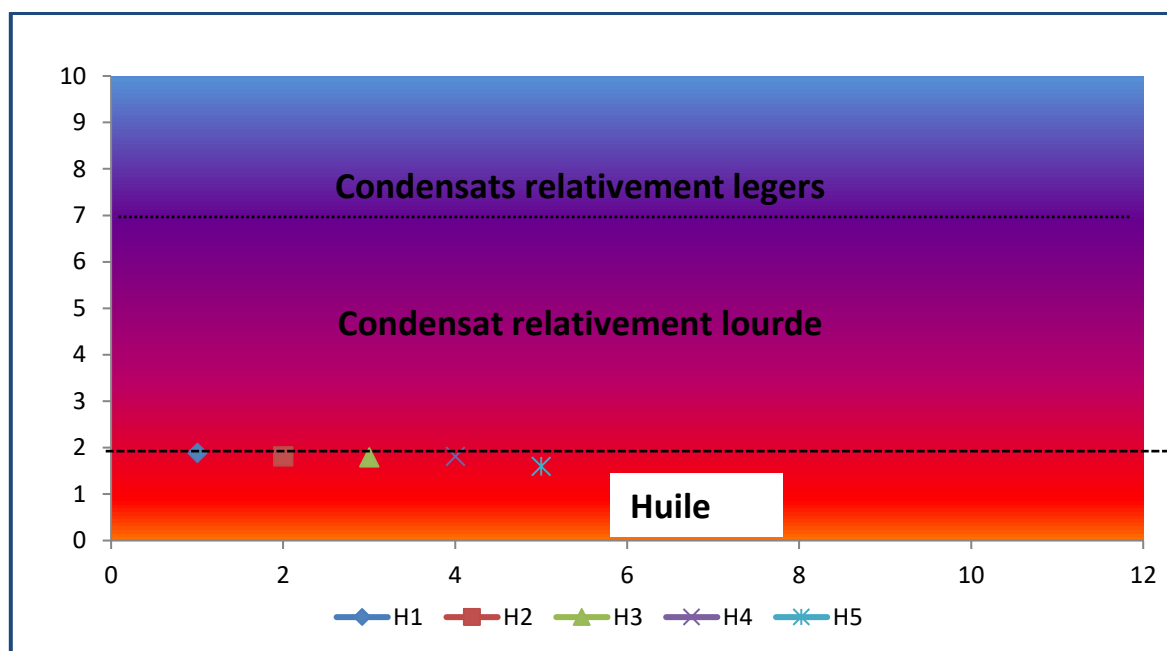


Fig. IV.6 : Diagramme de Coefficient géochimique K2

Référant aux diagrammes illustrés dans les figures fig. IV.5, 6 et le Tab .VI.5 il a été observé que les valeurs de **K1** et **K2** varient entre 0.74 et 0.86 et entre 1.6 et 1.89 respectivement, qui indiquent que toutes les huiles étudiées sont relativement légères.

VI.1.4. Etude de la fraction saturée par GC/MS

Les fractions saturées des huiles récupérées de la CPL sont ensuite analysées par GCMS. Les résultats d'analyses obtenus (annexe.18, 19, 28, 29, 38, 39, 48, 49, 58, 59) résumés dans le tableau Tab.IV.6 ainsi que les différents diagrammes tracés sont illustrés ci-dessous.

Tab.IV.6 : Résultats d'analyse par GC/MS des huiles

Les huiles	Le type		Milieu de dépôt		La maturité	
	C23tri/C23tri+C30hop	C29 $\alpha\alpha$ R/C30hop	C29norhop/C30hop	Ts/Ts+Tm	C29 $\alpha\alpha$ S/C29 $\alpha\alpha$ S+C29 $\alpha\alpha$ R	C29 $\beta\beta$ /C29 $\beta\beta$ +C29 $\alpha\alpha$
H1	0,234	0,06	0,89	0,60	0,48	0,69
H2	0,62	0,13	0,67	0,53	0,54	0,48
H3	/	/	/	/	/	/
H4	/	/	/	/	/	/
H5	0,40	0,20	0,35	0,70	0,48	0,45

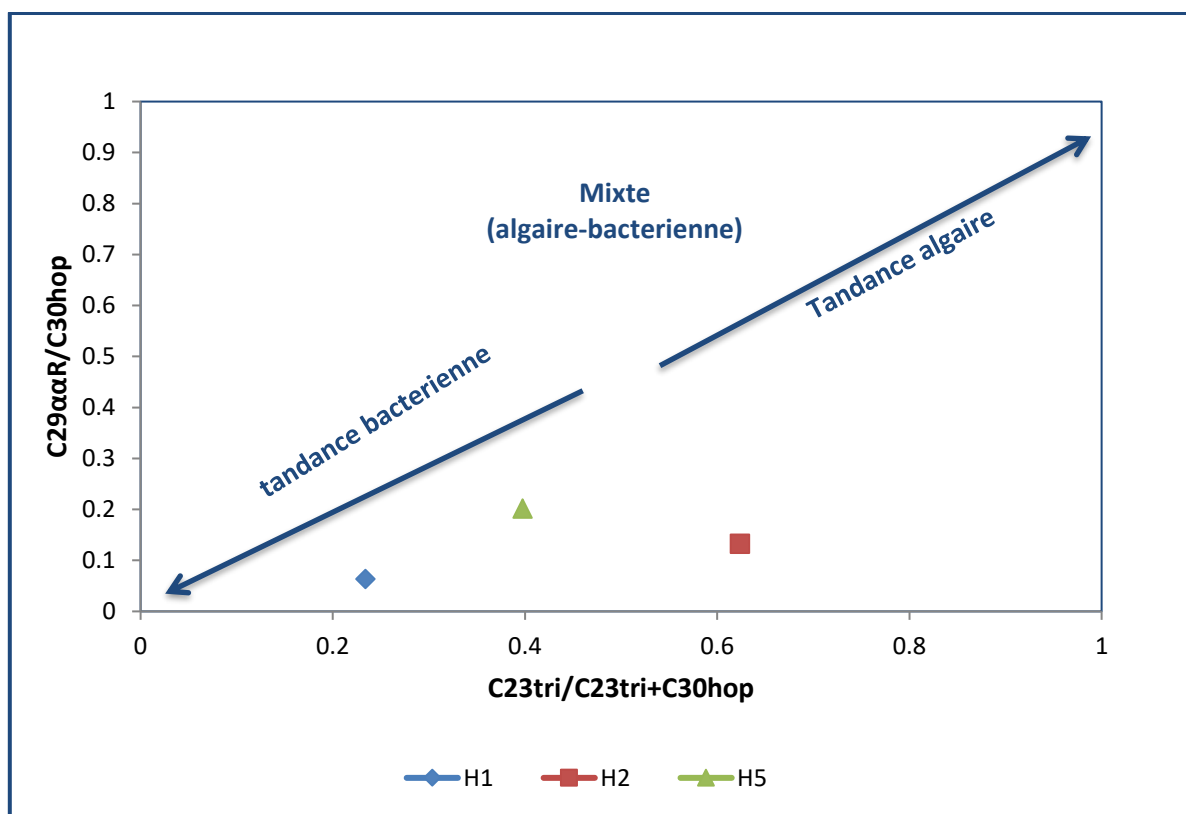


Fig. IV.7 : Diagramme de type de matière organique

La valeur du rapport $C23tri/(C23tri+C30hop)$ de 0.23 et celle du rapport $C29\alpha\alpha R/C30hop$ de 0.06 révèlent une matière organique de type **marin mixte (alguaire- bactérien) à tendance bactérien** (fig. IV.7 et Tab.IV.6).

L'huile **H2** est issue d'une matière organique de type **marin mixte à tendance algaire**, déduit par les valeurs des deux rapports $C23tri/(C23tri+C30hop)$ et $C29\alpha\alpha R/C30hop$ qui sont respectivement de 0.62 et 0.13 (fig. IV.7 et Tab.IV.6).

L'huile **H5** est générée par une matière organique **marine algaire bactérienne** montré par la valeur de rapport $C23tri/(C23tri+C30hop)$ de 0.4, et la contribution modérée des algues interprété par la valeur moyennement élevé de rapport $C29\alpha\alpha R/C30hop$.

Pour les huiles **H3** et **H4**, la disparition des biomarqueur triterpène et stérane (annexe.38, 39, 48, 49) qui probablement due à l'état de maturité avancée n'a pas offert la possibilité de déterminer le type de la matière organique. (Fig. IV.7 et Tab.IV.6).

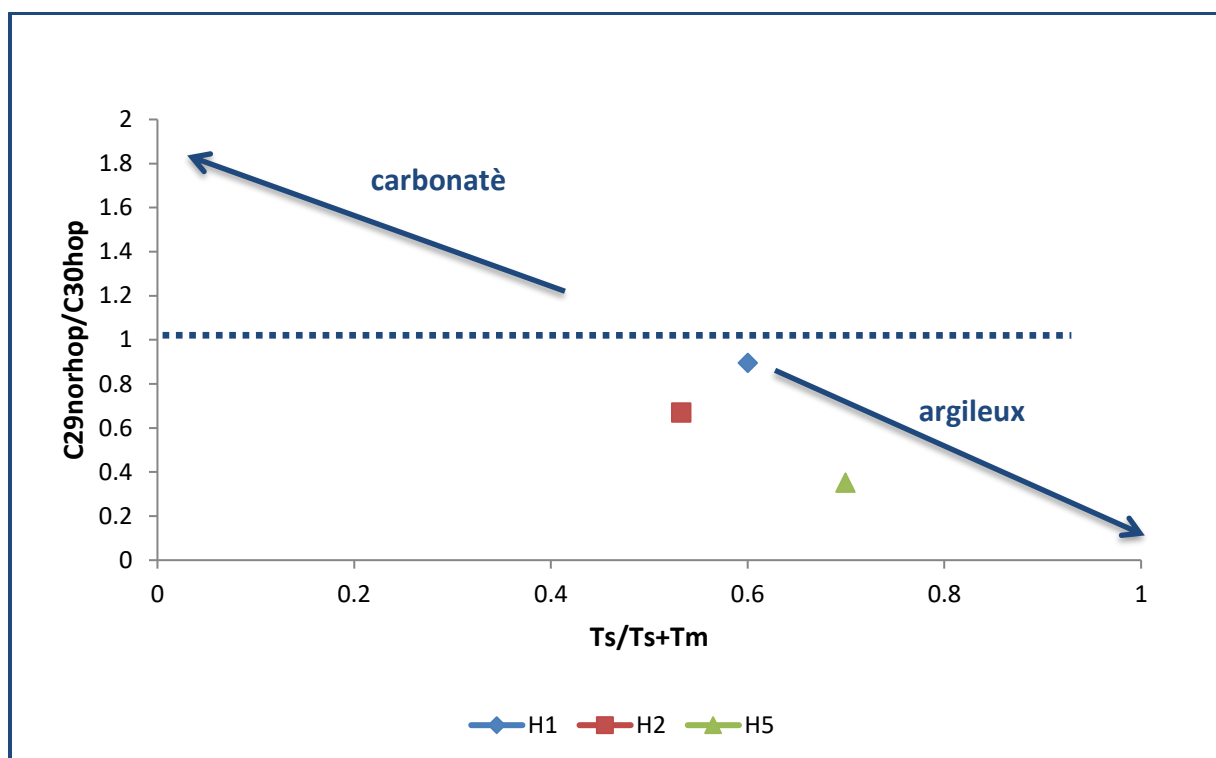


Fig. IV.8 : Diagramme de milieu de dépôt

Les valeurs du rapport **C29Nhop/C30hop** qui sont inférieure à 1, du rapport **Ts/Ts+Tm** varient entre 0.53 et 0.70 ; la faible présence des **C24 TétraCyc** dans le fragmentgramme de l'ion **191** ; et la prédominance des **C34 HomoHop** par rapport **C34** montrent que les huiles **H1**, **H2** et **H5** ont été déposées dans un **milieu argileux** (fig. IV.8 et Tab.IV.6).

Pour les huiles **H3** et **H4** ; le type n'a pas été distingué à cause de l'absence des biomarqueurs.

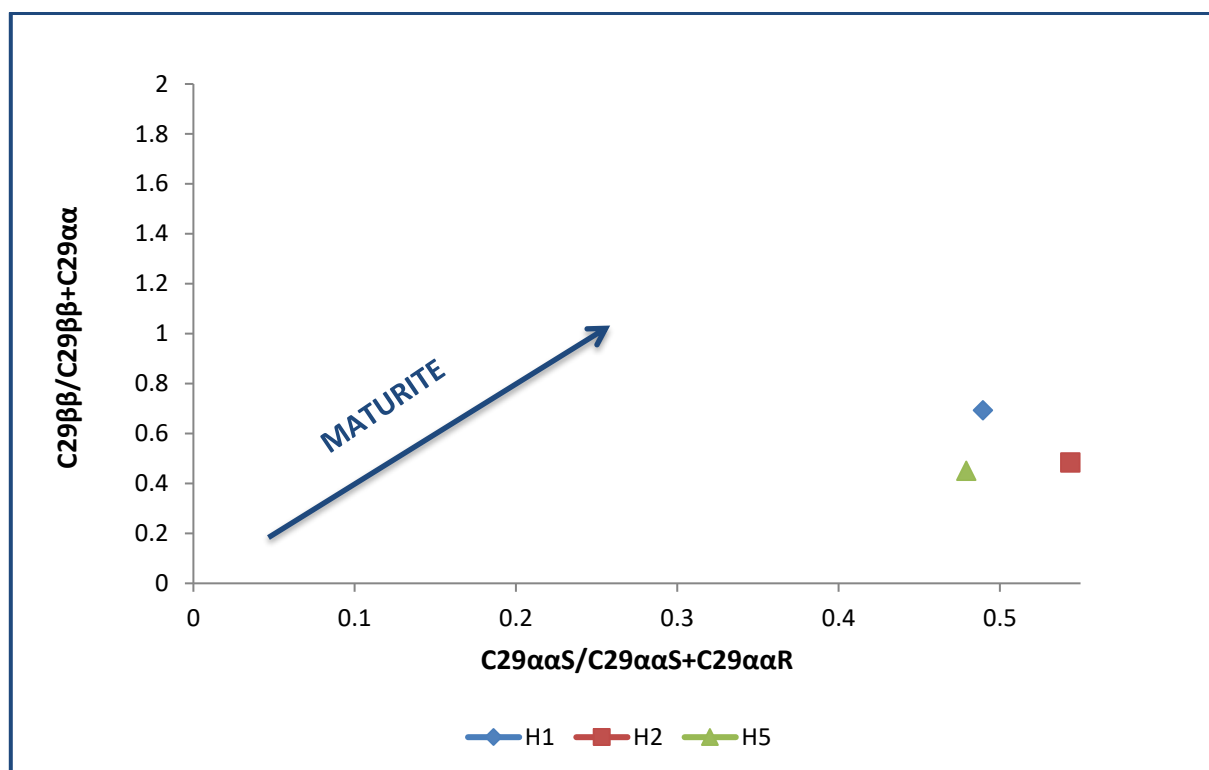


Fig. IV.9 : Diagramme de maturité

Référant au rapport indicateur de maturation $C29\alpha\alpha S / C29\alpha\alpha S + C29\alpha\alpha R$ varie entre 0.48 et 0.54, également $C29\beta\beta / C29\beta\beta + C29\alpha\alpha$ qui varie entre 0.45 et 0.69 ; il a été déduit que les huiles **H1**, **H2** et **H5** sont **matures** (fig. IV.9 et Tab.IV.6).

Pour les huiles **H3** et **H4** ; la disparition des biomarqueurs pentacycliques et les stérane régulier avec la préservation du quelques terpènes tricycliques montre un état de maturité moyennement avancé (annexe.38, 39, 48, 49).

La maturité des huiles **H1**, **H2** et **H5** est confirmée par les valeurs du rapport $Ts / Ts + Tm$ qui sont entre 0.53 et 0.69 (Tab.IV.6).

IV.1.5. Etude de la fraction aromatique par GC/MS

Le tableau IV.7 qui regroupe les différents rapports calculés ainsi que les diagrammes tracés pour la fraction aromatique des huiles (annexe.21, 22, 23, 31, 32, 33, 41, 42, 43, 51, 52, 53, 61, 62, 63) sont présentés en dessous :

Tab.IV.7 : Les résultats des fractions aromatiques des huiles par GC/MS

Les huiles	MPI-1	Req%	MDBTR
H1	0,76	0,85	9,94
H2	0,88	0,93	10,96
H3	0,89	0,94	12,96
H4	0,99	0,99	9,82
H5	0,61	0,76	2,92

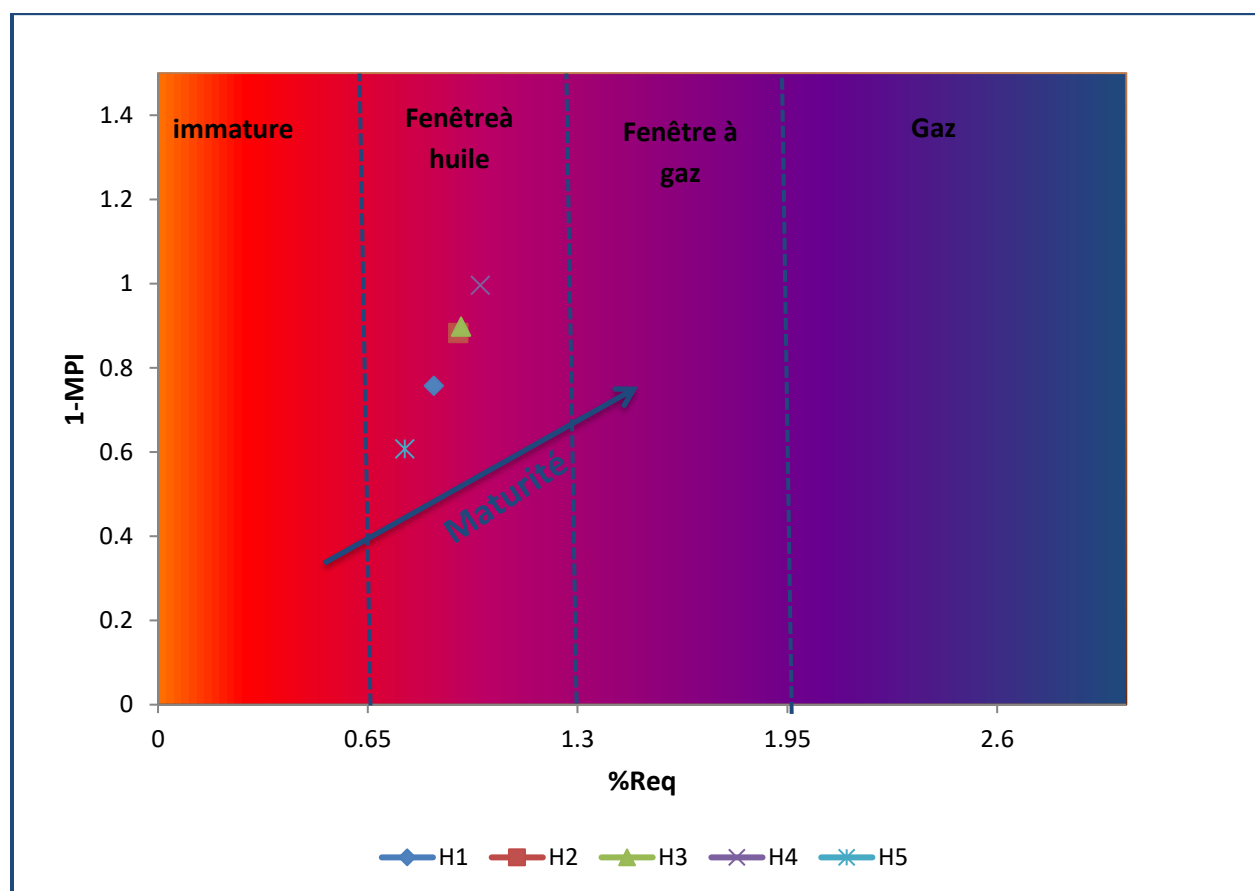


Fig. IV.10 : Diagramme de la maturité des huiles

Les valeurs de la vitrinite réflectance équivalente **Req%** des huiles **H1**, **H2**, **H3**, **H4** et **H5** oscillent entre 0.76 et 0.99 confirment la maturité des huiles (Référant au diagramme kilops et kilops(1994) (annexe.104). Cependant ; et d'après les valeurs de **Req%** et **MDBTR**, il a été constaté que la maturité des huiles H3 et H4 est moyennement avancée par rapport celle des huiles H2 ; H1 ; et H5.

IV.2. Etude des extraits

Les extraits récupérés lors de l'extraction par soxhlet, ont subi le même protocole analytique que les huiles.

Les résultats d'analyses obtenus regroupés dans le tableau Tab.IV.8 ainsi que les différents diagrammes tracés sont illustrés ci-dessous.

IV.2.1. Etude de la fraction lourde par CPGC

La distribution des n-alcanes des extraits **ex1**, **ex2**, **ex3**, **ex4**, et **ex5** est régulièrement décroissante (annexe.65, 73, 81, 89, 97) indiquant une origine **marine** de la matière organique.

Tab.IV.8 : Les rapports Pr/ph, Pr/nC₁₇, Ph/nC₁₈ des extraits

Les extraits	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈
Ex1	1,13	0,44	0,88
Ex2	1,60	0,07	0,02
Ex3	1,14	0,78	0,52
Ex4	1,11	0,48	0,49
Ex5	1,11	0,41	0,46

La variation des valeurs du rapport **Pr/Ph** entre 1.13 et 1.60, montre que ces extraits sont issus d'un **milieu relativement réducteur**.

Les valeurs des deux rapports **Pr/nC₁₇** et **Ph/nC₁₈** oscillent entre 0.07 et 0.48 et entre 0.02 et 0.49 respectivement, infirme que les extraits **ex2**, **ex 4** et **ex 5** sont probablement mature. Tandis que les extraits **ex1** et **ex3** sont peut-être immature constaté par les valeurs de ces derniers rapports de 0.44, 078 et de 0.88, 0.52 respectivement.

La maturité des extraits est estimée par les autres paramètres.

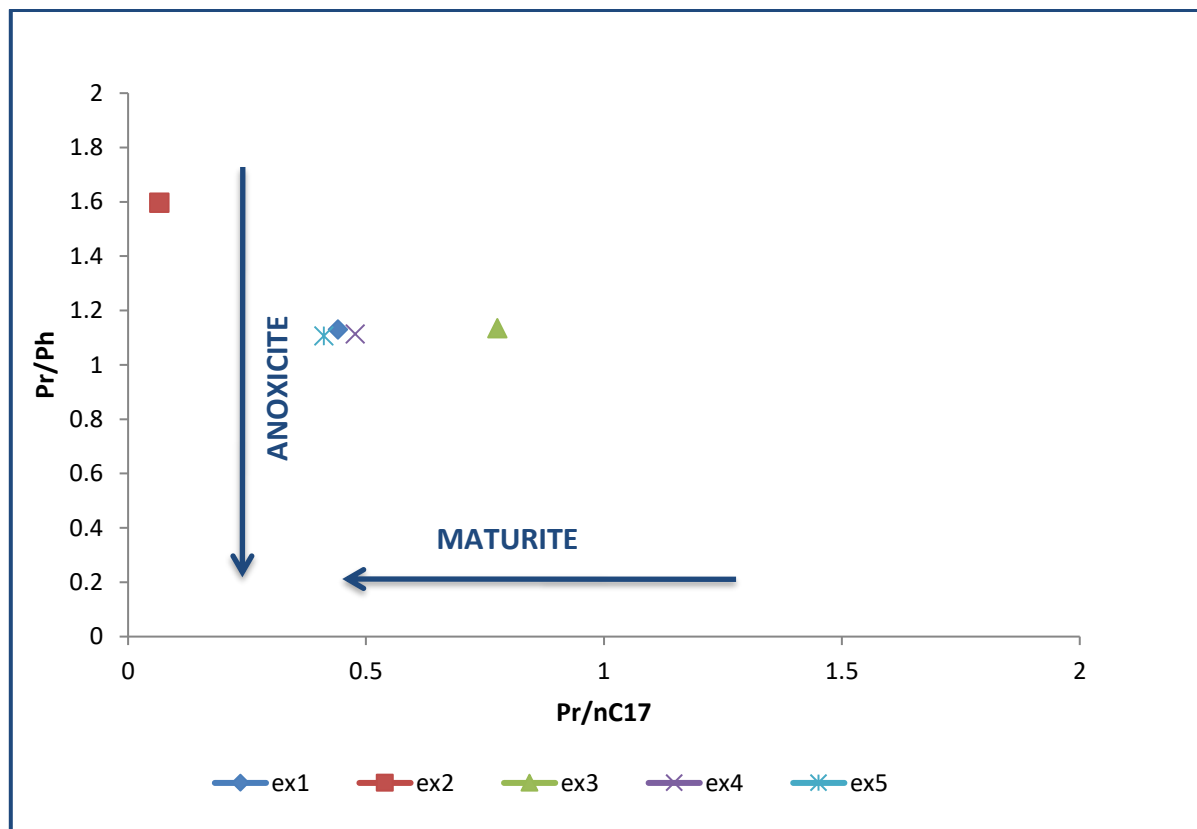


Fig.IV.11 : Digramme d'Anoxicite-maturité.

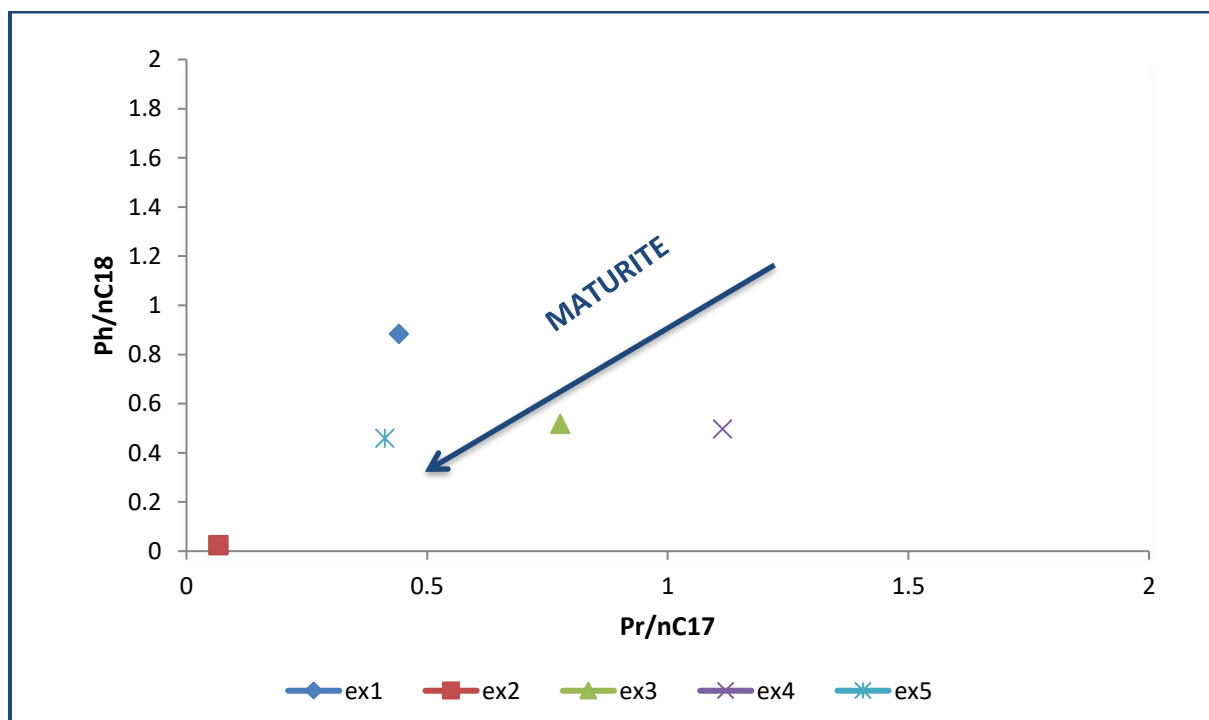


Fig.IV.12 : Digramme de maturité.

IV.2.2. Etude de la fraction saturée des extraits par GC/MS

Les résultats obtenus par GC/MS des extraits (annexe.66, 67, 74, 75, 82, 83, 90, 91, 98, 99) résumé dans le tableau Tab.IV.9 et les différents diagrammes obtenus sont en dessous.

Tab.IV.9 : Résultats obtenus par GC/MS des extraits

	Le type		Milieu de dépôt		La maturité	
	C23tri/ C23tri+C30 hop	C29 $\alpha\alpha$ R/ C30hop	C29norhop/ C30hop	Ts/ Ts+Tm	C29 $\alpha\alpha$ S/ C29 $\alpha\alpha$ S+C29 $\alpha\alpha$ R	C29 $\beta\beta$ / C29 $\beta\beta$ +C29 $\alpha\alpha$
Extrait 1	0,20	0,15	0,96	0,55	0,54	0,46
Extrait 2	0,52	0,11	1,17	0,39	0,52	0,52
Extrait 3	0,13	0,08	0,66	0,21	0,49	0,42
Extrait 4	0,09	0,25	0,28	0,44	0,42	0,35
Extrait 5	0,17	0,06	0,22	0,71	0,41	0,51

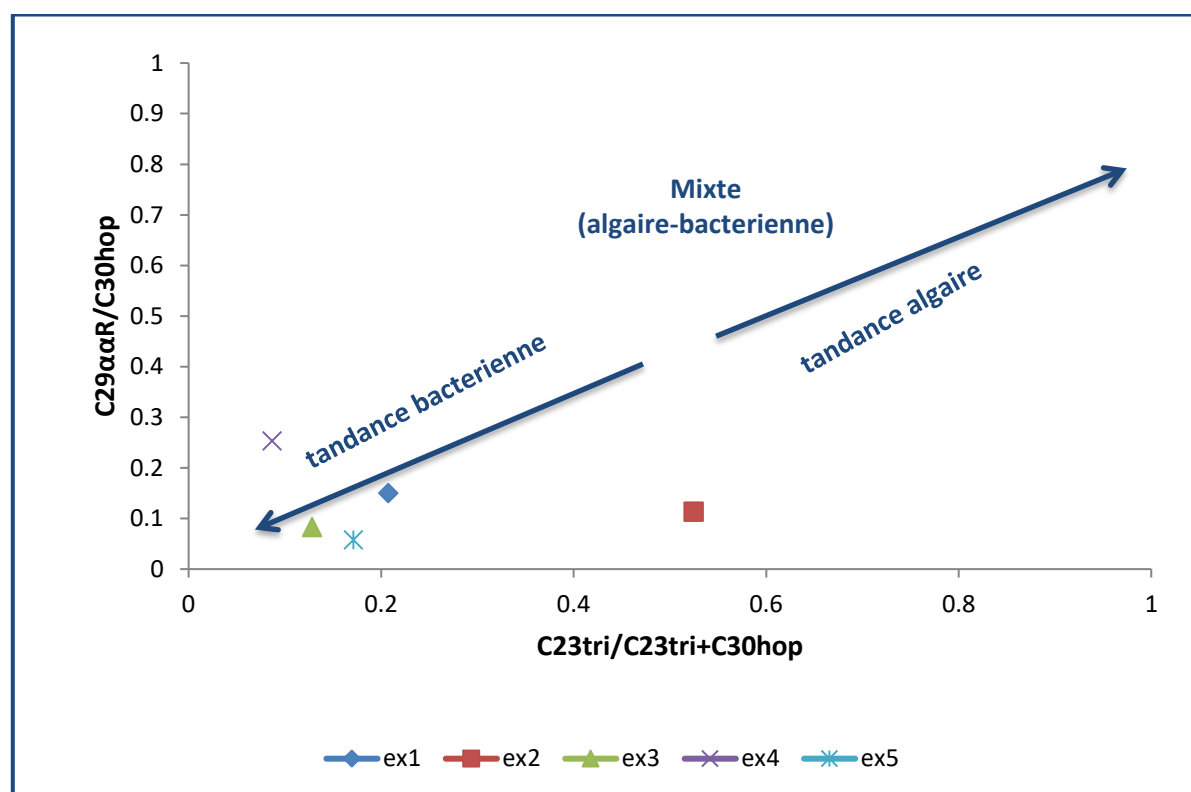


Fig. IV.13 : Diagramme de type de matière organique

L'extrait **ex1** est généré par une matière organique de type **marin mixte à tendance bactérienne** montrant la valeur de rapport $C23\ tricy / (C23\ tricy + C30\ hop)$ de 0.20 et celle de $C29\alpha\alpha R / C30hop$ de 0.15 (fig. IV.13 et Tab.IV.9).

L'extrait **ex2** est généré par un matière organique de **type marin mixte** vu la valeur de rapports **C23 tricy/ (C23 tricy+C30 hop)** de 0.52 et celle du rapport **C29 $\alpha\alpha$ R/ C30hop** qui est de l'ordre de 0.11 (voir fig. IV.13 et Tab.IV.9).

Les extraits **ex3**, **ex5** sont générés par une matière organique de type **marin bactérien**, déduit par les valeurs de rapport **C23tricy/(C23tricy+C30 hop)** qui sont de 0.13, et 0.17 et celles du rapport **C29 $\alpha\alpha$ R/ C30hop** qui sont de 0.08 et 0.056 respectivement (fig. IV.13 et Tab.IV.9).

La valeur de rapports **C23 tricy/ (C23 tricy+C30 hop)** qui est de **0.09** et celle du rapport **C29 $\alpha\alpha$ R/ C30hop** de 0.25 révèlent une matière organique de **marine mixte à tendance bactérienne** de l'extrait **ex4** (voir fig. IV. 13 et Tab.IV.9).

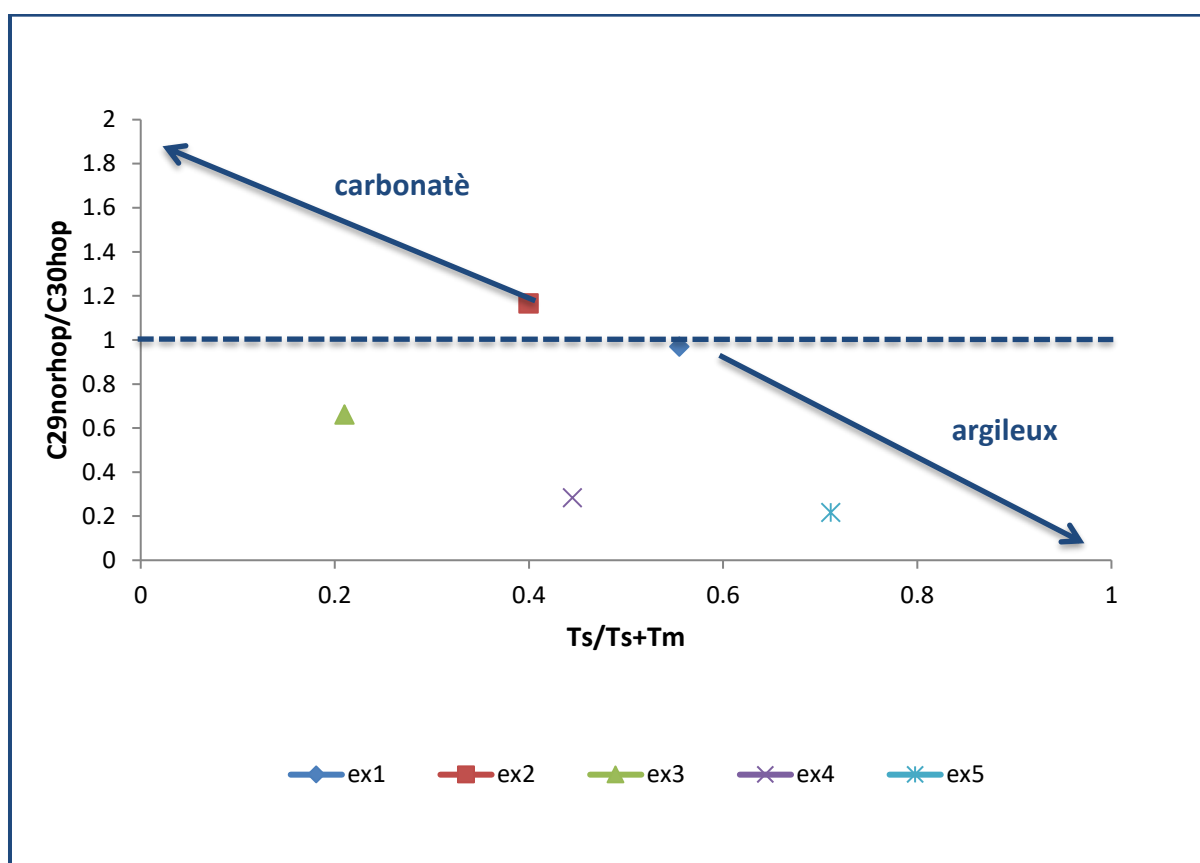


Fig.IV.14 : Diagramme de milieu de dépôt.

Les valeurs du rapport **C29Nhop/C30hop** inférieur à 1, la transformation importante du **Tm** en **Ts** traduite par les fortes valeurs du rapport **Ts/Ts+Tm** dans les extrait argileux, la faible présence de **C24 Tétra Cyc** et la prédominance des **C34 HomoHop** par rapport les **C35** dans le

fragmentgramme de la fraction saturée montrent que les extraits **ex1, ex3, ex4 et ex5** sont déposés dans un **milieu argileux** (Tab.IV.9 et fig.IV.14).

En revanche l'extrait **ex2** est déposé dans un **milieu carbonaté** justifié par la valeur de rapport **C29Nhop/C30hop** supérieur à 1 et la dominance de **C35 HomoHop Tétra Cyc** par rapport les **C34** (fig.IV.14 et Tab.IV.9).

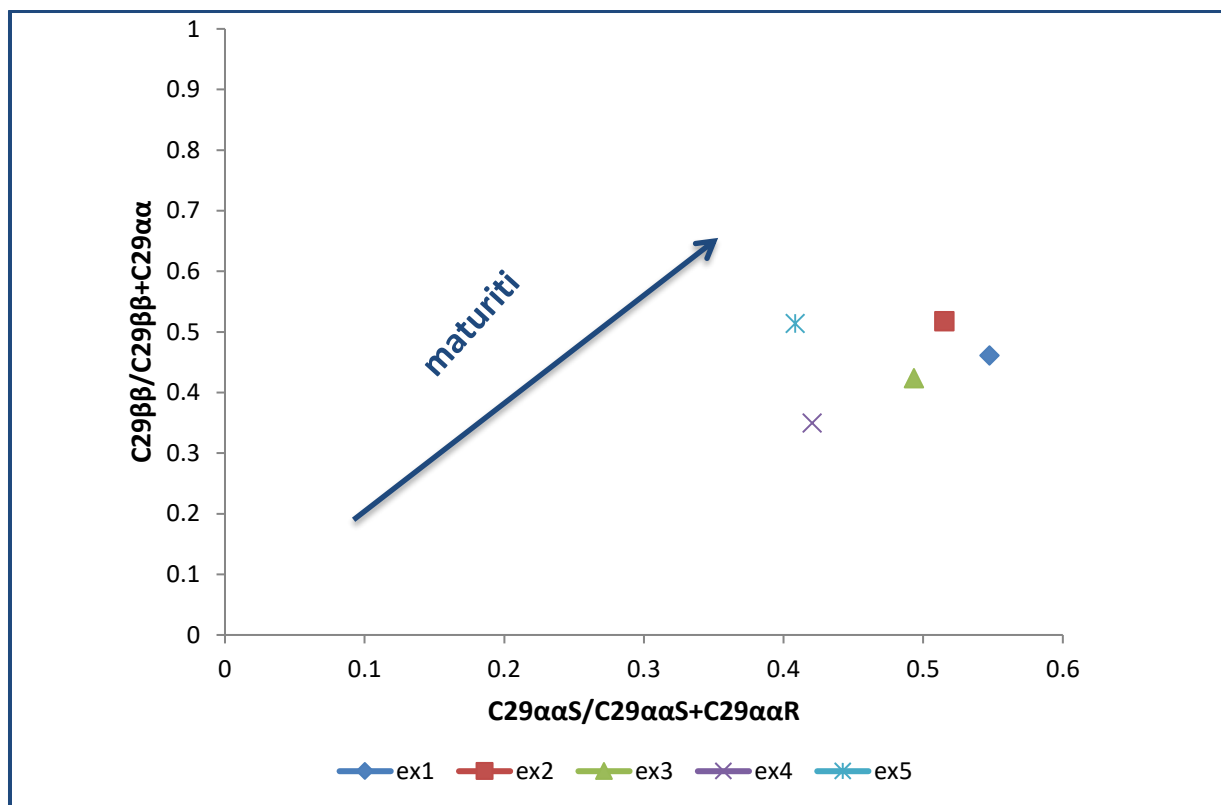


Fig. IV.15 : Digramme de maturité.

Tenant compte la valeur de rapport indicateur de maturation **C29ααS/C29ααS+C29ααR** varie entre 0.41 et 0.54 et celle de **C29ββ/ C29ββ+C29αα** variant entre 0.46 et 0.52, il a été déduit que les extraits **ex1, ex2, et ex5** sont **matures** (fig.IV.15 et Tab.IV.9).

L'extrait **ex3, Ex4** sont immature interprété par la faible valeur de **Ts/ Ts+Tm** de 0.21 et 0.44 respectivement, et celles de **C29ββ/C29ββ+C29αα** de 0.42 et 0.35 qui sont moyennement faibles.

IV.2.3. Etude la fraction aromatique par GC/MS

Les différents résultats d'analyses de la fraction aromatique des extraits (annexe.69,70, 71,77,78,79,85,86,87,93,94,95,101,102,103) par GC/MS sont établies le tableau IV.10 :

Tab.IV.10 : Les résultats de la fraction aromatique des extraits par GC/MS

Les extraits	MPI-1	Req%	MDBTR
extrait 1	0,65	0,79	1,74
extrait 2	0,99	0,99	6,52
extrait 3	0,62	0,77	0,79
extrait 4	0,41	0,64	1,60
extrait 5	0,51	0,71	5,79

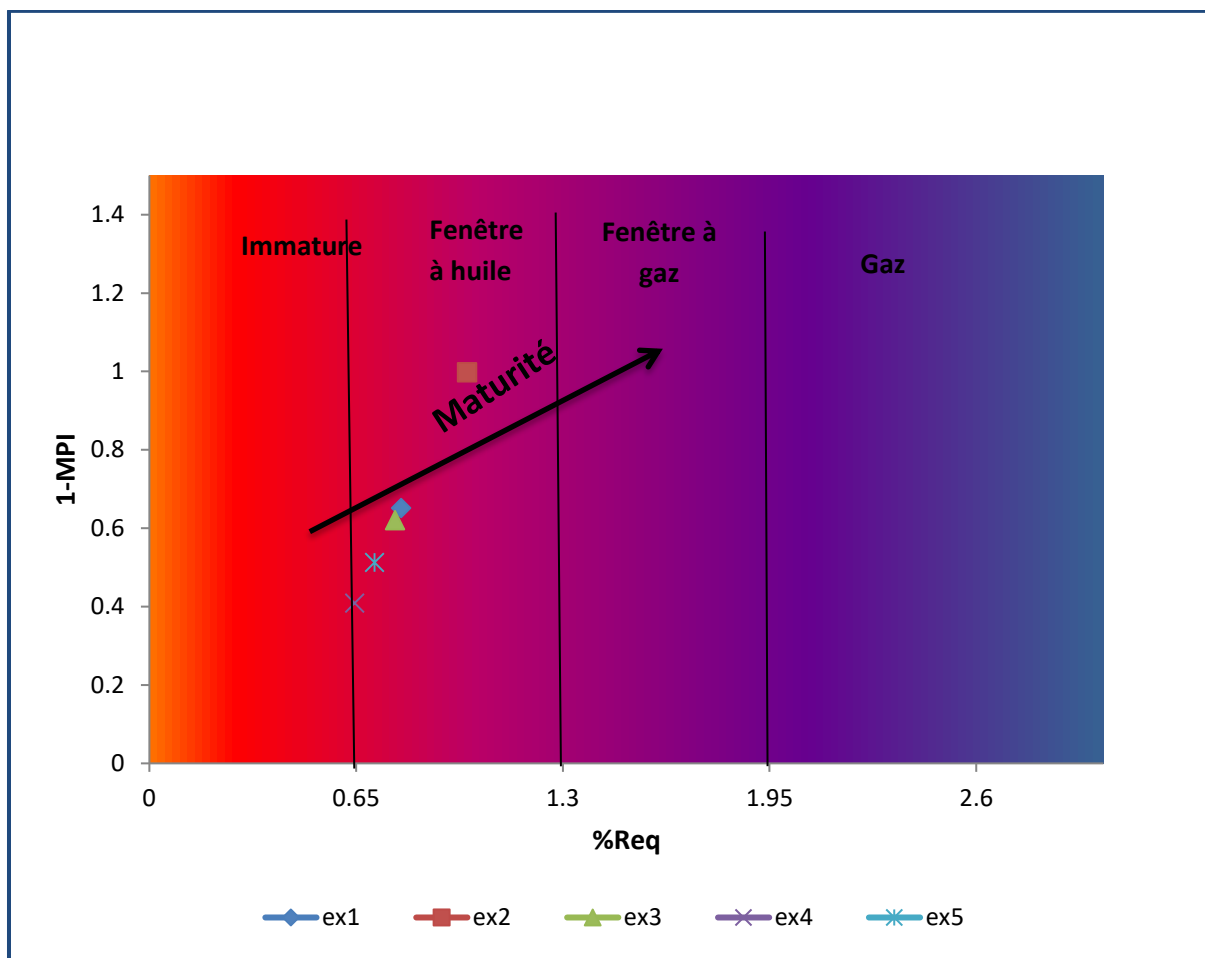


Fig.IV.16 : Diagramme de maturité.

Les valeurs du vitrinite Réflectance équivalente **Req%** des extraits **ex1**, **ex2**, et **ex5** sont respectivement 0.79, 0.99, 0.71 et celles de **MDBTR** de 1.74, 6.54, 5.79 respectivement confirment la maturité des extraits (Voir fig.IV.16 et Tab.IV.10 et annexe 104).

La valeur du **Req%** de 0.77 ainsi que la faible valeur du rapport **MDBTR** attestent l'immaturité de l'extrait **ex3** (Voir fig.IV.16 et Tab.IV.10 et annexe.104).

L'ex4 est **immature** montré par la faible valeur de la Req% de 0.64 (Voir fig.IV.16 et Tab.IV.10 et annexe.104).

IV.3. Les corrélations

IV.3.1. Corrélation huile/huile

Les résultats d'analyses par CPGC et GCM ont mené à classer les huiles en quatre groupes selon leurs origines :

- 1^{er} groupe renferme l'huile **H1** qui a été générées par une matière organique de type **marin mixte à tendance bactérien**.
- 2^{ème} groupe, l'huile **H2** qui est issue d'une matière organique **marine mixte à tendance algale**.
- 3^{ème} groupe, l'huile **H5** qui a été générées par une matière organique **mixte**.
- 4^{ème} groupe renferme les huiles **H3** et **H4** qui ont eu une disparition des biomarqueurs terpène et stérane, donc il n'est pas possible de caractériser leur type.

Les huiles **H1**, **H2** et **H5** sont déposées dans un **milieu argileux relativement réducteur**, et **matures**.

Le digramme étoile de corrélations C₇ est constitué de cinq rapports calculés à partir de composés très résistants aux effets de transformations et sont par conséquent utilisés pour les corrélations, ces rapports sont désignés de **C1** à **C5** qui sont regroupés dans le tableau suivant

Tab.IV.11 : Les résultats des rapports C1 à C5

Huiles	C1	C2	C3	C4	C5
H1	0,11	0,48	0,23	0,06	0,13
H2	0,13	0,47	0,24	0,09	0,07
H3	0,14	0,37	0,34	0,08	0,07
H4	0,13	0,44	0,28	0,07	0,08
H5	0,10	0,54	0,23	0,06	0,07

Les valeurs calculées sont ensuite projetées dans le diagramme en dessous :

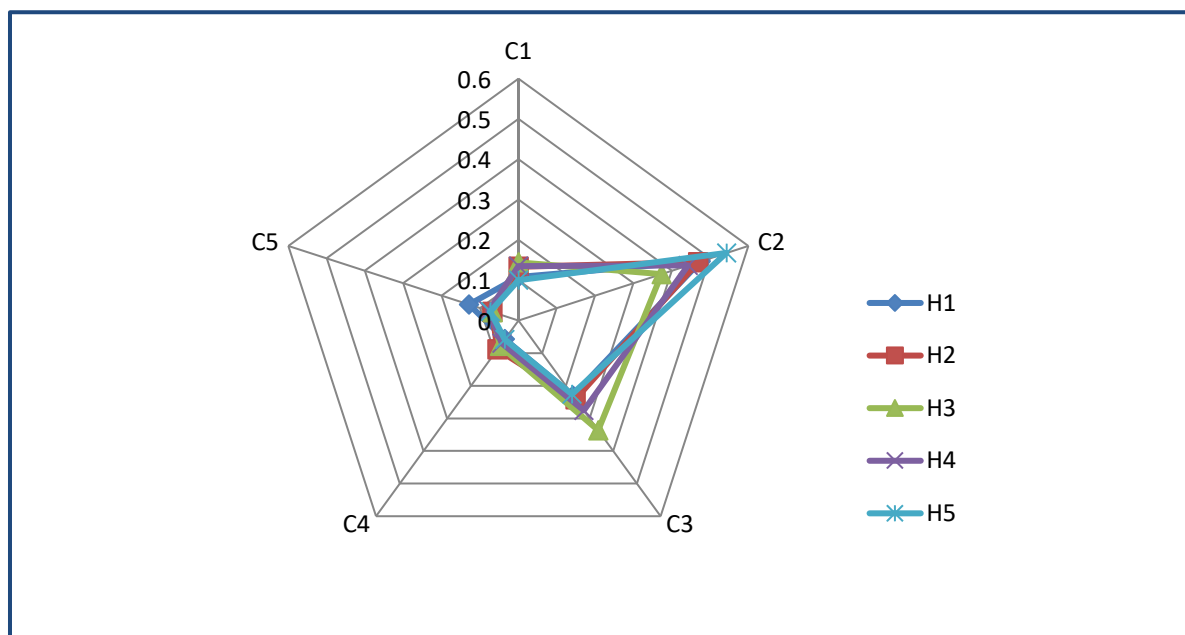


Fig. IV.17 : Digramme étoile de corrélations deHalpernC₇

Le diagramme au-dessus illustre qu'il n'existe pas des liens génétiques entre les cinq huiles étudiées, ce qui infirme qu'ils sont issus de source différente.

Les différents paramètres calculés des huiles sont insérés dans un diagramme (Fig.IV.18), l'allure obtenue peut servir à estimer la similitude des huiles.

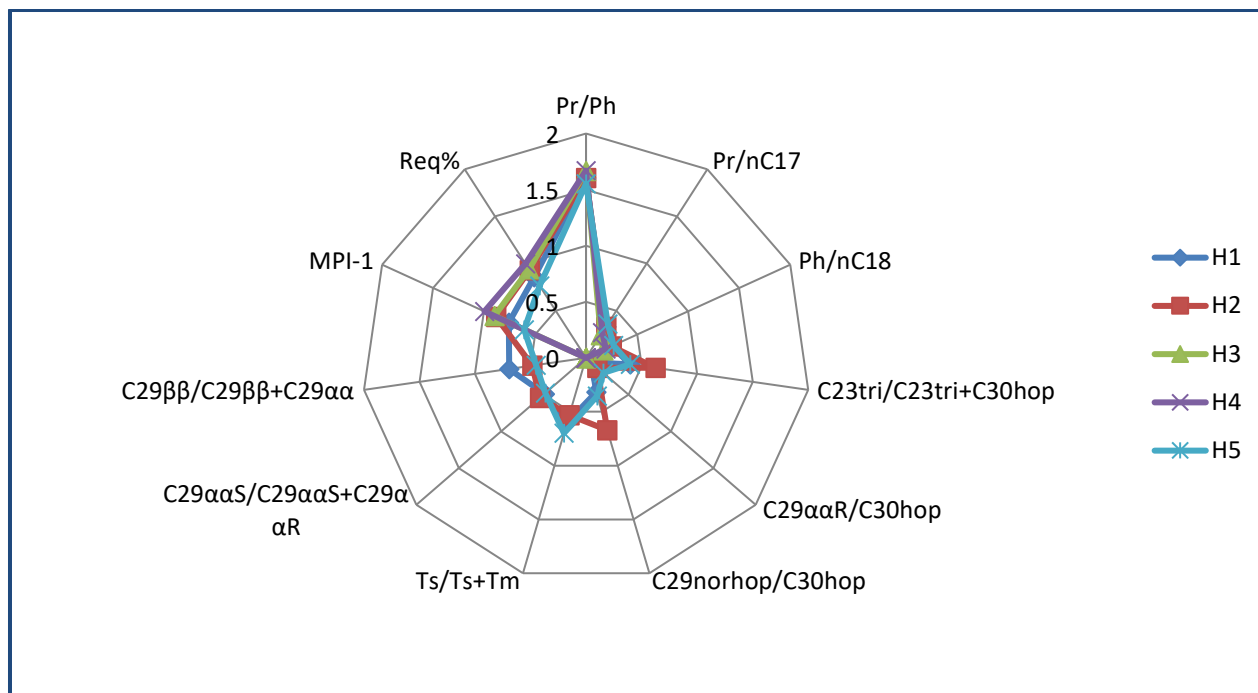


Fig.IV.18 : Diagramme de corrélation huile/huile

D'après ce diagramme, il a été observé que tous les paramètres sont différents, ce qui a conduit à confirmer la diversité des huiles étudiées montré auparavant par le diagramme étoile de corrélations de Halpern.

IV.3.2. Corrélation extrait/extrait

Les extraits étudiés se divisent en quatre groupes distingués selon leurs origines :

- 1^{ère} groupe qui est **marin mixte à tendance bactérien** renfermant l'extrait **ex1**.
- 2^{ème} groupe d'origine **marine bactérienne** renfermant les extraits **ex3** et **ex5**.
- 3^{ème} groupe qui est de type **marin mixte carbonatés** comporte l'extrait **ex2**.
- 4^{ème} groupe qui est généré par une matière organique de type **marin mixte à tendance algaire** représenté par l'extrait **ex4**.

Tous les extraits sont déposés dans un milieu **argileux** à part **ex2**, qui est déposé dans milieux **carbonaté**. Ils sont tous issus d'un **milieu relativement réducteur**.

Tous les extraits sont matures, à l'exception **ex3** et **ex4** qui est immature.

La Fig. IV.21 regroupe les différents paramètres calculés.

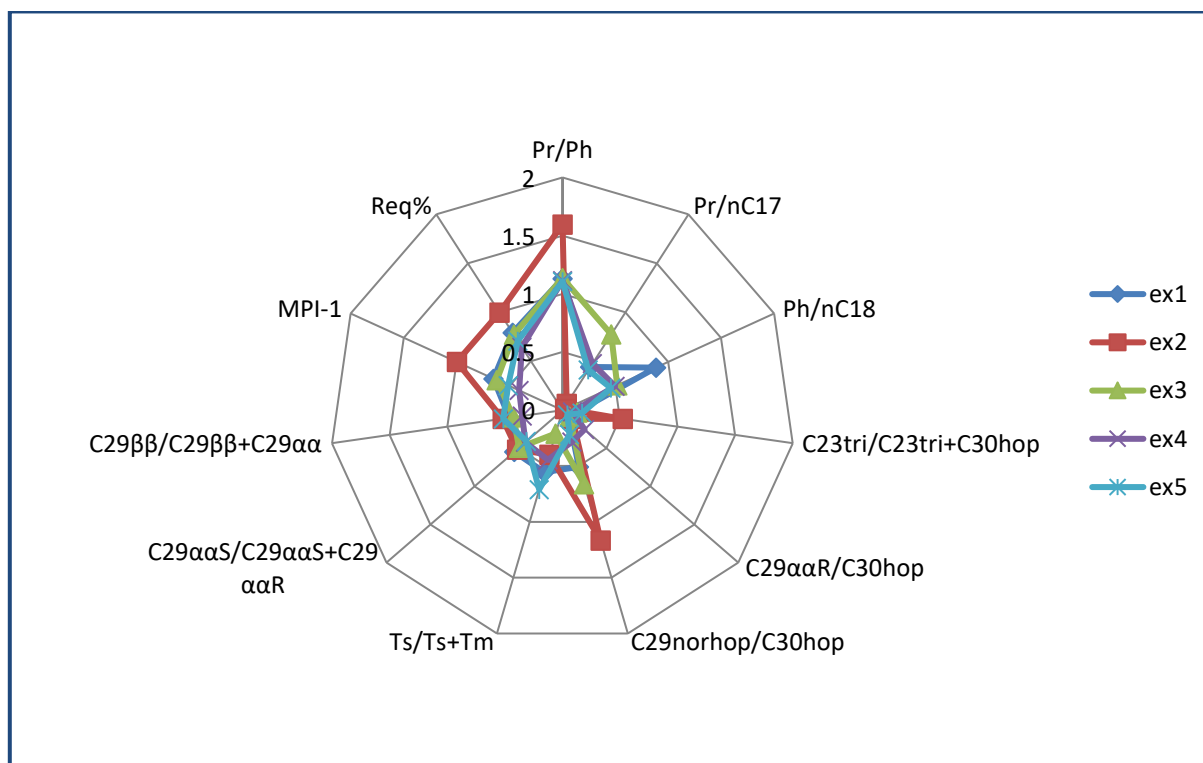


Fig.IV.19 : Diagramme de corrélation extrait/extrait

Observant le diagramme de corrélation extrait/extrait, il est remarquable que tous les allures des courbes tracés sont divergés, cela indique que tous les extraits étudiés ne sont pas semblable.

IV.3.3. Corrélation huile/extrait

Les paramètres calculés des extraits et ceux des huiles ont été projetés simultanément dans les diagrammes affichés dans les figures. IV.20 et IV. 21 :

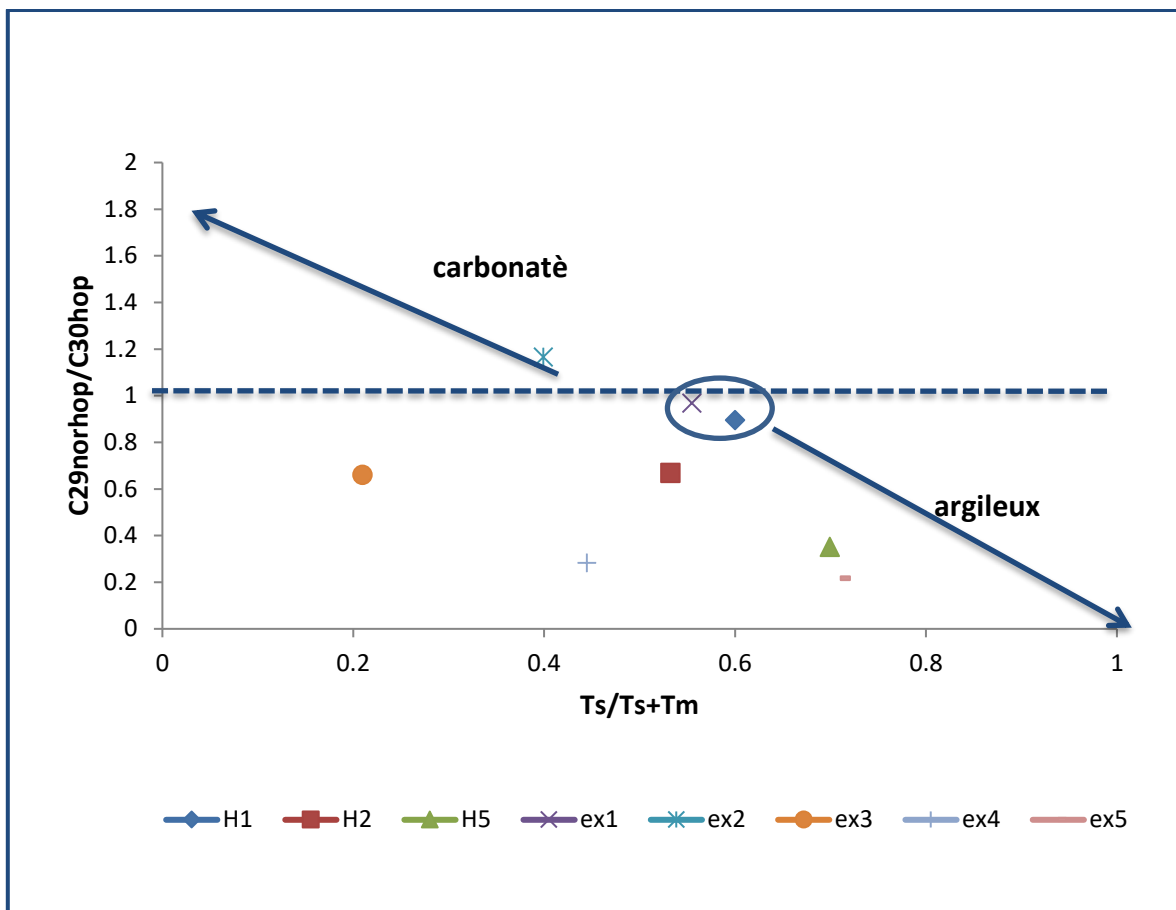


Fig. IV.20 : Diagramme de corrélation huile/extrait : Milieu de dépôt

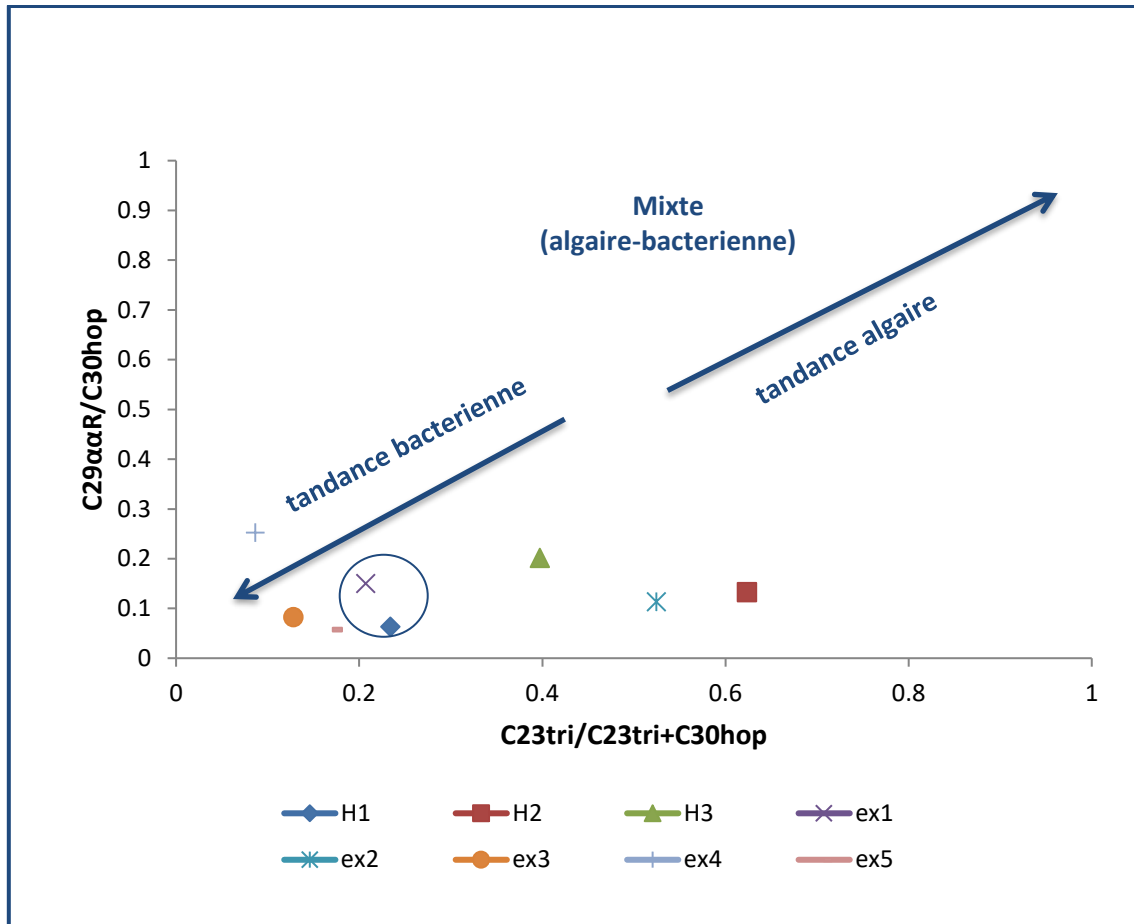


Fig. IV.21 : Diagramme de Corrélation huile/extrait : Origine de MO

La comparaison des résultats d'étude des huiles par rapport ceux des extraits a permis de citer les constats suivants :

L'huile H1 a été générée par la roche mère de l'extrait ex1.

Les deux huiles H2 et H5 n'ont pas été générées par l'un des roches mères des extraits étudiés vu à leurs origines qui est différentes.

Pour les huiles H2 et H3 ; il n'est pas possible de les corréler à cause de la disparition presque totale des biomarqueurs.

La roche mère de l'extrait ex2 n'a pas contribué au remplissage de l'un des réservoirs étudiés puisque elle est carbonatée.

Les deux roches mères des extraits ex3 et ex4 n'ont pas participé à la génération des huiles, car les extraits sont immatures.

La roche mère de l'extrait ex5 est d'origine différente ; donc elle n'a pas générées l'une des huiles étudiées.

CONCLUSION

Dans cette étude géochimique de la matière organique de bassin d'illizi nous avons étudié cinq huiles et cinq extraits à partir de mettre les conclusions suivantes :

Pour les huiles :

- Le degré de maturité est le même dans toutes les huiles et déposé dans un milieu relativement réducteur.
- Par rapport à l'origine :
 - ✚ L'huile H1 est générée par une matière organique de type marin mixte à tendance bactérien,
 - ✚ L'huile H2 est issue d'une matière organique marin mixte à tendance algair
 - ✚ L'huile H5 qui a été générées par une matière organique marneuse.
 - ✚ Les huiles H3 et H4, ils ont une origine inconnue.

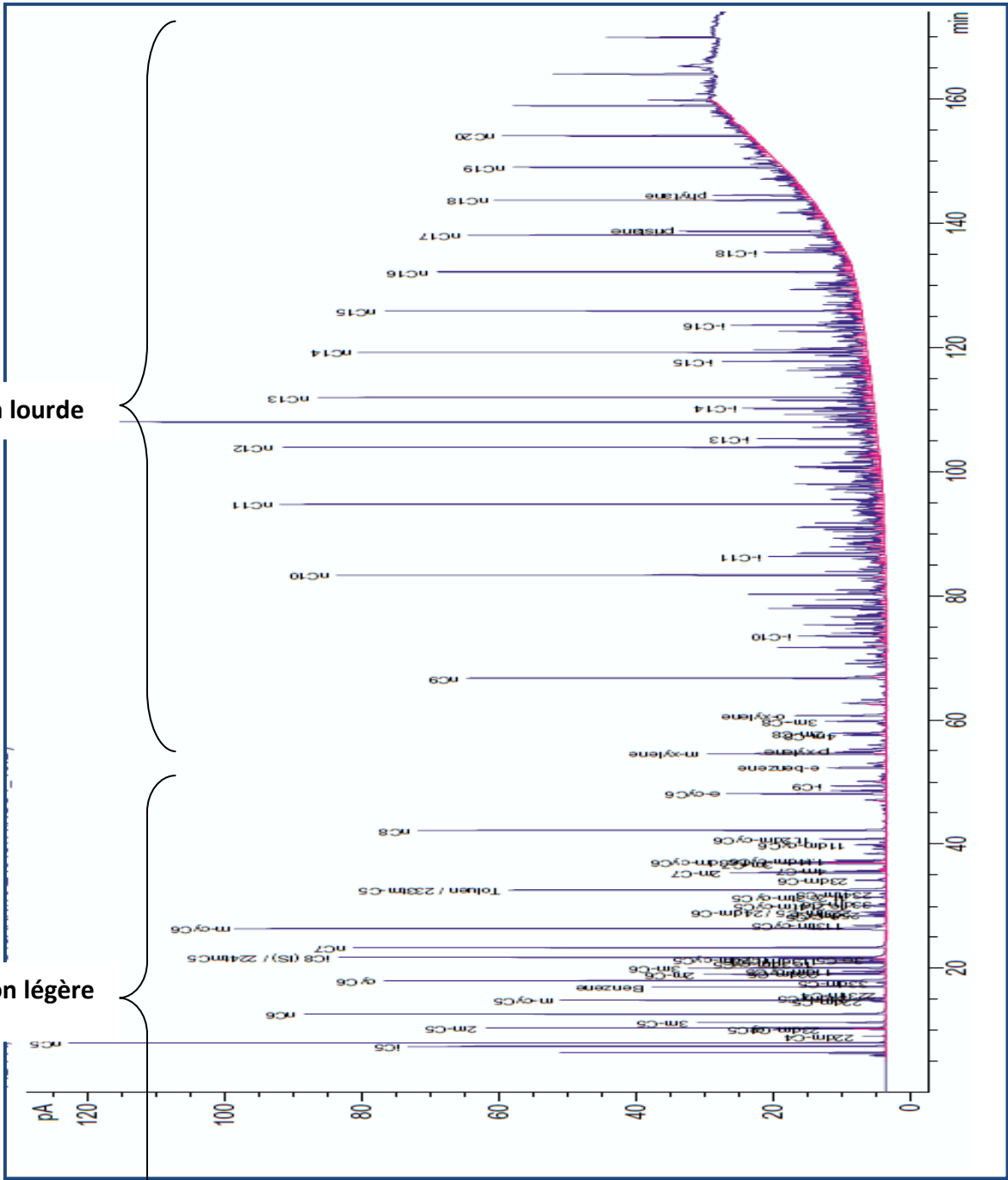
Pour les extraits :

Le degré de maturation et le milieu sont pas les mêmes, pour les extraits ex1, ex2, ex5 sont matures et les extraits ex3 et ex4 immatures.

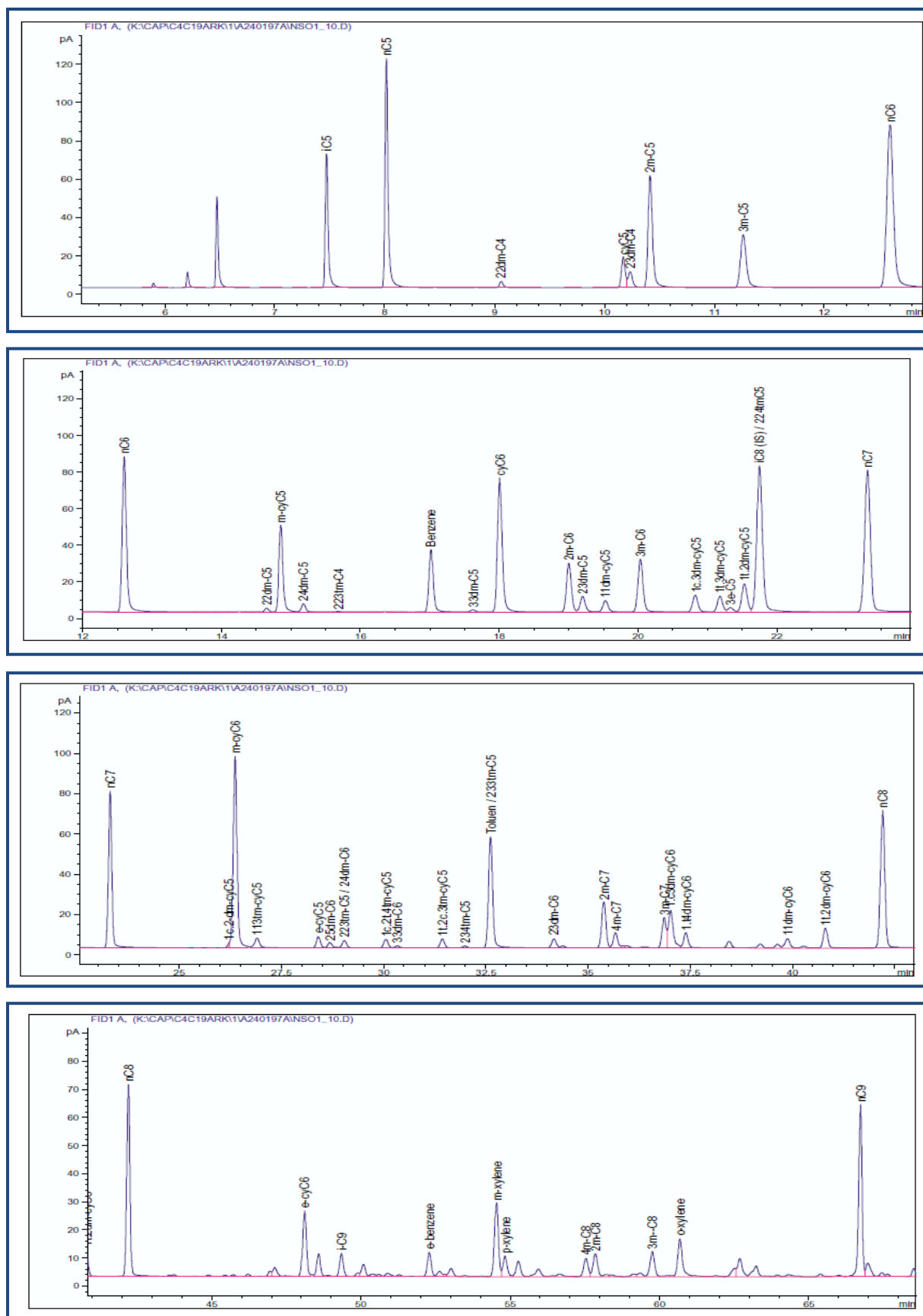
Tous les extraits sont déposés dans un milieu argileux sauf l'extrait ex2, déposé dans un milieu carbonaté et l'extrait ex1 d'origine marin mixte à tendance bactérien, l'extrait ex3 et ex5 d'origine marin bactérien et ex2 sont marneux, et ex4 sont marin mixte.

D'après les analyses effectuées on constate que les huiles H1 ont été générées par le niveau roche mère silurien du sondage ex1 et le niveau roche mère du sondage ex3 et ex4 n'ont pas participé à la génération des huiles puisque il est immature.

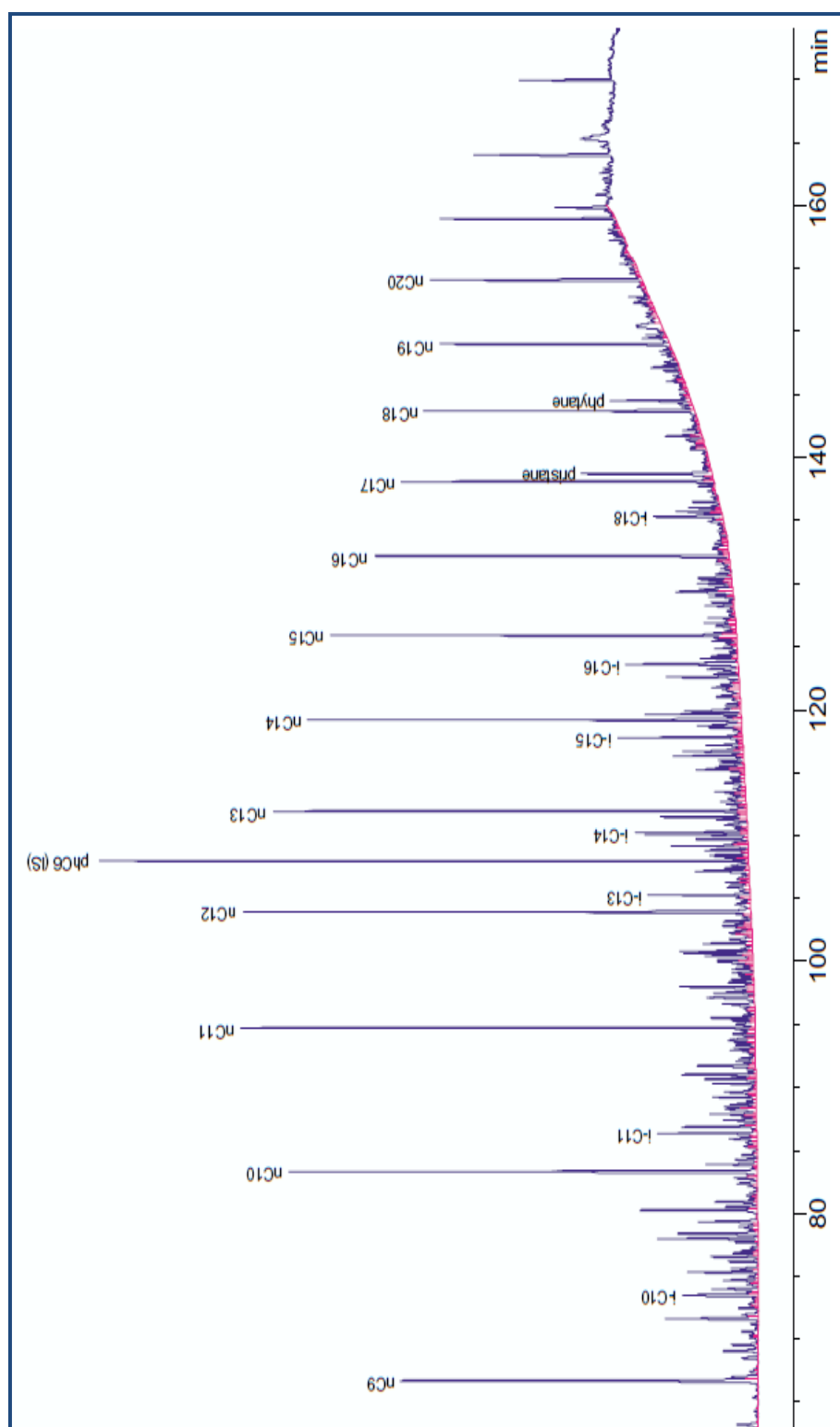
ANNEXE



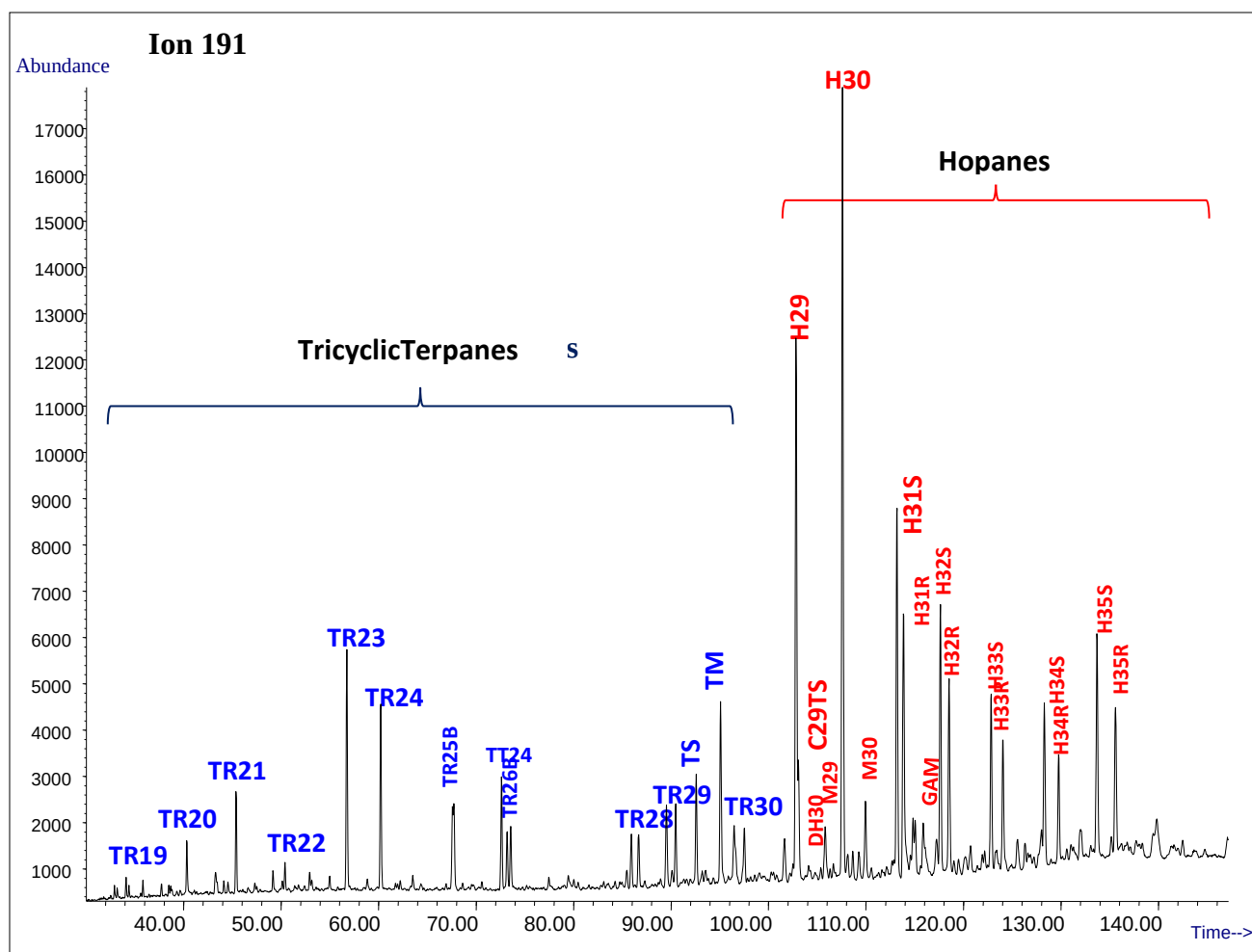
Annexe. 1 :Chromatogramme de référence du la fraction légère et lourde



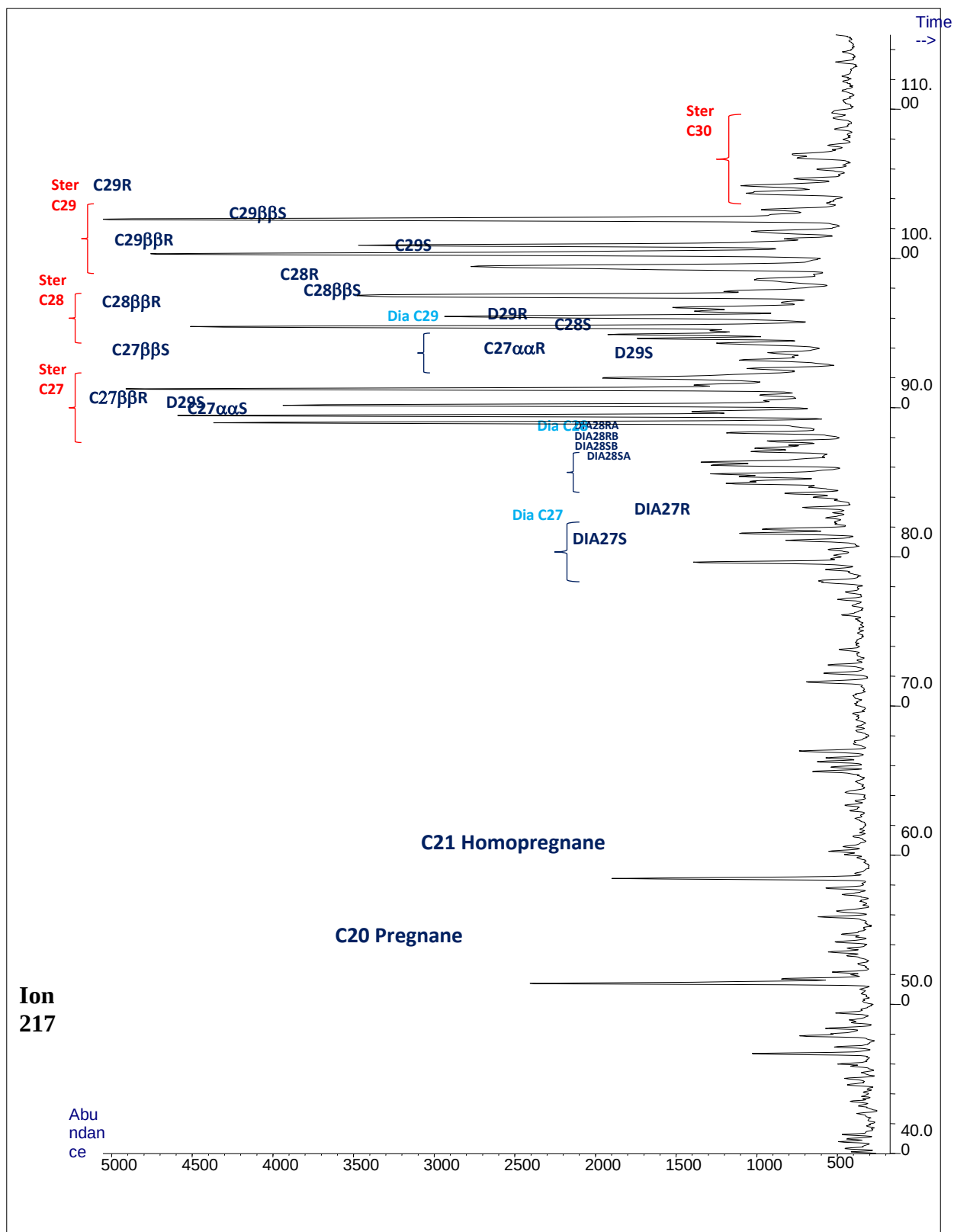
Annexe.2 :Chromatogramme de la fraction légère



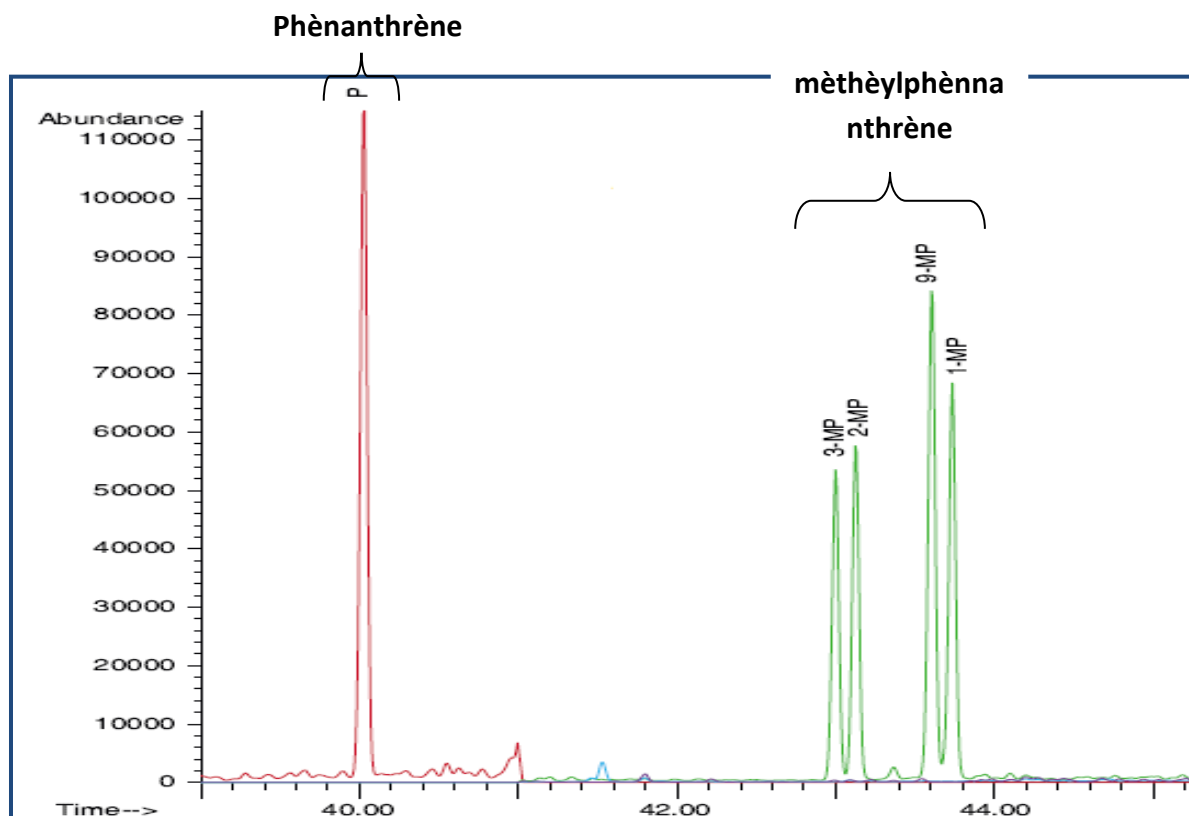
Annexe 3 : Chromatogramme de la fraction lourde



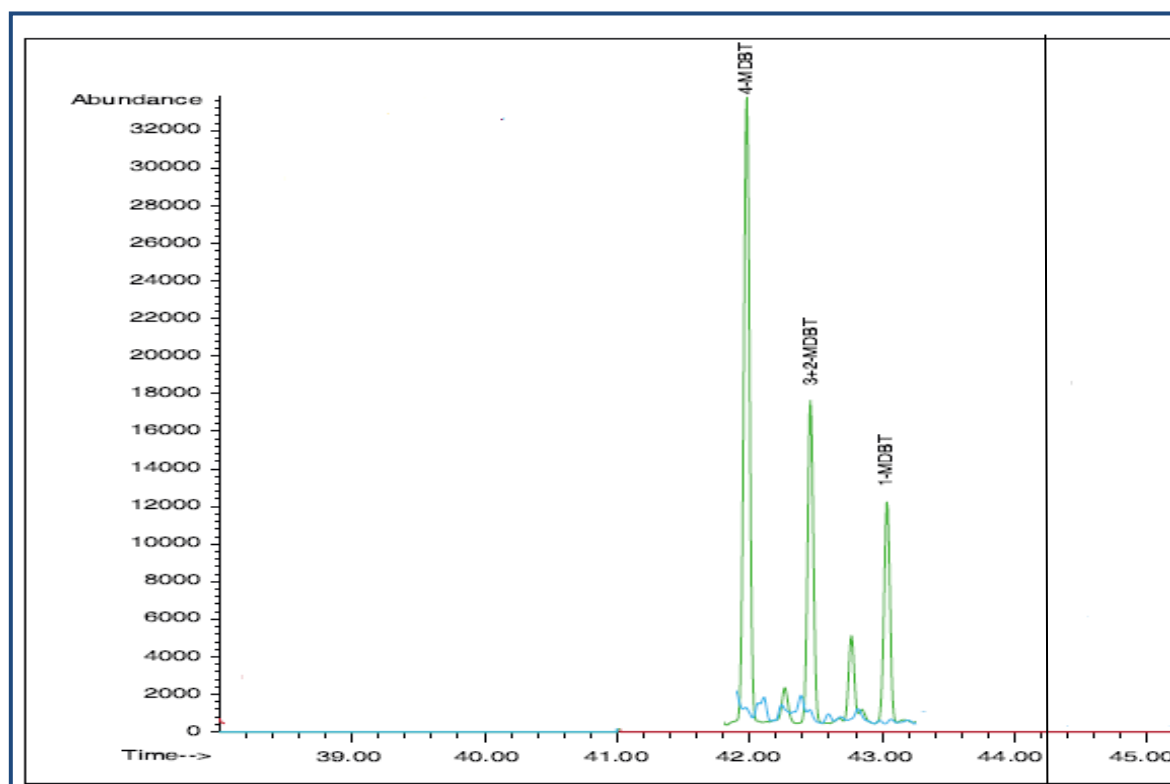
Annexe.4 :Chromatogramme de référence du la fractionsaturè de fragmentation des terpane m/z=1



Annexe .5 : Chromatogramme de référence du la fractionsaturé de fragmentation des stèrane m/z=217



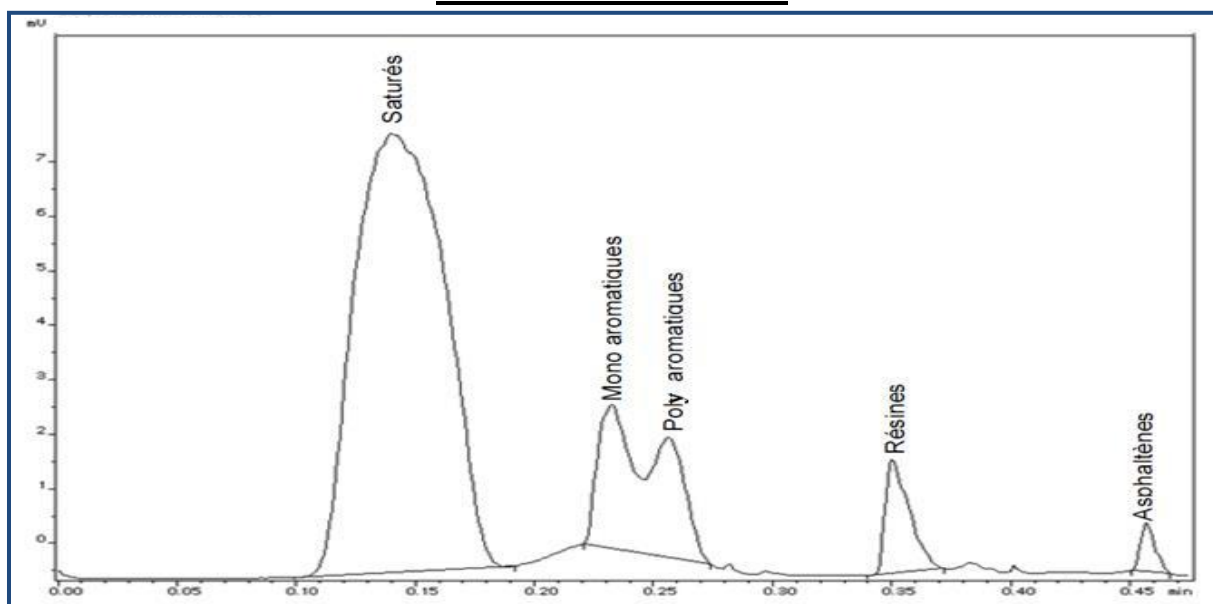
Annexe .6 :Chromatogramme de référence du la fraction aromatique de fragmentation du phénanthrène $m/z=178$ et méthèylphènnanthrène $m/z=192$



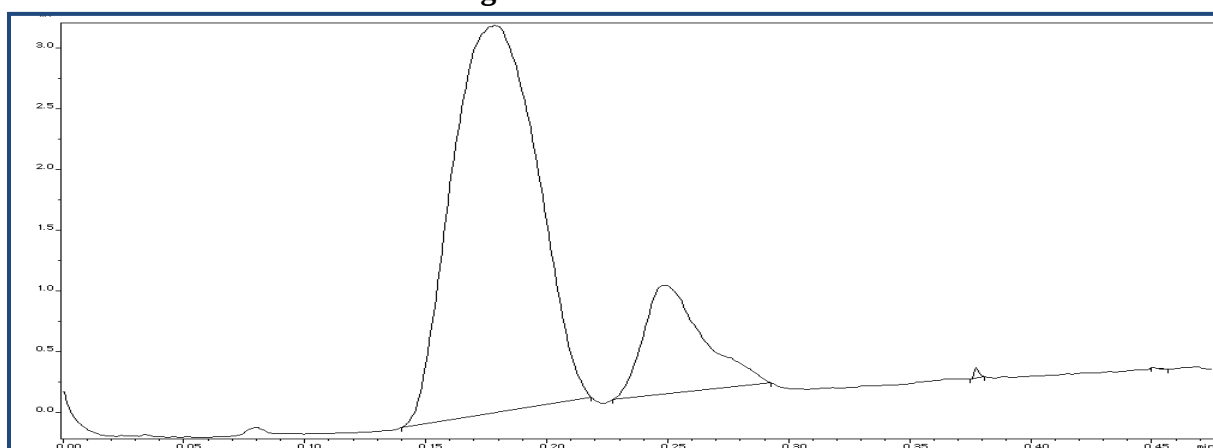
Annexe .7 : Chromatogramme de référence du la fraction aromatique de fragmentation du thèophène $m/z=198$

Les huiles

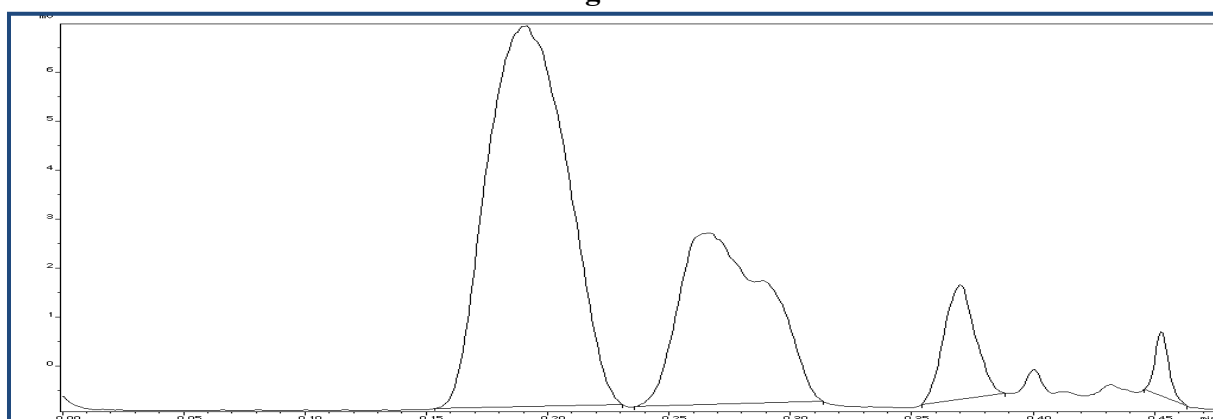
Les résultats de TLC/FID



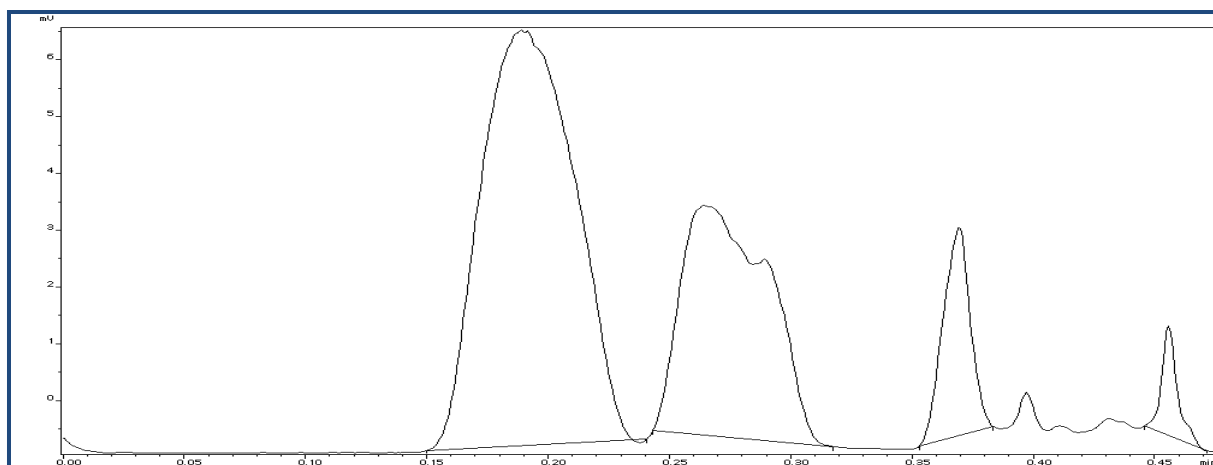
Annexe.8 : Chromatogramme de référence de résultat de TLC



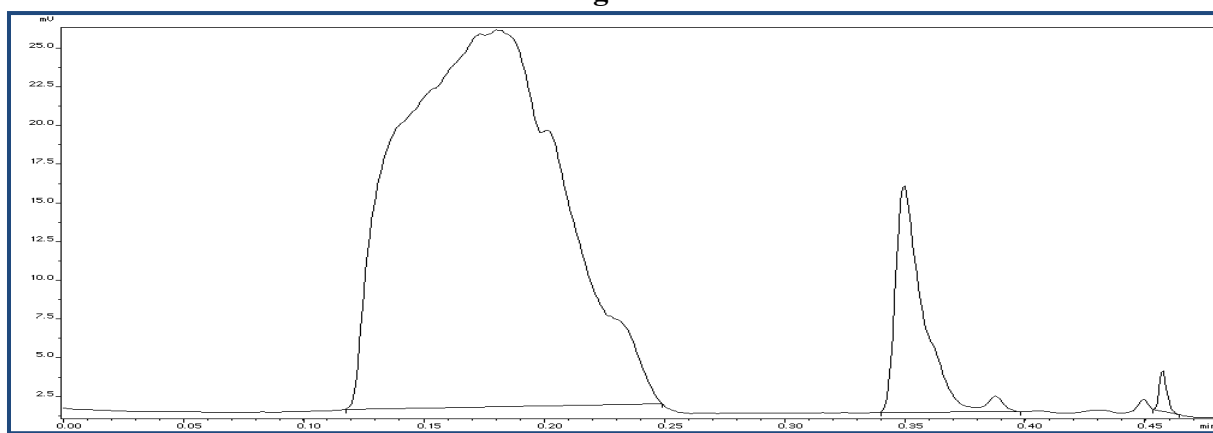
Annexe .9 : Chromatogramme de TLC d'huile 1



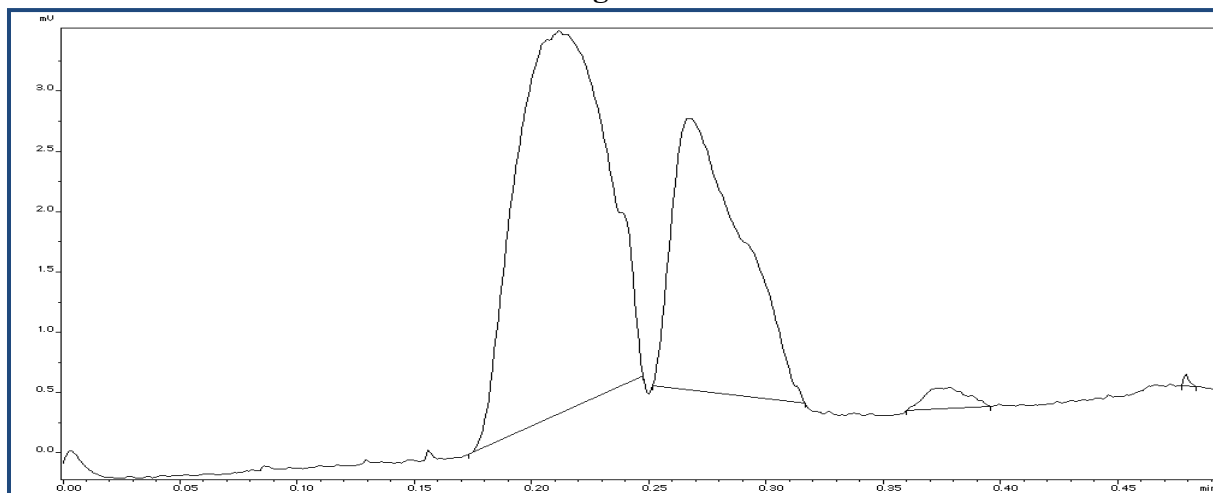
Annexe .10 : Chromatogramme de TLC d'huile 2



Annexe .11 : Chromatogramme de TLC d'huile 3

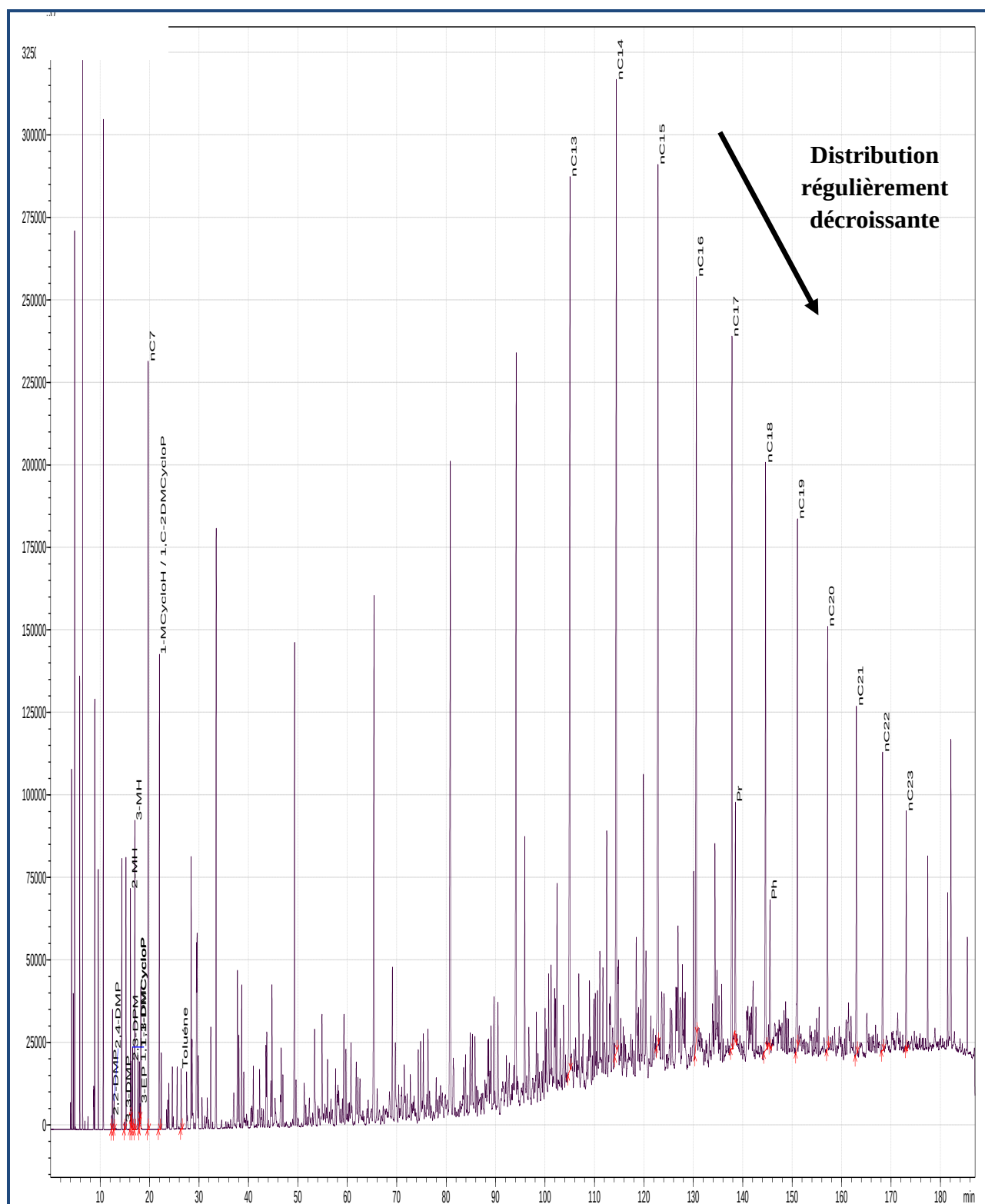


Annexe .12 : Chromatogramme de TLC d'huile 4

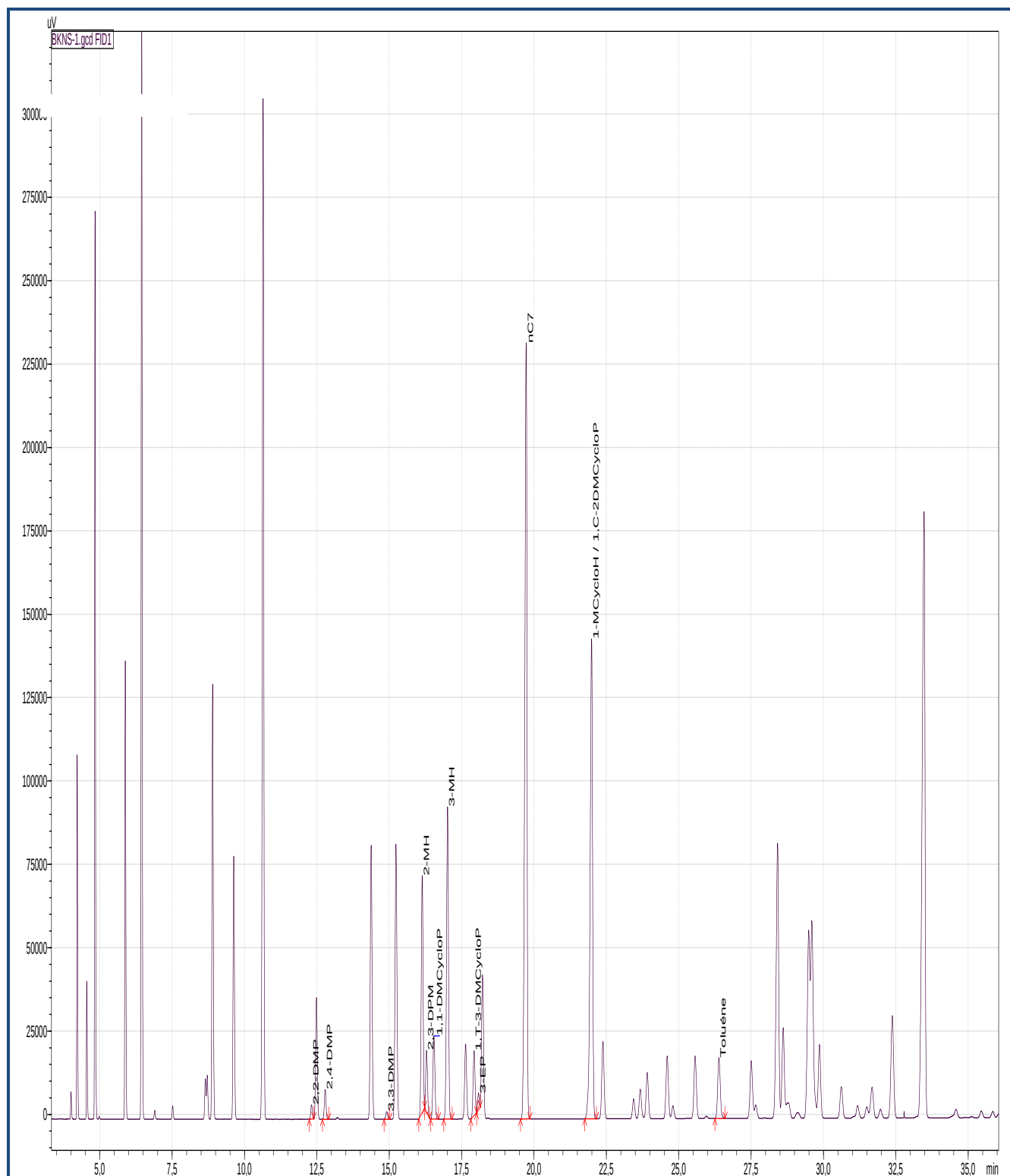


Annexe .13 : Chromatogramme de TLC d'huile 5

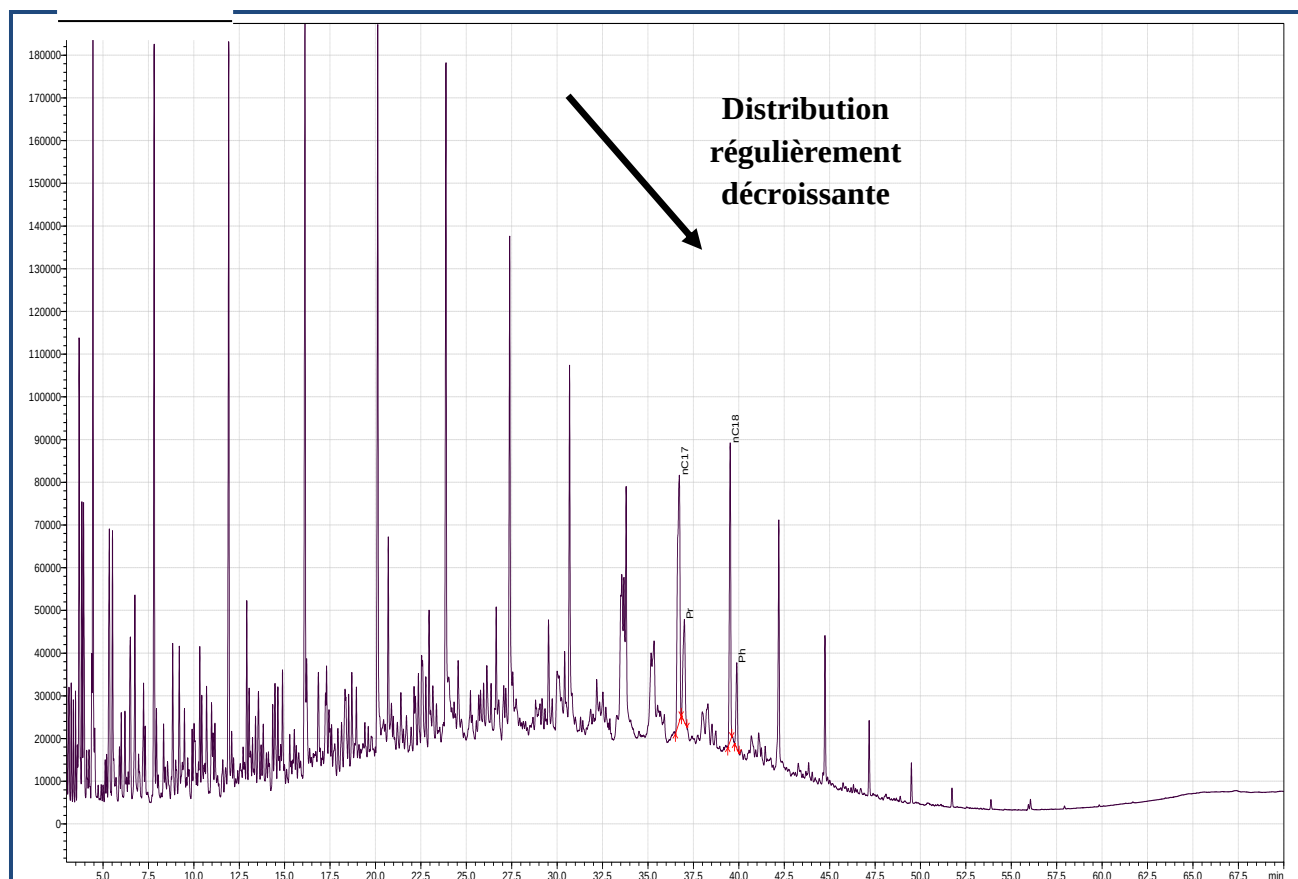
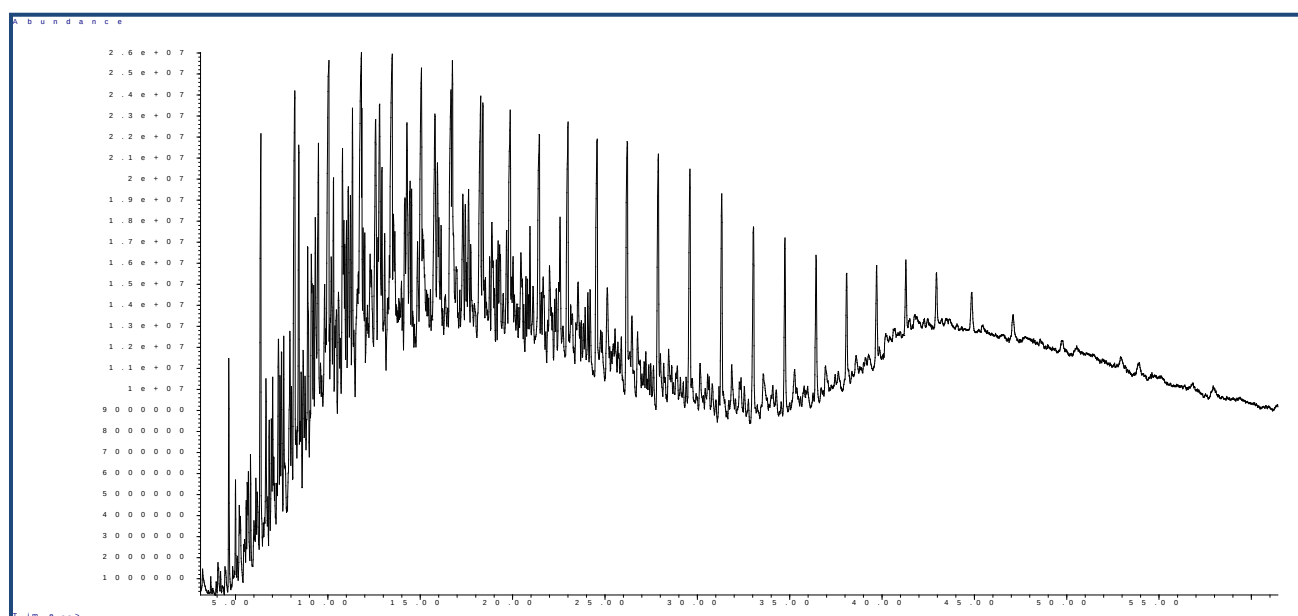
➤ Chromatogrammes de huile H1

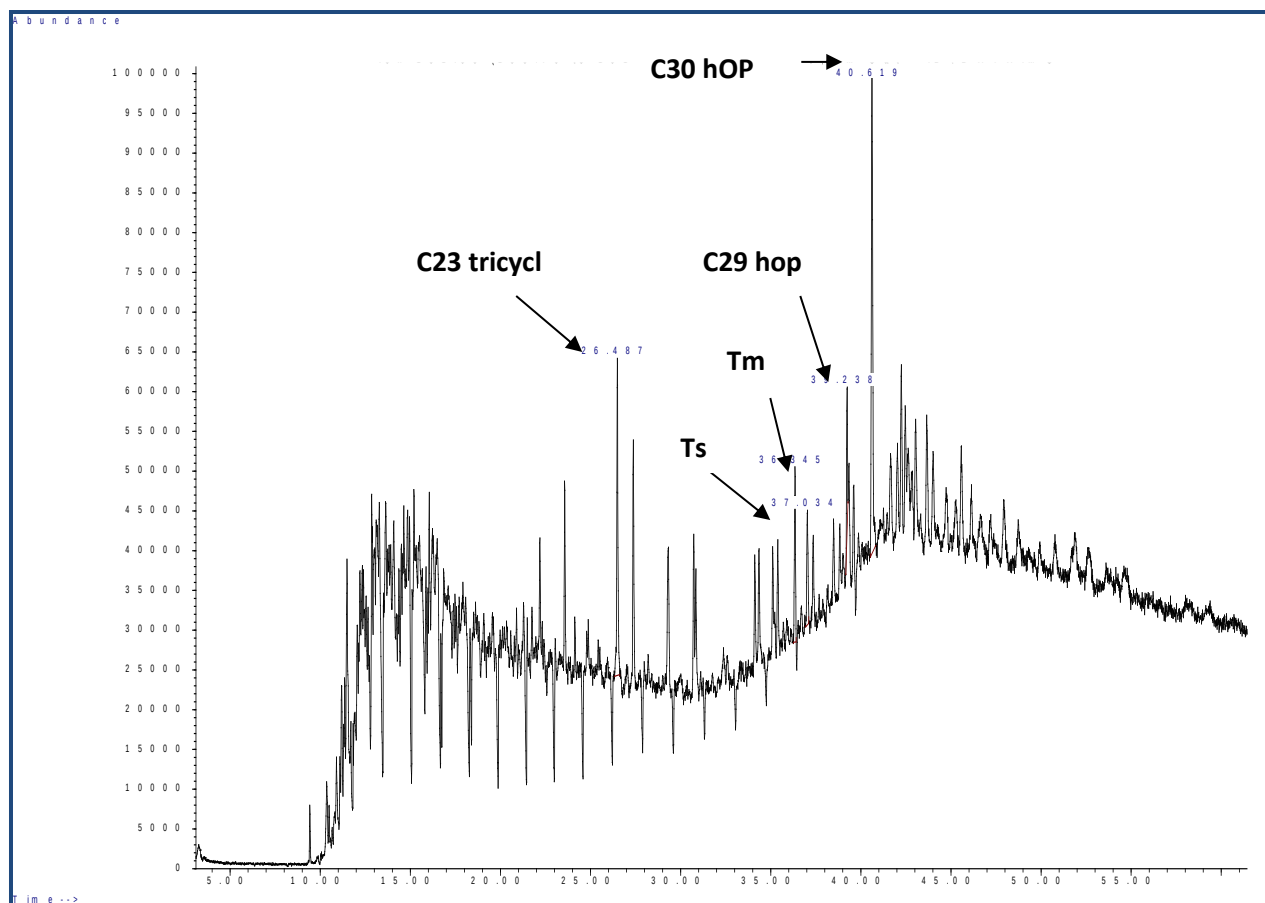


Annexe.14 :Chromatogramme de la fraction légère et lourde de H1

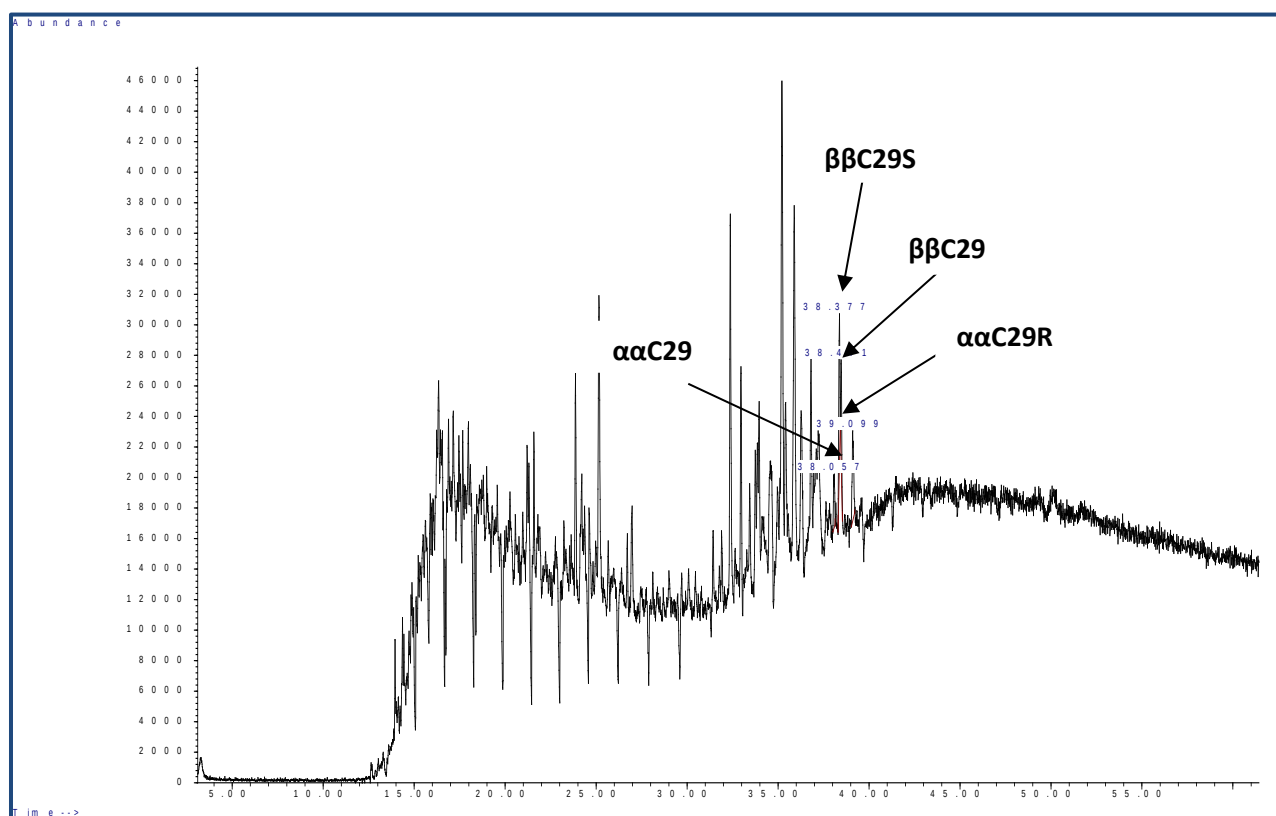


Annexe.15 : Fragmentation de la fraction légère de H1

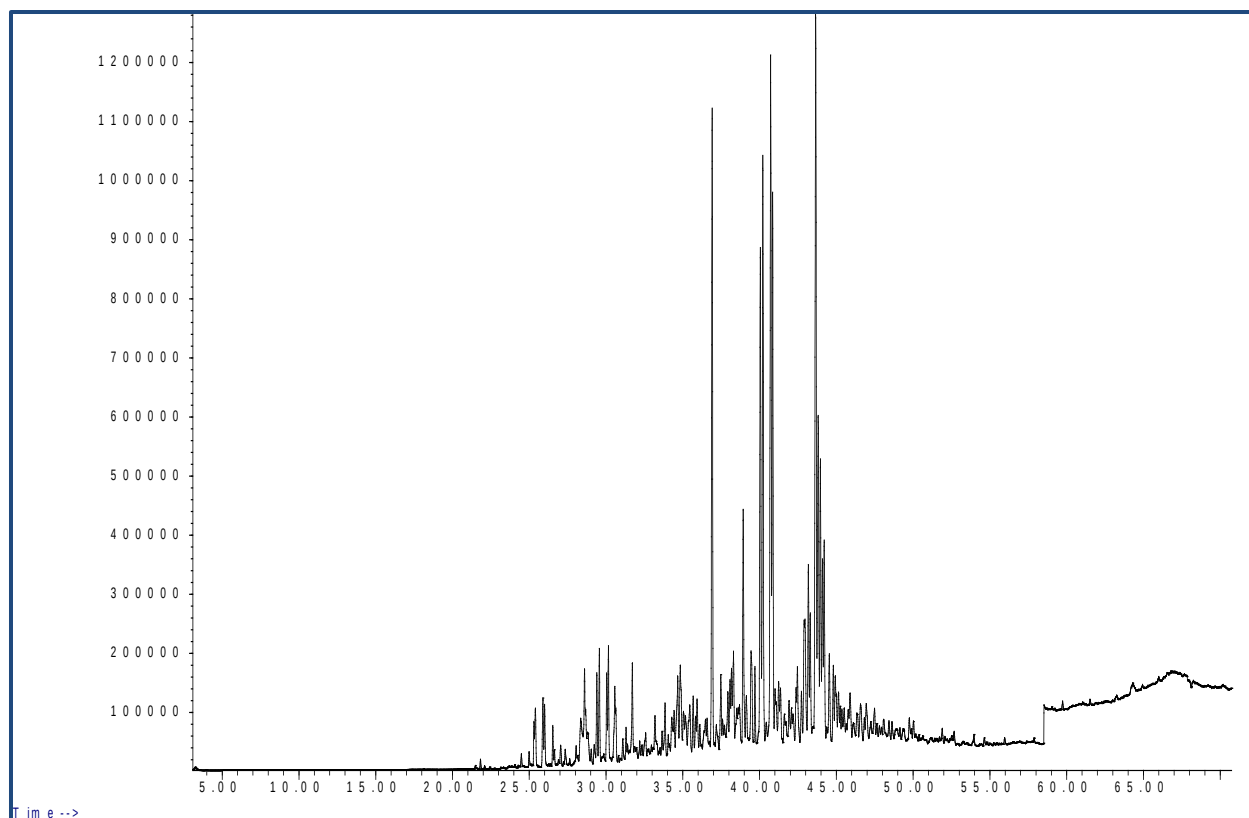
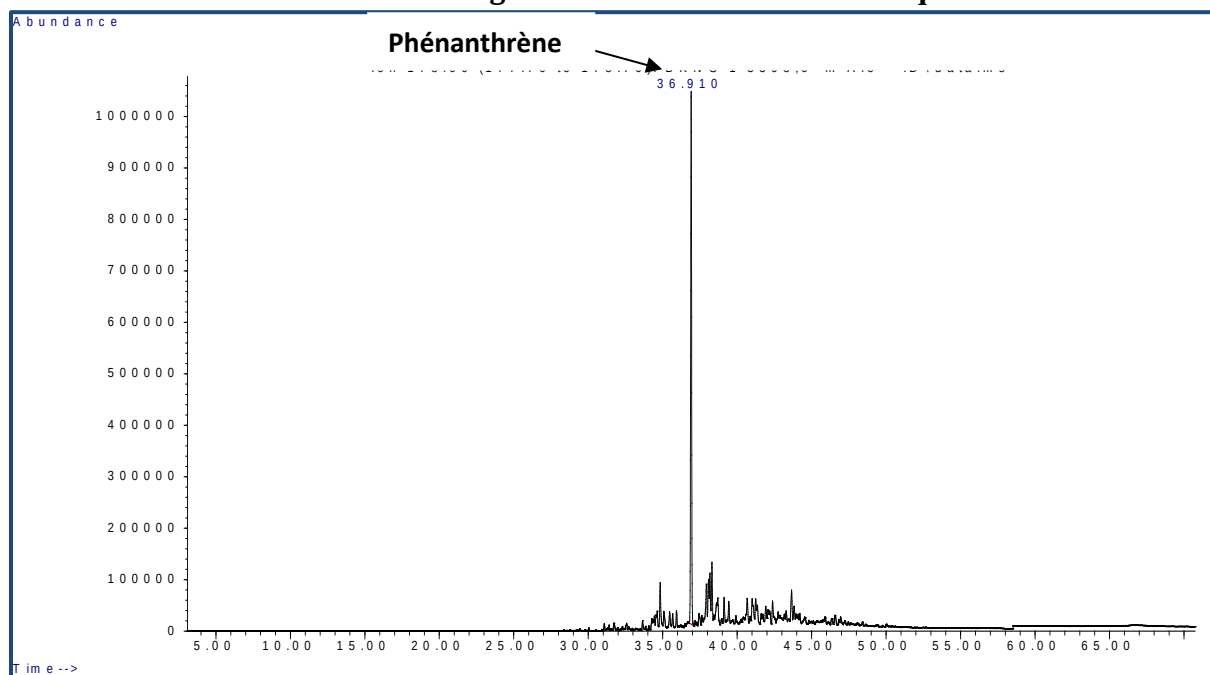
**Annexe.16 : Fragmentation de la fraction lourde de H1****Annexe.17 : Chromatogramme de la fraction saturée de H1**

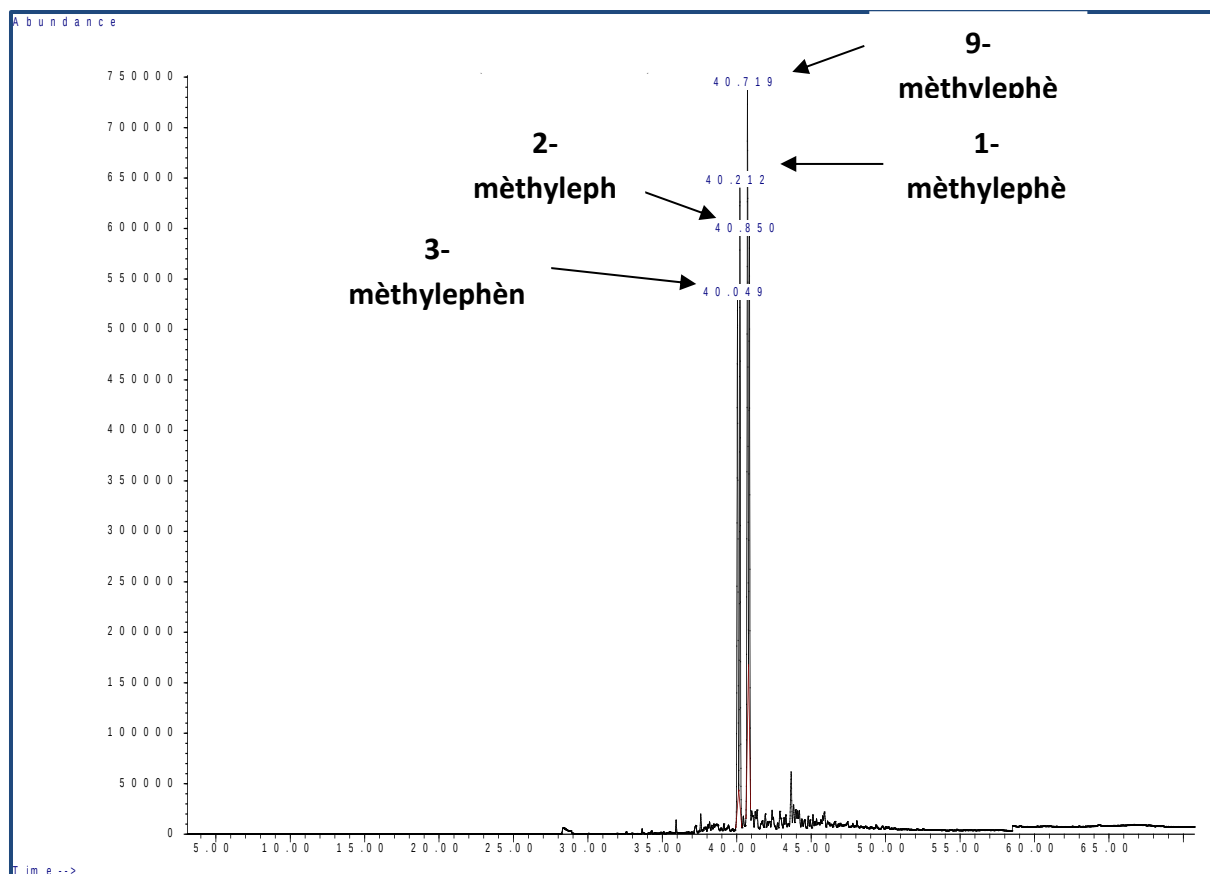


Annexe.18 : Fragmentation de fraction saturé ion 191(terpane) de H1

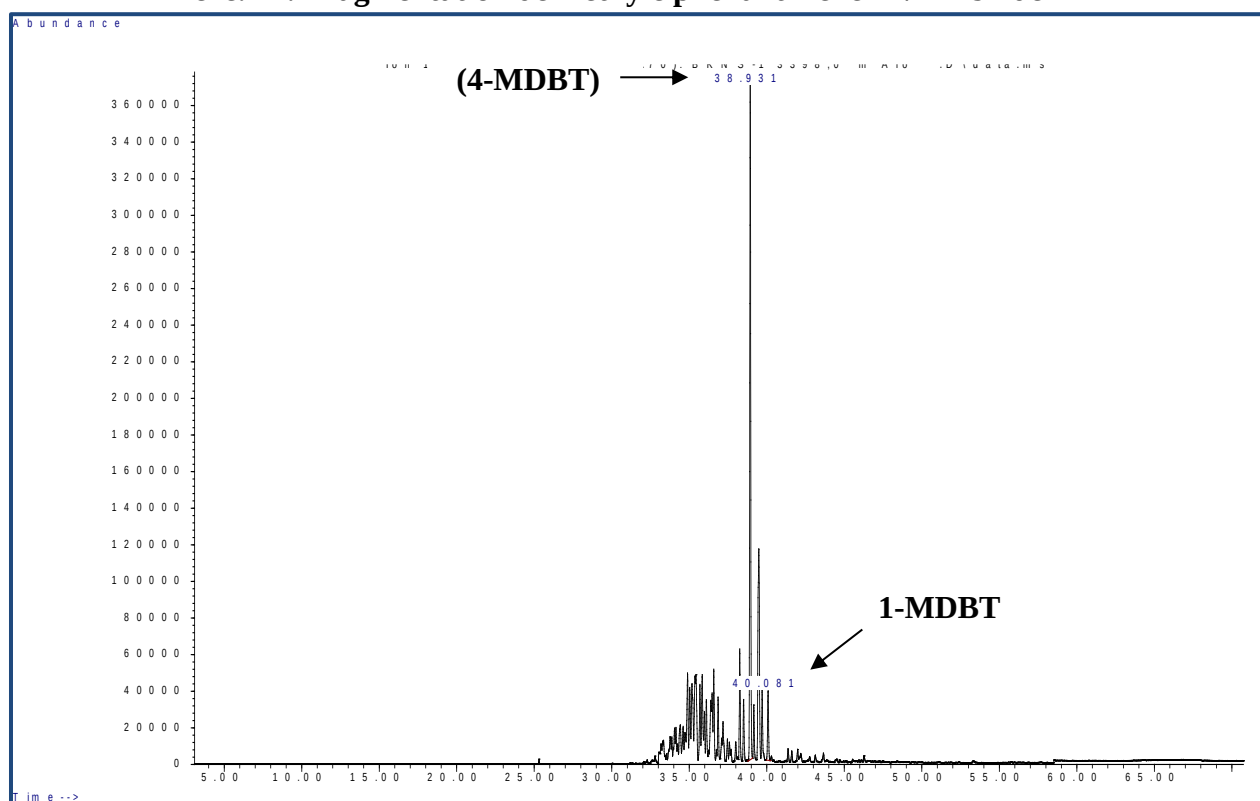


Annexe.19 : fragmentation de la fraction saturée ion 217(stèrane) de H1

**Annexe.20 : Chromatogramme de la fraction aromatique de H1****Annexe.21 : fragmentation de phénanthrène $m/z=178$ de H1**

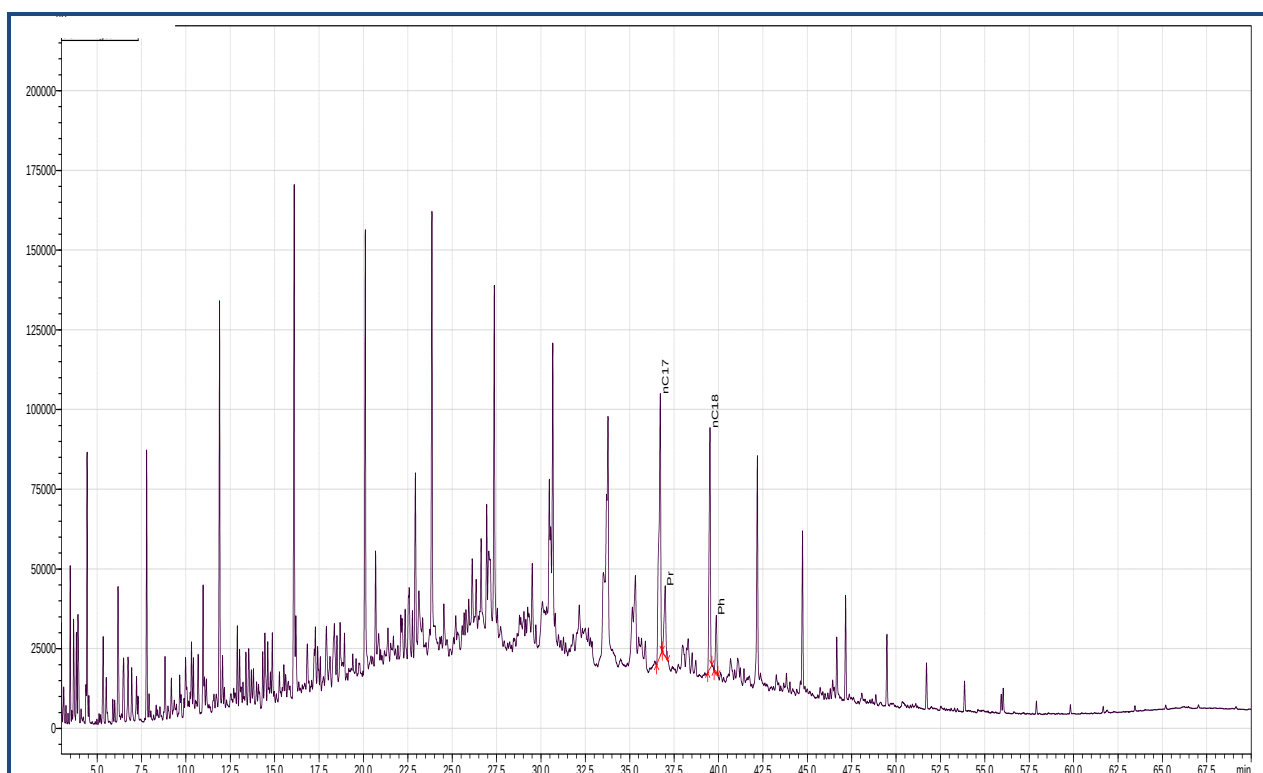


Annexe.22 : Fragmentation de méthyle phénanthrène m/z= 192 de H1

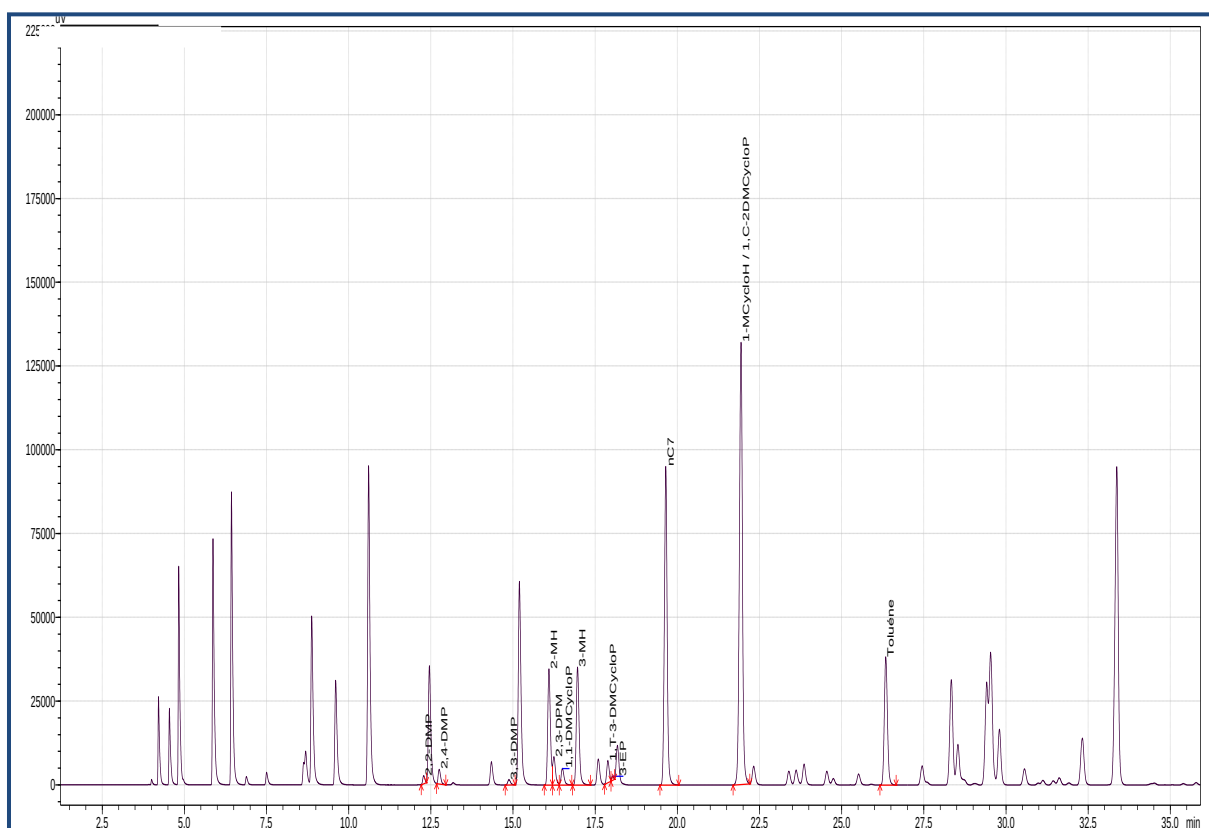


Annexe. 23 : Fragmentation de Théophane m/z= 198 de H1

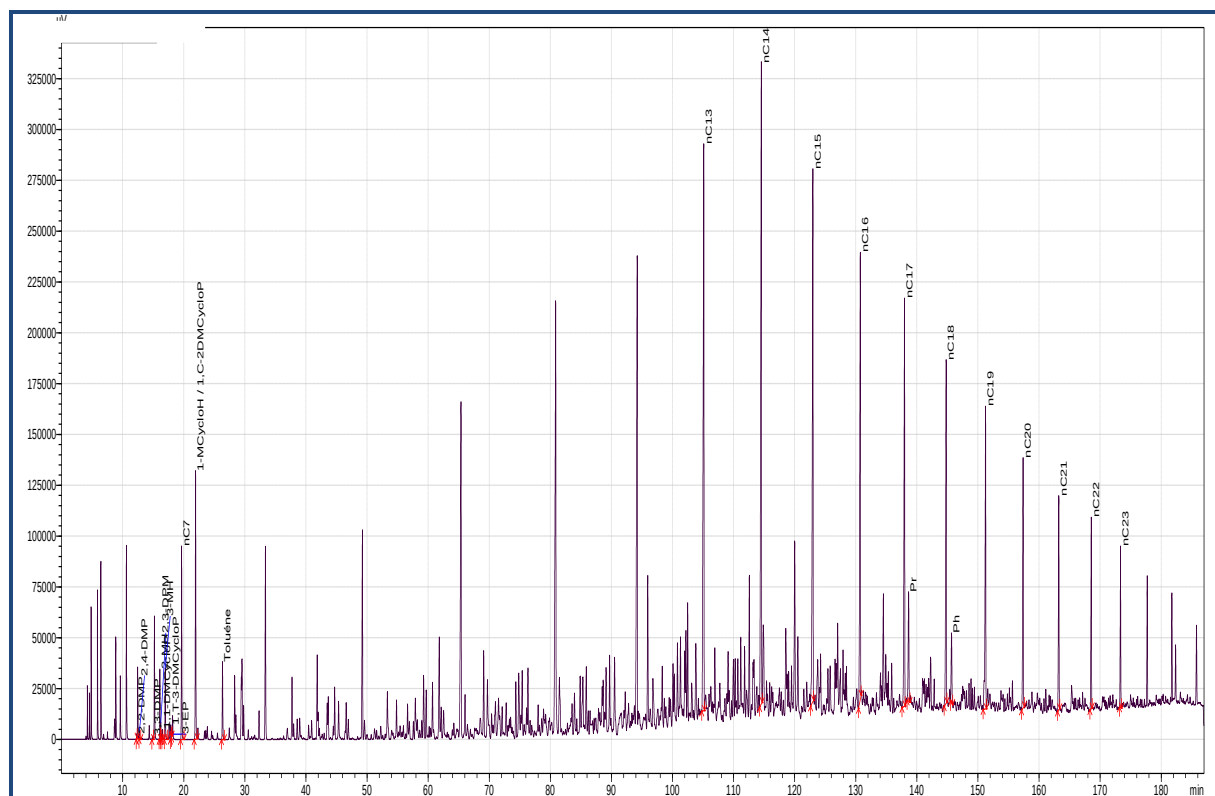
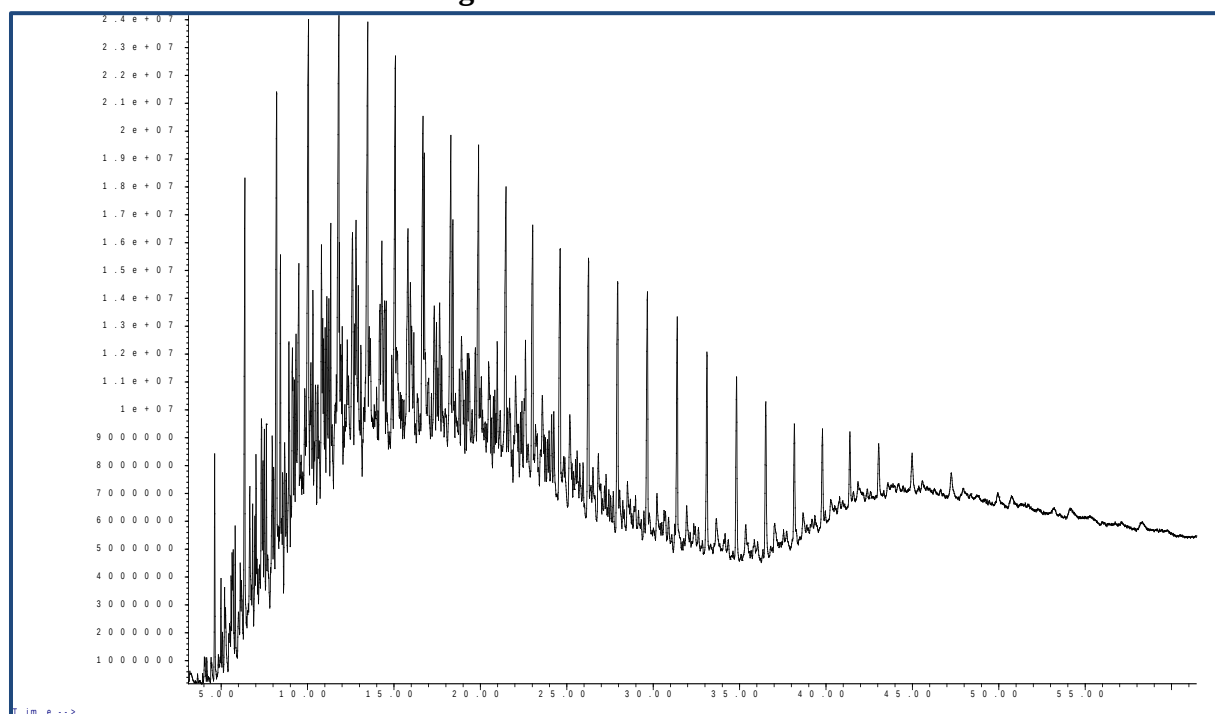
➤ Chromatogrammes de huile H2

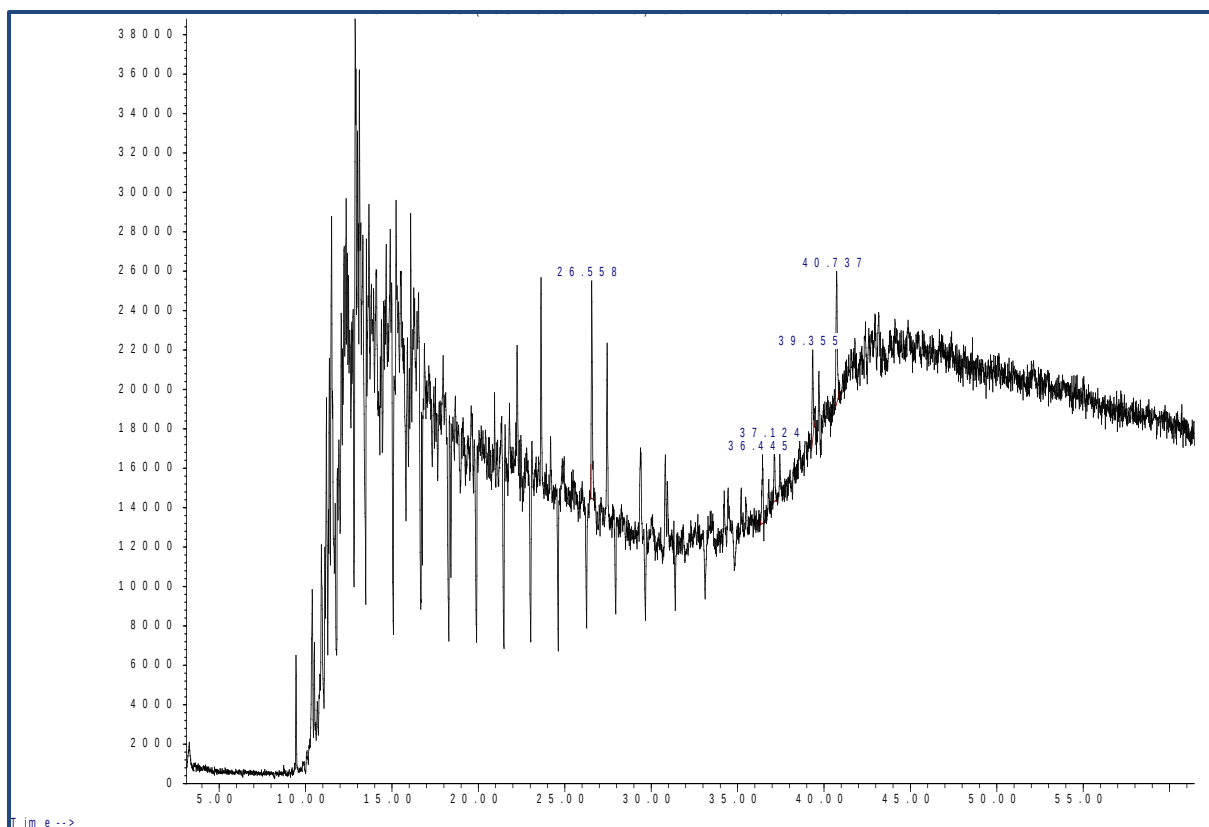


Annexe.24 : Totale chromatogramme de la fraction légère et lourde de H2

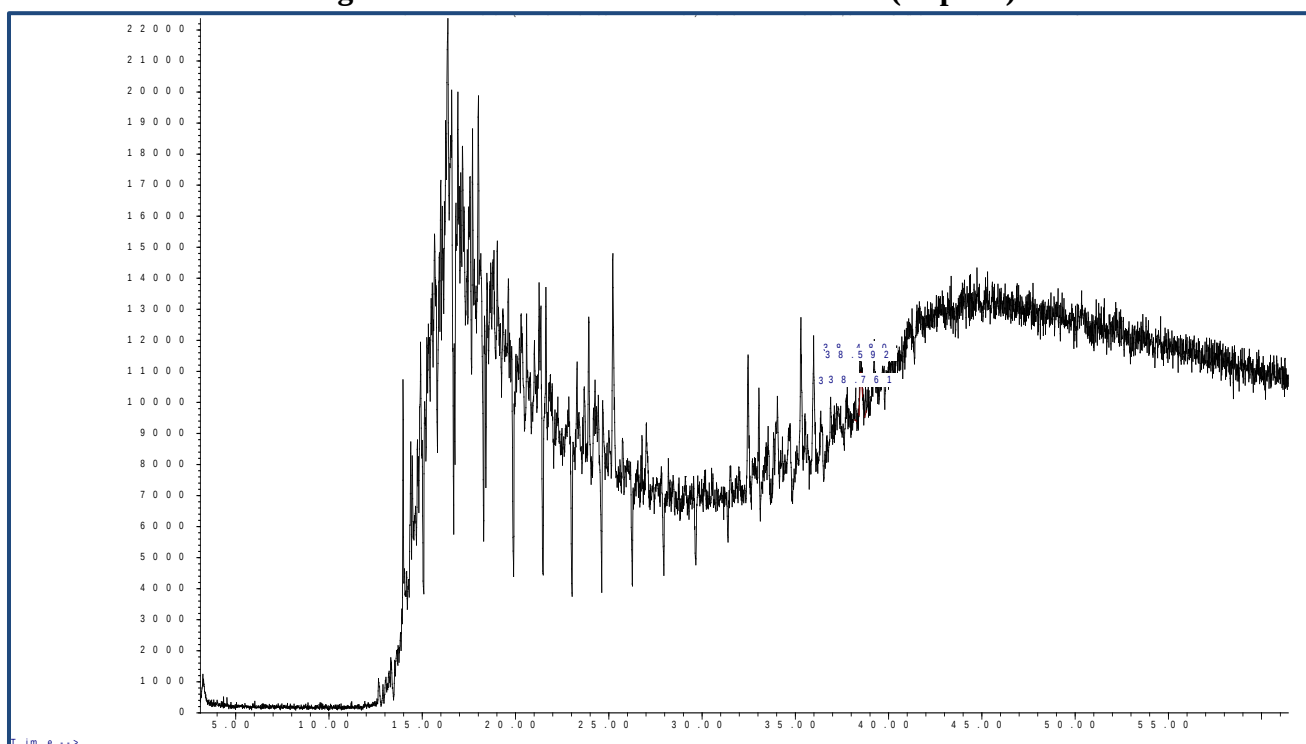


Annexe.25 : Fragmentation de la fraction légère de H2

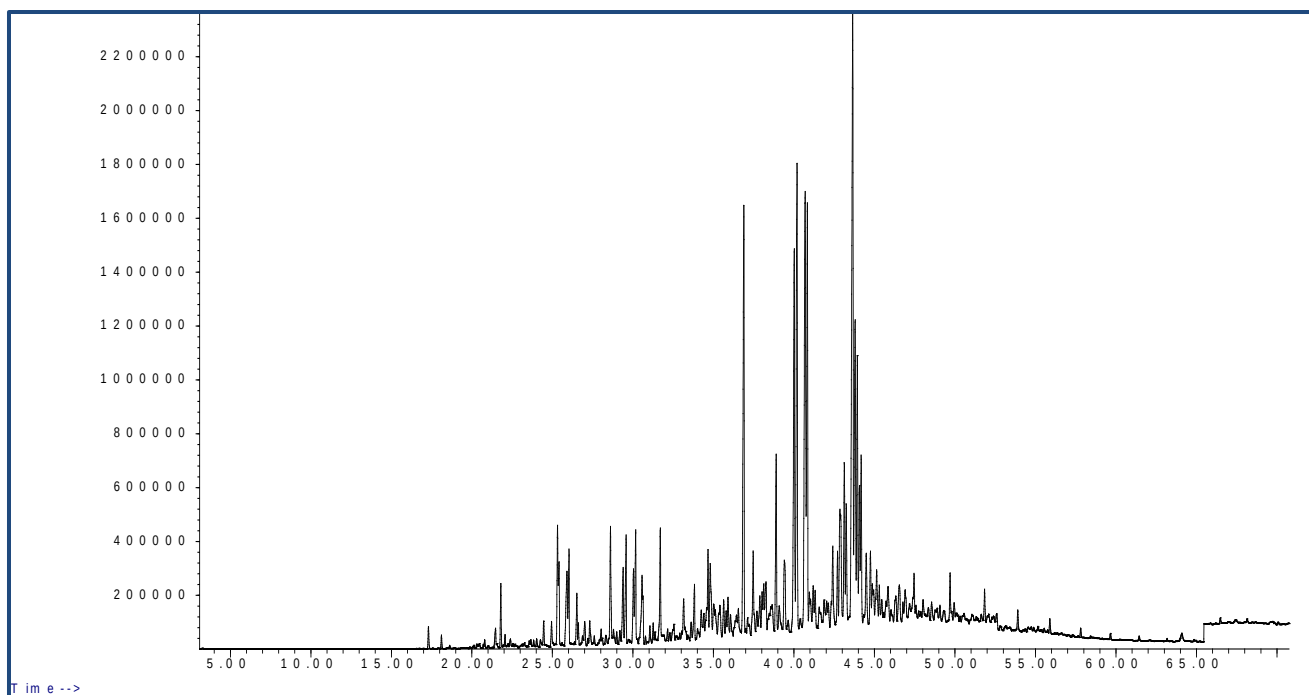
**Annexe.26 : Fragmentation de la fraction lourde de H2****Annexe.27 : Totale chromatogramme de la fraction saturé de H2**



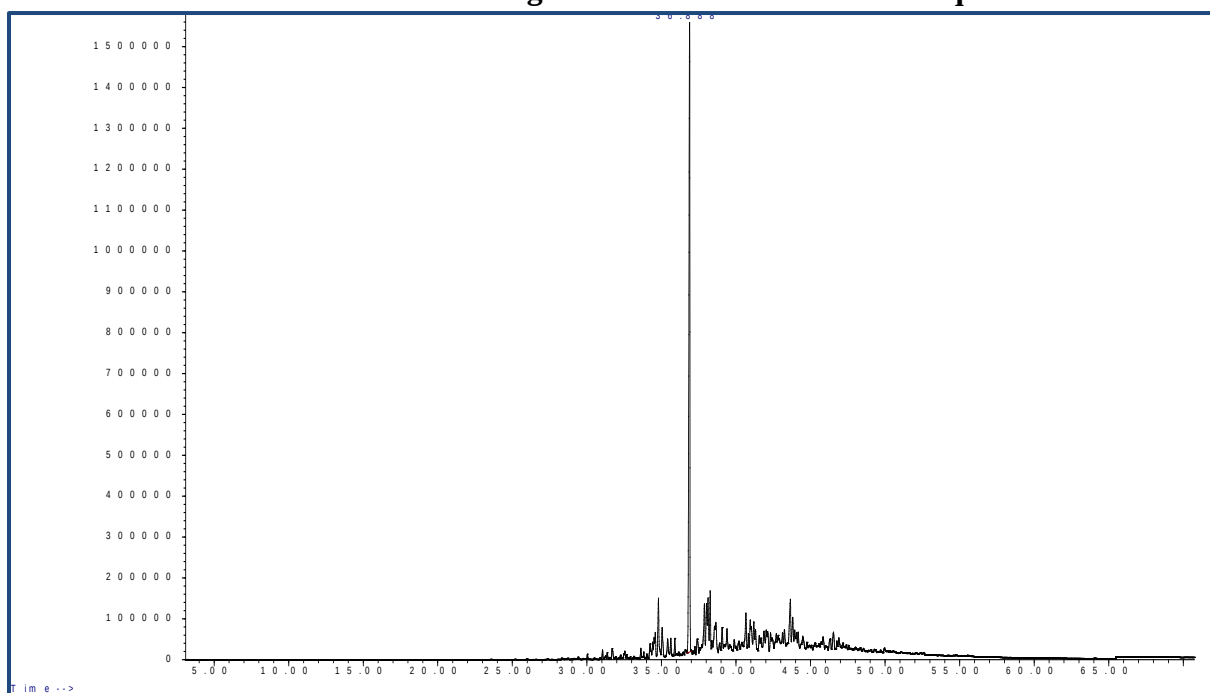
Annexe.28 : Fragmentation de la fraction saturée ion 191 (terpane) de H2



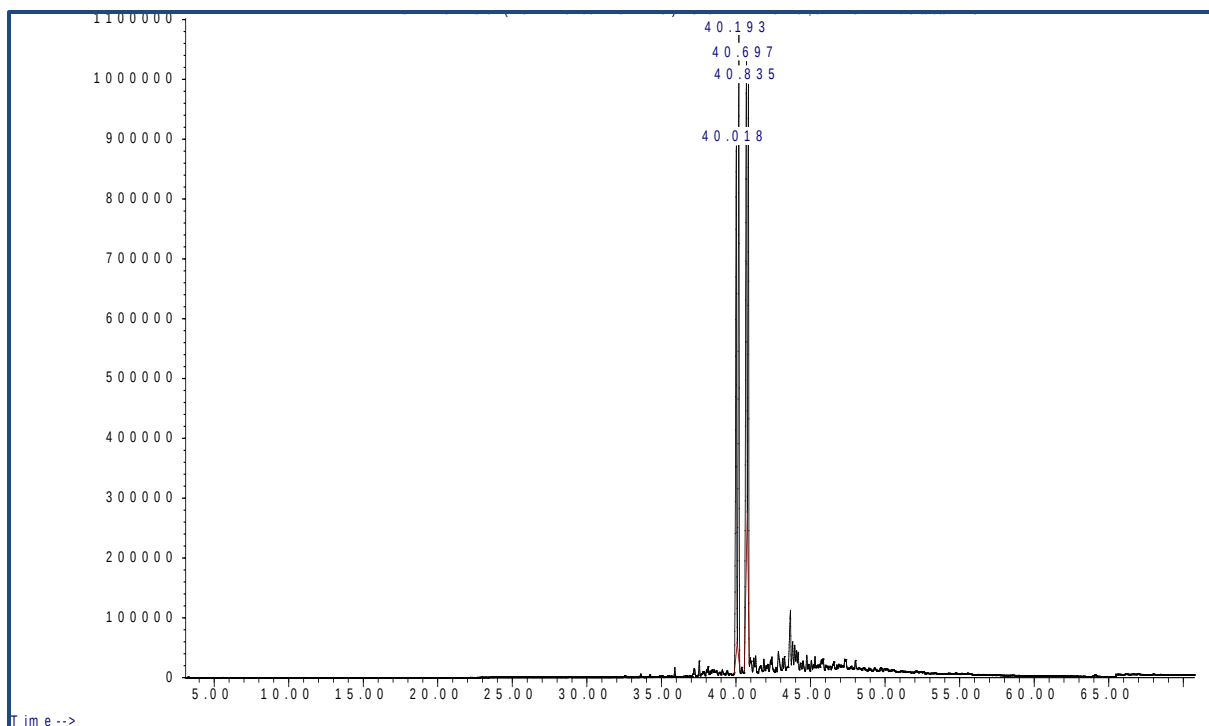
Annexe.29 : Fragmentation de la fraction saturé ion 217 de H2



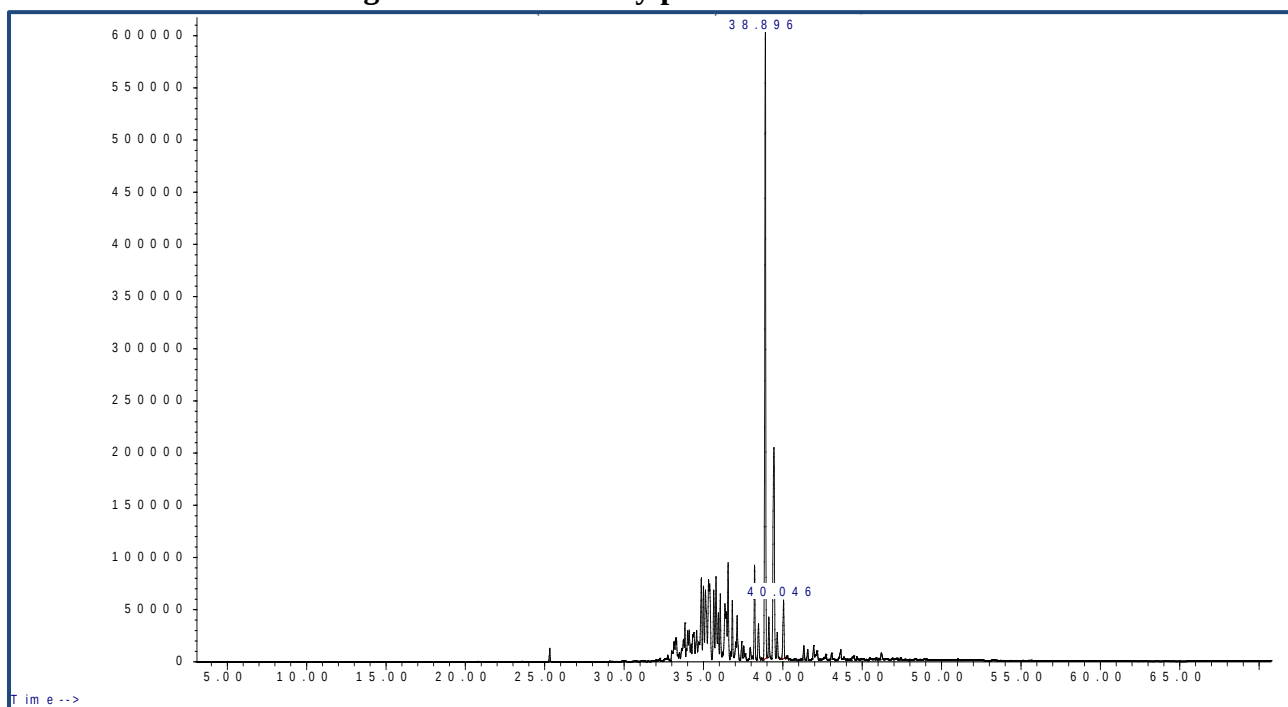
Annexe.30 : Totale chromatogramme de la fraction aromatique de H2.



Annexe.31 : Fragmentation de phénanthrène m/z=178 de H2.

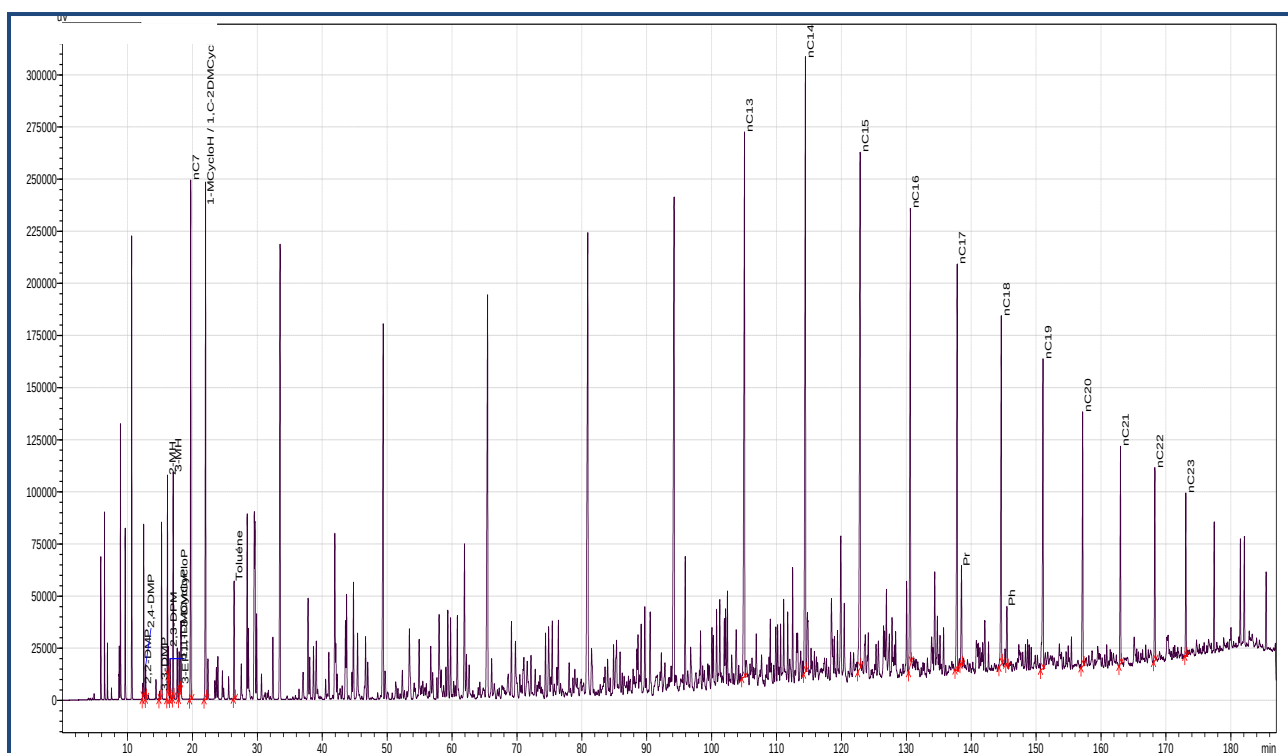


annexe.32 : Fragmentation de méthylphénanthrène $m/z=192$ de H2.

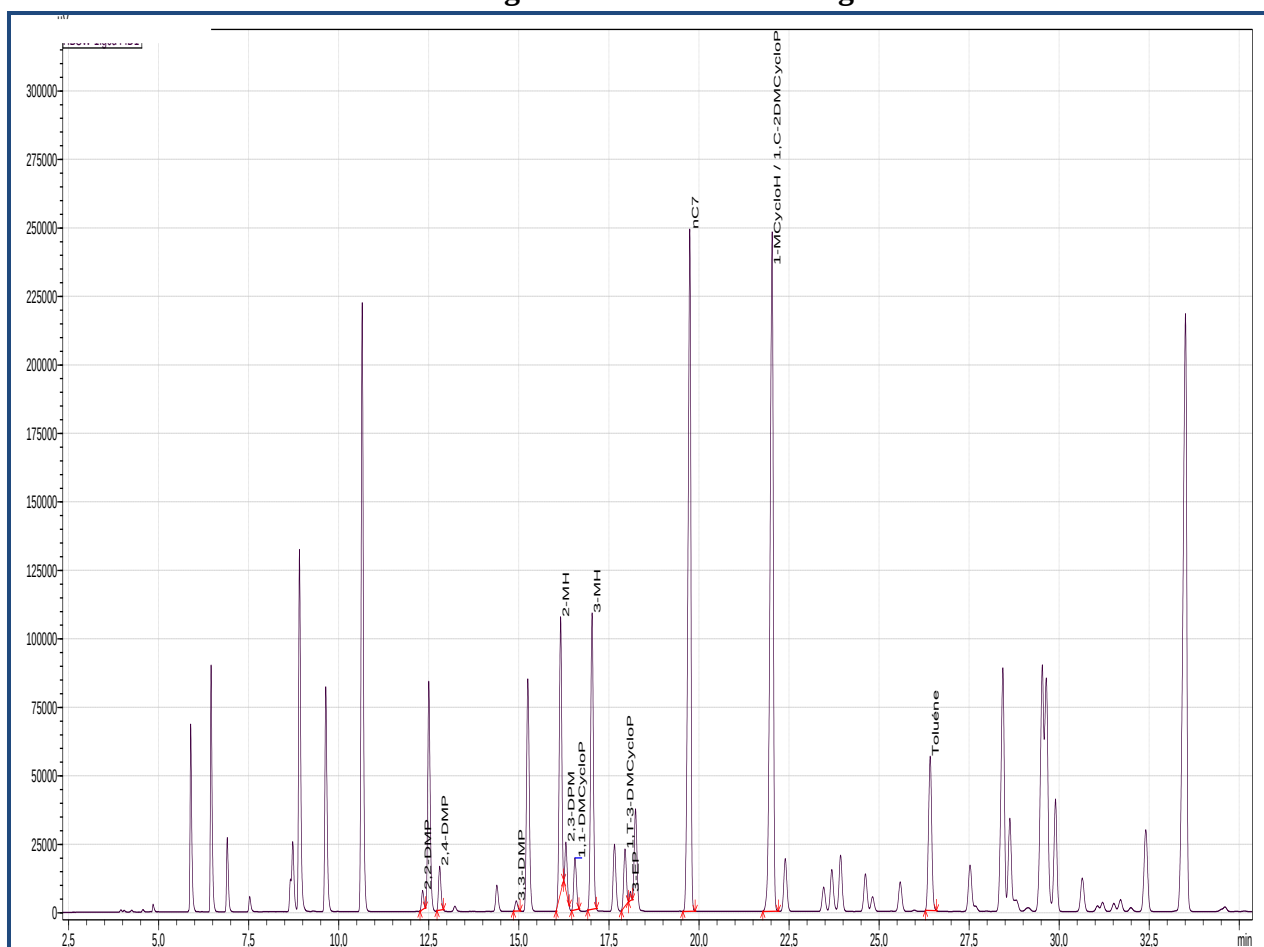


Annexe.33 : Fragmentation de thèophène $m/z=198$ de H2.

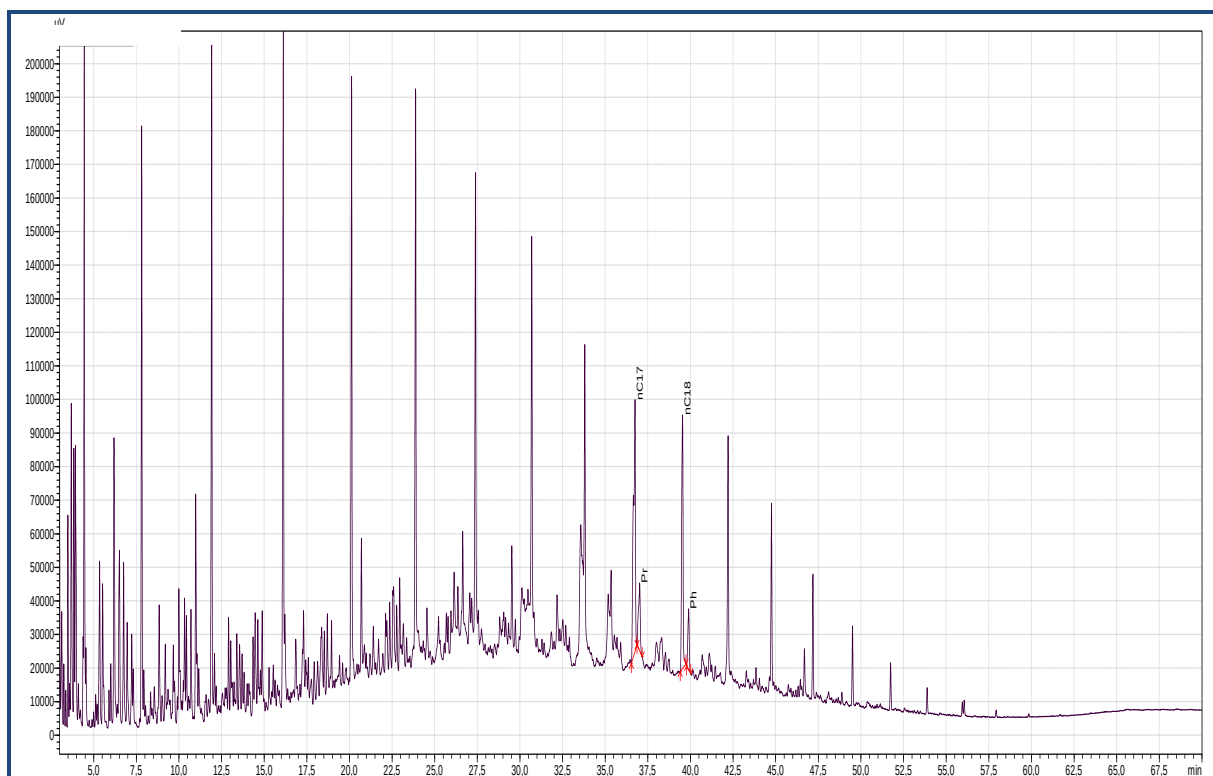
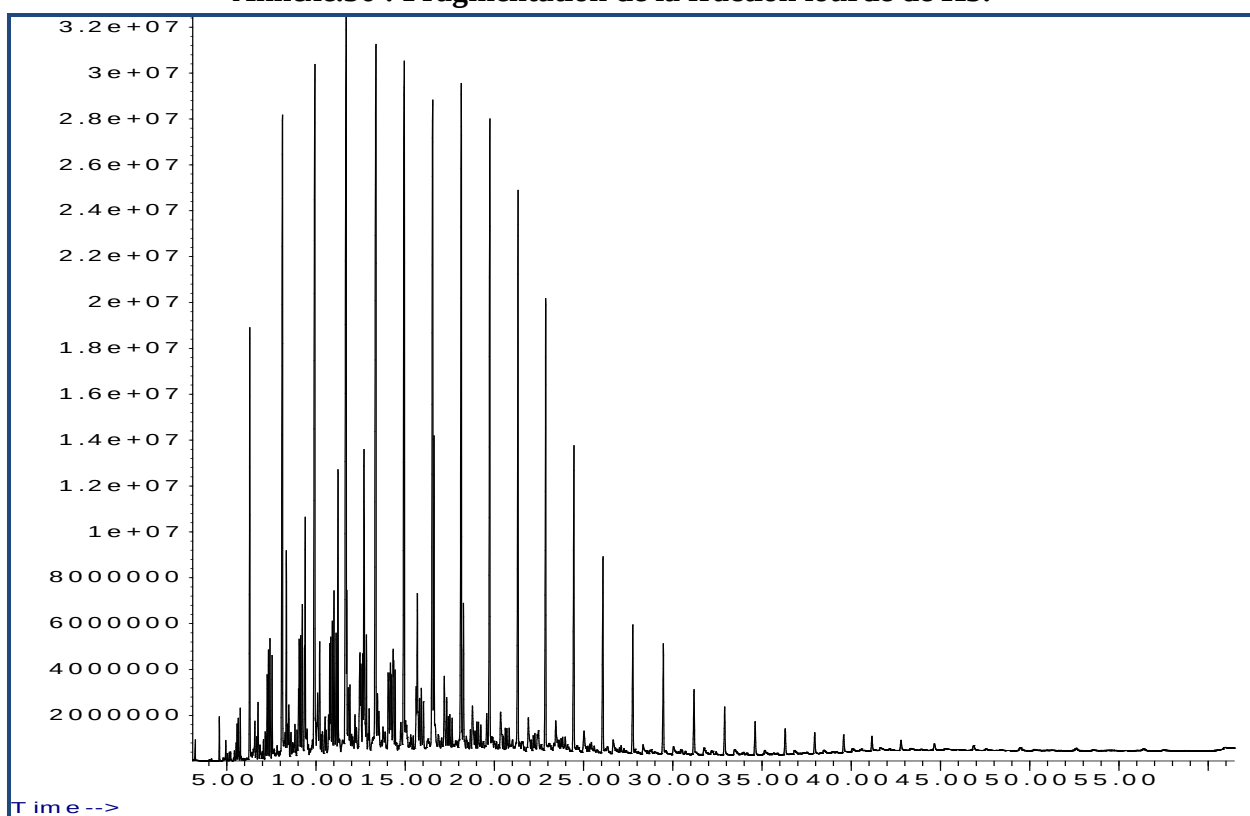
➤ Les chromatogrammes de huile H3

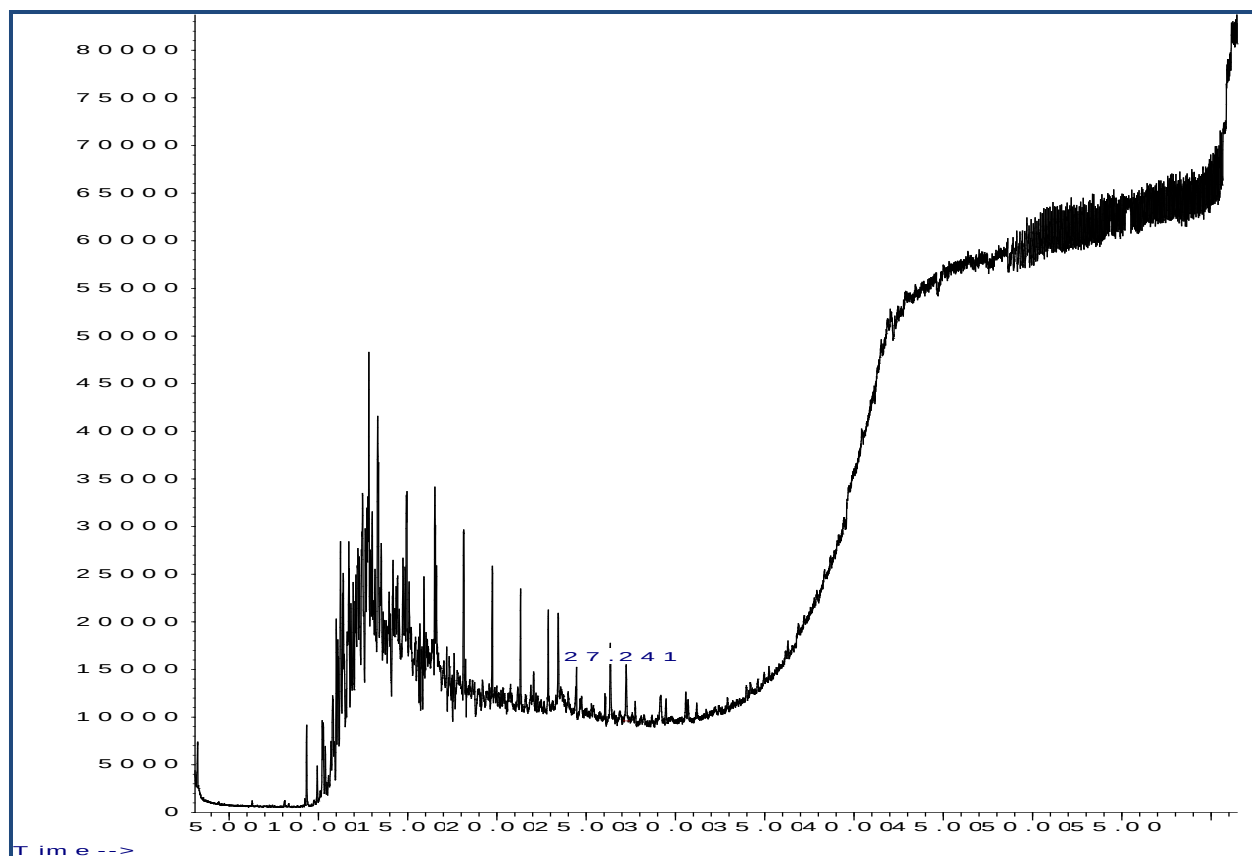


Annexe.34 : Total chromatogramme de la fraction légère et lourde de H3

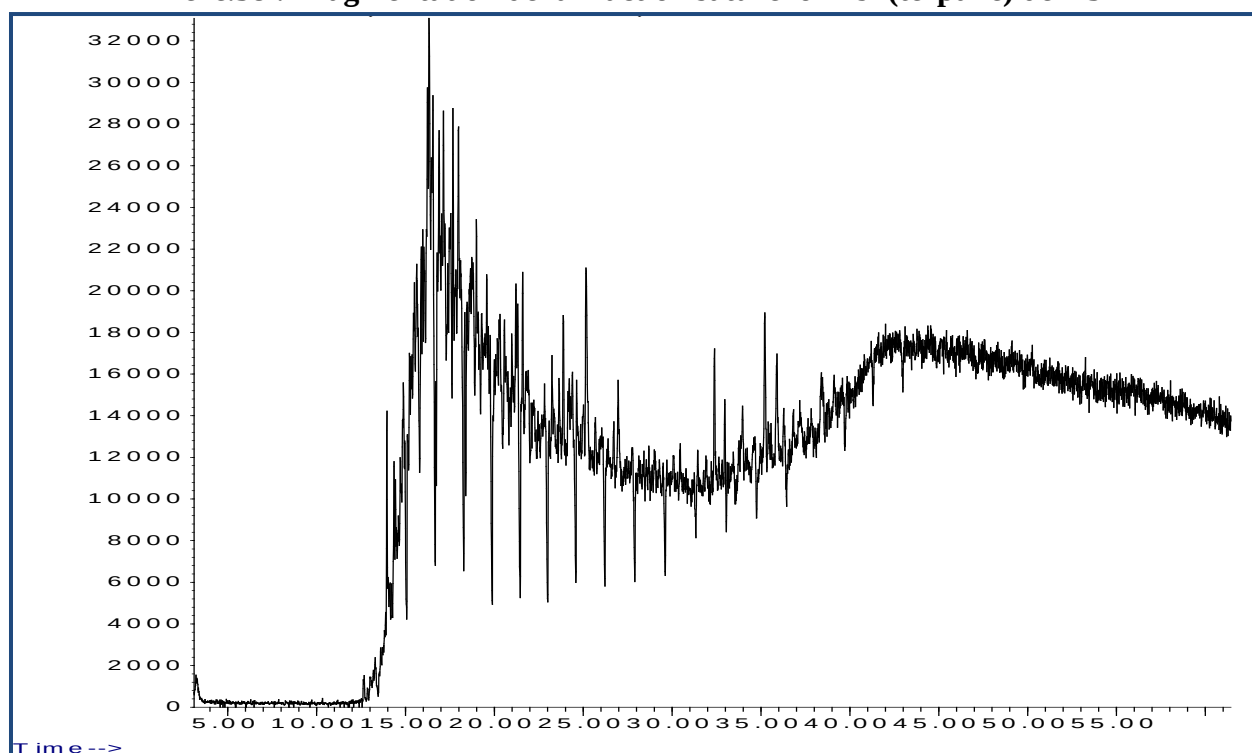


Annexe.35 : Fragmentation de la fraction légère de H3.

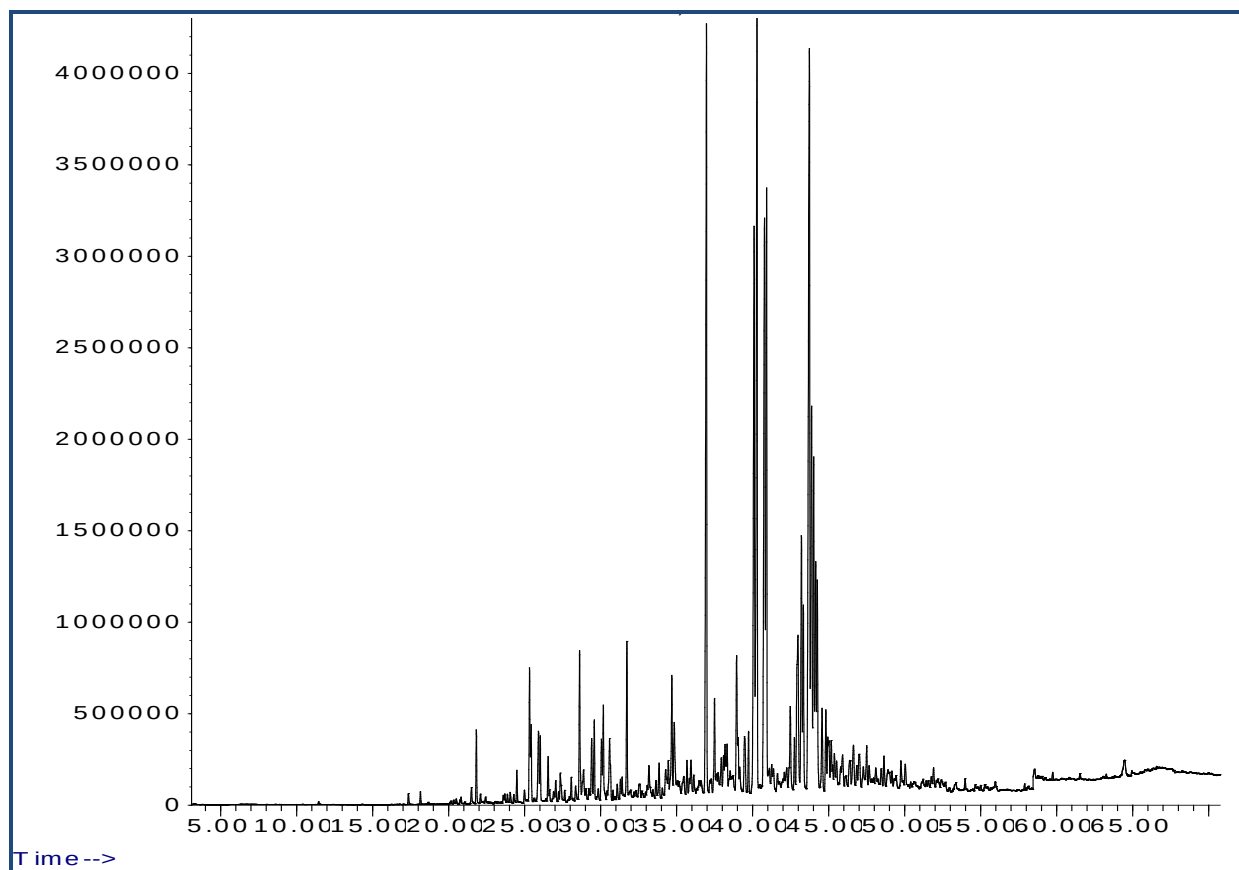
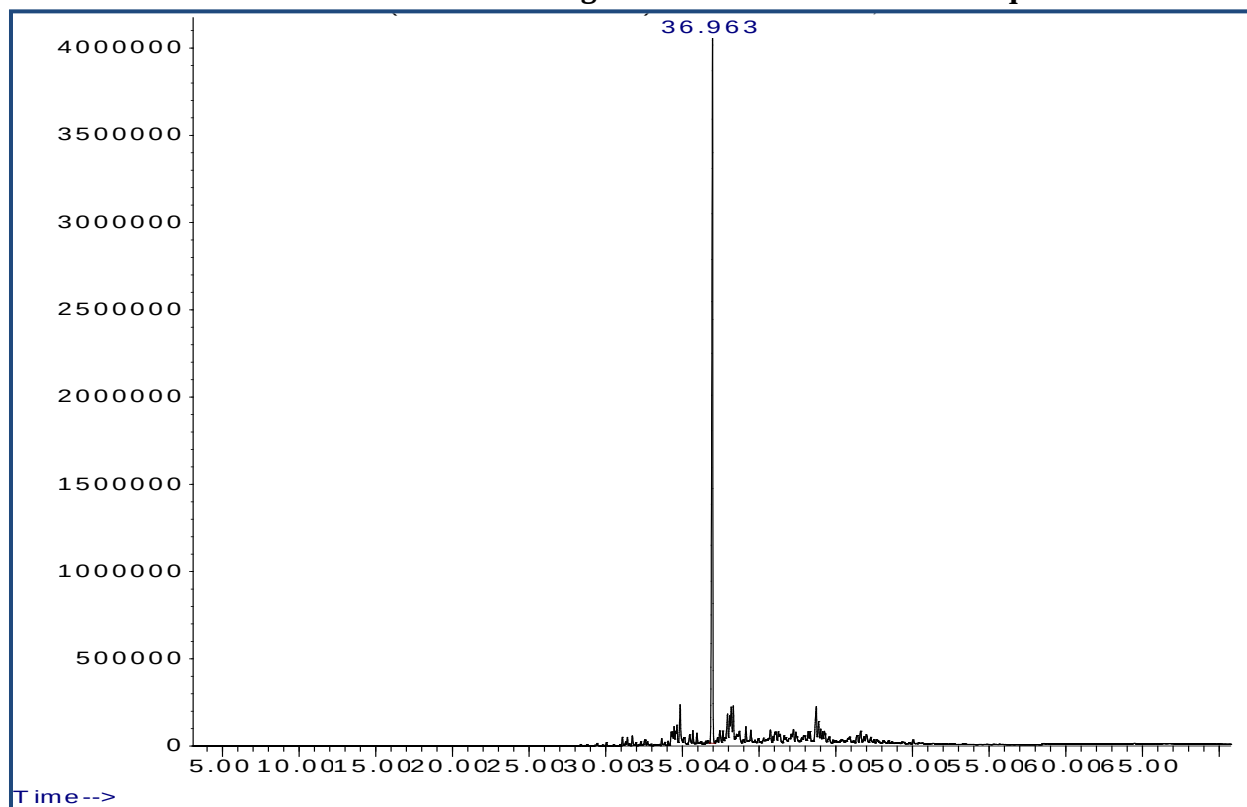
**Annexe.36 : Fragmentation de la fraction lourde de H3.****Annexe.37 : Toutale chromatogramme de la fraction saturé de H3**

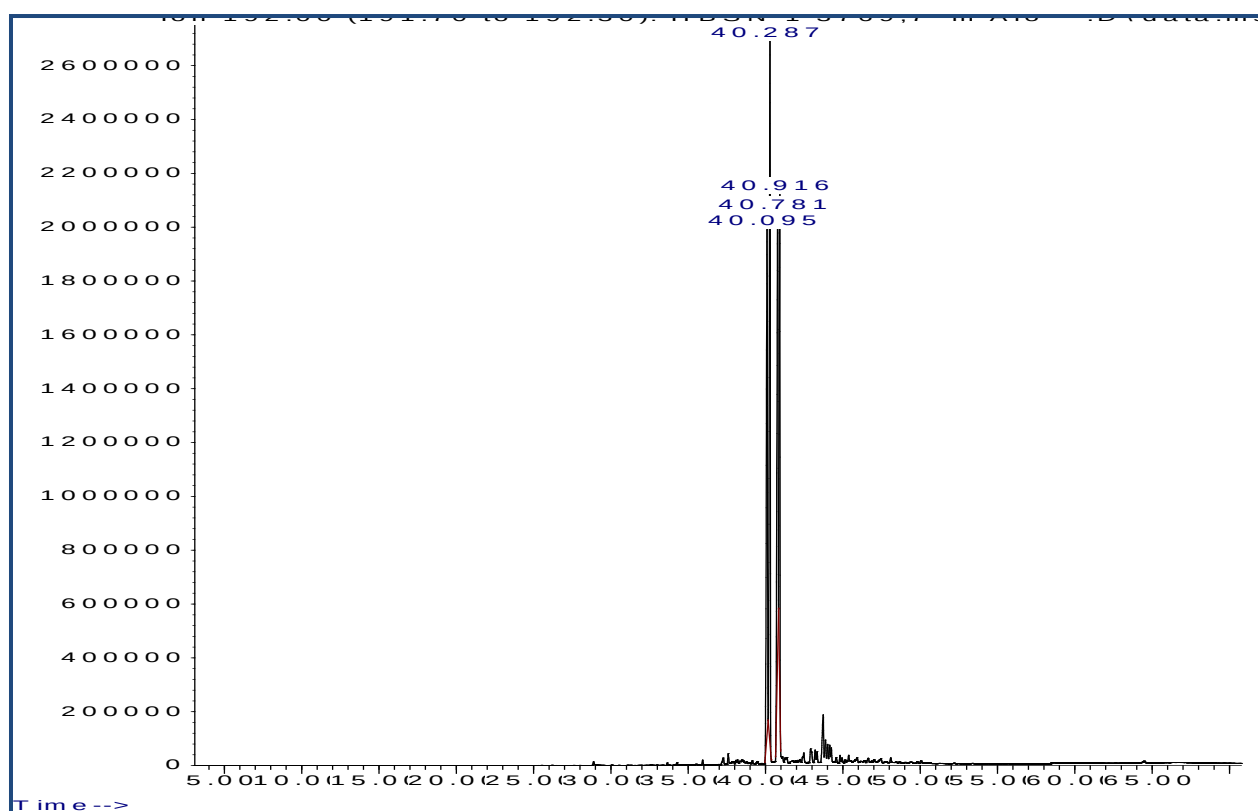
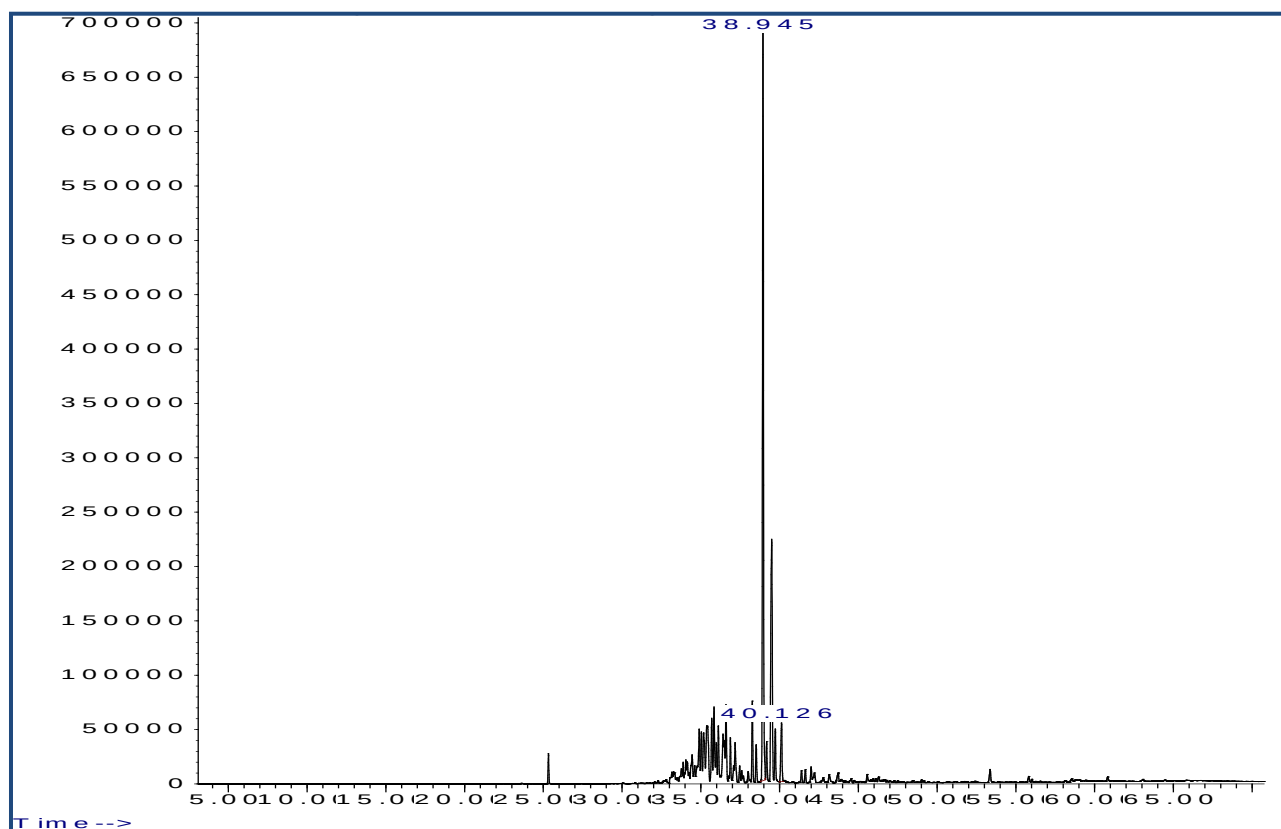


Annexe.38 : Fragmentation de la fraction saturé ion 191(terpane) de H3

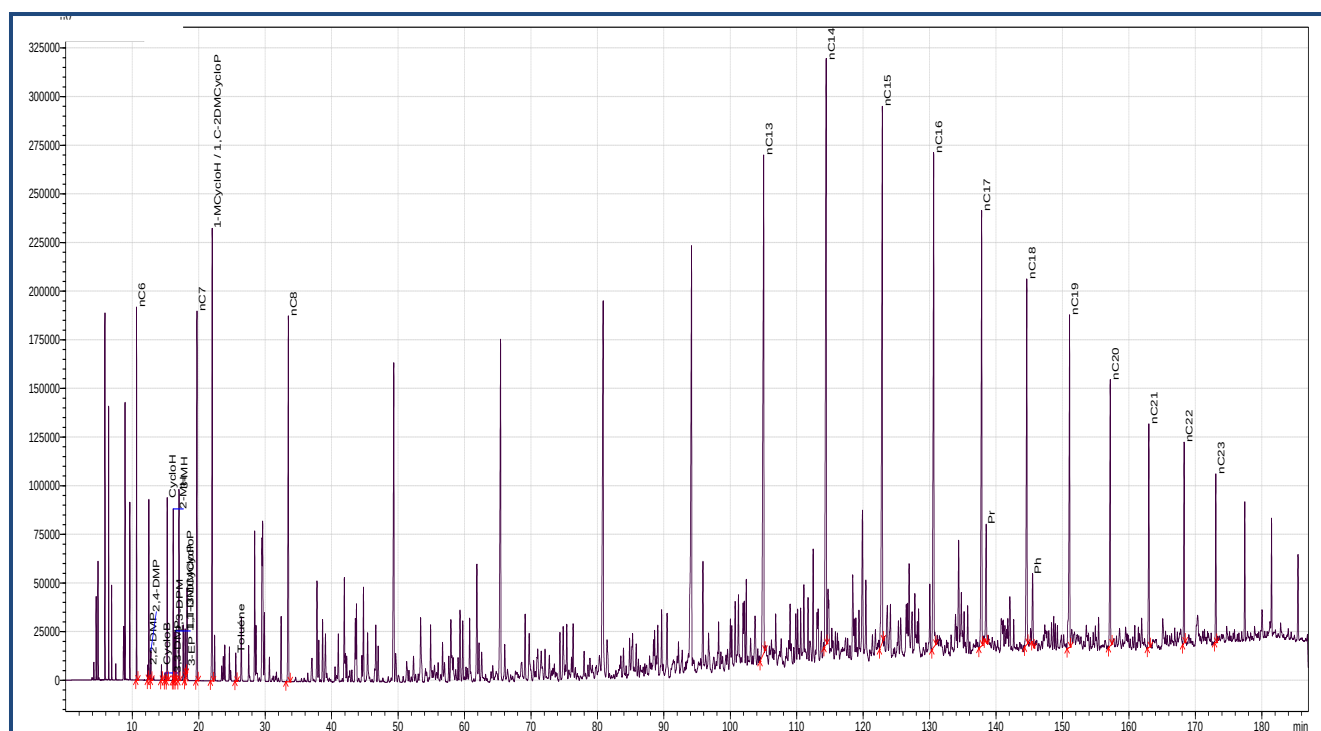


Annexe.39 : Fragmentation de la fraction saturé ion 217 (stèrane) de H3

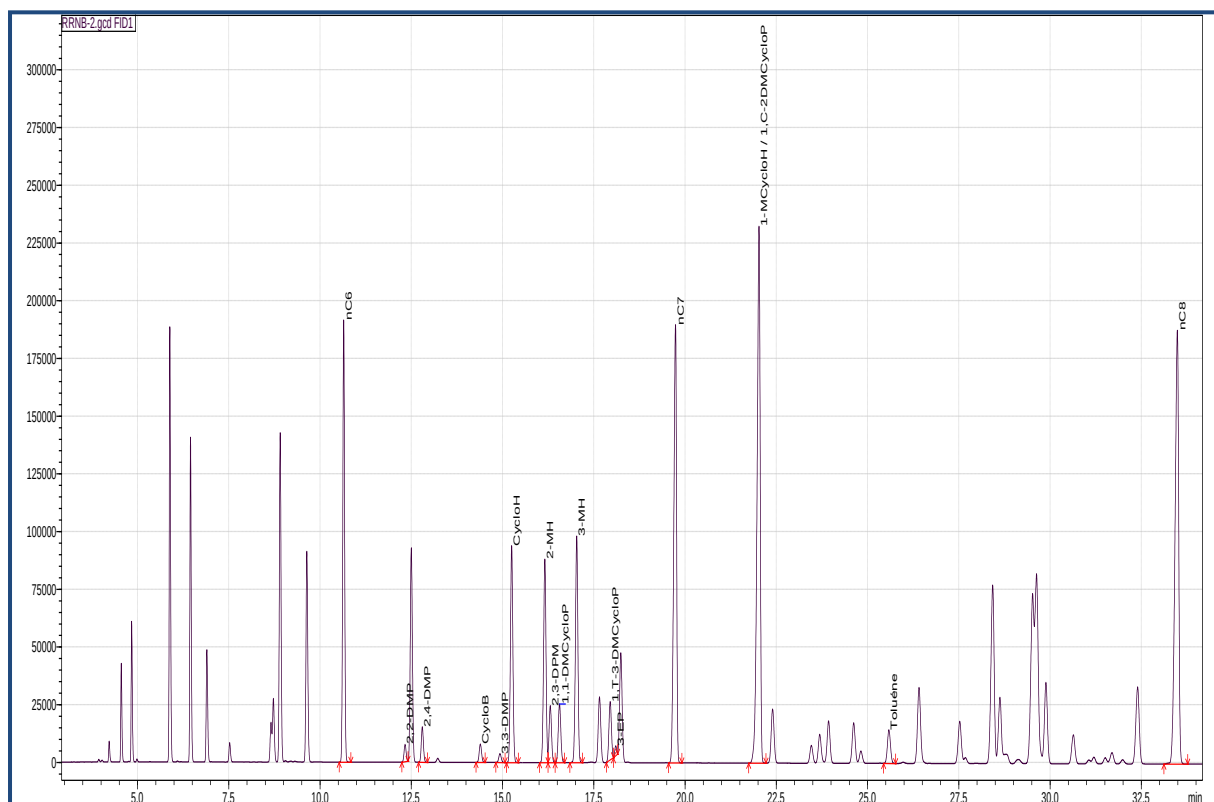
**Annexe.40 : Totale chromatogramme de la fraction aromatique de H3****Annexe.41 : Fragmentation de phénanthrène $m/z=178$ de H3**

**Annexe.42 : Fragmentation de méthylphénanthrène de H3****Annexe.43: Fragmentation de Théophane $m/z=198$ de H3**

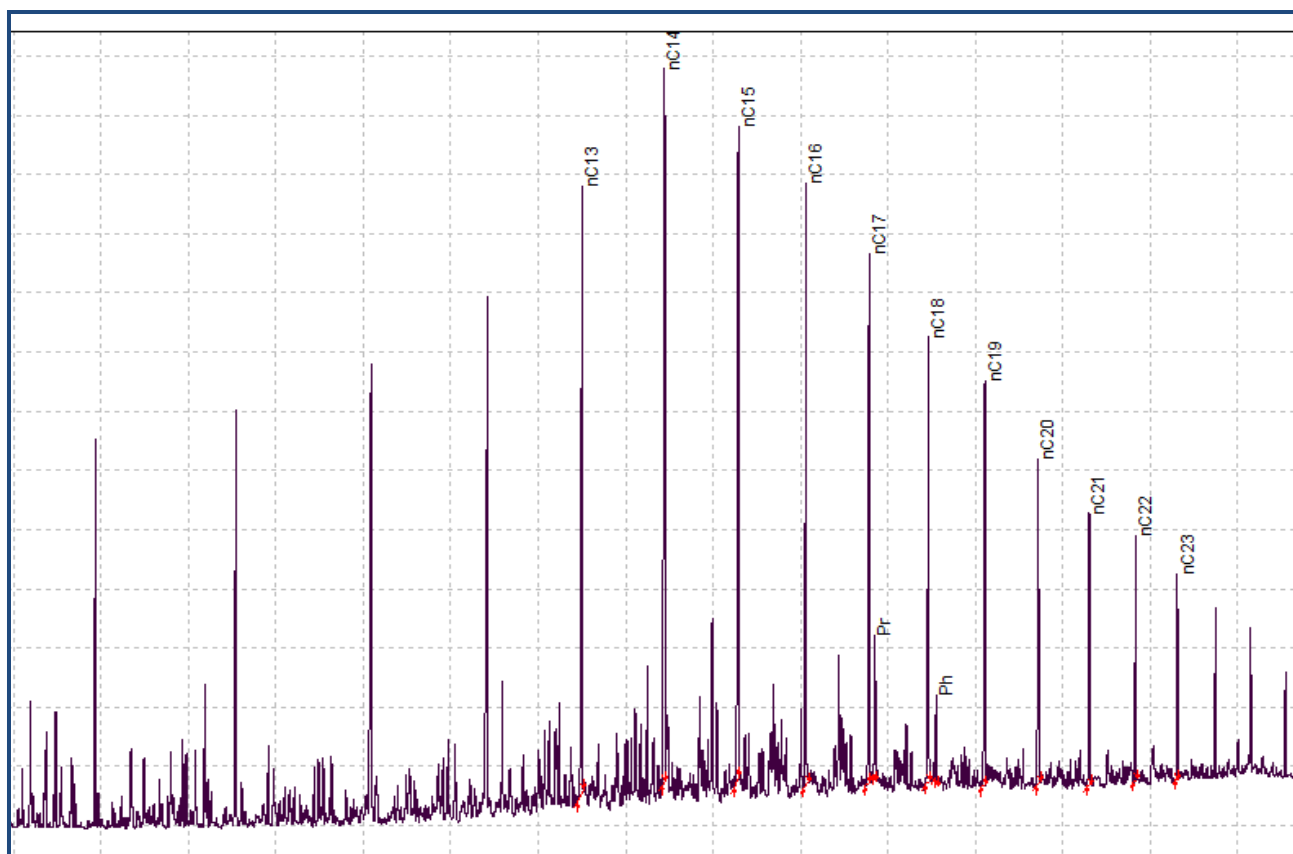
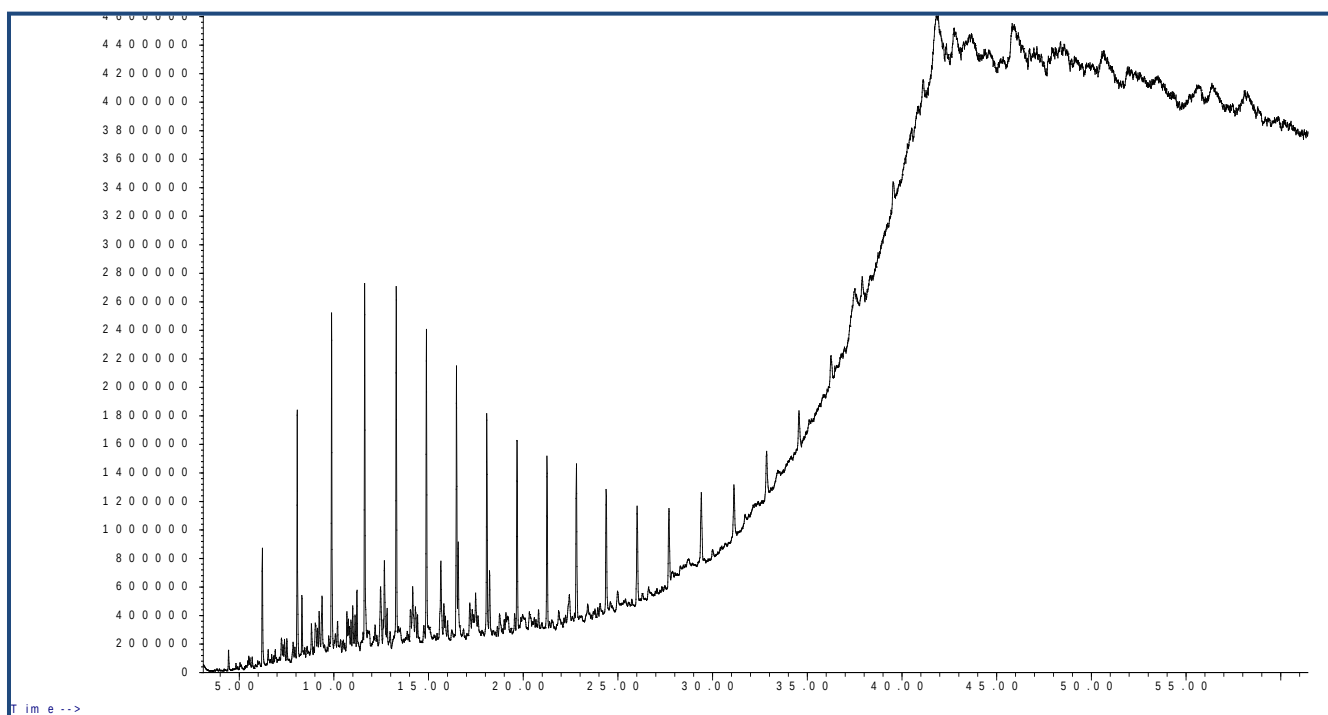
➤ Les chromatogrammes de huile H4

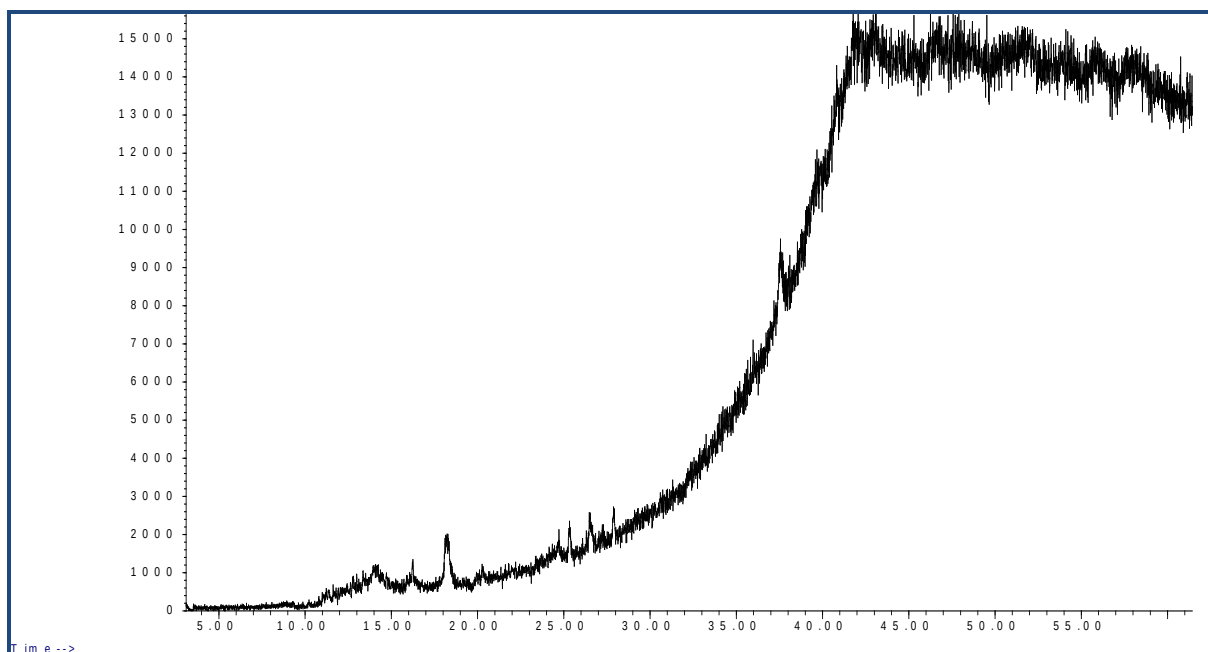


Annexe.44: Totale chromatogramme de la fraction légère et lourde de H4

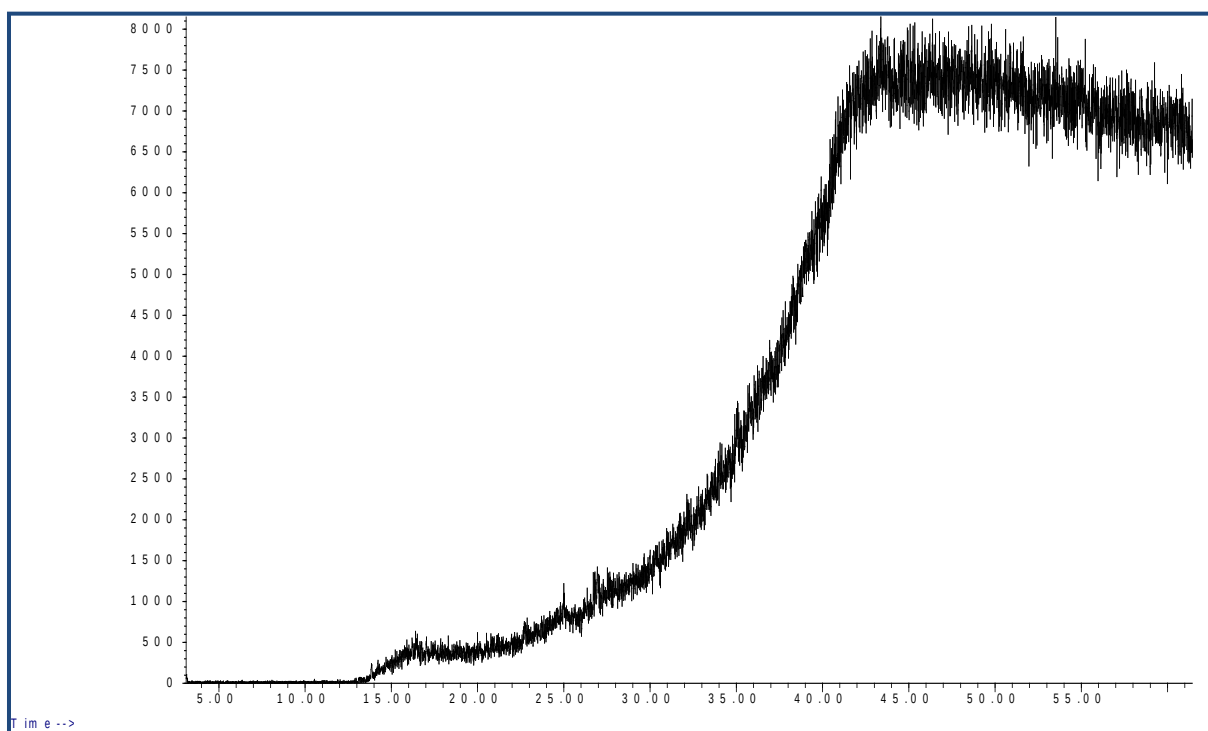


Annexe.45: Fragmentation de la fraction légère de H4

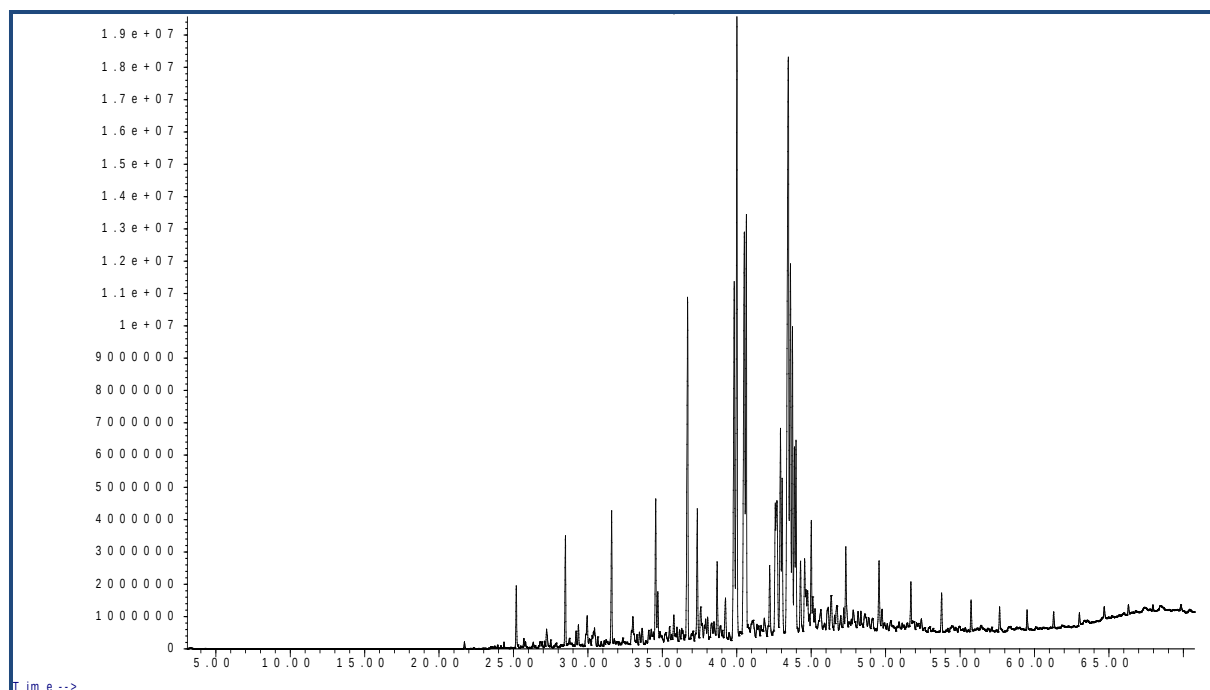
**Annexe.46 : Fragmentation de la fraction lourde de H4****Annexe.47 : Total chromatogramme de la fraction saturé de H4**



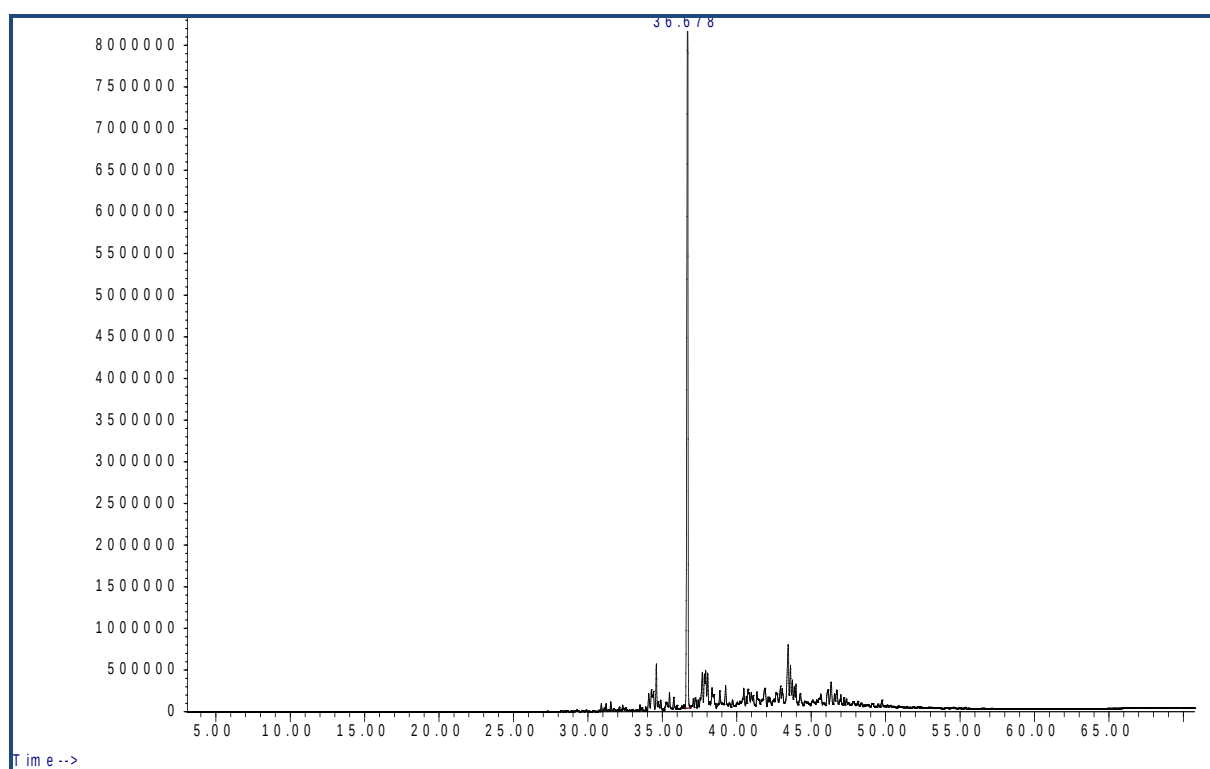
Annexe.48 : Fragmentation de la fraction saturé ion 191(terpane)de H4



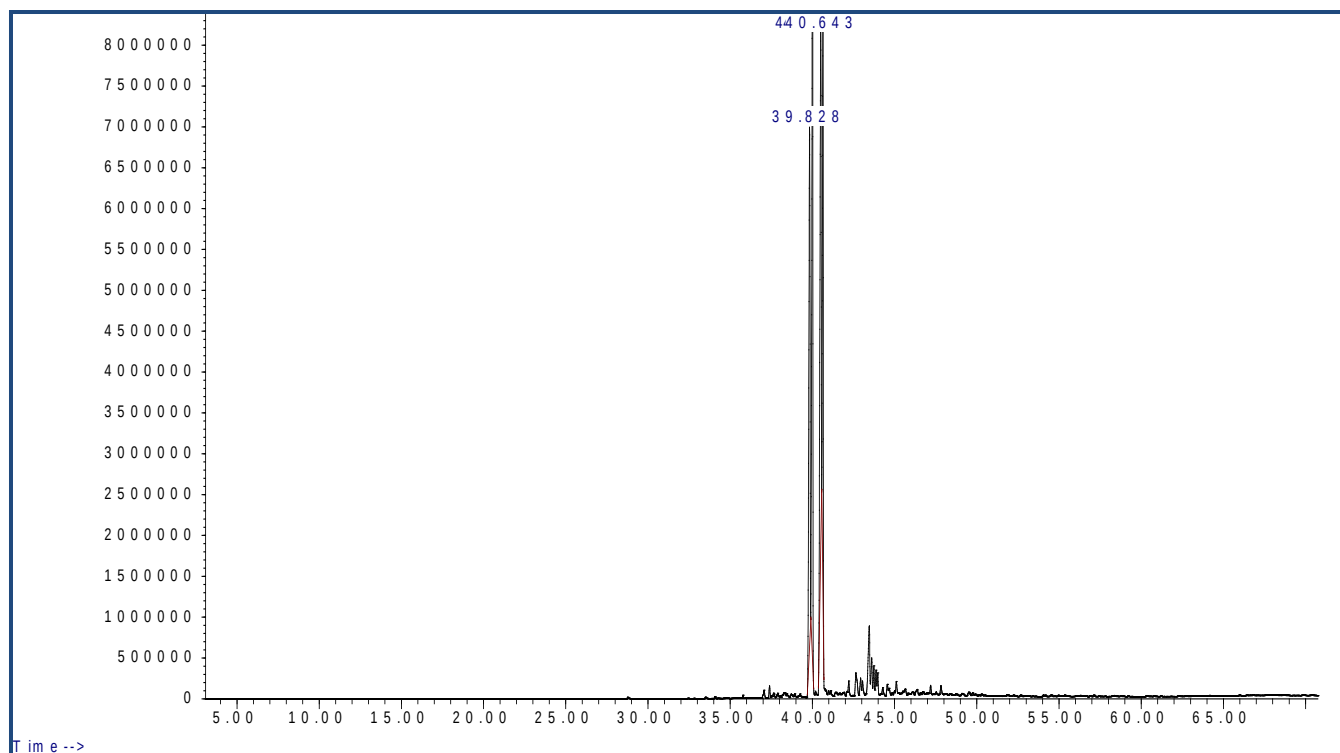
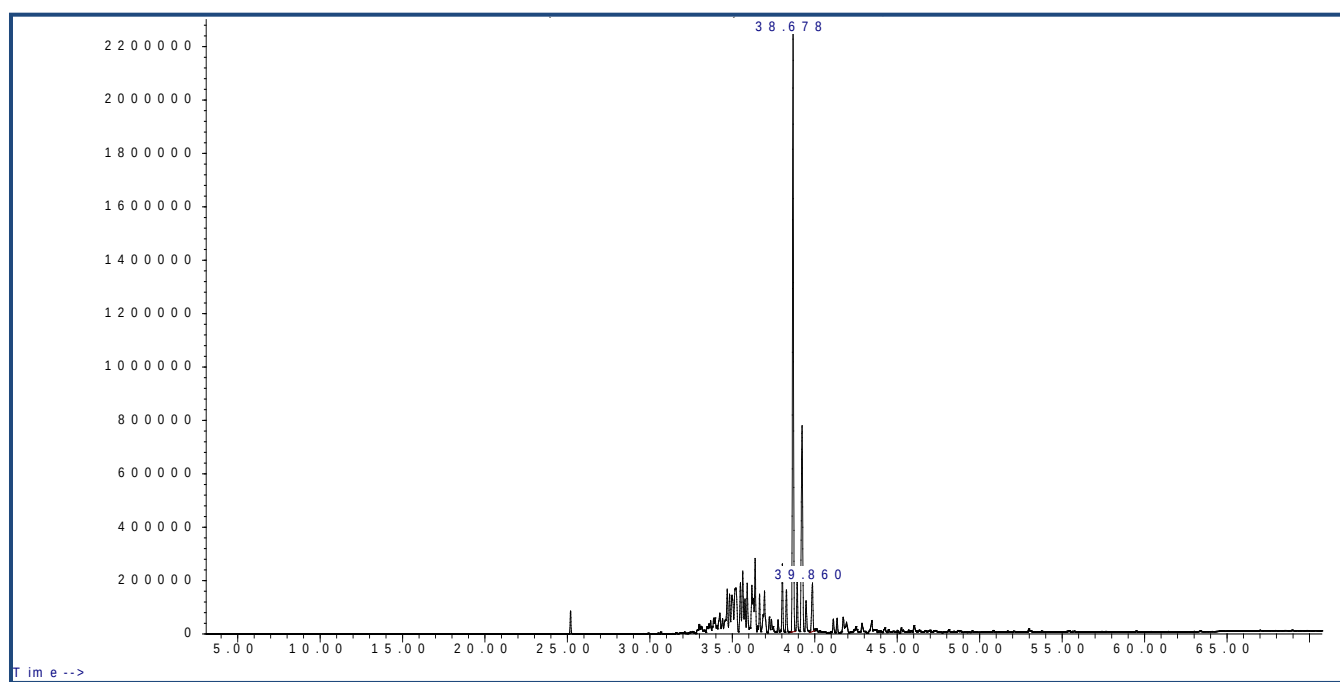
Annexe.49 : Fragmentation de la fraction saturé ion 217 (stèrane)de H4



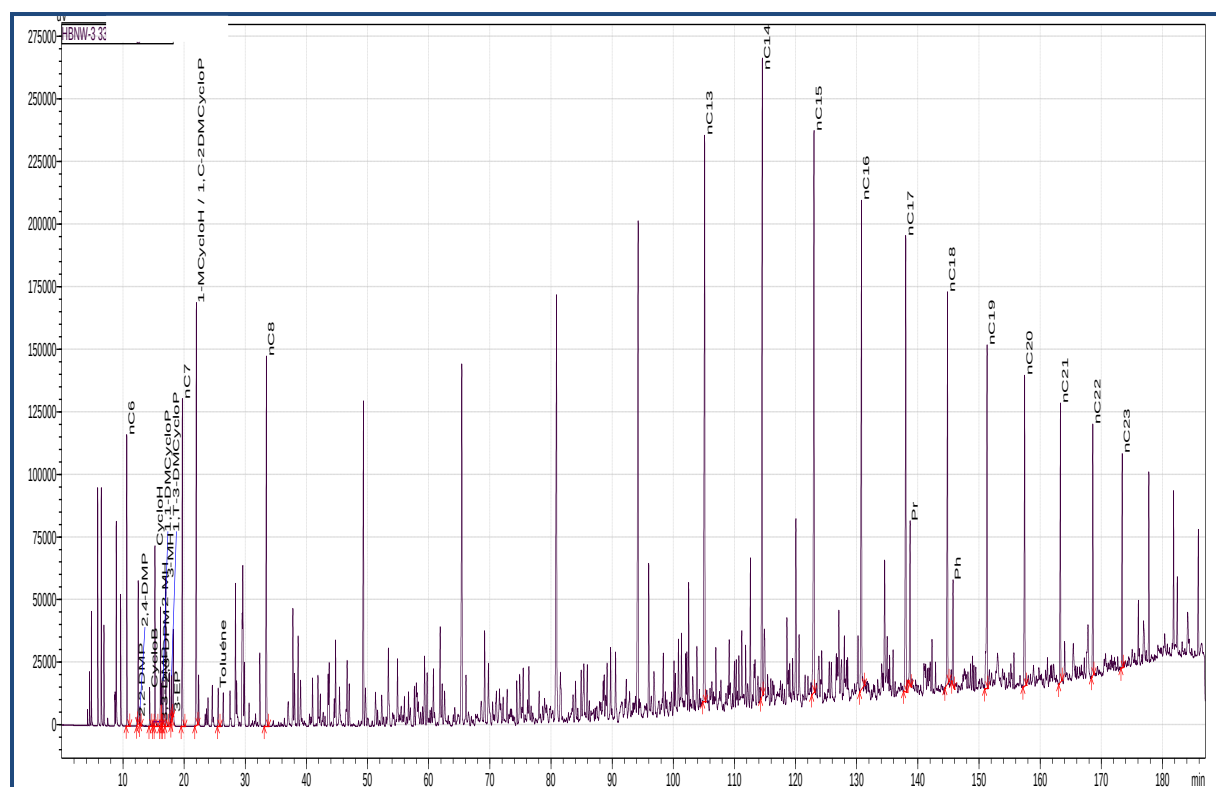
Annexe.50 : Totale chromatogramme de la fraction aromatique de H4



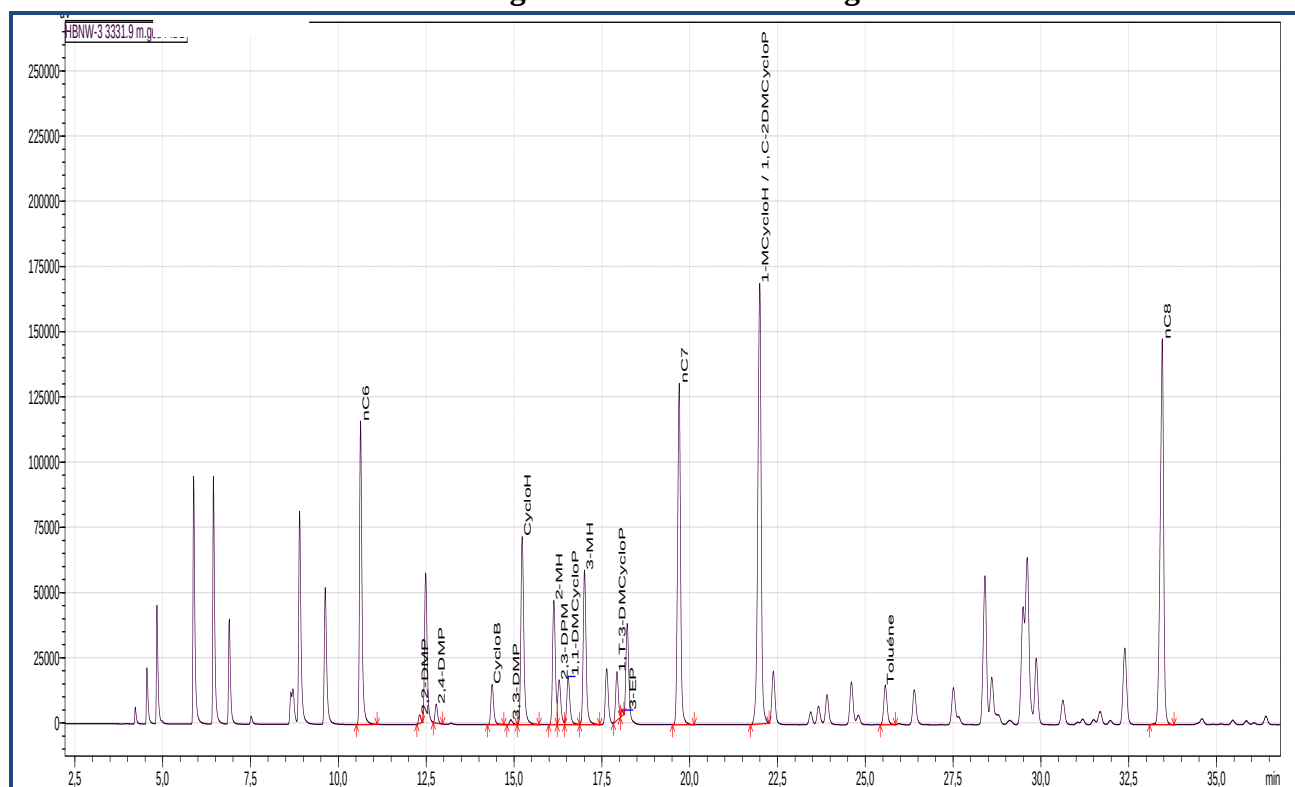
Annexe.51 : Fragmentation de phénanthrène $m/z=178$ de H4

**Annexe.52 : Fragmentation de méthyle phénanthrène de H4****Annexe.53 : Fragmentation de Théophane m/z=198de H4**

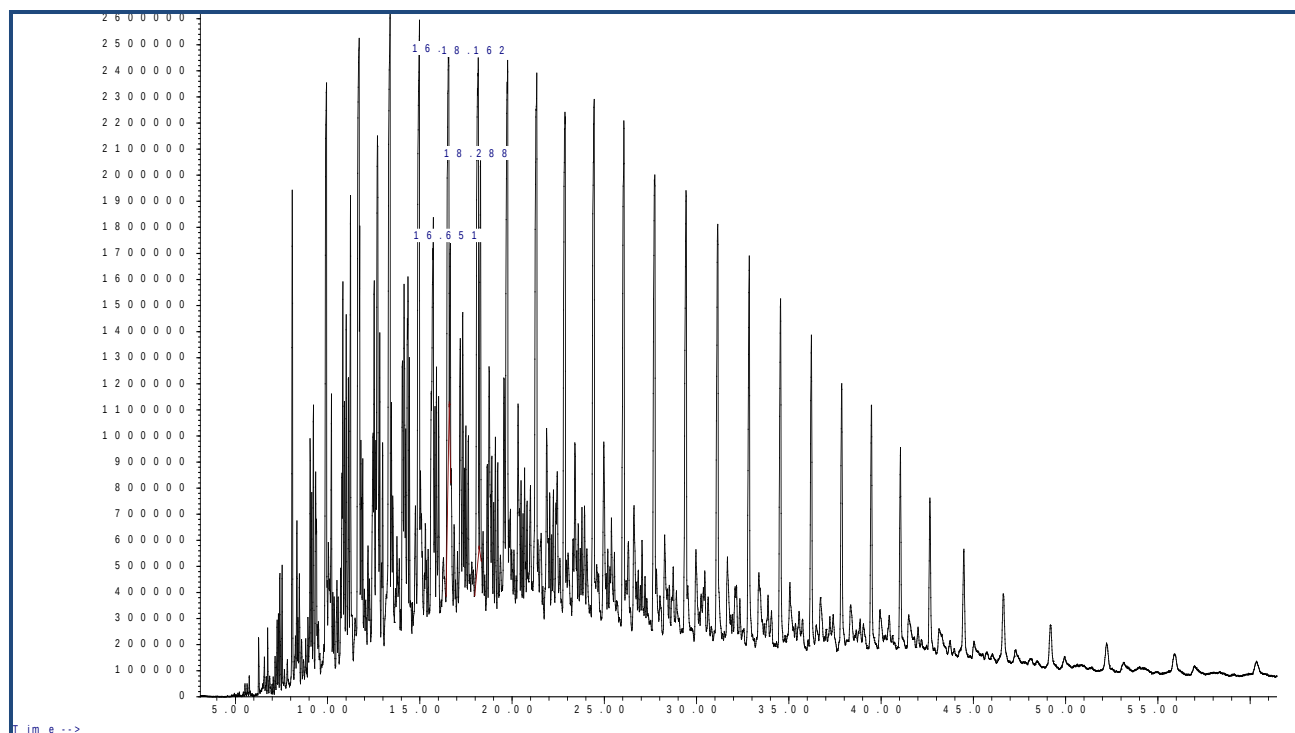
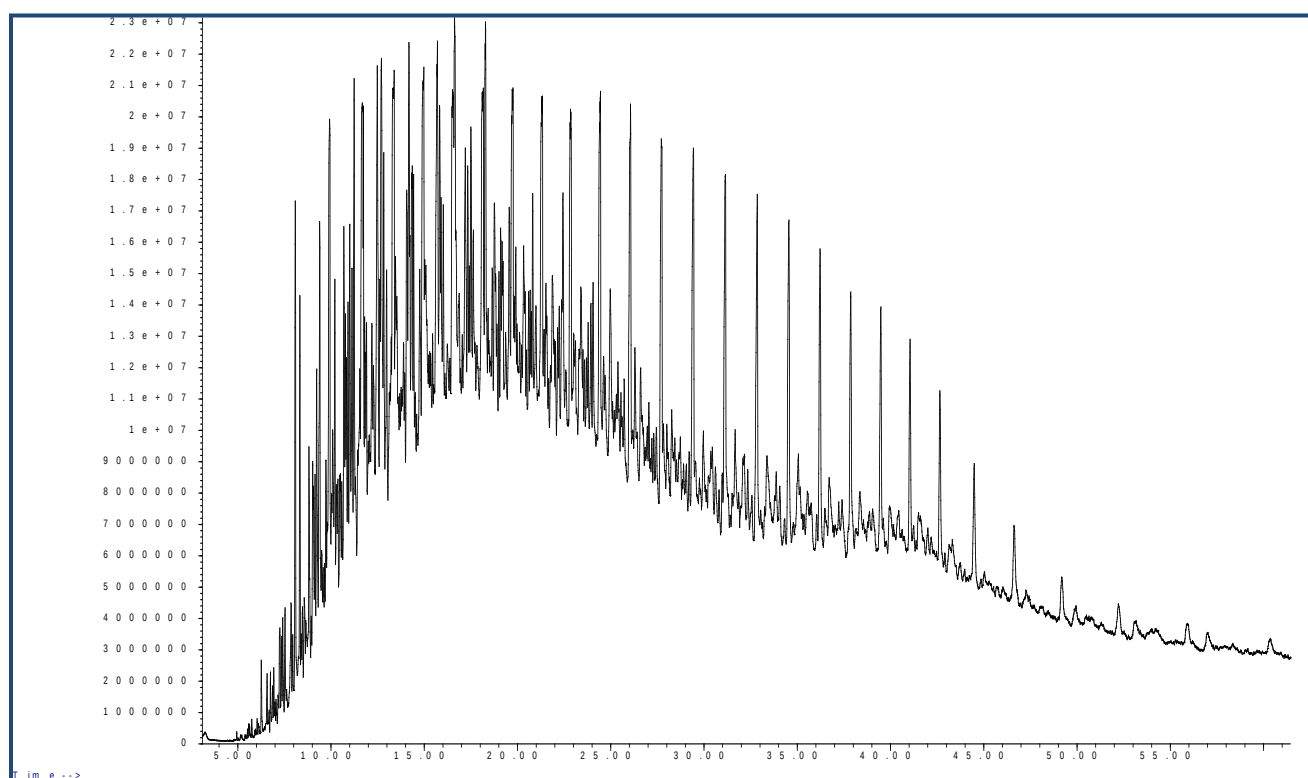
➤ Les chromatogrammes de huile H5

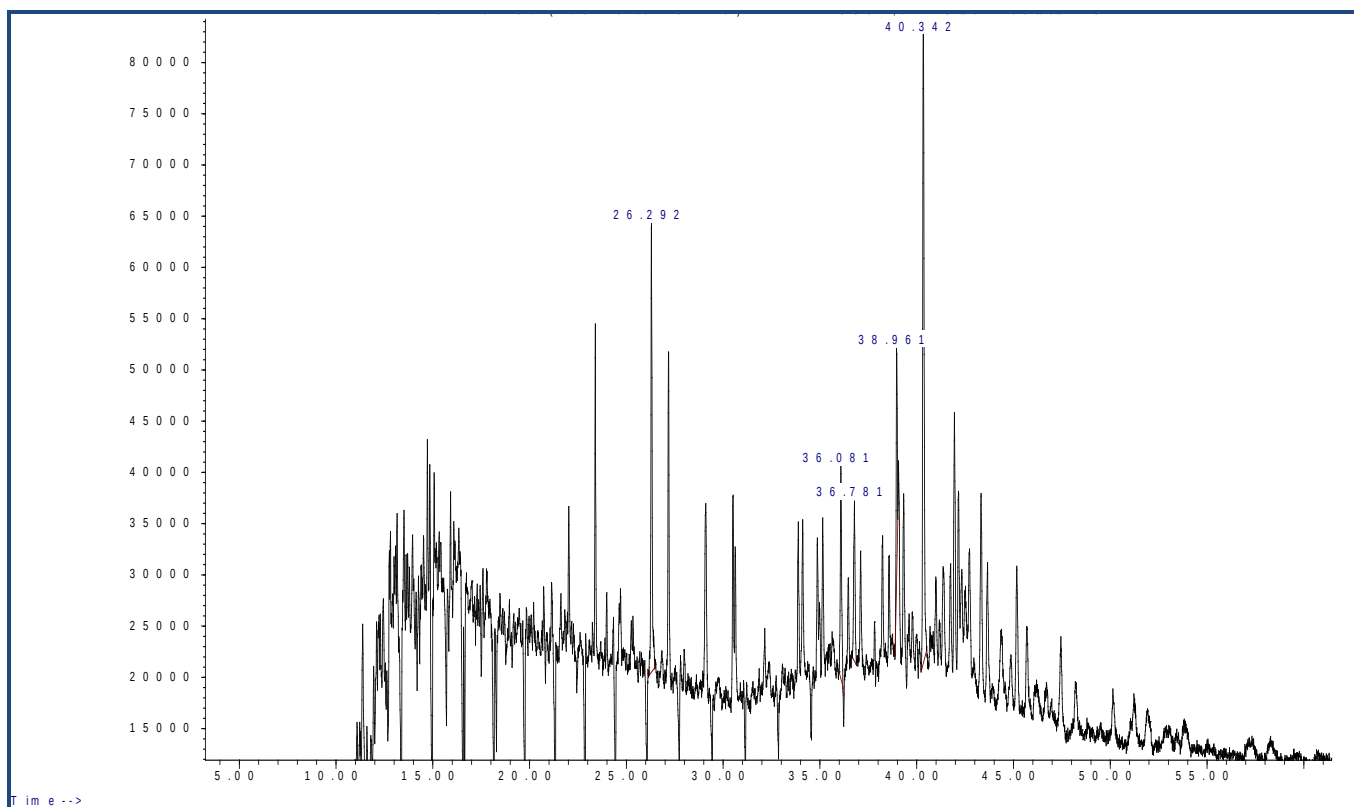


Annexe.54 : Totale chromatogramme de la fraction légère et lourde de H5

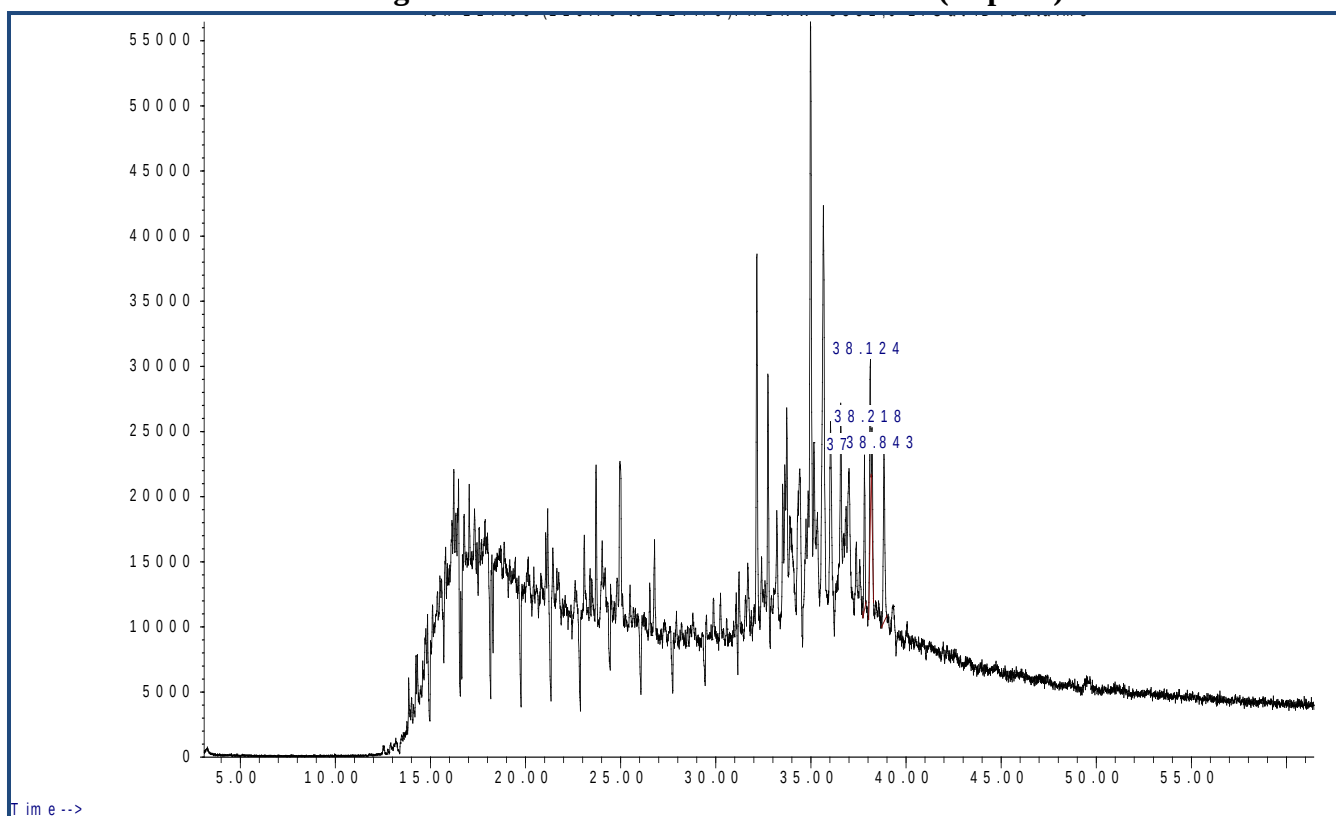


Annexe.55 : Fragmentation de la fraction légère de H5

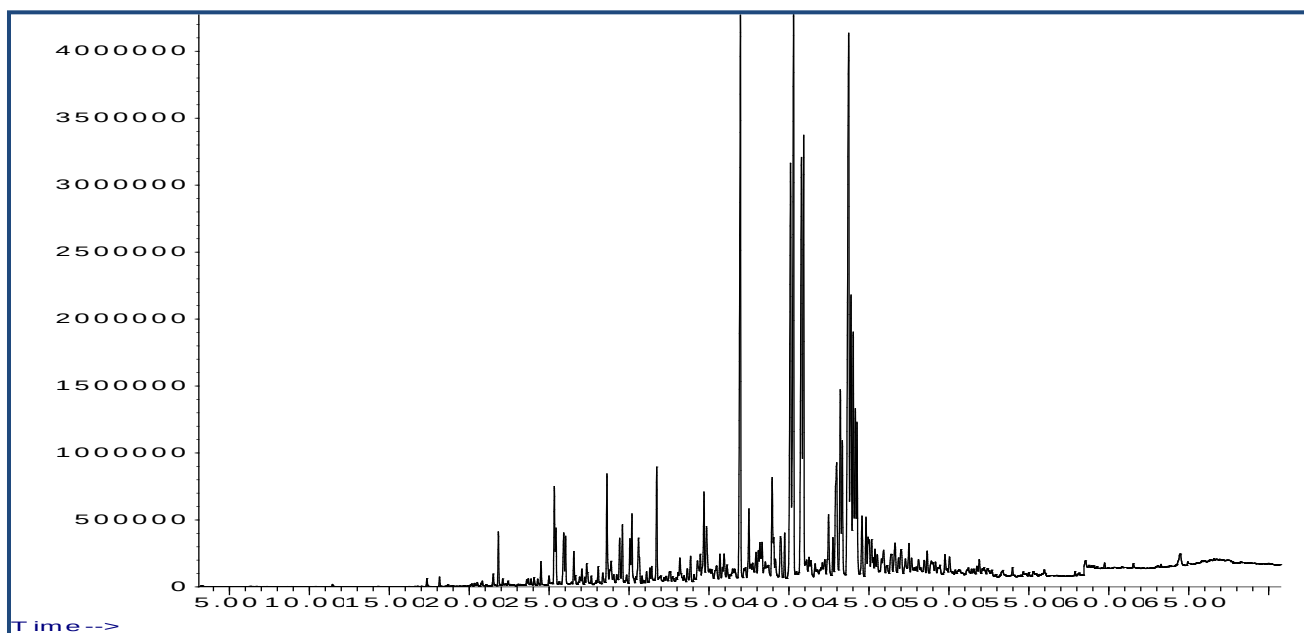
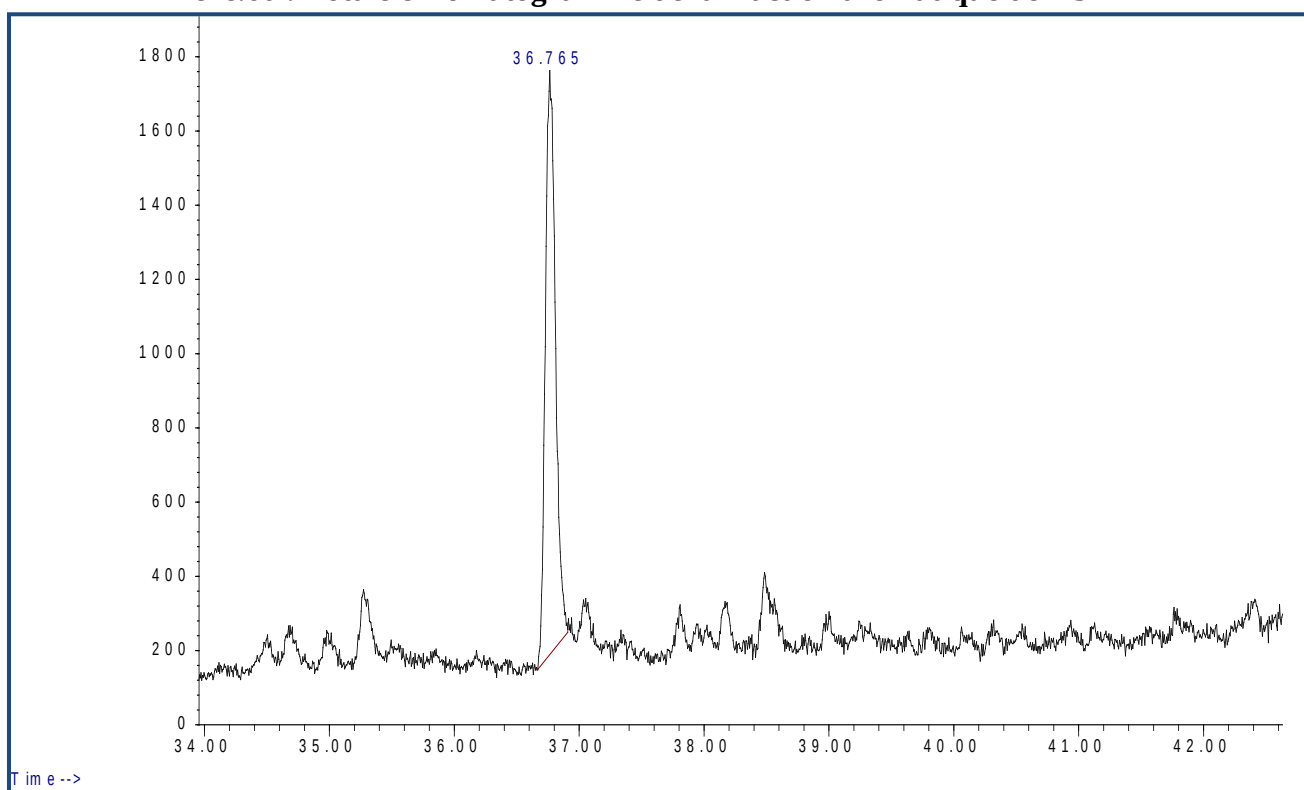
**Annexe.56 : Fragmentation de la fraction lourde de H5****Annexe.57 : Total chromatogramme de la fraction saturé de H5**

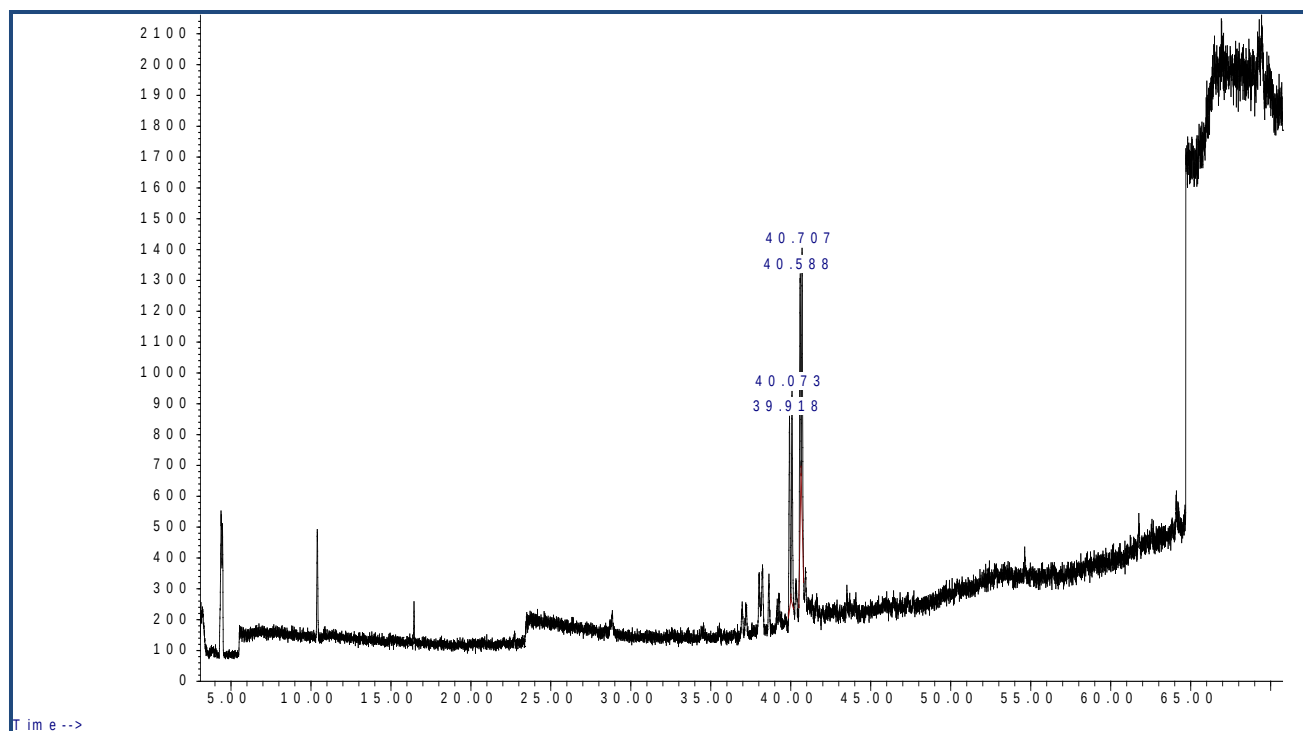
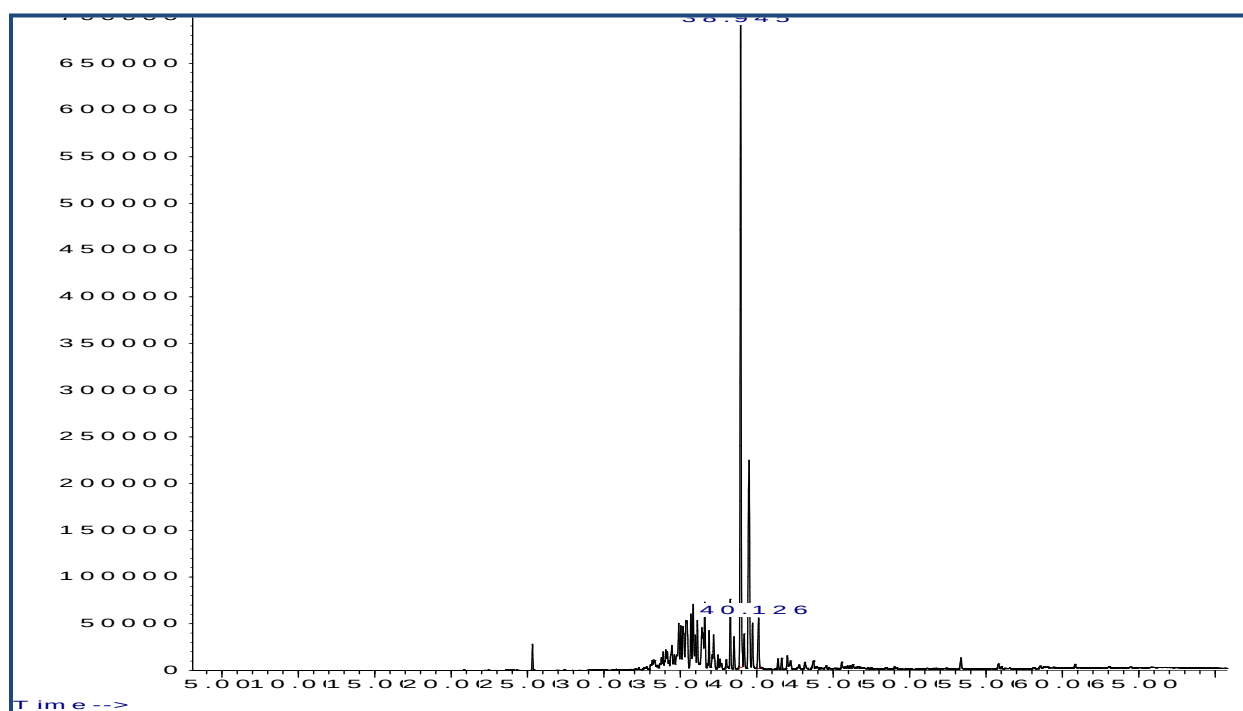


Annexe.58 : Fragmentation de la fraction saturé ion 191(terpane)de H5



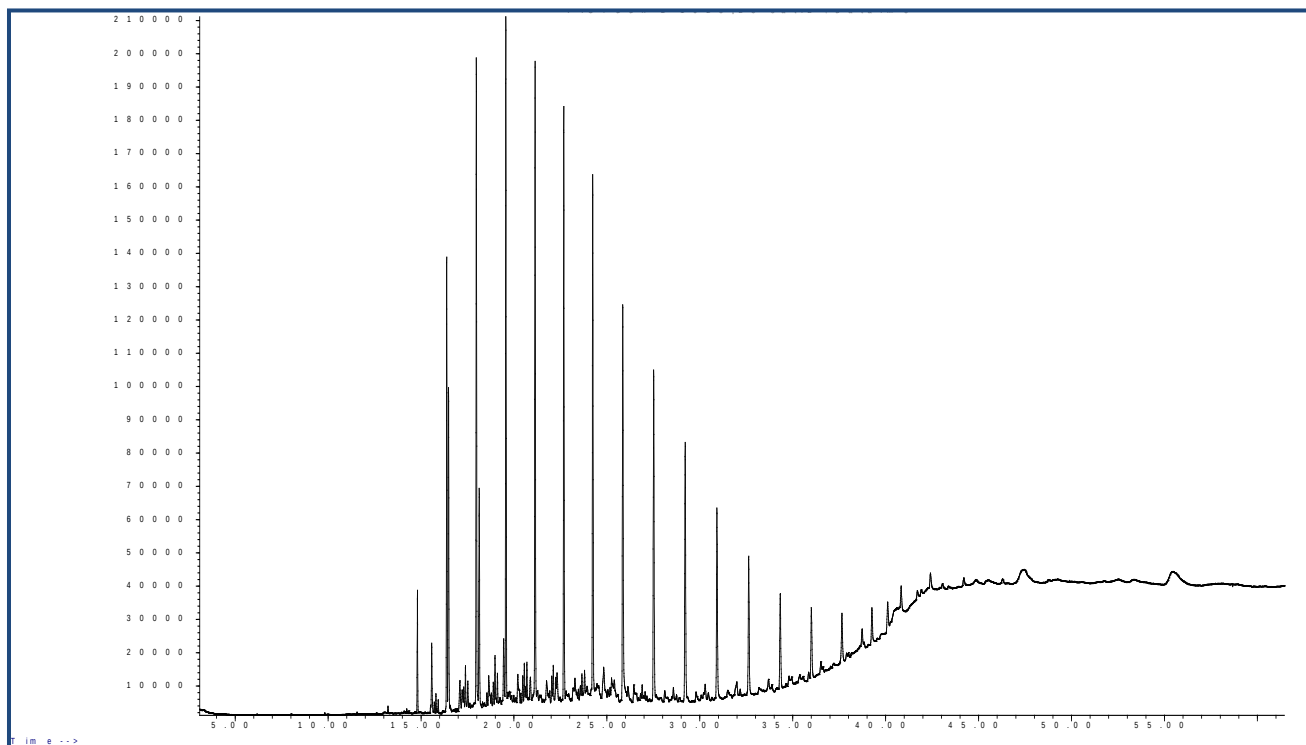
Annexe.59 : Fragmentation de la fraction saturé ion 217 (stèrane)de H5

**Annexe.60 : Total chromatogramme de la fraction aromatique de H5****Annexe.61 : Fragmentation de phénanthrène $m/z=178$ de H5**

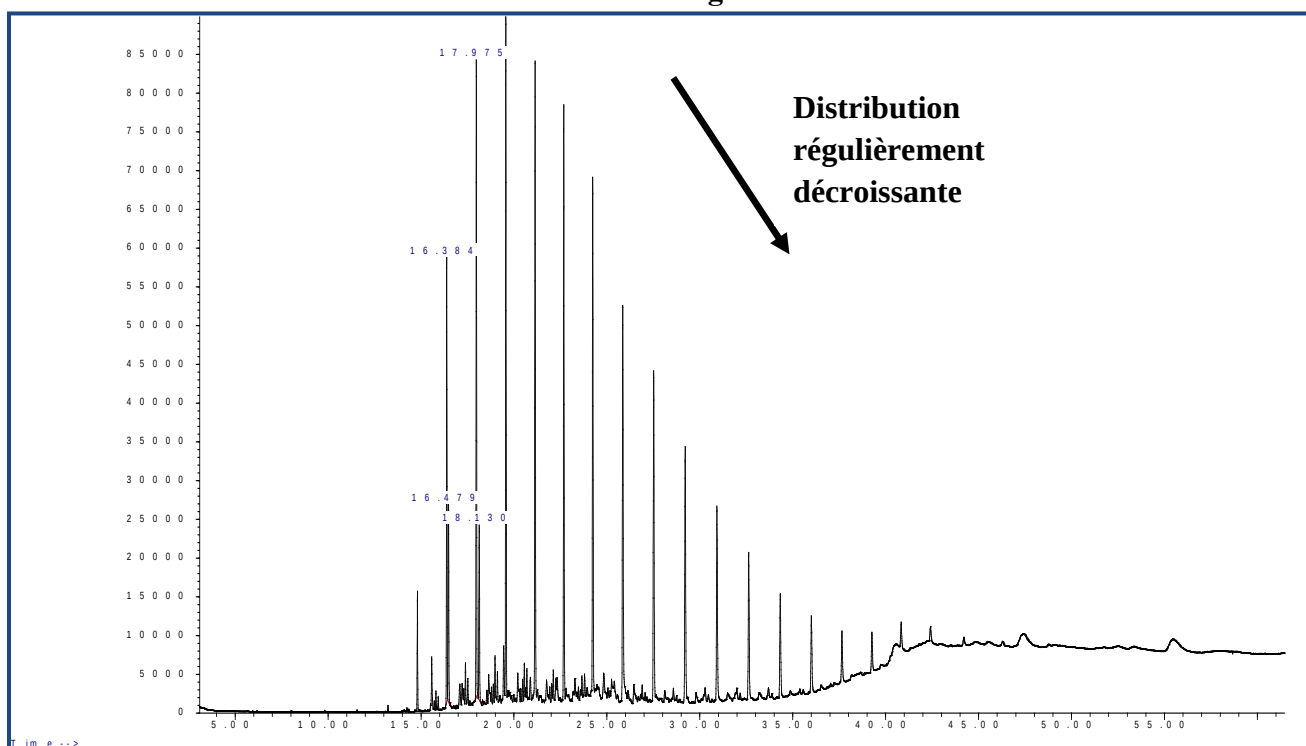
**Annexe.62 : Fragmentation de méthyle phénanthrène de H5****Annexe.63 : Fragmentation de Théophane m/z=198 de H5**

Les extraits

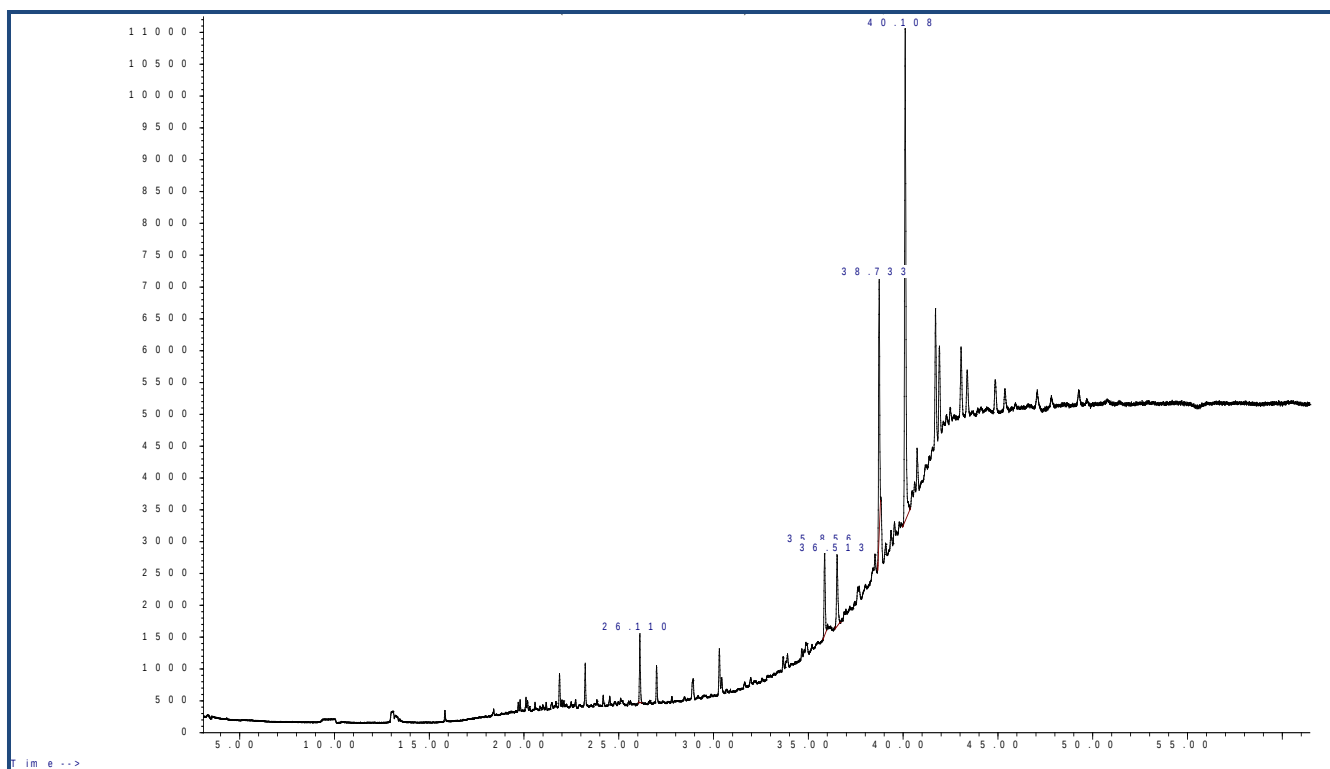
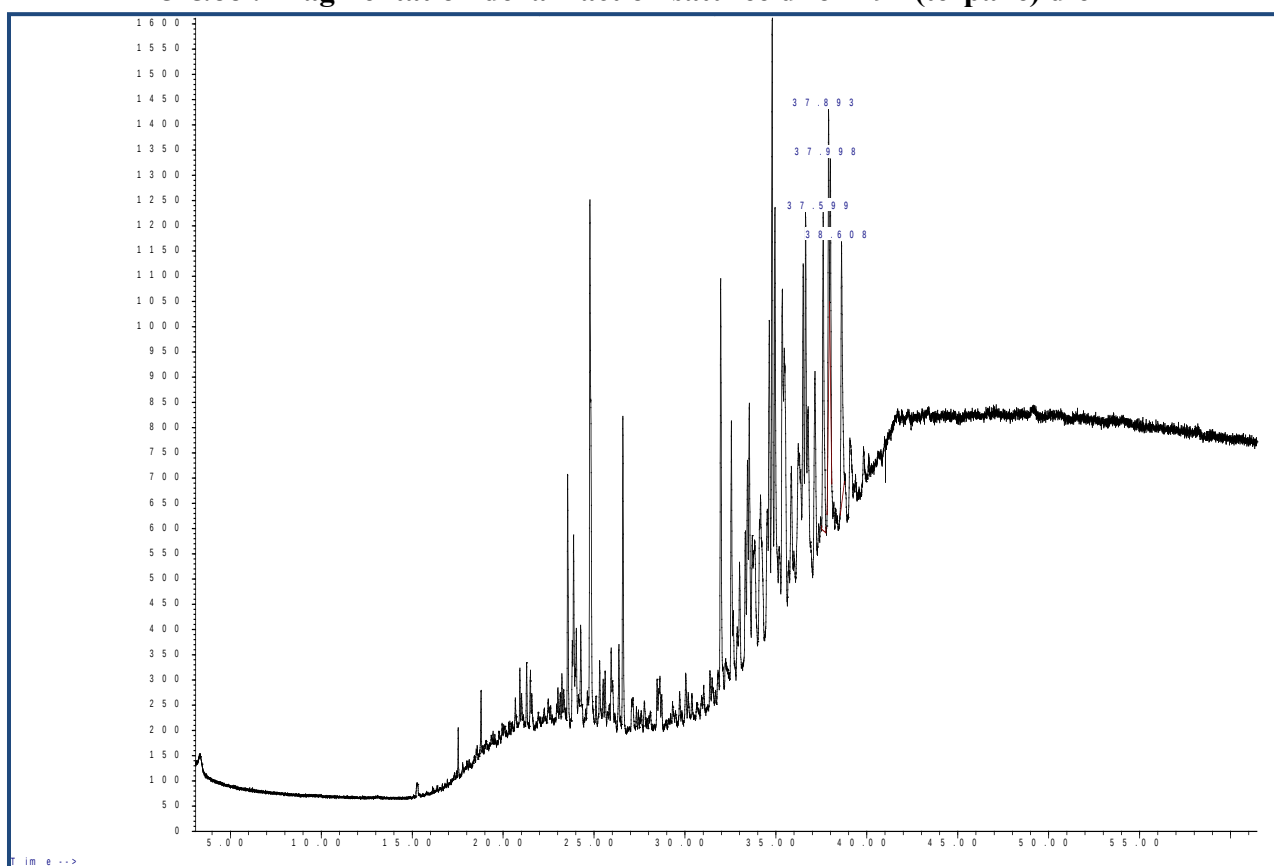
Les chromatogrammes d'extrait ex1

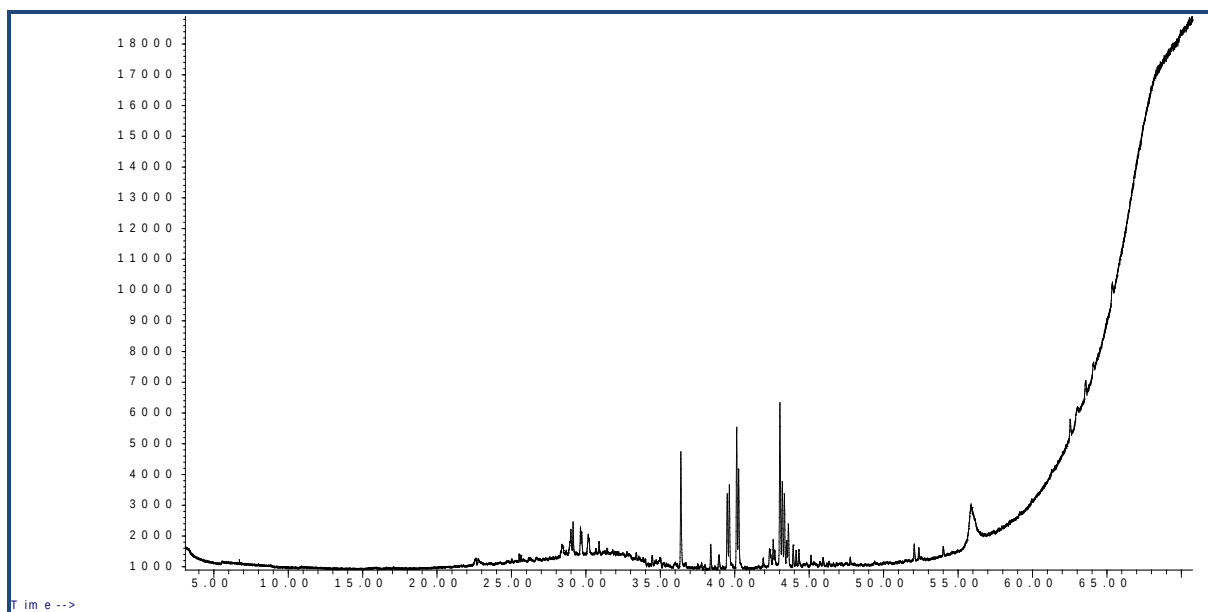


Annexe.64 : Totalchromatogramme d'ex1

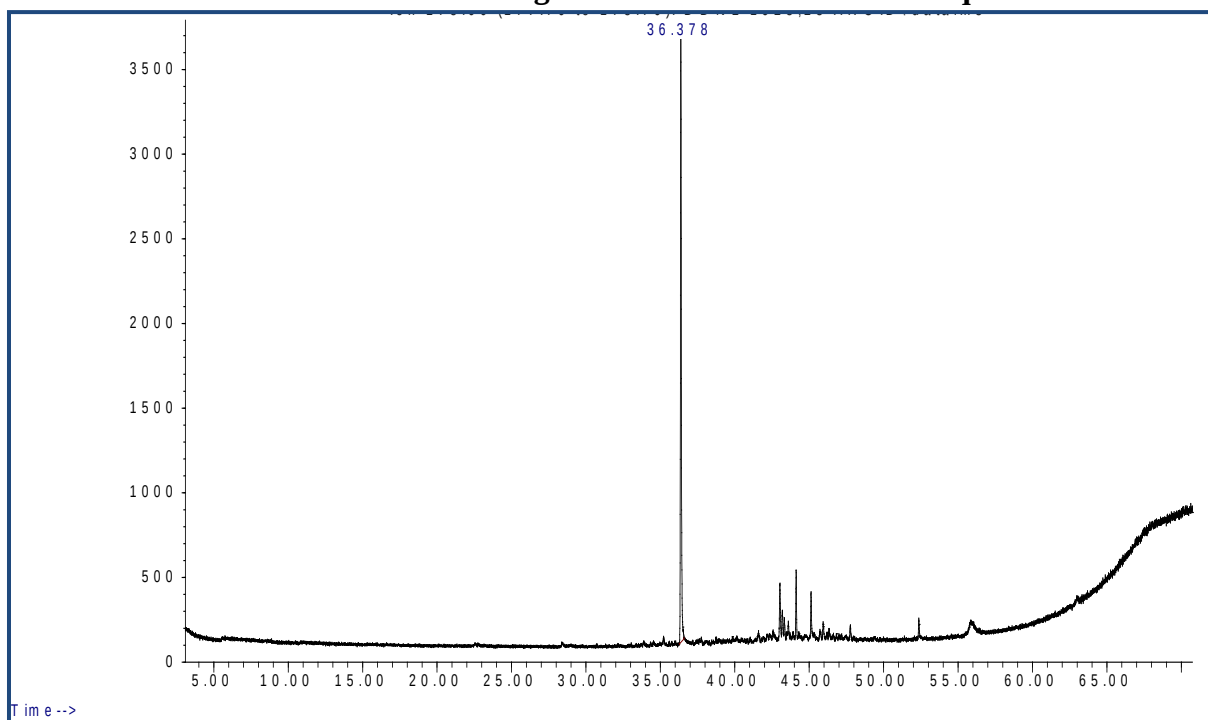


Annexe.65 : Fragmentation de la fraction lourde d'ex1

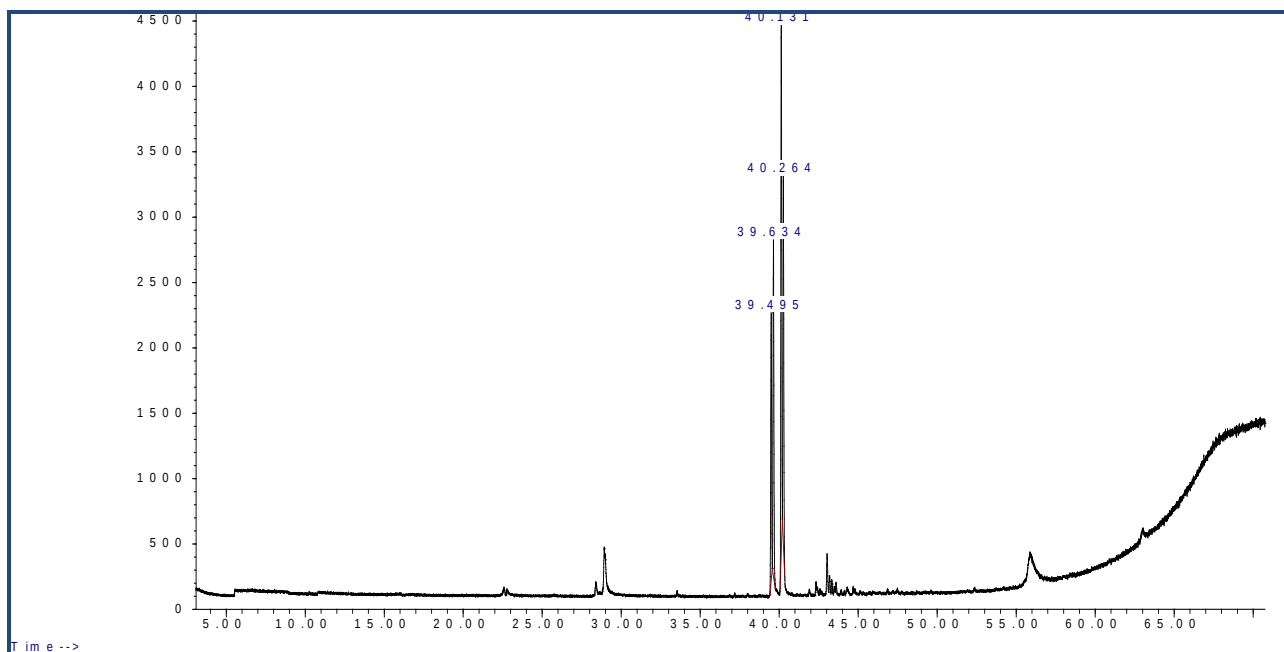
**Annexe.66 : Fragmentation de la fraction saturée d'ion 191 (terpane) d'ex1****Annexe .67 : Fragmentation de la fraction saturée d'ion 217 (stèrane)d'ex1**



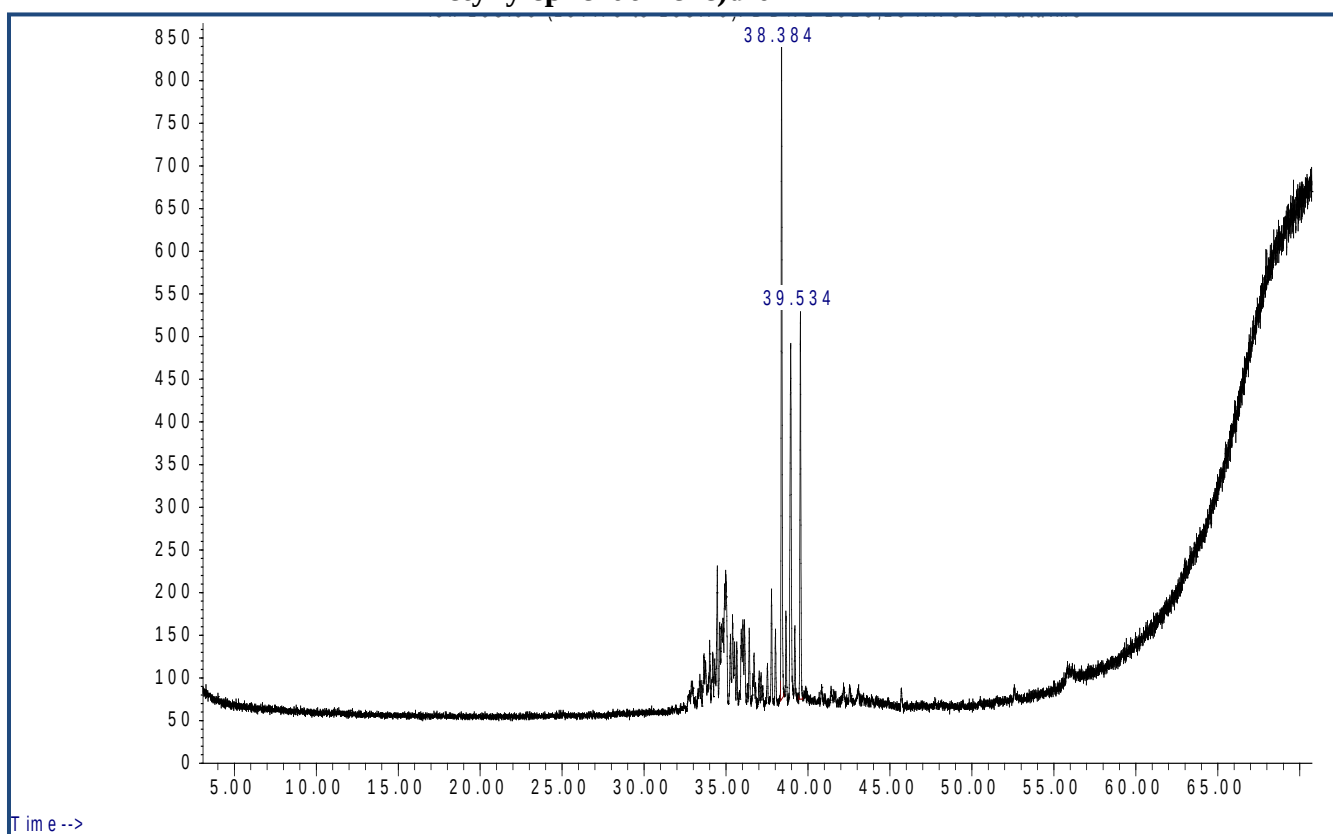
Annexe.68 : Totale chromatogramme de la fraction aromatique d'ex1



Annexe.69 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 178 (phénanthrène)d'ex1

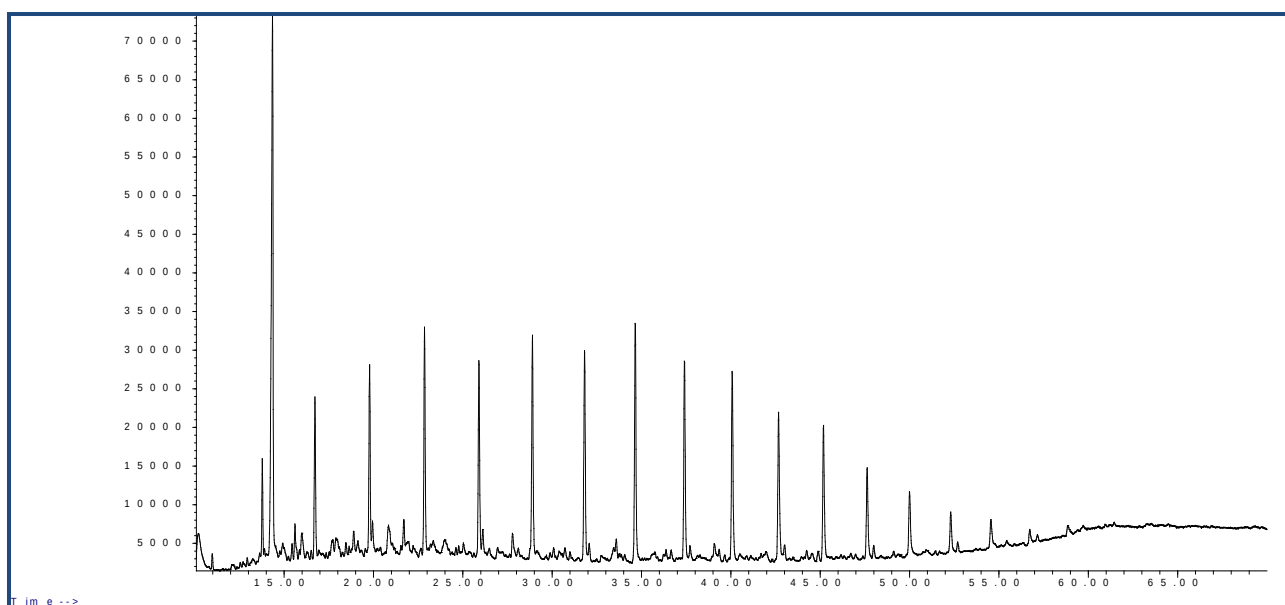


Annexe.70 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 192(méthylephénathrène)d'ex1

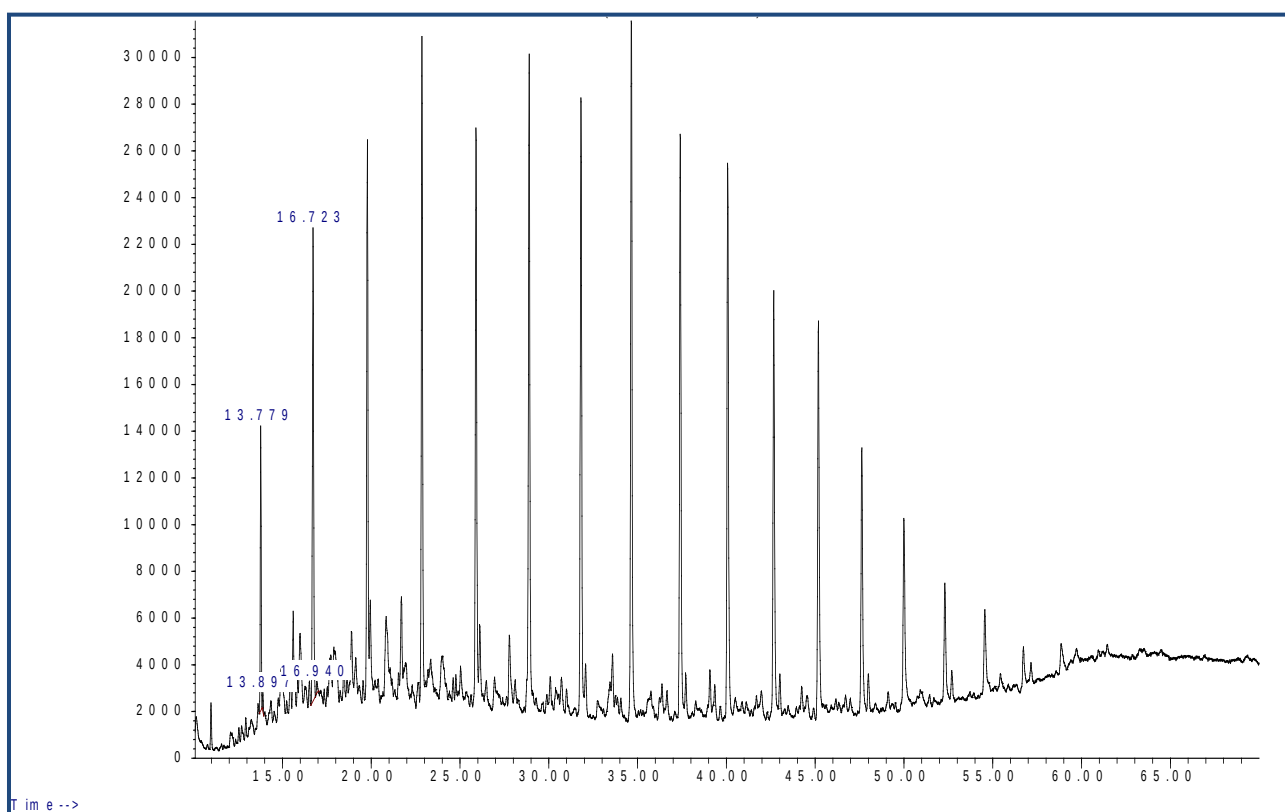


Annexe.71 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 198 (thiophène)d'ex1

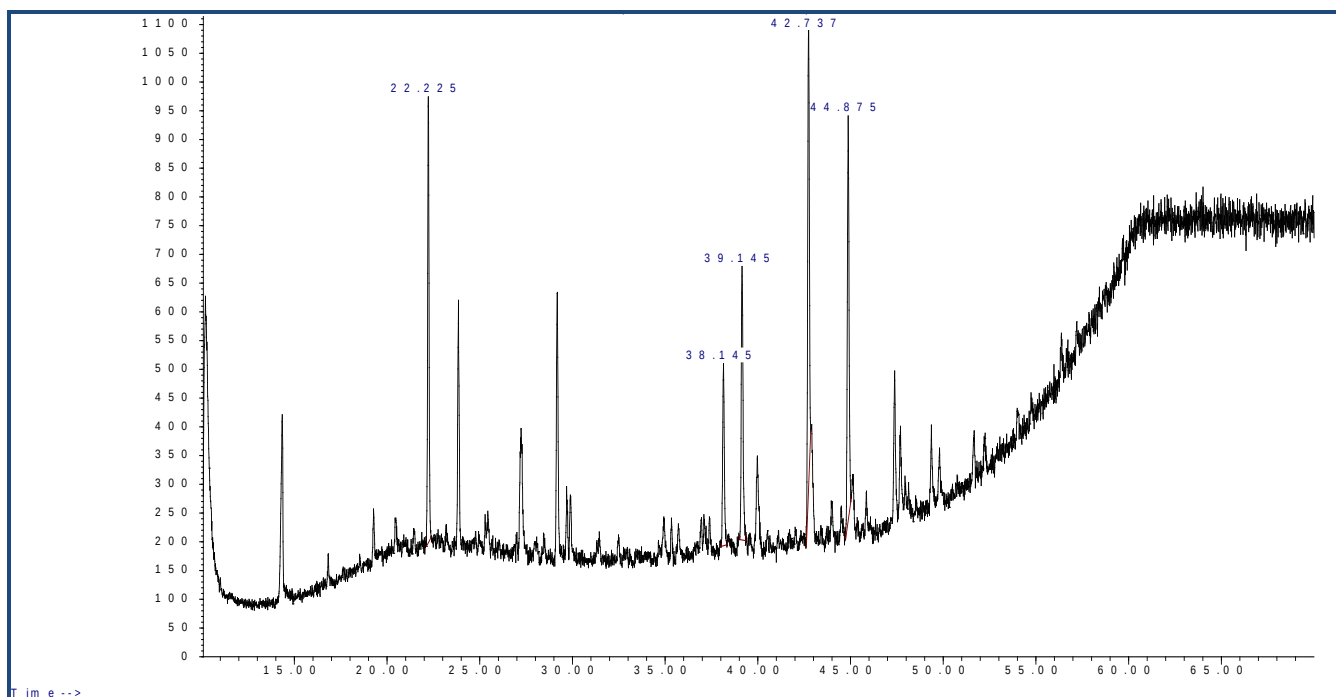
➤ Les chromatogrammes d'extrait ex2



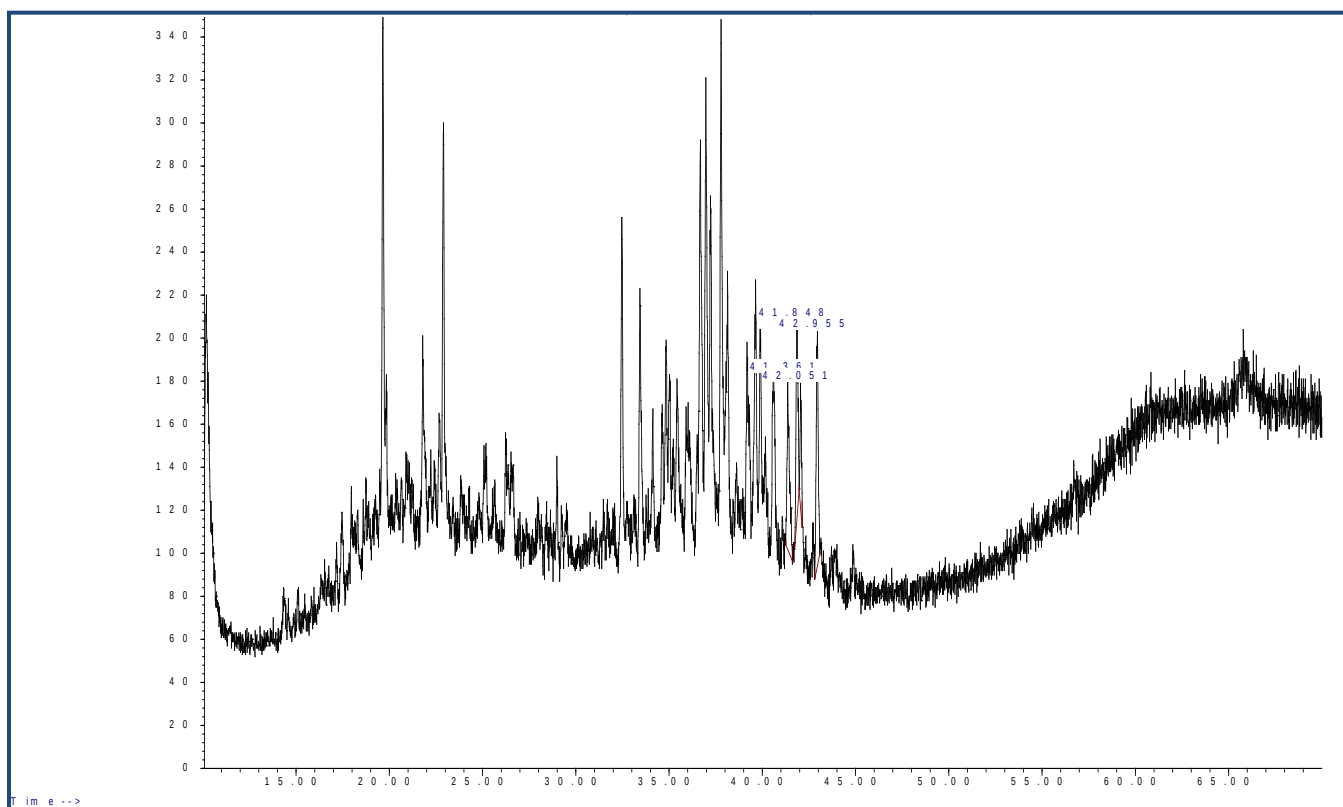
Annexe.72 : Totale chromatogramme d'ex2



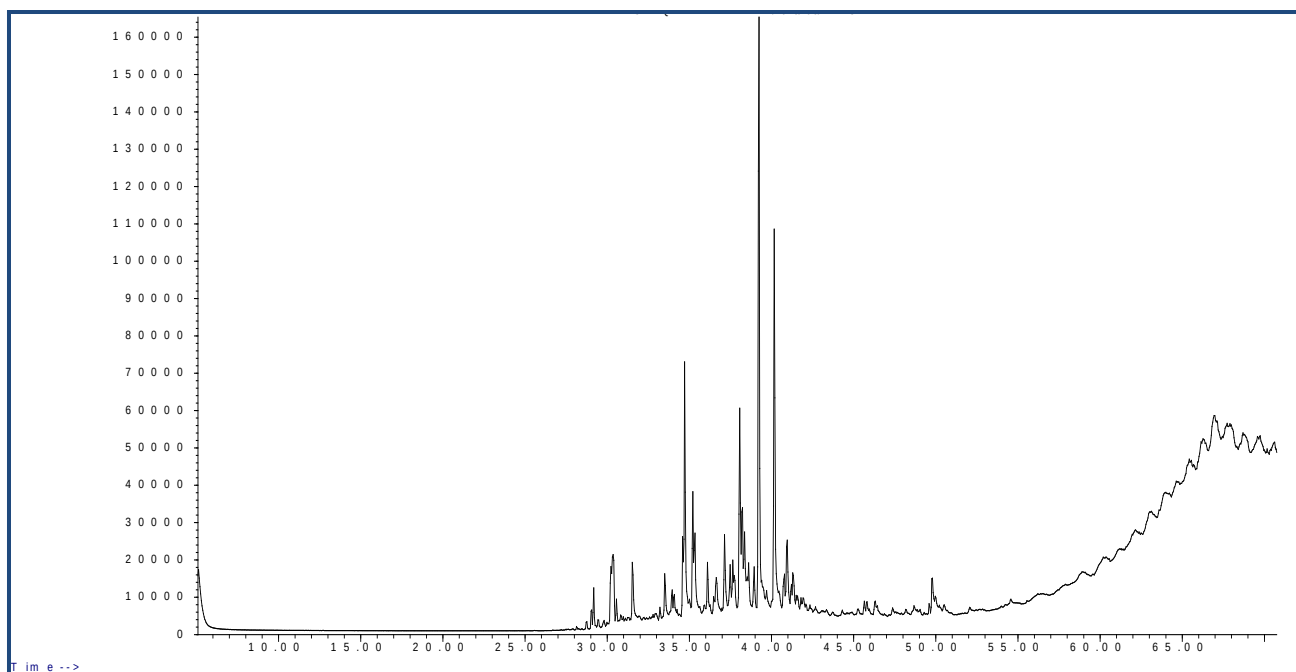
Annexe.73 : Fragmentation de la fraction lourde d'ex2



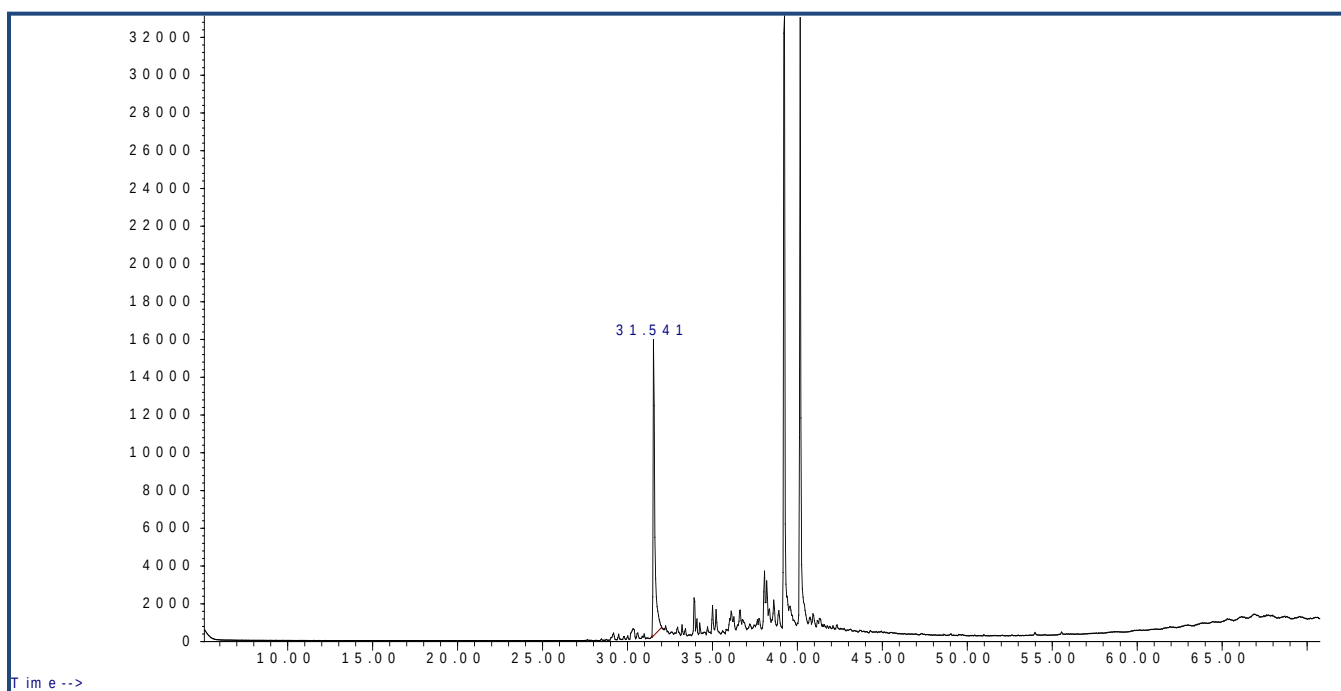
Annexe.74 : Fragmentation de la fraction saturée d'ion 191 (terpane) d'ex2



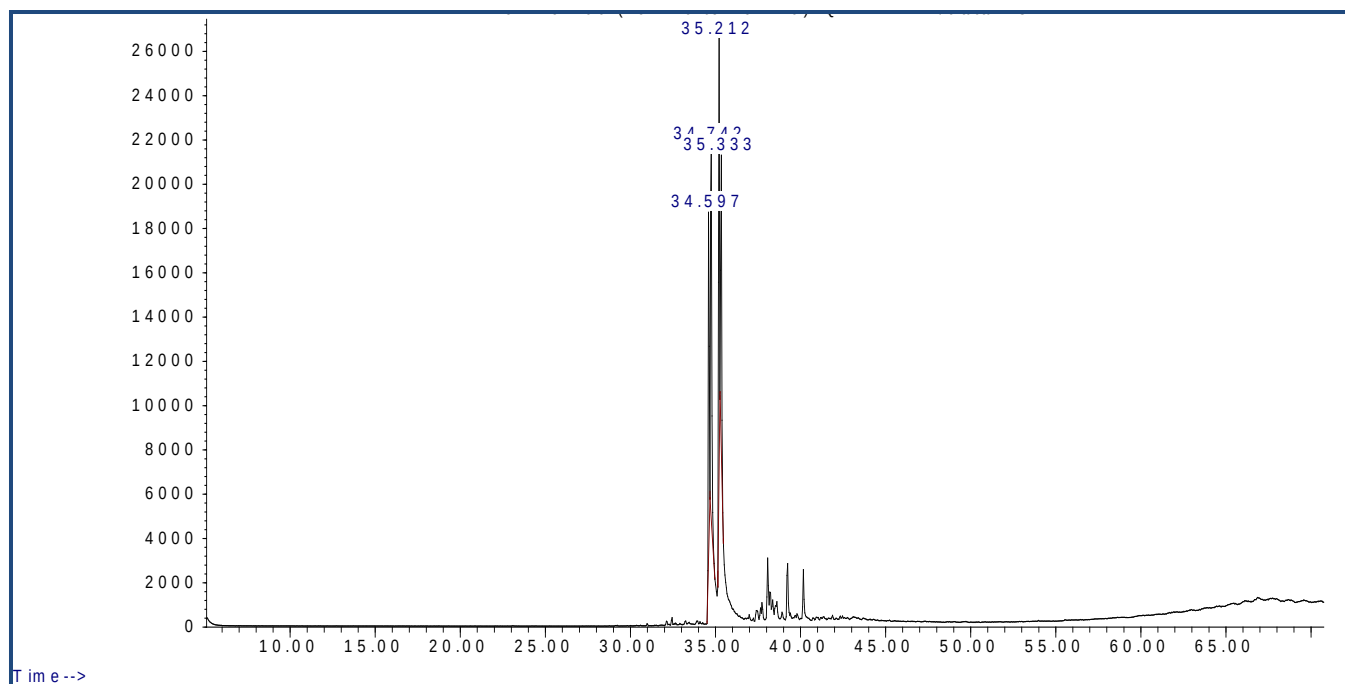
Annexe.75 : Fragmentation de la fraction saturée d'ion 217 (stèrane) d'ex2



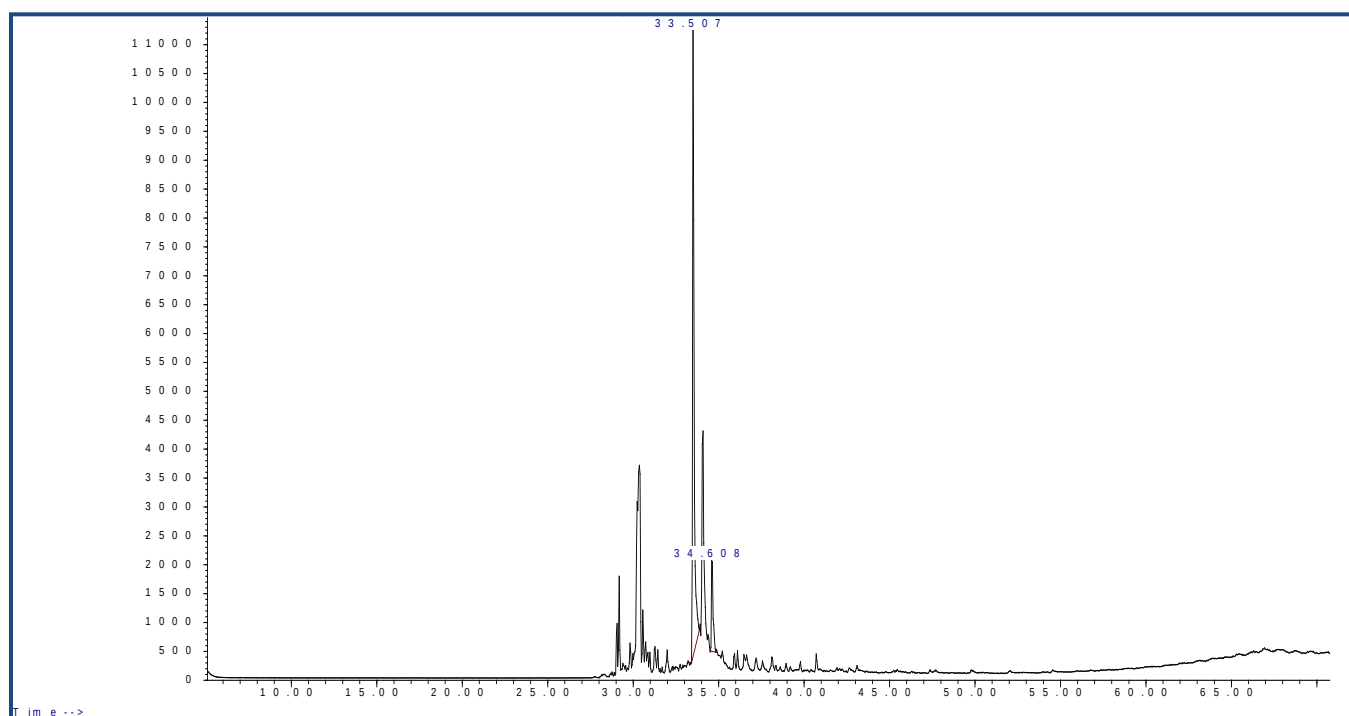
Annexe.76 : Totale chromatogramme de la fraction aromatique d'ex2



**Annexe.77 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 178 (phénanthrène)
d'ex2**

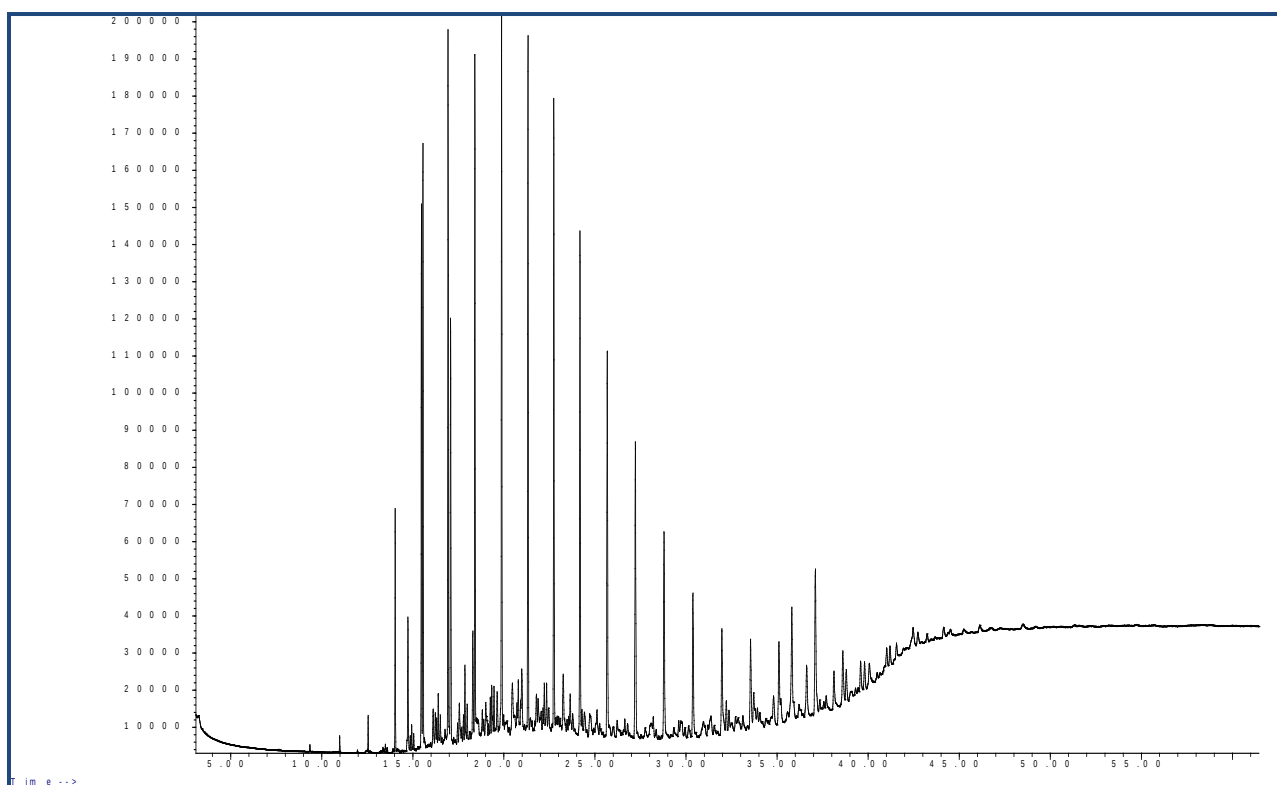


Annexe.78 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 192 (methylphenanthrene) d'ex2

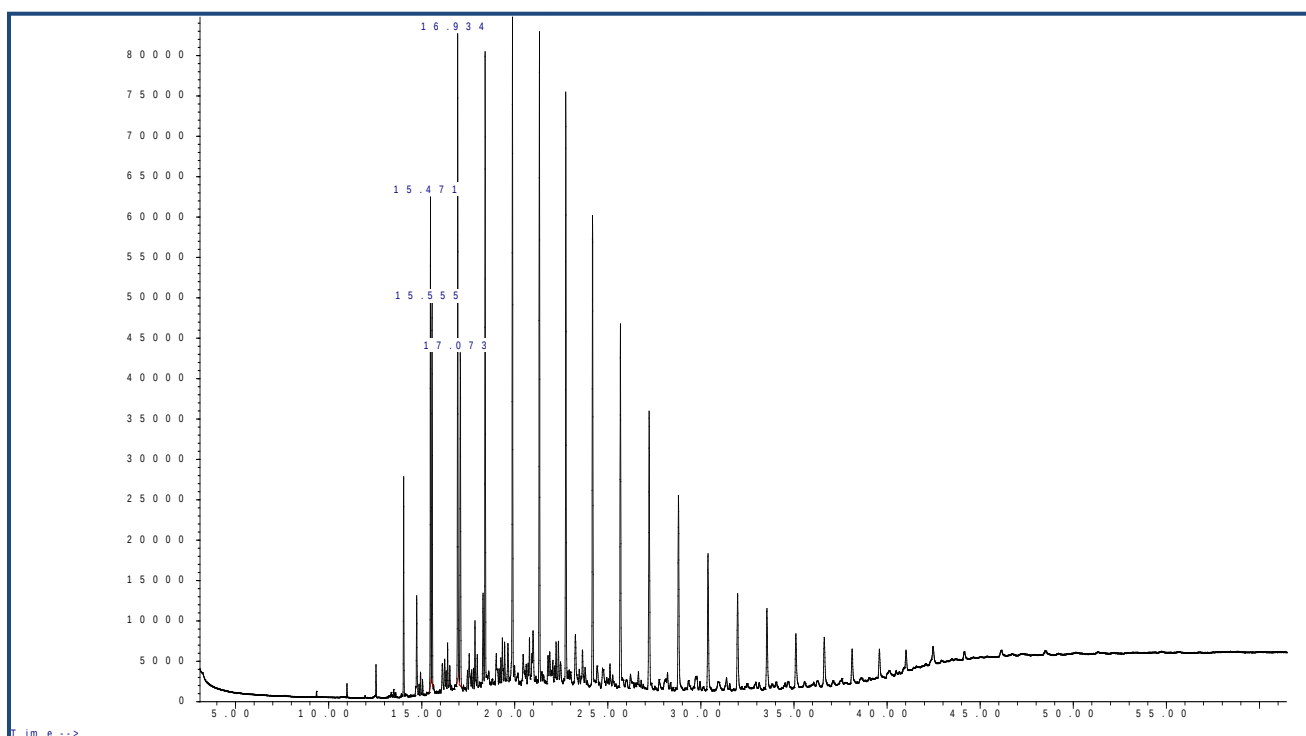


Annexe.79 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 198 (thiophene) d'ex2

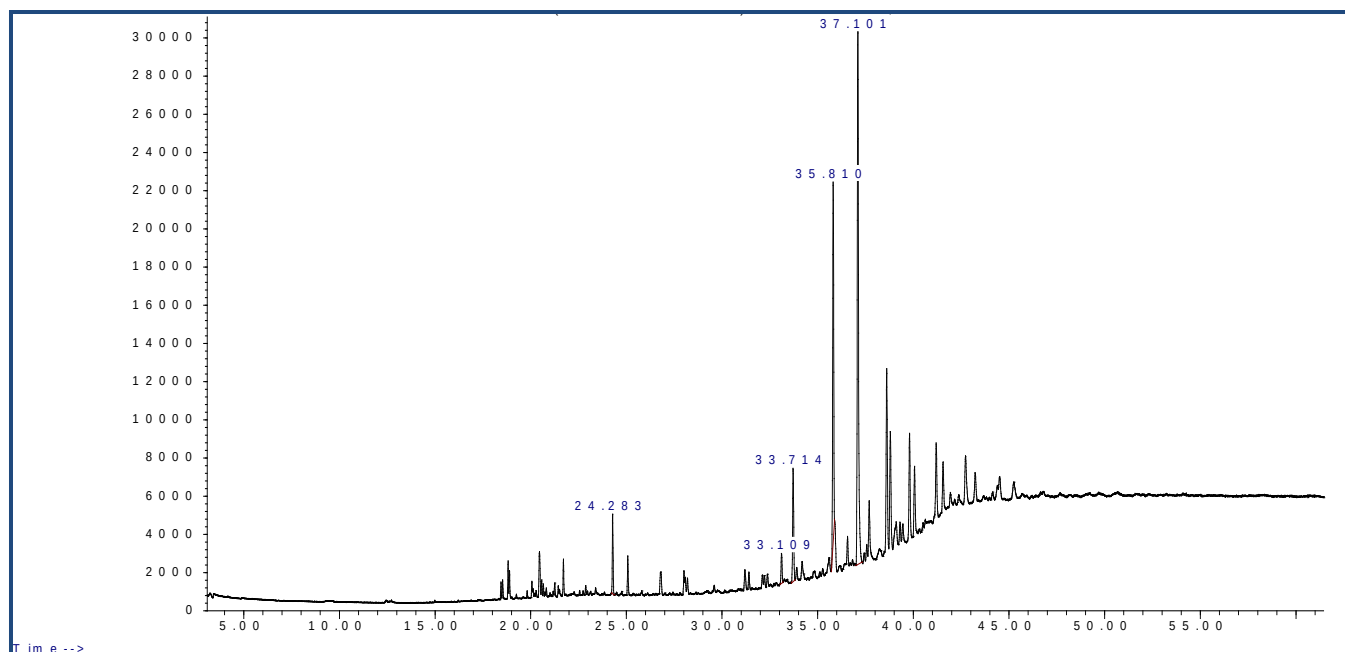
➤ Les chromatogrammes d'extrait ex3



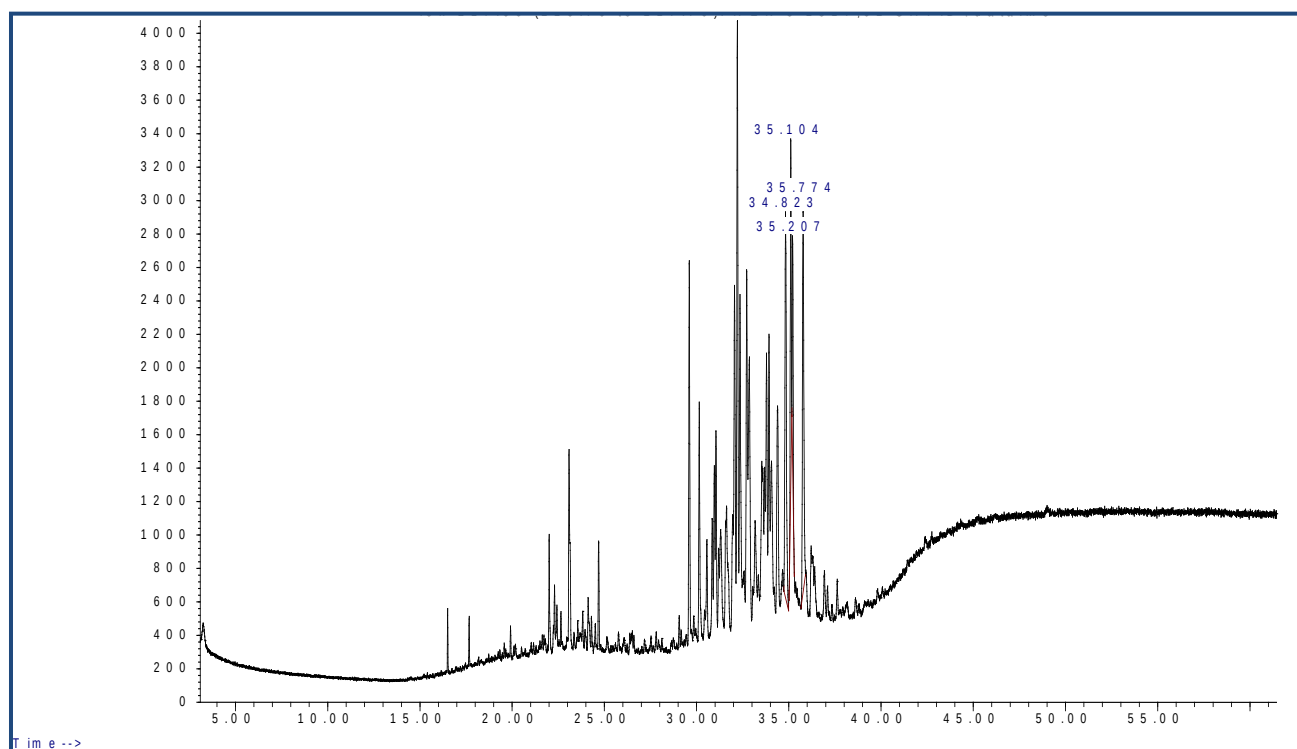
Annexe.80 : Totale chromatogramme d'ex3



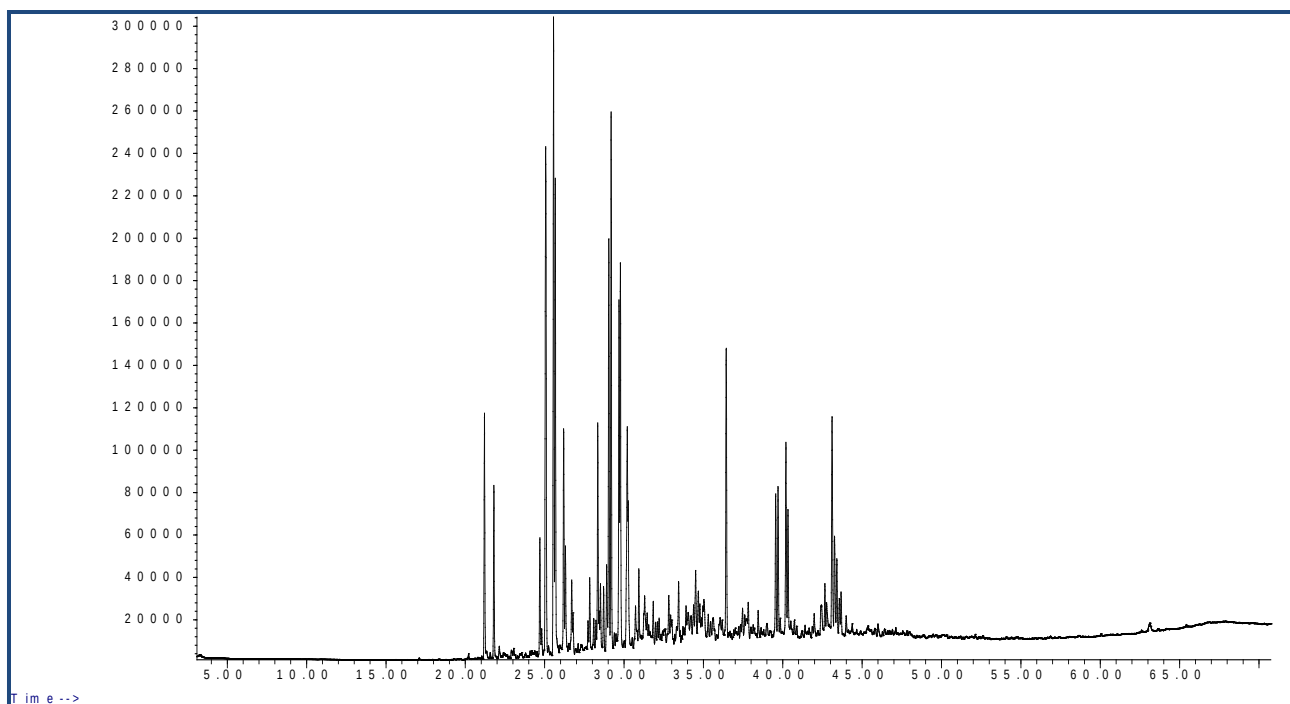
Annexe.81 : Fragmentation de la fraction lourde d'ex3



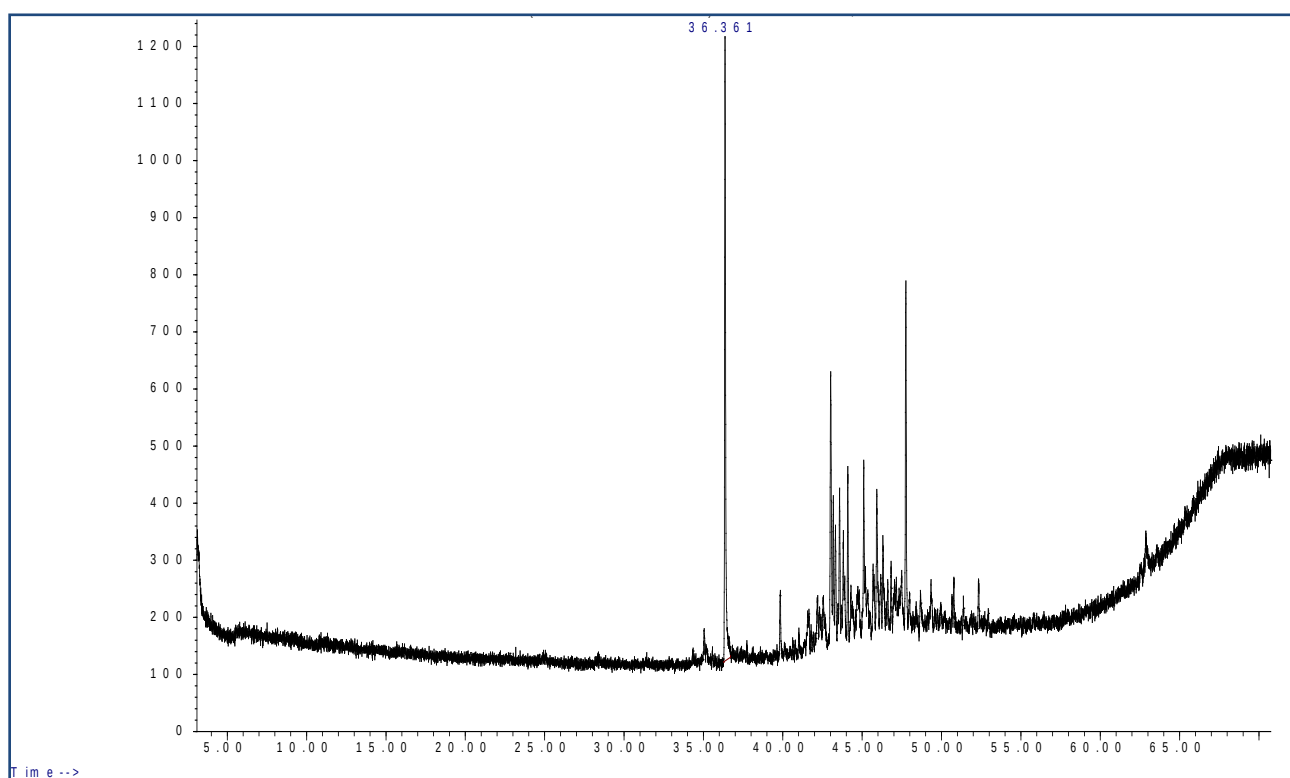
Annexe.82 : Fragmentation de la fraction saturée d'ion 191 (terpane) d'ex3



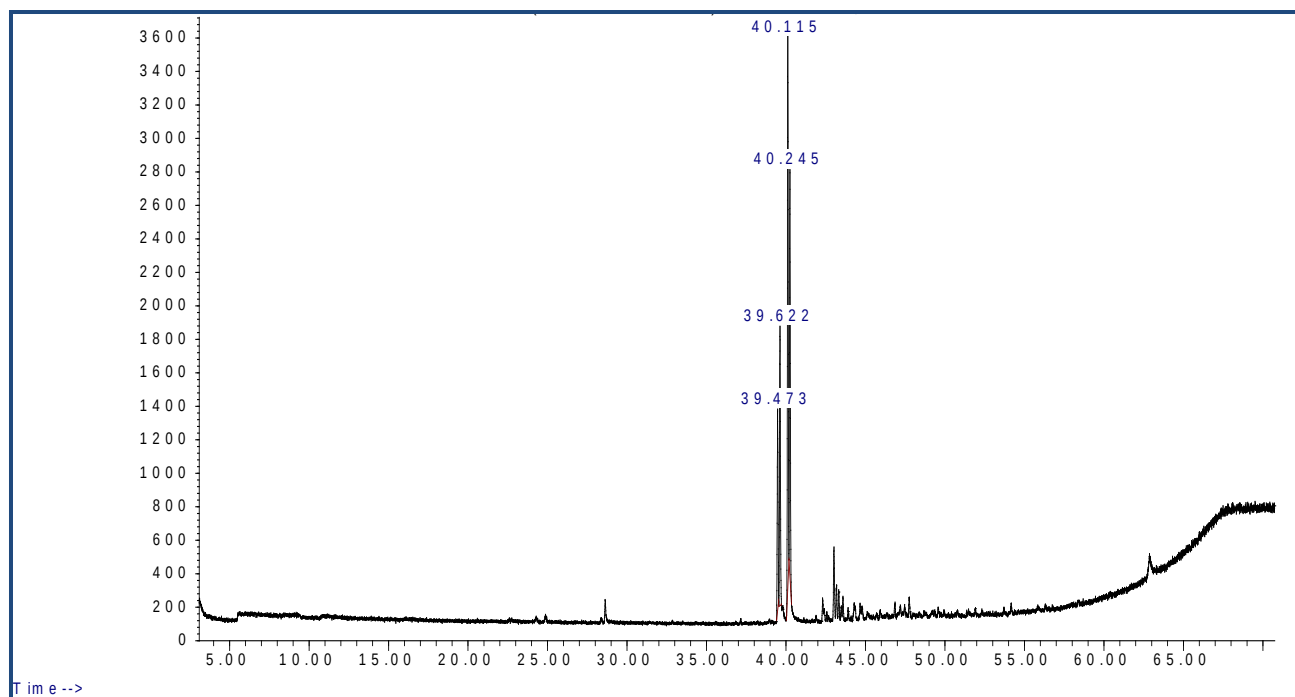
Annexe.83 : Fragmentation de la fraction saturée d'ion 217 (stèrane) d'ex3



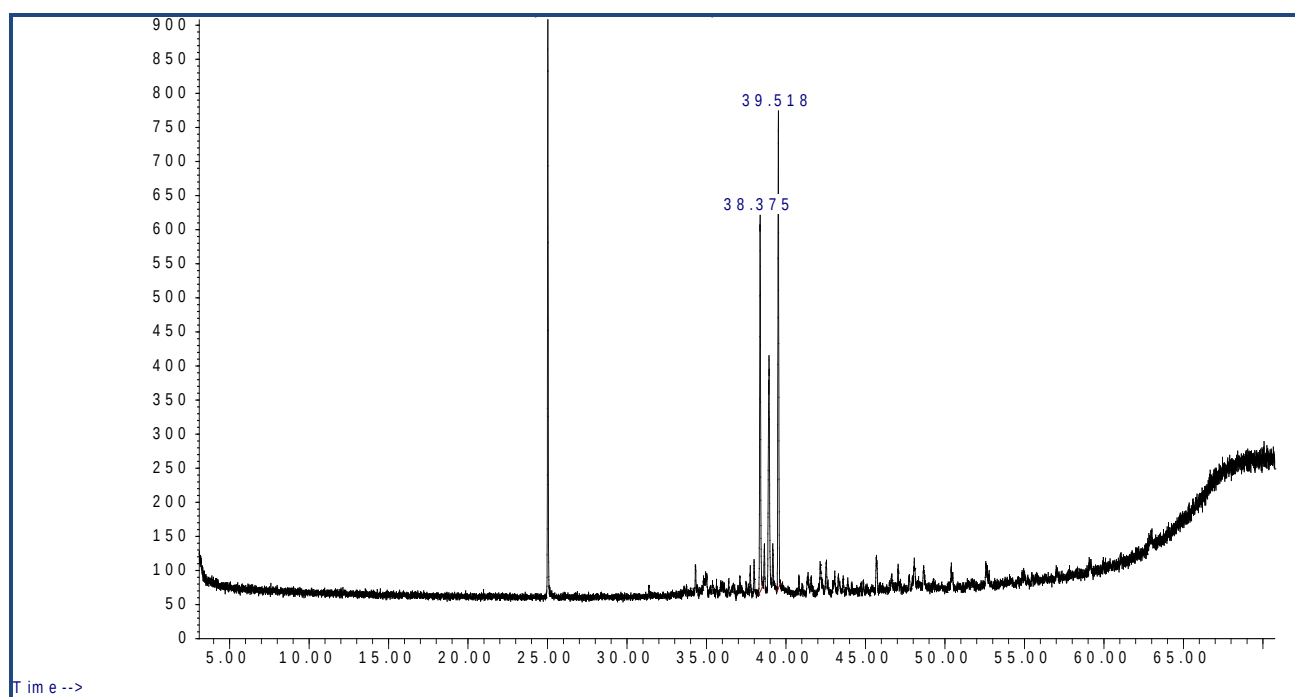
Annexe.84 : Totale chromatogramme de la fraction aromatique d'ex3



**Annexe.85 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 178
(phénanthrène)d'ex3**

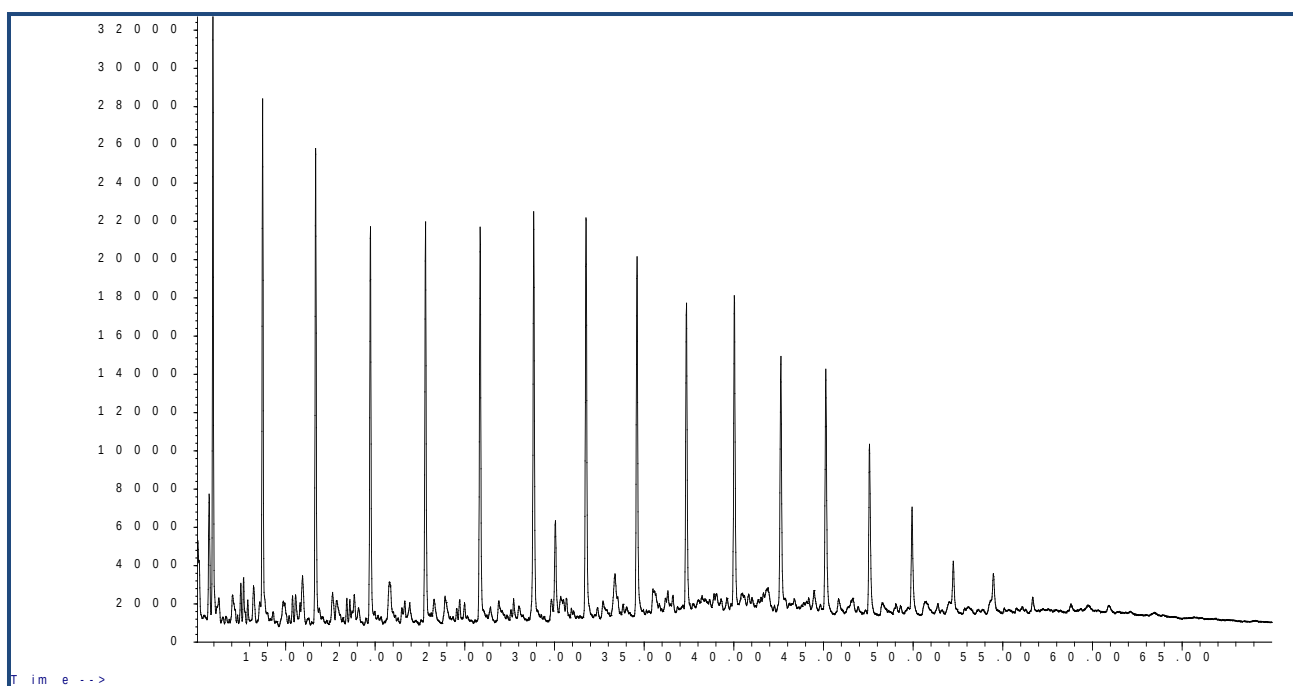


Annexe.86 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 192 (methylphenanthrene) d'ex3

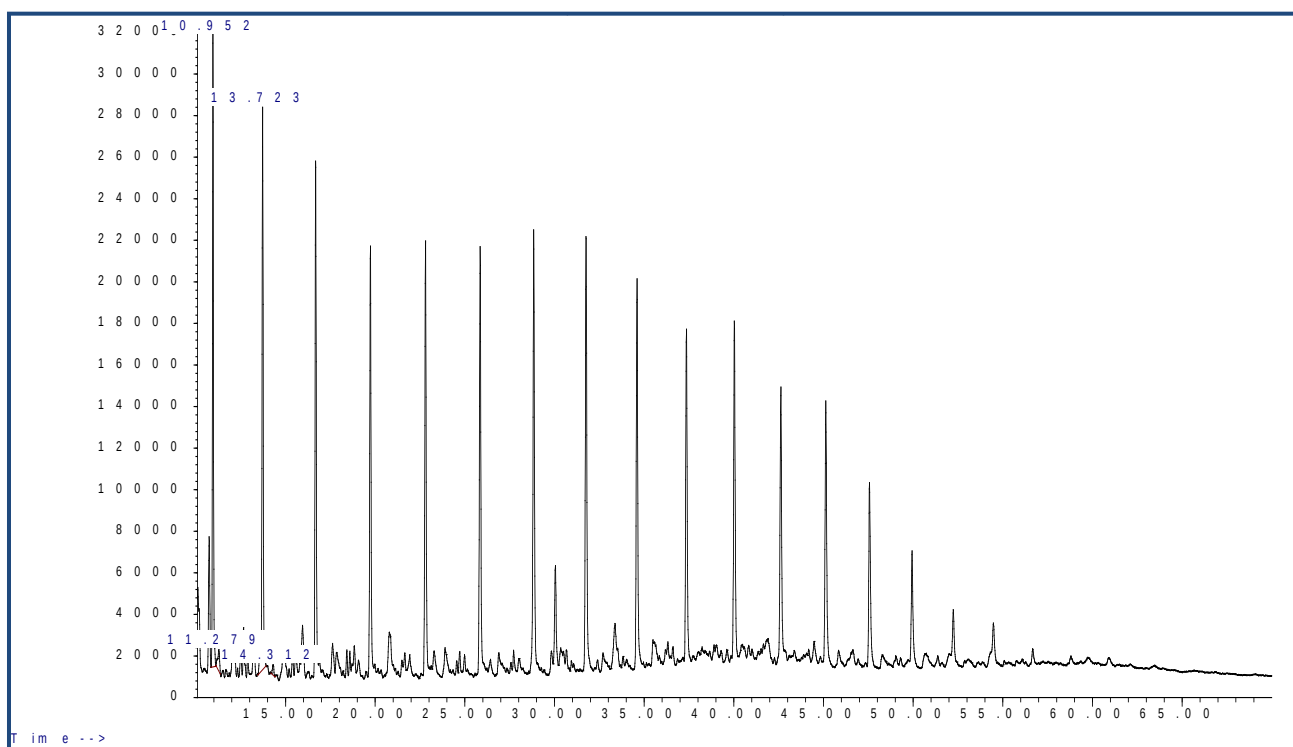


Annexe.87 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 198 (thiophene) d'ex3

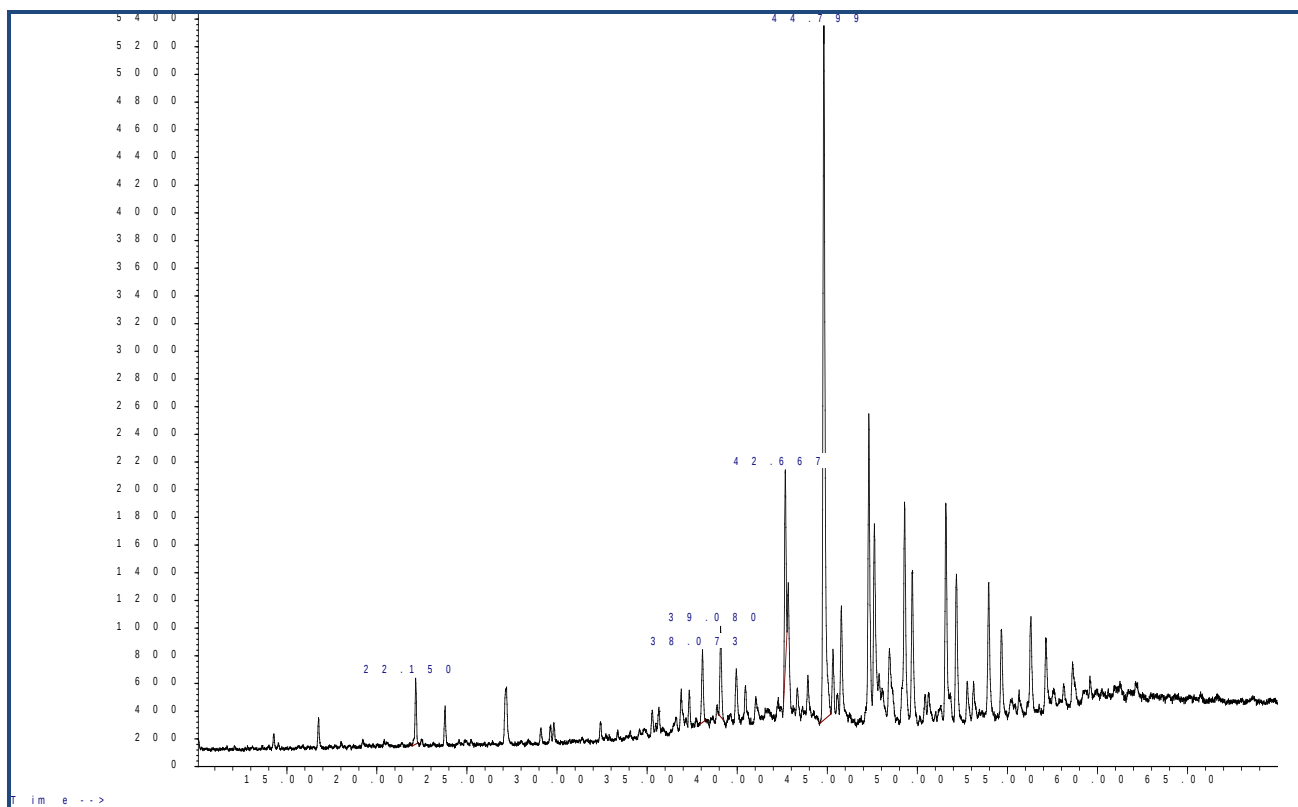
➤ Les chromatogrammes d'extrait ex4



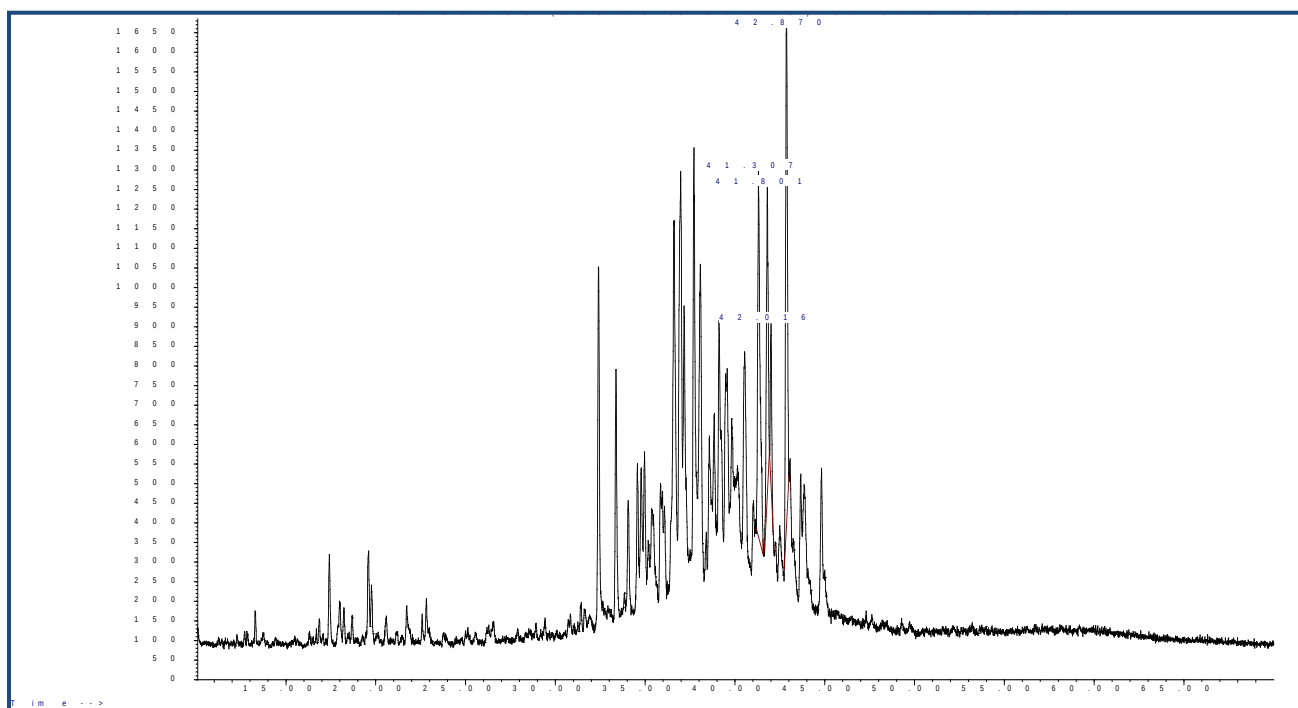
Annexe.88 : Totale chromatogramme d'ex4



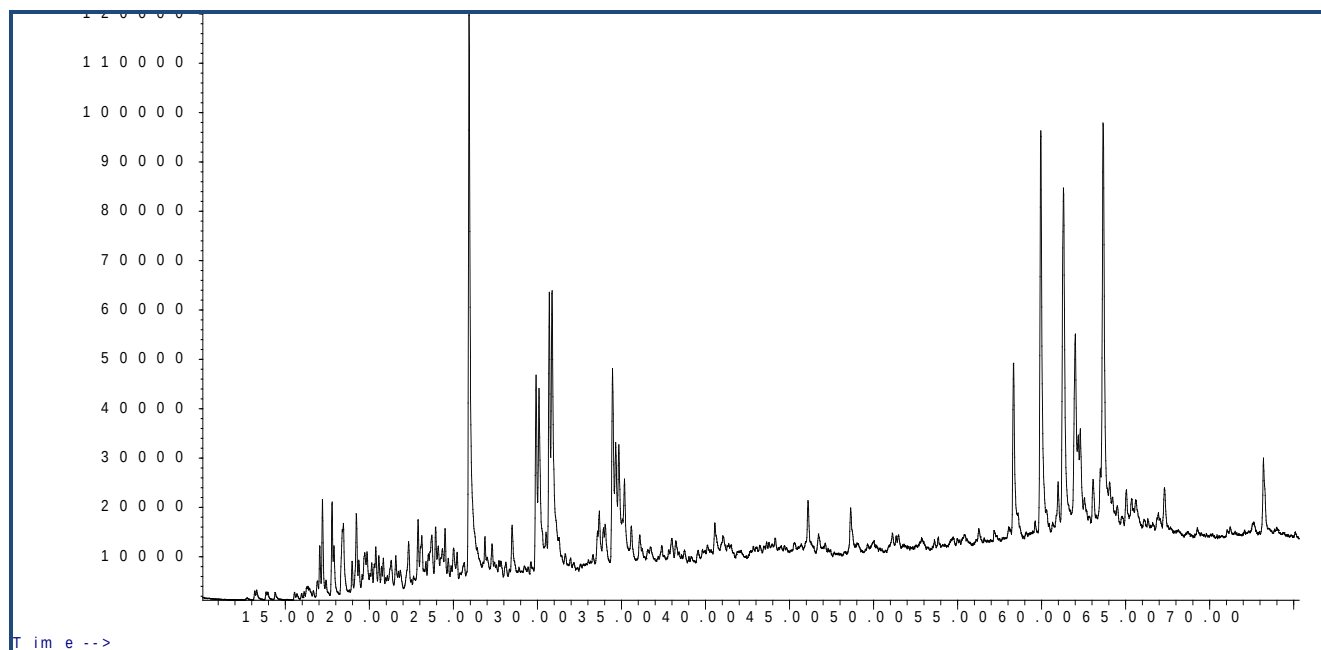
Annexe.89 : Fragmentation de la fraction lourde d'ex4



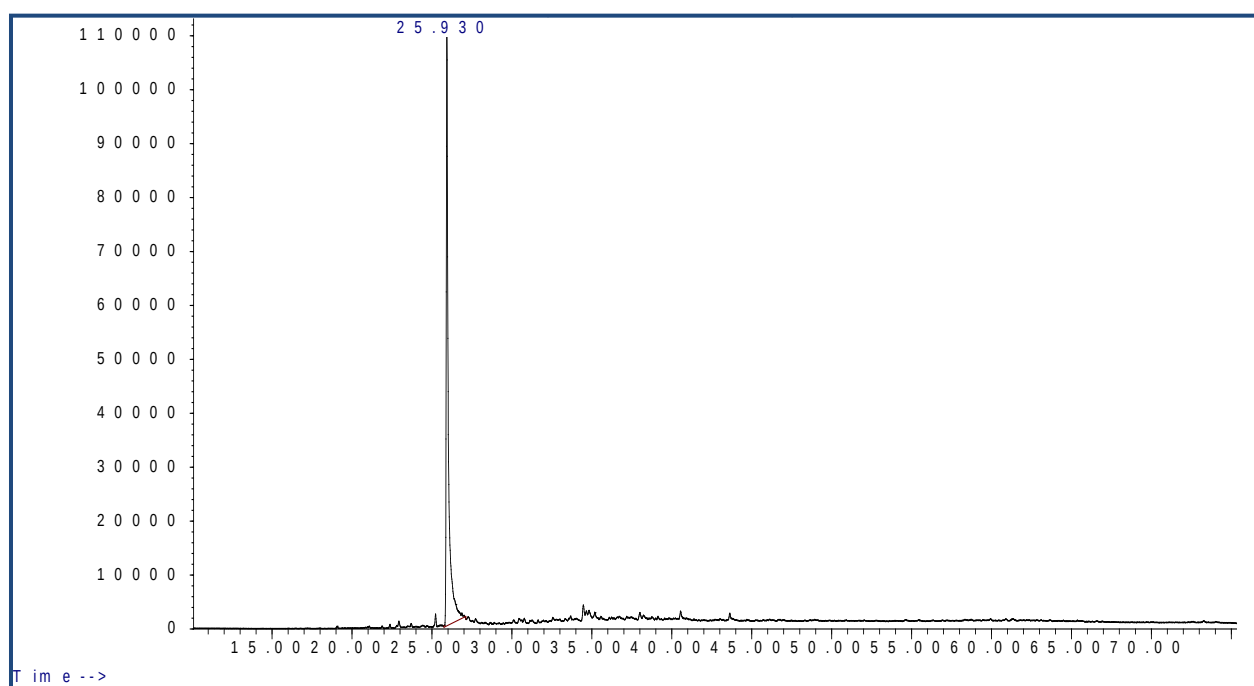
Annexe.90 : Fragmentation de la fraction saturé d'ion 191 (terpane) d'ex4



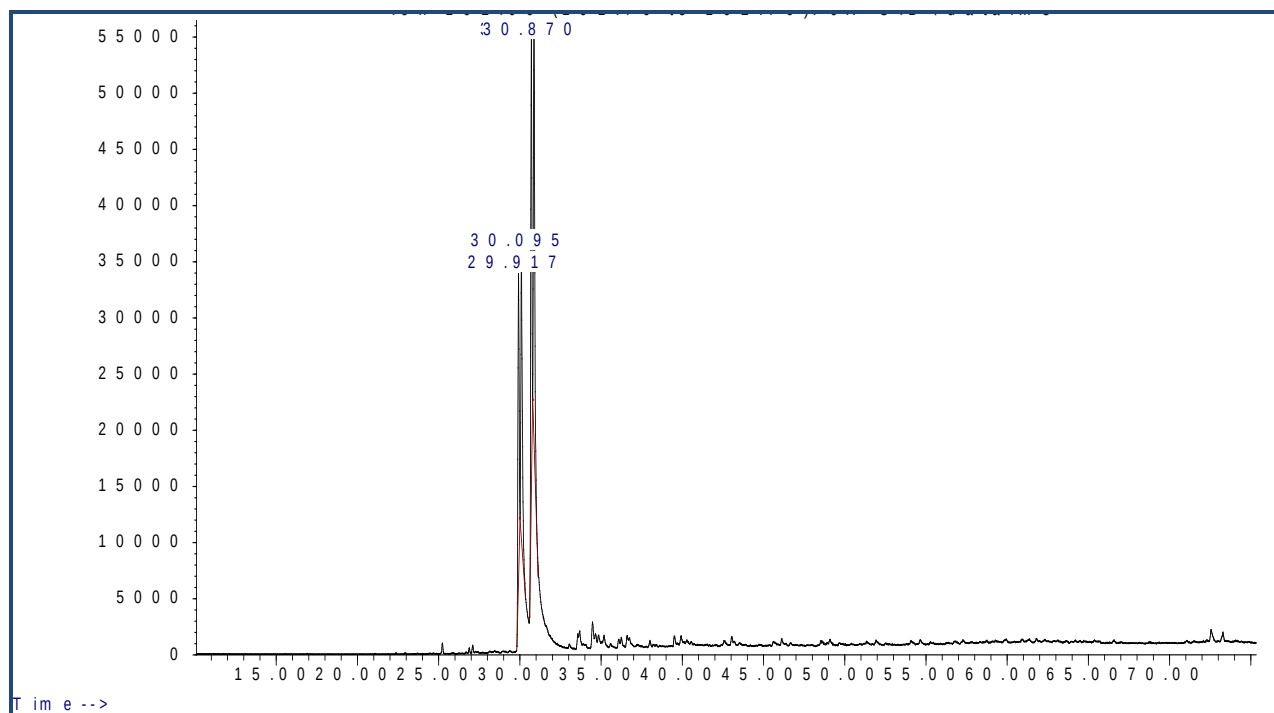
Annexe.91 : Fragmentation de la fraction saturée d'ion 217 (stèrane) d'ex4



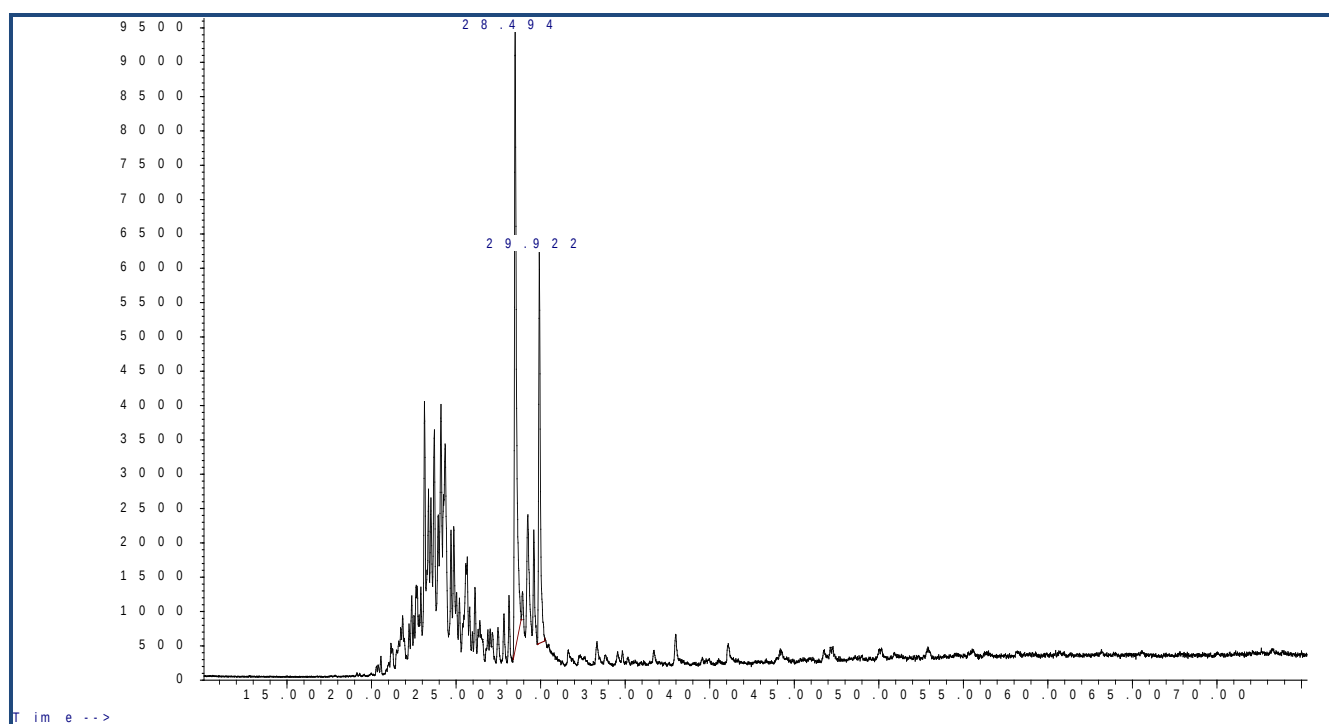
Annexe.92 : Totale chromatogramme de la fraction aromatique d'ex4



**Annexe.93 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 178
(phénanthrène)d'ex4**

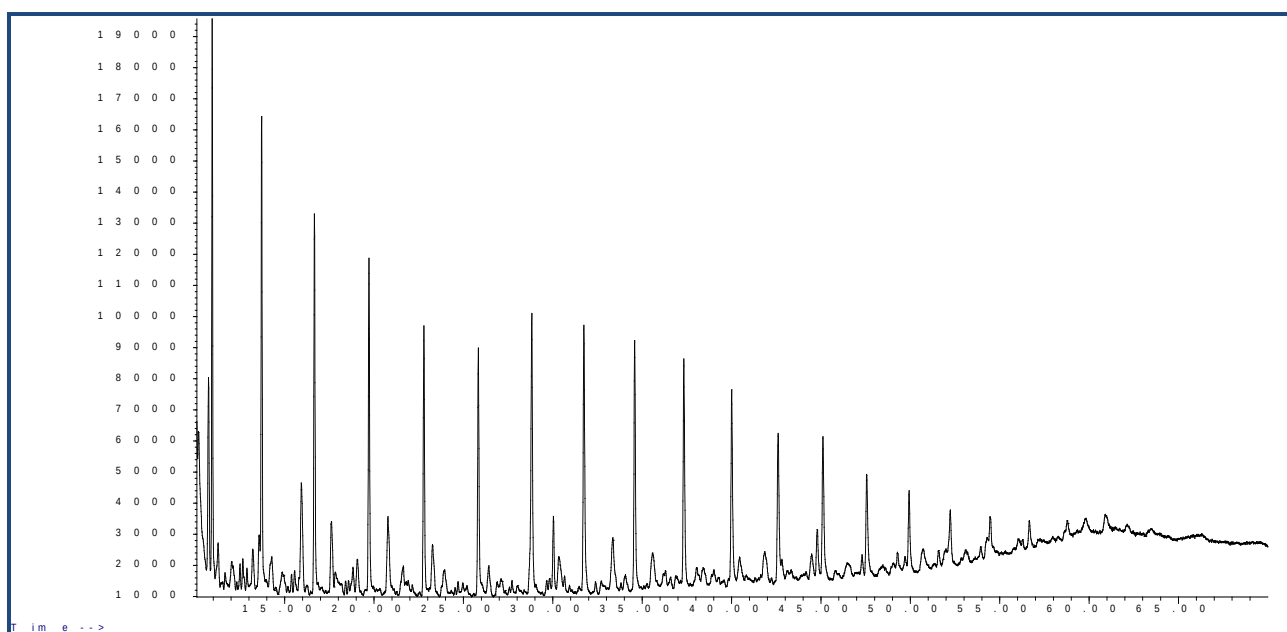


**Annexe.94 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 192 (méthyle
phènathrène)d'ex4**

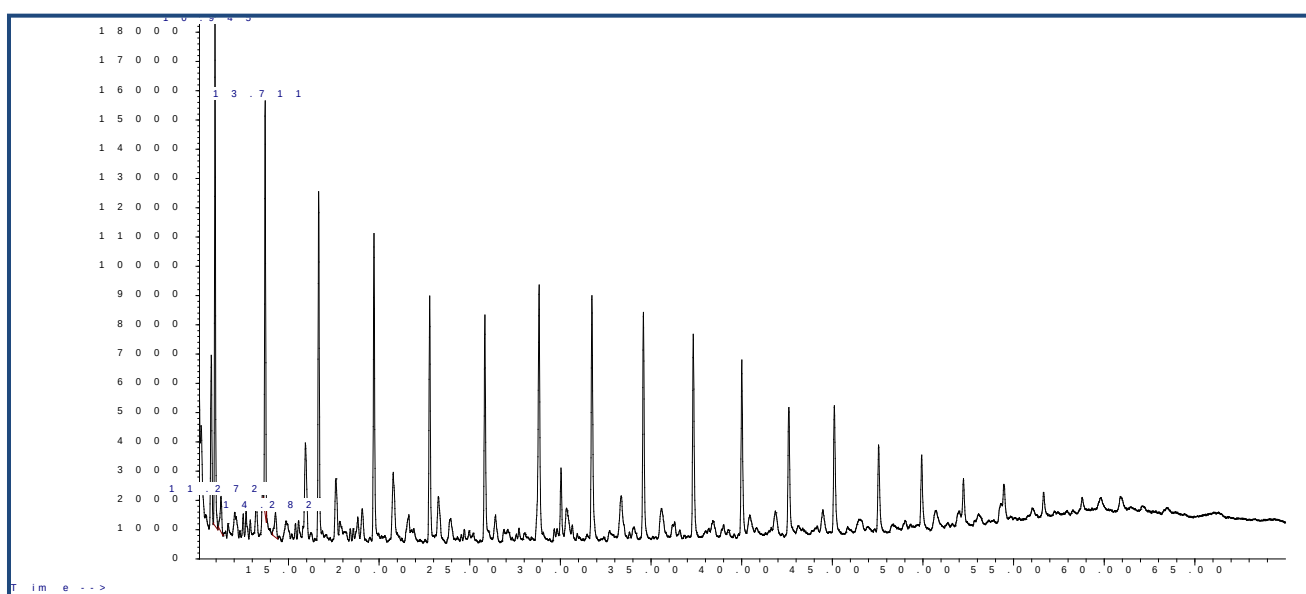


Annexe.95 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 198 (théophène)d'ex4

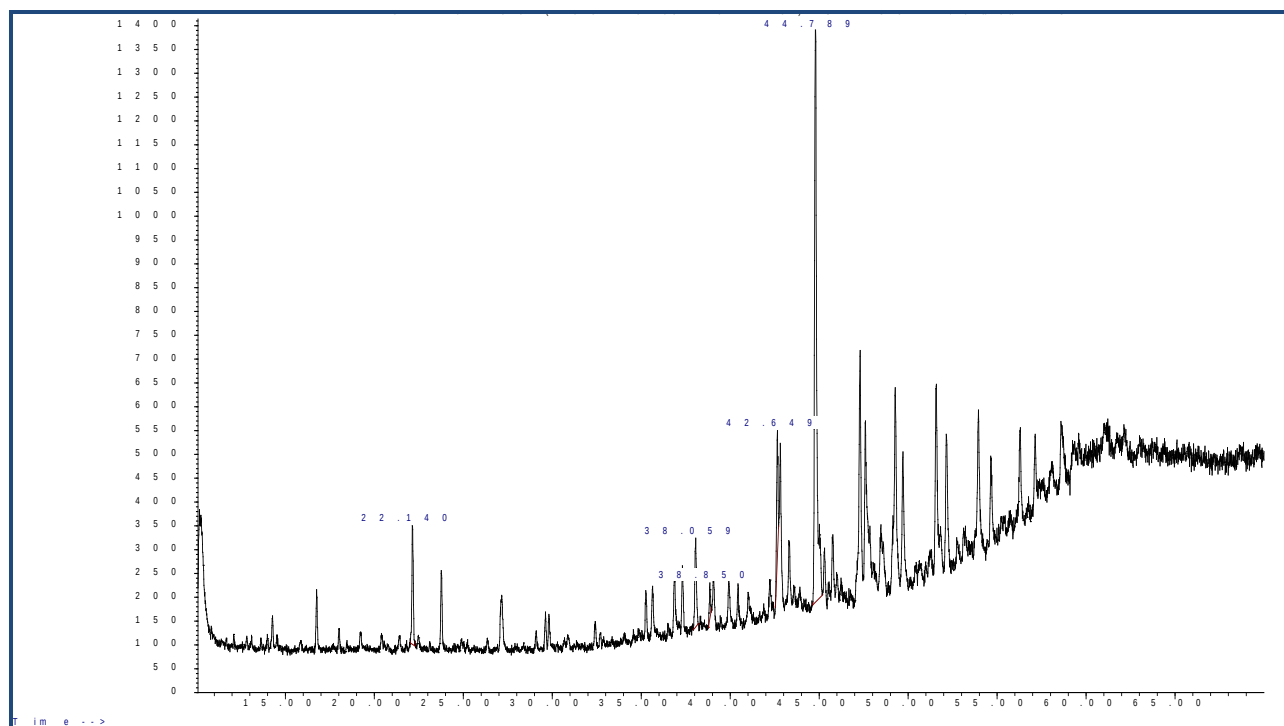
➤ Les chromatogrammes d'extrait ex5



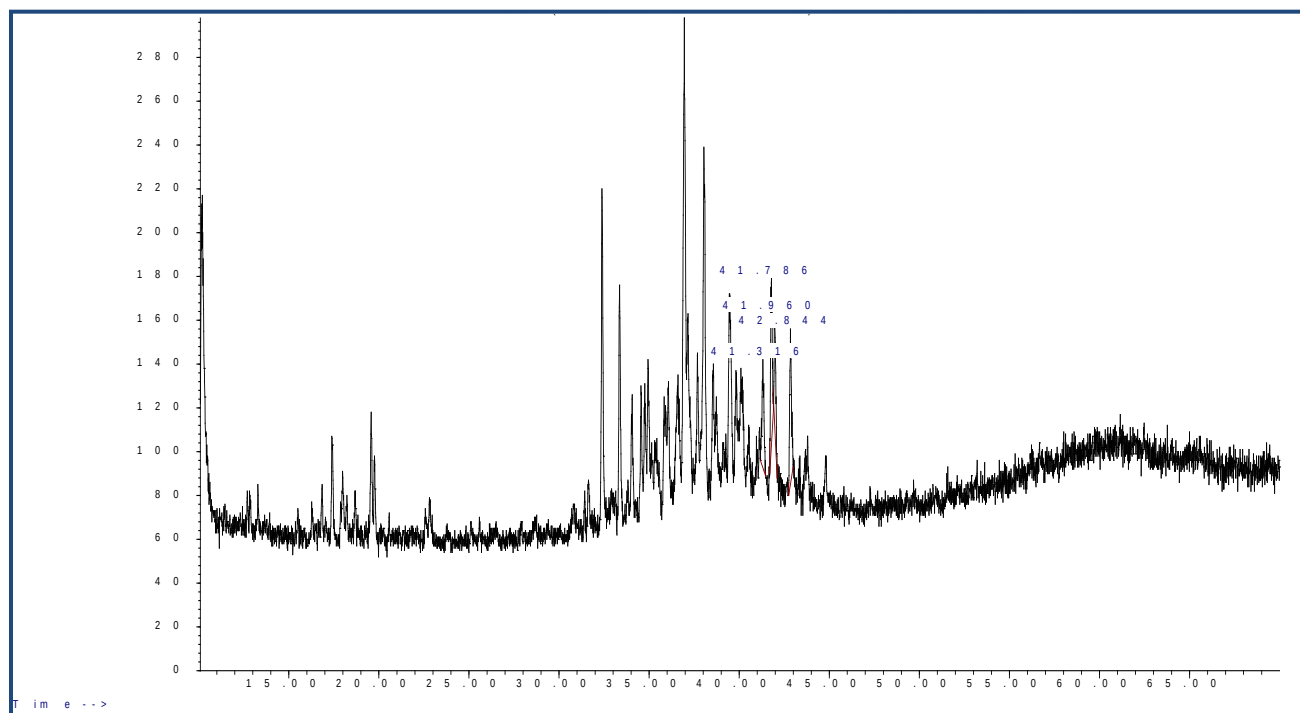
Annexe.96 : Totale chromatogramme d'ex5



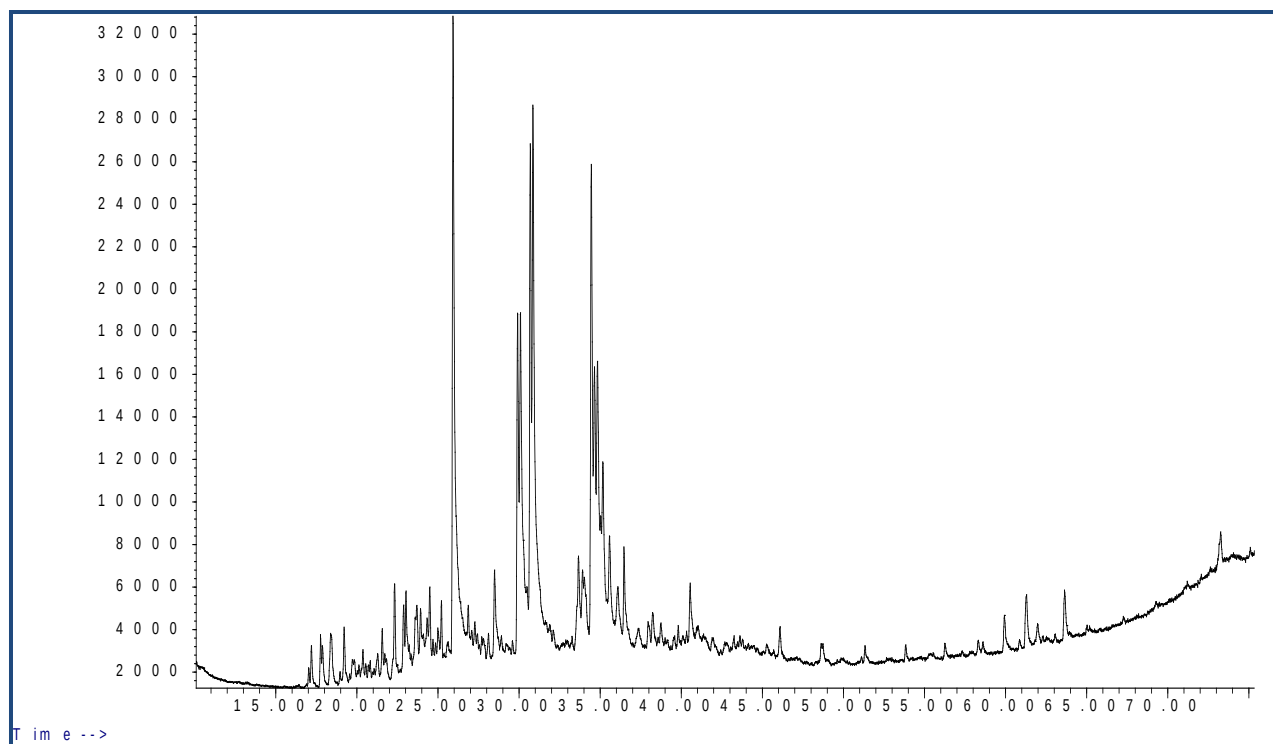
Annexe.97 : Fragmentation de la fraction lourde d'ex5



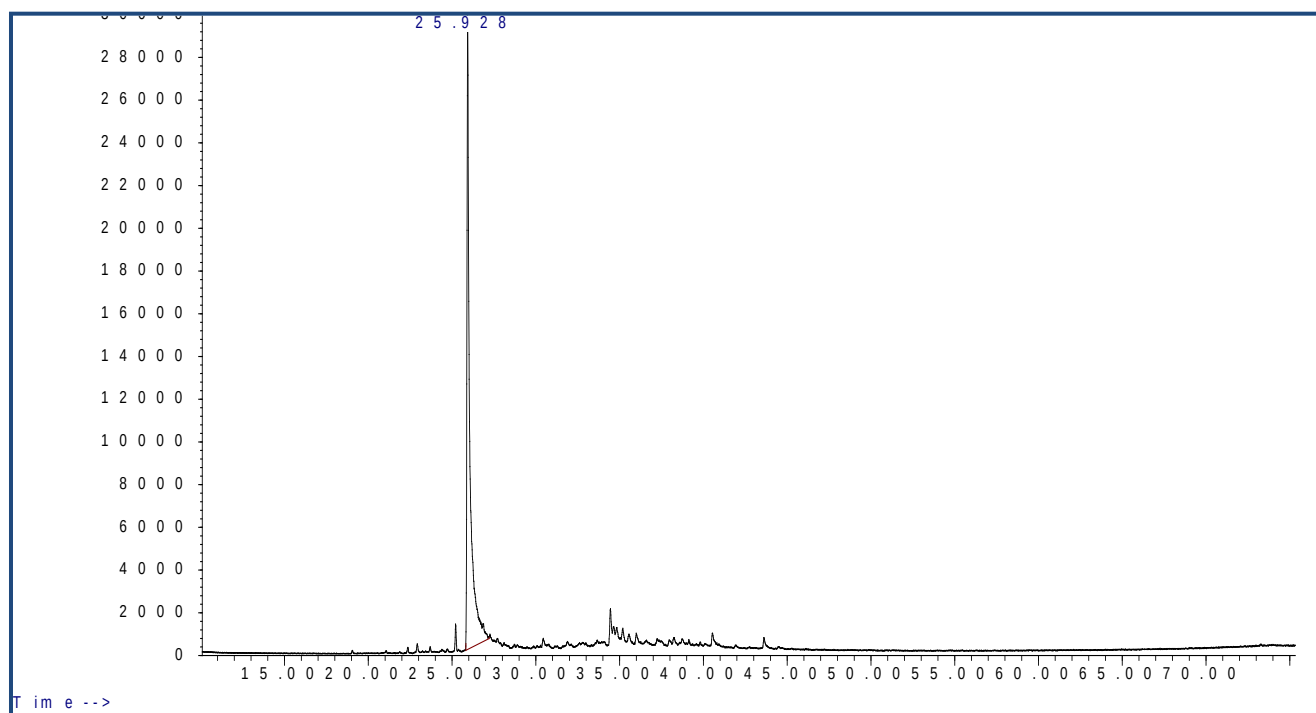
Annexe.98 : Fragmentation de la fraction saturée d'ion 191 (terpane) d'ex5



Annexe.99 : Fragmentation de la fraction saturée d'ion 217 (stèrane) d'ex5

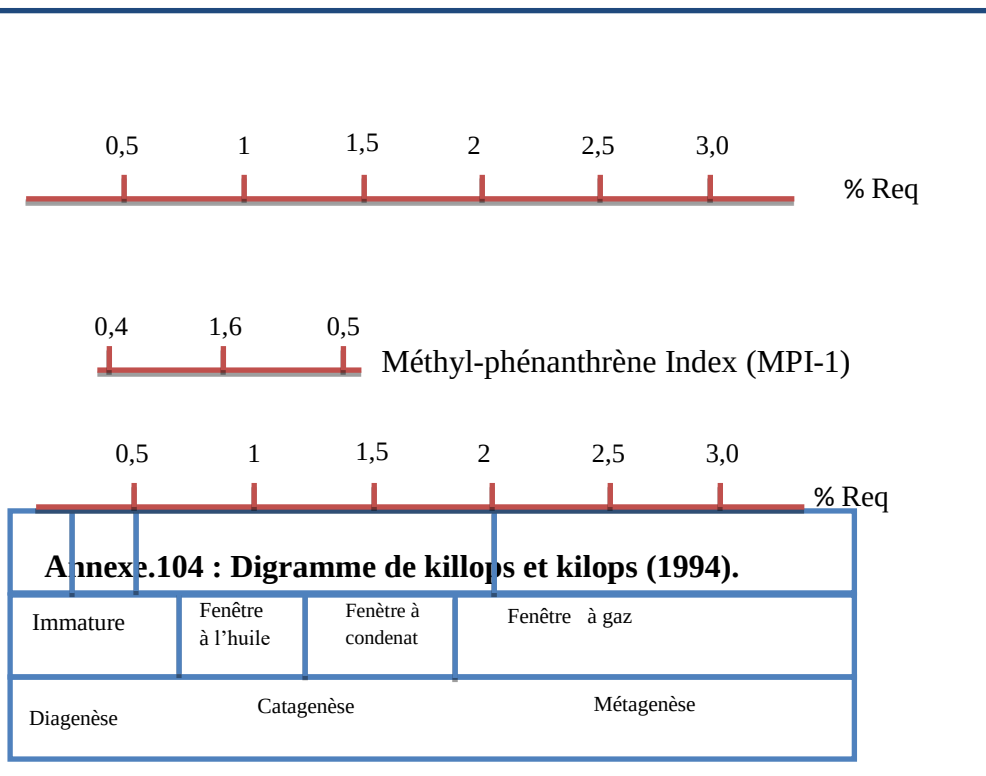


Annexe.100 : Totale chromatogramme de la fraction aromatique d'ex5



**Annexe.101 : Fragmentation de la fraction aromatique ion 178
(phénanthrène)d'ex5**

Limits of biomarkers maturations parameters and relations with hydrocarbon generation zones.



Annexe.104 :Diagramme de kilops et kilops [1994]

Résumé :

Ce travail est consacré à l'étude géochimique des huiles et des extraits du bassin d'illizi, afin de déterminer le degré de biodégradation et lessivage à l'eau, l'origine de matière organique, le type de matière organique, le milieu de dépôt et la maturité de ces huiles, et ces extraits, afin d'effectuer des corrélations entre eux. Pour cela nous avons utilisé cinq huiles H1, H2, H3, H4, H5 et cinq extraits ex1, ex2, ex3, ex4 et ex5, par les analyse TLC/FID, CPGC, GC/MS, a parmi de trouver des corrélations entre ces échantillons.

Les degrés de maturité des huiles sont les même et déposé dans un milieu relativement réducteur. Les huiles (H1, H2 et H5) sont génère par des matières organique différents mais les huiles H3 et H4, ils ont une origine inconnue.

Les extraits ils n'ont pas les mêmes degrés de maturation et le milieu de dépôt où cela les extrait ex1, ex2, ex5 sont mature et l'extrait ex3 et ex4 immature. Tous les extraits sont déposés dans un milieu argileux sauf l'extrait ex2, dépose dans un milieu carbonaté l'extrait ex2 d'origine marin mixte à tendance bactérien, l'extrait ex3 et ex5 d'origine marin bactérie et ex2 sont marneau, et ex4 sont marin mixte.

L'huile H1 a été générée par le niveau de roche mère silurien du sondage ex1 et le niveau de roche mère du sondage ex3 et ex4 n'ont pas participé à la génération des huiles puisque il est immature.

Mots clés : Géochimique, Huiles, Extraits, bassin d'illizi.

Abstract:

This work is devoted to the geochemical study of oils and extracts of illizi basin, to determine the degree of biodegradation and leaching with water, the origin of organic matter, the type of organic matter, the environment of deposit and maturity of these oils, and these extracts, in order to make correlations between them. For this we used five oils H1, H2, H3, H4, H5 and five extracts ex1, ex2, ex3, ex4 and ex5, by TLC / FID analysis, CPGC, GC / MS, among others to find correlations between these samples.

The degrees of maturity of the oils are the same and deposited in a relatively reducing medium. The oils (H1, H2 and H5) are generated by different organic materials but oils H3 and H4, they have an unknown origin.

The extracts do not have the same degrees of, and the medium of deposit where this extracts them ex1, ex2, ex5 are mature and the extract ex3 and ex4 immature. All the extracts are deposited in a clay medium except the ex2 extract, deposits in a carbonated medium the ex2 extract of mixed marine origin with a bacterial tendency, the ex3 and ex5 extract of marine origin bacterium and ex2 are marl, and ex4 are mixed seaman.

The H1 oil was generated by the Silurian bedrock level of the ex1 sounding and the ex3 and ex4 sounding bedrock level did not participate in the oil generation since it is immature.

Keywords: geochemical, oils, extracts, illizi basin.

ملخص:

يتضمن هذا العمل دراسة جيوكيمياء لزيوت ومستخلصات الصخور لحوض اليزي لتحديد درجة التحلل الحيوي والترشيح بالماء و أصل المادة العضوية و نوعها و بيئة ترسب و نضج هذه الزيوت و المستخلصات من أجل إقامة علاقة بينهما لهذا استخدمنا خمسة زيوت H1, H2, H3, H4, H5 و خمسة مستخلصات ex1, ex2, ex3, ex4, ex5 عن طريق التحليل ب GC/MS, CPGC, TLC/FID التي تسمح لنا بايجاد العلاقة بين هذه العينات. درجة نضج هذه الزيوت نفسها و مترسبة في وسط متناقص نسبيا. الزيوت H1, H2, H5 لها اصل مختلف و لكن الزيوت H3, H4 لها اصل غير معروف.

لا تحتوي المستخلصات على نفس درجة النضج وبيئة الترسيب. حيث ان المستخلصات ex1, ex2, ex5 ناضجة و المستخلصات ex3, ex4 غير ناضجة. جميع المستخلصات مودعة في وسط طيني و المستخلص ex2 مودعة في وسط كربوناتي و لديه اصل بحري مختلط مع ميل بكتيري. و المستخلصات ex3, ex5 لديها اصل بحري بكتيري و المستخلصات ex2, ex4 لديها اصل مختلط طيني بكتيري.

الزيت H1 تتشكل على مستوى الصخرة الام للمستخلص ex1 و المستخلصات ex3, ex4 لم يشاركوا في تشكيل الزيوت لانهم غير ناضجين.

الكلمات المفتاحية: جيوكيمياء، لزيوت، المستخلصات، الصخور لحوض اليزي.