

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

Louali Fatma et Illoula Amina

Le 10 Novembre 2020

Thème

“ Étude géochimique des extraits des huiles du bassin sud-est constantinois ”

Devant le jury composé de :

Mme Naima GUEMMIT	Maître de conférences A -FS-UMBB	Président
M. Nadjib BENOSMANE	Maître de conférences A-FS-UMBB	Promoteur
M. Choukri LEKBIR	Maître de conférences A-FS-UMBB	Examineur
M. Yahyat Abd El ghani	Ingénieur au CRD	Co-promoteur

Année Universitaire 2019-2020

SOMMAIRE

TABLE DES MATIÈRES

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Présentation de lieu de stage	
Présentation de SONATRACH	
Introduction général	

Chapitre I: GENERALITES SUR LA GEOCHIMIE

INTRODUCTION.....	25
I.1 Généralité.....	25
I.1.1 Définition de la géochimie.....	25
I.1.2 La géochimie organique.....	25
I.1.3 Les buts de la géochimie organique.....	25
I.2 Le pétrole.....	26
I.2.1 Définition.....	26
I.2.2 origine et formation de la matière organique	26
I.2.3Le système pétrolier	28
I.2.3.a Roches mères.....	29
I.2.3.b Roches réservoirs.....	29
I.2.3.c Les pièges.....	29
I.2.3.d Les hydrocarbures dans la roche-mère.....	30
I.2.3.e Les gisements	32
I.2.4.Évolution de la matière organique en pétrole et gaz.....	32
I.2.4.a La diagenèse.....	32
I.2.4.b La catagenèse.....	33
I.2.4.c La métagenèse.....	33
I.2.4.d Migration des hydrocarbures.....	33
I.2.5 Evolution des pétroles dans le système pétrolier	34
I.2.5.a Craquage thermique des huiles	35
I.2.5.b La biodégradation.....	35
I.2.5.c Lessivage à l'eau.....	35
I.2.6 Caractérisation et classification de la matière organique	35
I.2.6 .a Kérogène du type I.....	36
I.2.6 .b Kérogène du type II.....	36
I.2.6 .c Kérogène du type III.....	36
I.2.6.d Kérogène du type IV.....	36
I.2.7 Les composés pétroliers	37
I.2.7.a Les hydrocarbures saturés.....	38
I.2.7.b Les hydrocarbures aromatiques.....	39
I.2.7.c Les Résines.....	39
I.2.7.d Les Asphaltènes.....	40

SOMMAIRE

Chapitre II : BIOMARQUEURS

II.1 Introduction.....	43
II.2 Définition	43
II.3 Stéréochimie des biomarqueurs	43
II.4 Origines des marqueurs biologiques	45
II.4.1 Les normaux alcanes (n-alcanes).....	45
II.4.2 Les triterpanes	46
II.4.3 Les Isoprénoïdes.....	48
II.4.4 Les Stéranes.....	49
II.5 Paramètres géochimique	50
II.5.1 Paramètres issus de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC).....	50
II.5.2 Paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).....	51
II.5.2.1 Fraction saturée	51
II.5.2.2 Fraction aromatique.....	53
II.6 Les Corrélations géochimiques	54
II.6.1 But des corrélations.....	54
II.6.2 Les problèmes de corrélation	54
CONCLUSION.....	55
1. Localisation géographique du lieu d'échantillonnages.....	57
2. Echantillonnage.....	58

Chapitre III: MATRIELS ET METHODES

PARTIE I

II.1 Introduction.....	61
III.2 Analyses des roches.....	61
III.2.1 Dosage du carbone.....	61
III.2.1.a Elimination du carbone minéral (CM).....	61
III.2.1.b Dosage du carbone organique total (COT).....	61
III.2.2 La pyrolyse « ROCK-EVAL ».....	62
III.2.3 Observation microscopique du kérogène.....	65
III.3 Analyses des extrais et des huiles de la matière organique.....	66
III. 3.1Extraction de la matière organique soluble des roches mères.....	66
III.3.2 Les méthodes chromatographiques.....	68
III. 3.2.a La chromatographie en phase liquide (CPL)	68
III. 3.2.b La chromatographie sur couche mince (TLC/FID).....	69
III.3.2.c La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC).....	71
III.3.2.d La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)	73

SOMMAIRE

PARTIE II

III.1 PROTOCOLE ANALYTIQUE.....	77
III.3. Analyse des extraits de la matière organique.....	77
III.3.1 Méthodes pyrolytiques.....	77
III.3.1.1 Dosage de carbone organique total (C.O.T).....	77
III.3.1.2 Extraction de la matière organique soluble des roches mères par soxhlet.....	78
III.4 Analyse des extraits.....	80
III.4.1 Méthodes Chromatographiques.....	80
III.4.1.1 Chromatographie en phase liquide (CPL)	80
III.4.1.2 Chromatographie sur couche mince (TLC/FID).....	81
III.4.1.3 Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC).....	82
III.4.1.4 Chromatographie gazeuse couplée avec spectrométrie de masse (GC/MS).....	83

Chapitre IV : Résultats et discussions

Introduction.....	85
IV.1 Interprétation des résultats de l'étude des extraits.....	85
IV.1.1 Extraction par soxhlet.....	85
IV.1.2 Etude par CPGC.....	86
IV.1.3 Etude par GC/MS.....	88
a. Etude de la fraction saturée.....	88
b. Etude de la fraction aromatique.....	90
IV.2 Corrélations des résultats.....	92
Conclusion générale.....	94

Annexe

Bibliographie

Remerciements

Nous remercions notre dieu qui a donné la force et la patience pour terminer ce travail.

Nos vifs remerciement vont à nos parents qui ont participé à notre soutient tout au long de la période de préparation de ce mémoire.

On tient à exprimer notre reconnaissance à notre encadreur Docteur BEN OSMANE NADJIB, à qui nous adressons nos sincères remerciements pour sa grande disponibilité d'écouter et discuter, et pour ces encouragement constants, ses conseils et ses nombreuses idées.

Nous présentons toutes nous expressions de remerciements et notre profonde gratitude à membres du laboratoire de Sonatrach, on précise surtout monsieur YAHIAI ABD EL GHANI.

Notre sincère gratitude à tous nos professeurs qui nous permis d'acquérir ce niveau d'instruction.

Du profond du mon cœur Je dédie ce travail :

A mon cher père qui été toujours m'encouragé et motivé dans mes études ;

A ma chère mère pour toute l'affection qu'elle m'a toujours offerte ;

A mes chères sœurs et mon frère qui m'ont toujours souhaité le meilleur ;

A mes nièce d'amour Douaae et Rahim et Asil ;

A mon binôme et ses familles ;

A mes amies proches, Amina, Nesrine, Linda, Lidia, Bouthina, Wassila ;

A tous ceux que j'aime.

FATMA

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

A ma mère

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

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

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

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

*A mon mari ZINE EDDINE qui était toujours présent pour
moi.*

A mes frères ABDE LFETAH et ABDE RRAHMANE.

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

*A tous mes chères amies HALIMA, YSMINE, WASSILA,
et BOUTHINA.*

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

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

AMINA

Liste des figures



Figures

Enterprise

Figure 1 : Sonatrach CRD boumerdes.

Figure 2 : Logo de Sonatrach depuis 1967.

Figure 3 : Organigramme de DTD.

Figure 4 : Missions de la géochimie organique.

Chapitre I

Figure I.1 : La formation de la matière organique.

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

Figure I. 3 : Schéma de système pétrolier.

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

Figure I.5 : échelle de perméabilité.

Figure I.6 : le piégeage des hydrocarbures dans la roche-mère.

Figure I.7 : Types d'hydrocarbures générés à partir du kérogène en fonction de la profondeur d'enfouissement.

Figure I.8: Migrations primaire et secondaire du pétrole conduisant à la formation d'un gisement.

Figure I.9 : Diagramme de van krevelen indiquant la composition élémentaire des trois principaux types de kérogène et l'évolution de cette composition.

Figure I.10 : Composition du craquage thermique des kérogènes (modifié après Tissot et Welte, 1992).

Figure I.11: Chaînes linéaires: n-alcane.

Figure I.12 : Chaînes ramifiées: iso-alcane.

Figure I.13 : Cycles: Cyclo-alcane.

Figure I.14 : les hydrocarbures aromatiques.

Figure I.15 : Les Résines.

Figure I.16 : Les Asphaltènes.

Figure I.17 : Composés hydrocarbonés présents dans le pétrole brut.

Chapitre II

Figure II.1 : Les différents types d'isomères.

Figure II.2 : Relation de stéréo-isomérisation.

Figure II .3. Molécule de triterpane tricyclique.

Figure II .4 : Molécule de triterpanetétracyclique.

Figure II .5 : Molécule hopane.

Figure II .16 : Molécules d'Oléane et Gammacerane.

Figure II .7 : Transformation de phytol en pristane et phytane.

Figure II.8 : Molécule de Stérane.

Zone d'étude

Figure 1 : Carte de situation des bassins sédimentaires de l'Algérie.

Figure 2: Situation géographique du bassin du Sud Est Constantinois.

Chapitre III

Partie 1

Figure III.1 : Doseur du carbone (LECO CS 230).

Figure III.2 : Les trois pics de pyrolyse S1, S2 et S3.

Figure III.3 : Rock-Eval 6.

Figure III.4 : Schéma de Soxhlet.

Figure III.5: Extraction par Soxhlet.

Figure III.6 : Cartouche CPL.

Figure III.7: Schéma de fonctionnement de la TLC.

Figure III.8: Chromatographie sur couche mince (IatroscanMK6).

Figure III.9 : chromatogramme de TLC.

Figure III.10 : Chromatographie en phase gazeuse sur Colonne capillaire (Perkin Elmer Clarus 500).

Figure III.11 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

Figure III.12: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC/MS.

Figure III.13 : Schéma GC /MS.

Partie 2

Figure III.1 : Montage de l'extraction par soxhlet.

Figure III.2 : Cartouche en cellulose.

Figure III.3: Séparation CPL.

Figure III.4 : Séparation par TLC/FID.

Chapitre IV

Figure IV.1 : Diagramme De milieu de dépôt des l'huiles (CPGC). Figure IV.2 : Diagramme de maturité des huiles.

Figure IV.3 : Diagramme représentant le type de la matière organique de la fraction saturée des extraits (GC/MS).

Figure IV.4 : Diagramme représentant le milieu de dépôt de la fraction saturée des extraits (GC/MS).

Figure IV.5 : Diagramme représentant la maturité la fraction saturée des extraits de (GC/MS).

Figure IV.6 : Diagramme confirmant la maturité de la fraction aromatique des huiles (GC/MS).

Annexes

Figure A.1 : Chromatogramme de l'extrait du sondage EX-01.

Figure A.2 : Chromatogramme de l'extrait du sondage EX-02.

Figure A.3 : Chromatogramme de l'extrait du sondage EX-03.

Figure A.4: Chromatogramme de l'extrait du sondage EX-04.

Figure A.5 : Fragmentogramme de la fraction saturée de l'extrait du sondage EX-01.

Figure A.6 : Fragmentogramme de la fraction saturée de l'extrait du sondage EX-02.

Figure A.7: Fragmentogramme de la fraction saturée de l'extrait du sondage EX-03.

Figure A.8 : Fragmentogramme de la fraction aromatique de l'extrait du sondage EX-01.

Figure A.9 : Fragmentogramme de la fraction aromatique de l'extrait du sondage EX-02.

Liste des tableaux



Les tableaux

Chapitre II

Tableau II .1 : Origine et type des extraits et des huiles selon les n-alcanes.

Tableau II .2 : Paramètres géochimiques issus CPGC.

Tableau. II.3 : Paramètres géochimiques issus de la fraction saturée (GC/MS).

Tableau II.4 : Paramètres géochimiques issus de la fraction aromatique (GC/MS).

Chapitre III

Partie 1

Tableau III.1: La qualité des roches en fonction du pourcentage du COT.

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

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

Partie 2

Tableau III.1 : Produits et matériel C.O.T.

Tableau III.2: Produits et matériels CPL.

Tableau III.3 : Produits et matériels TLC/FID.

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Résultats obtenue par l'extraction.

Tableau IV.2: Résultats obtenus par CPGC des extraits.

Tableau IV.3: Résultats obtenus par GC/MS des extraits.

Tableau IV.4: Résultats obtenus par GC/MS de la fraction aromatique des extraits.

Liste des abréviations



Abréviations

CM : carbone minéral.

C.O.T : carbone organique total.

CPGC : Chromatographie Phase Gazeuse Capillaire.

CPL : Chromatographie En Phase Liquide.

GC/MS : Chromatographie Phase Gazeuse Capillaire Couplée Au Spectromètre De Masse.

FID : Détecteur A Ionisation De Flamme.

H/C : Le Rapport Hydrogène/Carbone.

IH : Index d'hydrogène.

IO : Index d'oxygène.

M/Z : le rapport Masse Molaire /Nombre Atomique.

M-CYCLO-C₆ : Methyl Cyclo Hexan.

MO : Matière Organique.

M.O.E : Matière Organique Extraite.

Nhop: Norhopane.

Hop: Hopane.

O/C: Le rapport Oxegene /Carbone.

Ph : Phytane.

PP : Potentiel Pétrolier.

Pr : Pristane.

Tm : Trisnorhopane Maturable.

Tmax : Température Maximum.

Tricy : Tricyclique.

Ts : Trisnorméhopane stable.

P : Phénanthène.

1-MP : 1-Méthyle Phénanthène.

2-MP : 2-Méthyle Phénanthène.

3-MP : 3-Méthyle Phénanthène.

9-MP : 9-Méthyle Phénanthène.

4-MDBT : 4-Méthyle Di Benzo Thiophène.

1-MDBT : 1-Méthyle Di Benzo Thiophène.

MPI : Indice Méthyle phénanthène.

Présentation de l'entreprise

SONATRACH



Présentation de l'entreprise

Depuis plus de 50 ans, SONATRACH joue un rôle important en tant que locomotive de l'économie nationale. Elle a pour mission de valoriser les importantes réserves en hydrocarbure de l'Algérie. Cet acteur majeur de l'industrie pétrolière, surnommé le majeur africain, tire sa force de sa capacité à être un groupe entièrement intégré sur toute la chaîne de valeur des hydrocarbures.

Sonatrach est une compagnie nationale algérienne d'envergure internationale, le groupe pétrolier et gazier Sonatrach intervient dans l'exploration, la production, le transport par canalisation, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures et de leurs dérivés.

Sonatrach se développe également dans les activités de pétrochimie, de génération électrique, d'énergies nouvelles et renouvelables, de dessalement d'eau de mer et d'exploitation minière.

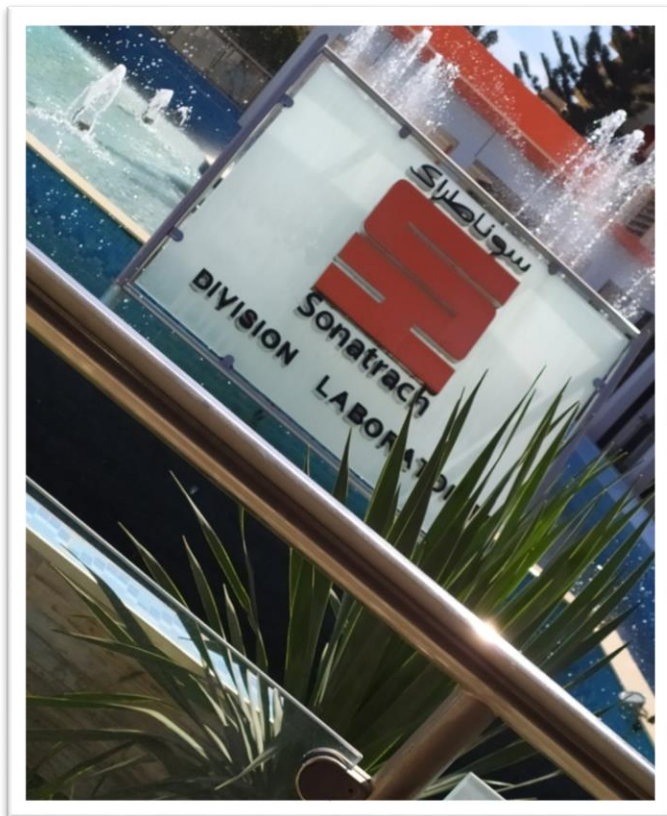


Figure 1 : Sonatrach CRD Boumerdes.

HISTOIRE DE SONATRACH

La création de Sonatrach, le 31 décembre 1963, répond au souci d'une mobilisation des ressources de la rente pétrolière perçue très tôt comme un élément moteur dans le développement de l'Algérie. Elle devenue un puissant élément d'intégration nationale et de stabilité pour le développement économique et social.



Figure 2 : Logo de Sonatrach depuis 1967.

Le Groupe SONATRACH, via ses filiales (105), principal acteur dans les services et équipements.

- ENAFOR qui est spécialisée dans la réalisation d'opérations de forage.
- ENAGEO pour les prospections géophysiques.
- ENSP pour les services aux puits.
- ENTP qui assure des prestations de forage et workover de puits d'hydrocarbures.
- ENGTP pour les études et la réalisation d'installations Industrielles.
- GCB entreprise de Génie Civil et Bâtiment.
- ENAC pour l'engineering et la réalisation de canalisations.
- NAFTAL pour le raffinage et la distribution des hydrocarbures qui donnera plus tard naissance à NAFTEC pour le raffinage.

Présentation de la Division Technologique et Développement (DTD ex CRD):

La recherche a toujours été le pivot central de l'industrie pétrolière ; extraire le pétrole brut ou le gaz naturel présente de sérieuses difficultés technologiques, et une fois récupéré cette ressource à l'état brut, doit être traitée avec précautions. Pour renforcer sa position et se développer, le Groupe SONATRACH possède ses propres laboratoires d'analyses. SONATRACH s'est ainsi doté de moyens humains et technologique , à travers sa Division

Laboratoires qui a été créer en 1973, son siège est sis à l'avenue du 1er novembre à BOUMERDES 35000-ALGER.

Missions de DRD (ex-CRD):

La recherche scientifique et technique dans le cadre du développement des activités de l'amont pétrolier.

La traduction des préoccupations de la Société concernant l'amont pétrolier, en cas de recherche susceptibles d'être érigée en projets ou programmes.

L'initiation, le développement et la conduite des problèmes à caractère scientifique et technique, rencontrés par les structures opérationnelles de l'amont de pétrolier.

La réalisation des études, synthèses, prestation d'analyse d'expérimentation se rapportant notamment aux besoins d'exploitation, de production de transport et de valorisation des hydrocarbures.

L'introduction et le développement de nouvelles techniques, méthodes d'analyse et d'interprétation.

Le soutien et l'assistance aux structures opérationnelles de SONATRACH et ses filiales, par la prise en charge de la résolution des problèmes rencontrés, à caractères scientifique technique

La participation de l'optimisation des schémas de développement des gisements d'hydrocarbures et à l'amélioration de leur récupération La promotion de l'expertise, dans le domaine de l'amont pétrolier.

La gestion de la Carothèque centrale ainsi que le suivi et la mise à jour du fichier national des carottes de forages pétroliers du domaine minier.

Organigramme de DTD :

La division laboratoires est schématisée par l'organigramme suivant :

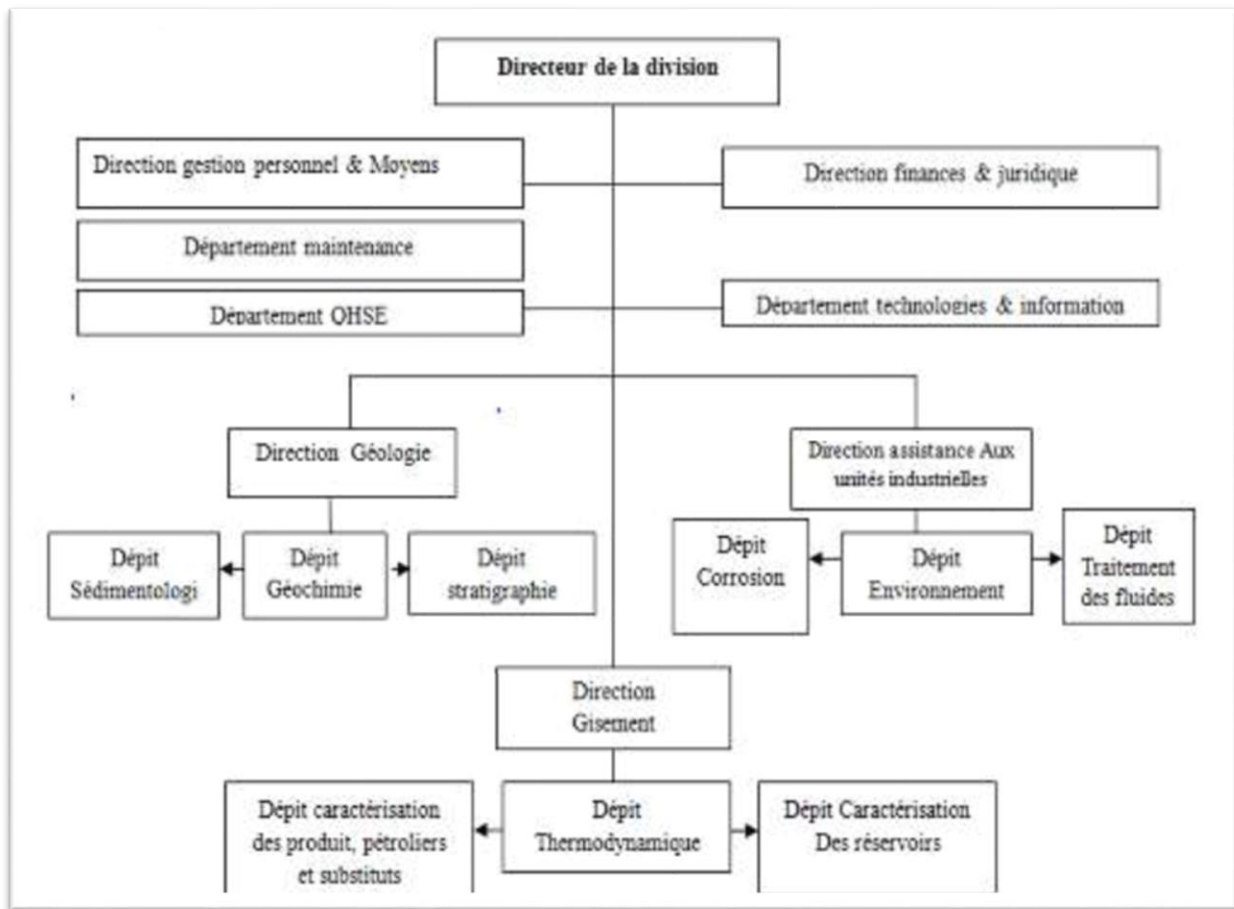


Figure 3: organigramme de DTD

Direction Géologie :

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

Département Géochimie :

« La géochimie est l'étude des éléments chimique constitutifs de l'écorce terrestre ». L'outil de géochimie est aujourd'hui incontournable pour la recherche pétrolière (Exploration et production). Par la mise en place d'un arsenal analytique basé sur des concepts physico-chimiques, la géochimie permet d'estimer l'intérêt pétrolier de bassins ou de zones de même qu'elle donne la possibilité de concevoir une politique de développement de gisement d'hydrocarbures. L'activité s'articule entre deux axes principaux

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

L'investigation de son support inorganique (minérale).

Service géochimie organique

Ce service a pour missions d'analyser la roche et les extraits de la roche (kérogène : huile et extraits) à travers le dosage de carbone organique COT par pyrolyse. De même les analyses chromatographiques (CCM, GC, GC-MS...etc) sont effectuées sur la matière organique dispersée dans les sédiments (Kérogène) et les hydrocarbures extraits des roches à fin de déterminer le type de kérogène (matière organique), le milieu de dépôt, et le degré de maturation.

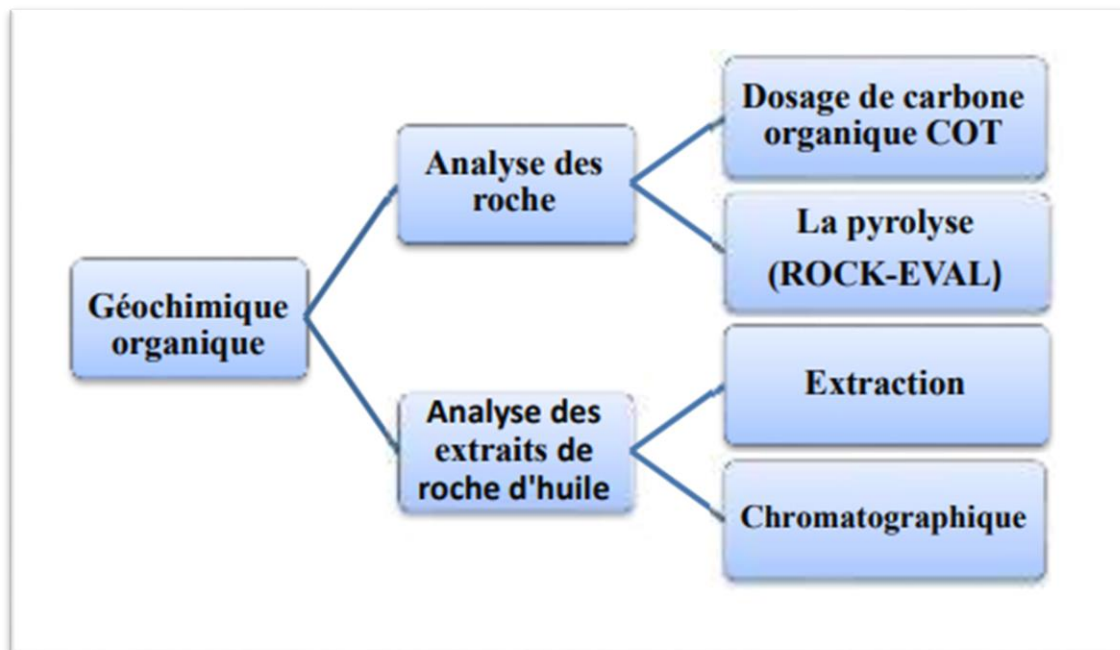


Figure 4 : Missions de la géochimie organique.

INTRODUCTION GENERALE



INTRODUCTION

Le pétrole, qui est depuis plus d'une centaine d'années la principale matière première des combustibles liquides, reste compétitif sur le marché énergétique, même à son prix, actuel. Il est aussi la matière première de l'industrie pétrochimique, dont sont issus des milliers de produits. Avec l'augmentation de la demande énergétique, l'exploration pétrolière progresse en développant de nouvelles technologies et méthodes d'exploration et des systèmes pétroliers.

Les hydrocarbures « pétrole et gaz » résultent de la transformation de la matière organique sédimentaire contenue dans une roche suite à l'augmentation de la température et la pression lors de son enfouissement (la roche mère).

L'évolution de la matière organique sédimentaire est caractérisée chronologiquement par trois étapes : la diagenèse, la catagenèse et la métagenèse. Le pétrole généré pendant la catagenèse est expulsé de la roche mère, avant de migrer vers la roche réservoir où il subit des processus naturels qui ont lieu à basse température (50-220°C) et pendant des temps géologiques (10-350 MA). Il est admis que l'évolution thermique des huiles est contrôlée par la cinétique de craquage. La connaissance de cette évolution thermique contribue à la réduction des risques en exploration pétrolière en améliorant la prédiction des quantités et de la qualité des fluides pétroliers. Un biomarqueur est une géomolécule présente dans les sols, les sédiments ou les pétroles et dont la structure est semblable à celle d'une biomolécule du vivant.

Le présent travail s'intéresse à l'étude géochimique des extraits des huiles du bassin SUD-EST CONSTANTINOIS, une panoplie d'analyses ont été réalisées au laboratoire du département géochimie, «DIVISION LABORATOIRES/SONATRACH» CRD, BOUMERDES.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

- **Le premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique détaillée sur la géochimie organique, la matière organique, et le système pétrolier.
 - **Le deuxième chapitre** s'intéresse à la caractérisation des différents types des biomarqueurs.
 - **Le troisième chapitre** décrit le matériel et les méthodes adoptés dans cette étude.
 - **Le quatrième chapitre** est dédié à la discussion des résultats obtenus ainsi qu'à leurs interprétations.
-

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA GEOCHIMIE



INTRODUCTION

Dans le présent chapitre, nous essayons de présenter une mise au point bibliographique sur la géochimie suivie par une synthèse sur les hydrocarbures organiques et leurs formations, et quelques notions sur les types de la matière organique.

I.1 La Géologie

Géologie un mot grec ancien, « gē » veut dire « la Terre » et « logos » veut dire « raison », c'est une science qui se focalise sur les couches de la terre et traite leurs compositions, leurs structures, de l'histoire et de l'évolution des couches externes de la terre, et des processus qui la façonnent, aussi le suivi d'une démarche scientifique, toute théorie y est donc le fruit d'un travail de constatation, question, hypothèse, expérience et conclusion, et avec le nombre très important des théories et des recherches, la géologie est, en effet, divisée elle-même en plusieurs domaines tels que la géochimie, géophysique, géodésie... ect. [1-2]

I.1.1 Définition de la géochimie

Le terme «géochimie» a été créé, en 1838, par le Suisse Christian Friedrich Schönbein. Selon la définition du Glossary of Geology and Related Sciences (1960), la géochimie est «la science qui traite de l'abondance absolue et relative des éléments et des isotopes sur la Terre entière, qui traite également de leur distribution et de leurs migrations, en vue d'aboutir à des lois générales du comportement de la matière à l'échelle planétaire». [1-2]

I.1.2 La géochimie organique

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

C'est une jeune science, dont la plus grande avancée a été acquise en moins de 40 ans et dont les débuts sont étroitement liés à la recherche sur l'origine du pétrole. Elle ne s'est constituée en science autonome qu'un peu après les années 60. Le développement de la géochimie organique est pour l'instant lié à celui de l'exploration pétrolière, les années 1965 – 1985 furent particulièrement productives. Pendant cette période, les mécanismes de la formation des gisements de pétrole et de gaz furent cernés et de nombreux biomarqueurs, témoins de l'origine organique du pétrole furent identifiés. La connaissance des kérogènes, matière première de la formation du pétrole, fit également des progrès décisifs et des outils d'aide à l'exploration pétrolière virent le jour, comme les méthodes de corrélation. [3]

I.1.3 Buts de la Géochimie organique

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

- ❖ Déterminer les zones où les hydrocarbures qui ont pu se former ;
- ❖ Détecter les voies de migration des fluides,
- ❖ Caractériser les différents types d'huiles.

Les progrès de la géochimie organique rendent cette science aujourd'hui efficace et utile en exploration pétrolière des techniques analytiques performantes au service d'une connaissance mieux maîtrisée, apportent aux géochimistes organiciens les moyens d'en dire plus et d'aller plus loin dans leurs interprétations. [4].

I.2 Le Pétrole

I.2.1 Définition

Le mot pétrole est composé de deux mots latins «Petra» et «Oleum» et signifie littéralement «huile de pierre». On trouve en effet le pétrole dans les roches sédimentaires de la croûte terrestre sous forme liquide, il existe également sous forme gazeuse ou solide. Chimiquement, le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures avec de petites quantités d'azote, d'oxygène et de soufre. Selon les gisements, il présente une grande variété, entre le gaz naturel, constitué principalement de méthane, et des formes solides ou semi-solides comme l'asphalte et les bitumes, en passant par toutes les formes intermédiaires liquides. Le pétrole et le gaz naturel sont actuellement les matières premières et énergétiques les plus utilisées, notamment sous forme de carburants, de médicaments, de matières plastiques ou même de cosmétiques, aussi le pétrole est-il devenu, depuis un siècle, un produit stratégique qui a été l'enjeu de nombreux conflits. [5]

Le pétrole doit son essor à ses caractéristiques : sous forme liquide, il est facilement mobile et stockable. Il développe, par ailleurs, une énergie délivrée par volume élevé par rapport aux autres énergies. Le pétrole est la matière première des raffineries et des complexes pétrochimiques. Le pétrole est aussi utilisé comme combustible pour le chauffage domestique et comme source d'énergie pour l'industrie. 50 % du pétrole brut est utilisé par les transports qui dépendent à 98% du pétrole. La part du pétrole dans les transports tend à augmenter alors que sa part dans la production d'électricité diminue constamment depuis une trentaine d'années. Pour ces applications, d'autres énergies sont aujourd'hui privilégiées. Ce sont le nucléaire, le gaz naturel et le charbon. Les nouvelles énergies renouvelables (solaire, vent,...), malgré leur intérêt, représentent moins de 1% de l'énergie consommée. La production mondiale de pétrole brut en 2013 s'est établie à 4 130.2 millions de tonnes. Il occupe de ce fait l'avant de la scène énergétique et économique mondiale. [6]

En 2013 le pétrole couvrait 32.87% des besoins en énergie primaire de la planète, le charbon 30.06%, le gaz naturel 23.73%, la biomasse, les énergies renouvelables et les déchets 6.62%, le nucléaire 4.42% et l'hydraulique 2,19%. [7]

Le pétrole doit son existence à l'enfouissement puis à la transformation de la matière organique issue de végétaux et de micro-organismes, sa formation peut être décrite au travers de plusieurs étapes et dure des millions d'années. [6]

I.2.2 Origine et formation de la matière organique

Après la mort des organismes vivants la majeure partie de leurs débris est réutilisée dans le cycle biologique du carbone organique, sauf une fraction très faible (environ 1%) qui

s'accumule dans les sédiments. La dégradation de ces matières passe par plusieurs étapes d'évolution qui s'étendent sur des temps géologiques variables.

Les principaux organismes vivants qui sont à l'origine de la matière organique sont le phytoplancton, le zooplancton, les végétaux et les bactéries ces organismes sont constitués de lipides, de protéines et d'hydrates de carbone. La lignine fait partie également des constituants majeurs des végétaux supérieurs. Parmi ces constituants, ce sont les lipides et la lignine qui échappent le plus facilement au cycle biologique du carbone. [8]

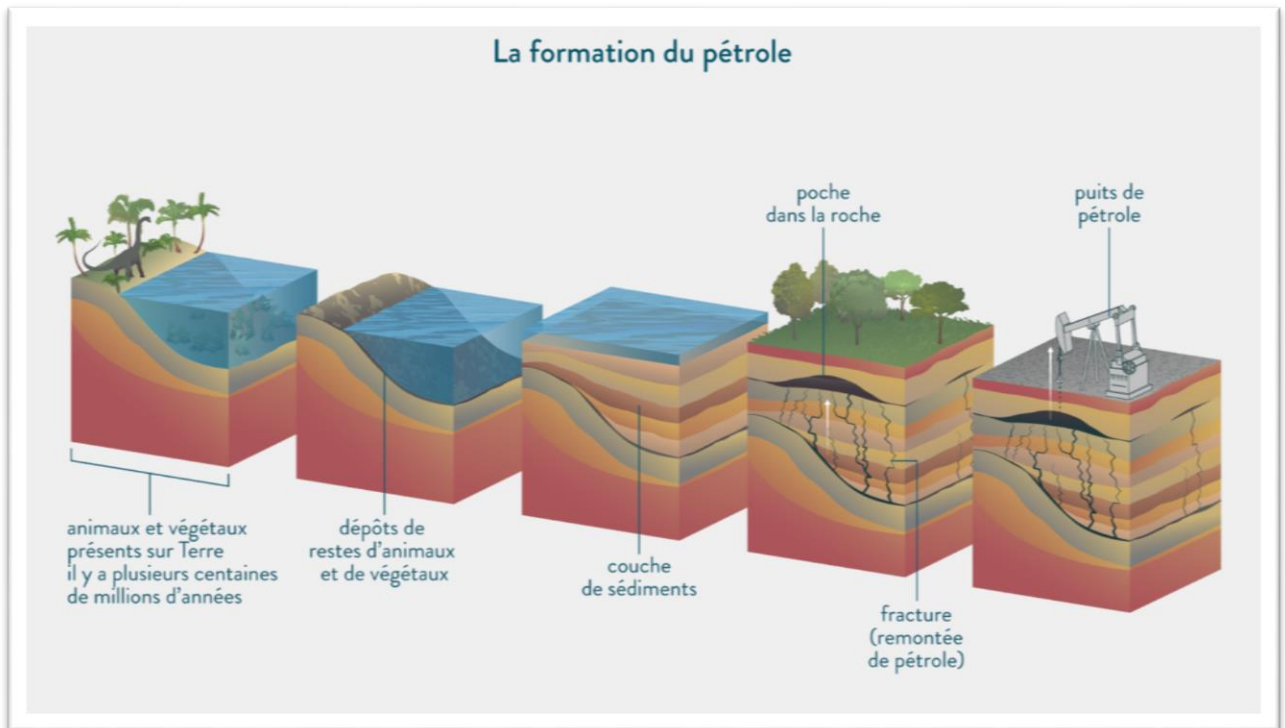


Figure I.1 : La formation de la matière organique. [8]

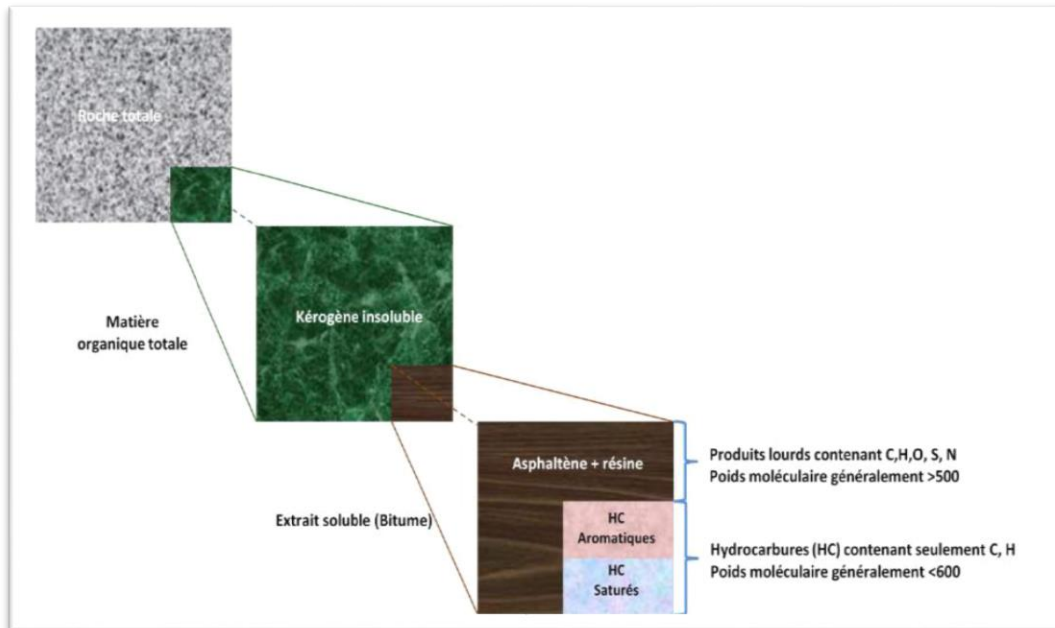


Figure I.2 : Composition de la matière organique dans les sédiments. [8]

1.2.3 Le système pétrolier :

D'un point de vue géologique, les hydrocarbures conventionnels et non conventionnels résultent d'un seul processus, la transformation de la matière organique contenue dans certaines couches géologiques – la roche-mère – au cours des temps géologiques par augmentation de la température et de la pression à mesure de son enfouissement. Pour obtenir des hydrocarbures liquides (pétrole), il faut que la température de la roche-mère atteigne 70 à 80°C ce qui correspond à un enfouissement de l'ordre de 2 à 2,5 kilomètres. Pour les hydrocarbures gazeux, cette température doit atteindre 100 à 110°C. En fonction de la nature de la roche-mère (lacustre, marine ou terrestre) les hydrocarbures générés seront différents. (Figure I.3)

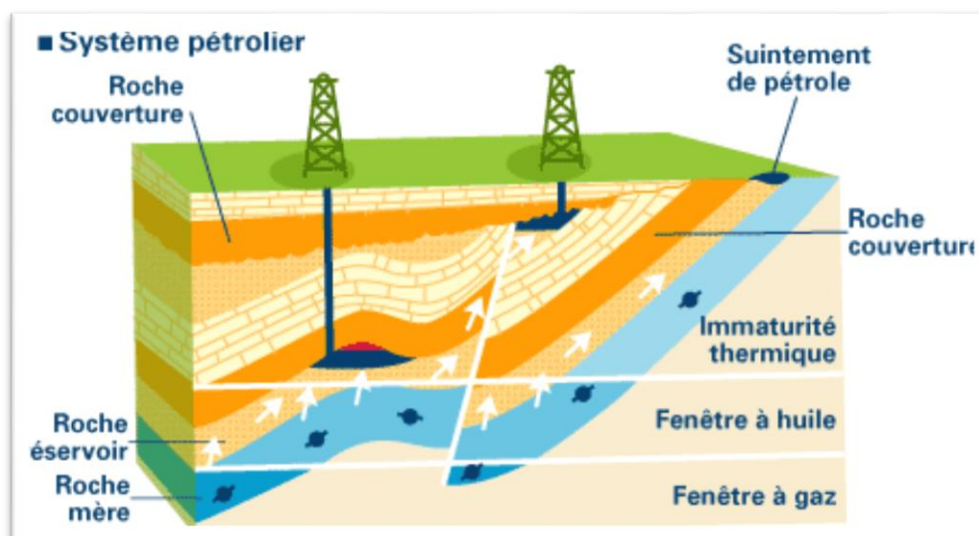


Figure I. 3 : Schéma de système pétrolier.

I.2.3.a Roches mères

Les roches mères sont des sédiments renfermant de la matière organique ayant généré ou étant en mesure de générer des quantités commerciales d'hydrocarbures, simultanément, sous l'effet de la pression, les hydrocarbures formés sont progressivement expulsés c'est la migration primaire. [9]

I.2.3.b Roches réservoirs

Les roches réservoirs sont des roches sédimentaires, c'est-à-dire formées à partir des sédiments constitués en surface par des débris (minéraux, animaux ou végétaux) ou des précipitations chimiques, elles sont stratifiées en lits successifs. [9]

I.2.3.c Les pièges

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

- Pièges structuraux : dus à une déformation de la roche, anticlinaux simple ou failles. On parlera de dômes lorsqu'ils sont de forme rond.
- Pièges stratigraphiques : le piégeage est dû à des variations de faciès, la roche devenant latéralement imperméable.
- Pièges mixtes : anticlinaux érodés, pièges associés aux dômes de sel. [10]

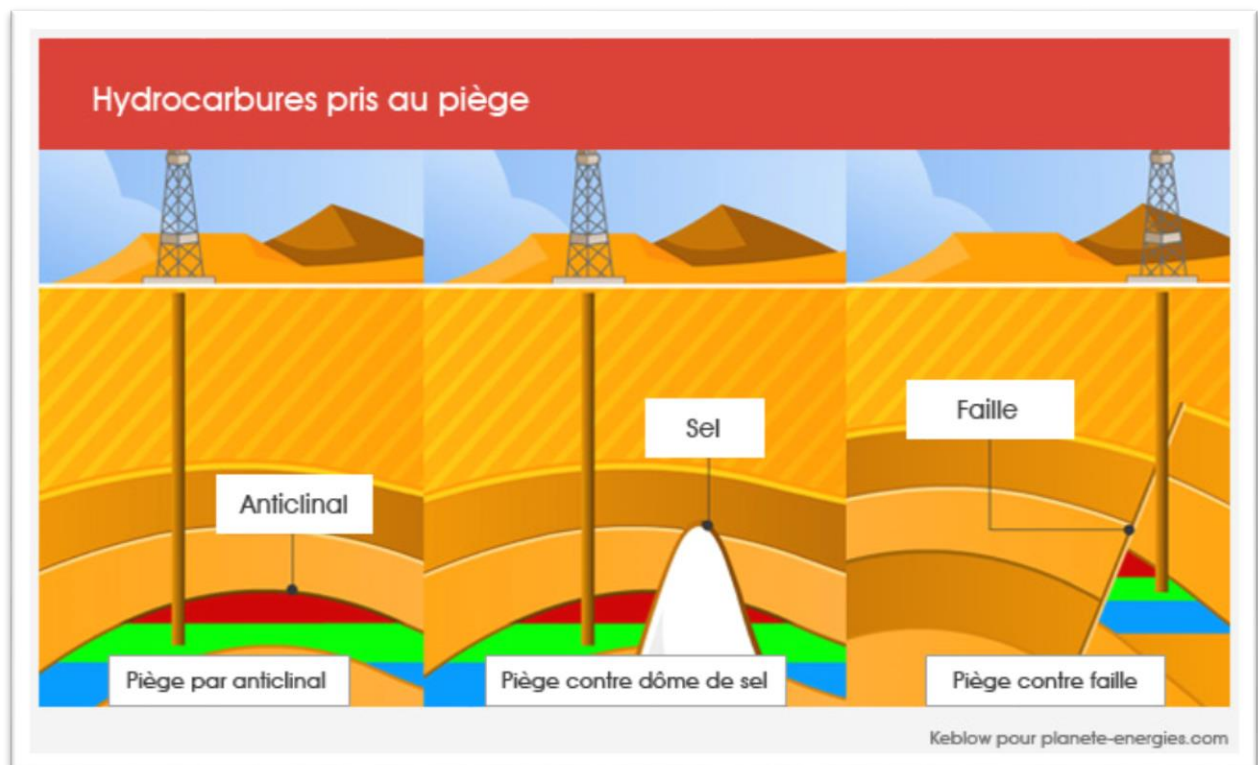


Figure I.4 : Les principaux types de pièges à pétrole. [10]

Afin de calculer le volume des fluides contenus dans une roche et sa capacité à se déplacer dans cette roche, le géologue a besoin de mesurer 2 paramètres qui ne sont pas automatiquement liés :

- La porosité – exprimée en pourcentage – qui mesure le volume de la roche rempli par les fluides (liquide ou gazeux). Dans le cas des réservoirs conventionnels, la porosité varie de 2 à 25%, dans le cas d'une roche-mère elle est de l'ordre de 1 à 2%.
- La perméabilité qui décrit la capacité qu'à un fluide à circuler dans cette roche. Pour les hydrogéologues cette perméabilité s'exprime en Darcy, pour les géologues pétroliers qui étudient des roches plus compactes, on utilise généralement le milli-Darcy (10^{-3} Darcy). Dans le cas des roche-mère, les valeurs s'expriment en micro (10^{-6}) voire en nano (10^{-9}) Darcy (Figure I. 5)

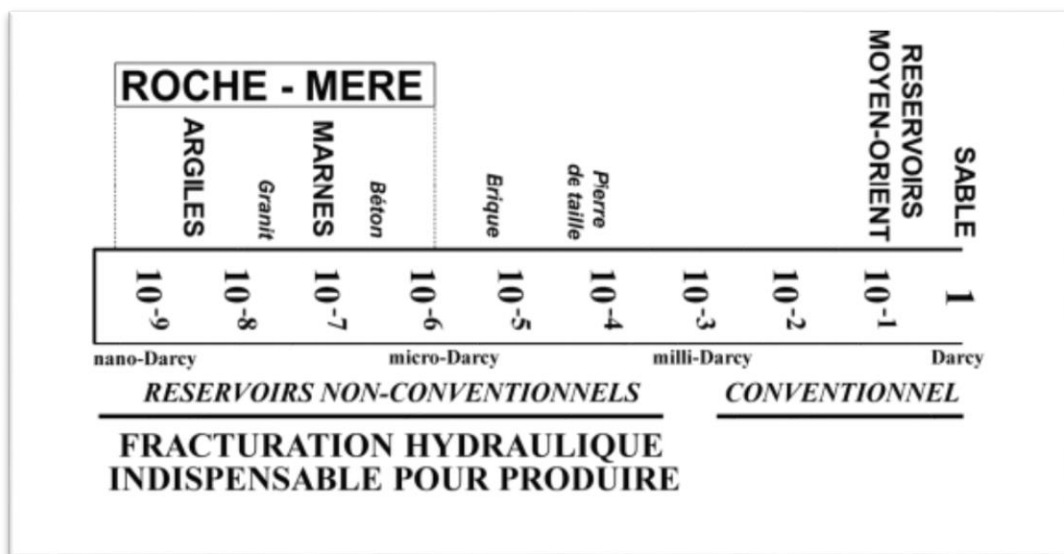


Figure I.5 : échelle de perméabilité.

I.2.3.d Les hydrocarbures dans la roche-mère

Dans la roche-mère (au sens large), les hydrocarbures peuvent se trouver piégés soit sous forme libre (porosité de fracture ou de matrice) soit sous forme adsorbés (sur la matière ou la matrice minérale argileuse).

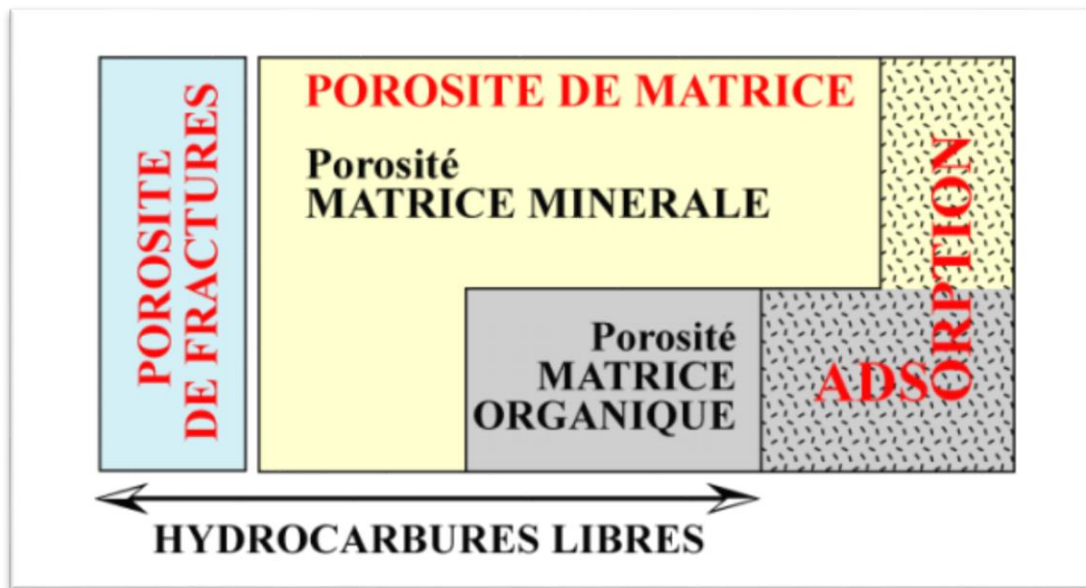


Figure I.6 : Le piégeage des hydrocarbures dans la roche-mère

En fonction de la minéralogie et de la nature de la roche-mère mais aussi de l'histoire de l'enfouissement, de la genèse des hydrocarbures et de l'histoire tectonique, c'est l'une de ses formes qui va être prépondérante même si elles participent toutes au volume d'hydrocarbures restés dans la roche-mère.

- Porosité de fractures : cette porosité qui peut atteindre plusieurs % se situe surtout dans les inter bancs plus carbonatés ou plus gréseux.
- Porosité de matrice : C'est la porosité directement lié à l'agencement des sédiments. Cette porosité de matrice diminue au fur et à mesure de la compaction des sédiments lors de l'enfouissement.
- Porosité de la matière organique (aussi appelée porosité secondaire). La transformation de la matière organique en hydrocarbures se fait avec une réduction de volume. Il apparaît donc à l'intérieur des grains de matière organique des « trous » qui constituent une porosité secondaire qui augmente au fur et à mesure de la genèse des hydrocarbures.

L'adsorption est un mode de piégeage sur la surface des solides à très petite échelle. Les capacités d'adsorption d'un gaz sur un solide dépendent de la température et de la pression mais aussi très fortement de la nature du gaz et de la composition du solide lui-même. En ce qui concerne la roche-mère, c'est la matière organique qui a les plus fortes capacités d'adsorption. Le charbon, en particulier, à un énorme pouvoir d'adsorption et une très grande partie du gaz de houille est naturellement stocké dans la roche via ce processus. Les argiles, qui sont à petite échelle composées de très nombreux feuillets, présentent une grande surface spécifique et donc des capacités d'adsorption. En diminuant la température ou la pression, ces hydrocarbures piégés vont pouvoir être désorbés et produits. La quantité d'hydrocarbures restant dans la roche-mère est un facteur important pour la production de ces hydrocarbures de roche-mère mais il est encore plus important de connaître qu'elle est la connectivité de toutes ces porosités ainsi que l'importance des phénomènes de désorption. Les techniques de production vont donc avoir pour but d'augmenter la mobilité de ces hydrocarbures de la roche-mère en direction du puits de production.

I.2.3.e Les gisements

Un gisement pétrolier est constitué d'un ou plusieurs réservoirs superposés ou proches latéralement, certains gisements sont constitués de plusieurs dizaines ou plusieurs centaines de réservoirs, on les appelle des «multicouches». [10].

I.2.4.Évolution de la matière organique en pétrole et gaz

L'évolution de la matière organique en pétrole et en gaz est caractérisée chronologiquement par trois étapes : la diagenèse, la catagenèse et la métagenèse, phénomène appelé maturation, sont définies durant l'enfouissement. [11]

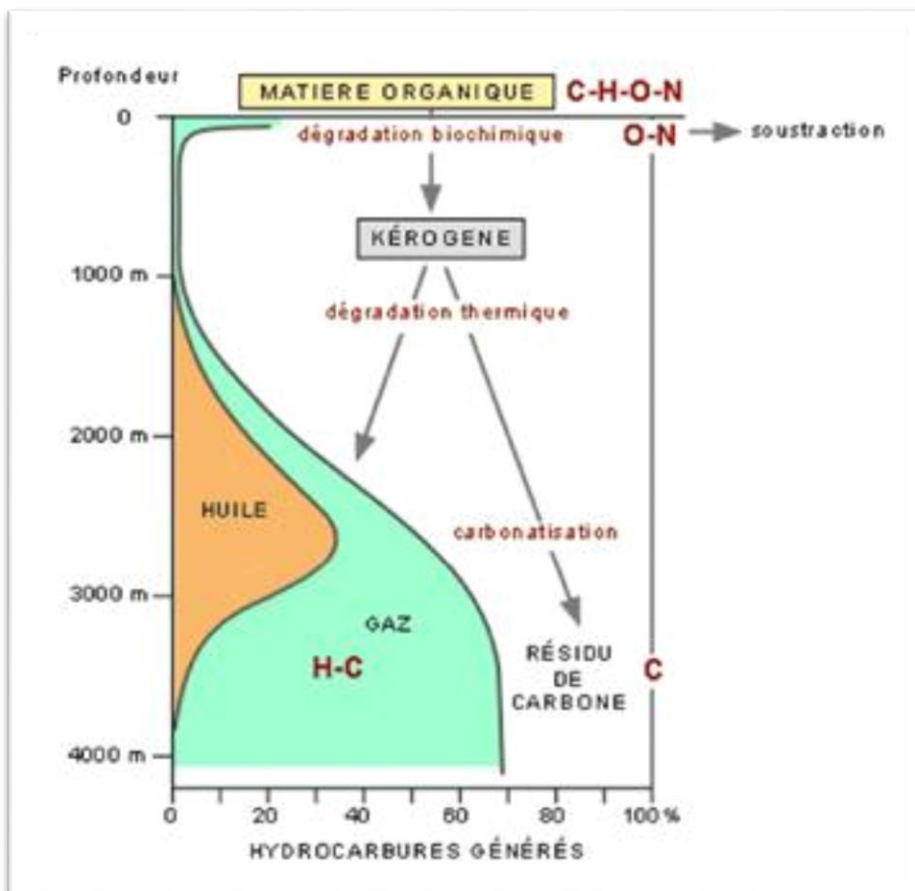


Figure I.7 : Types d'hydrocarbures générés à partir du kérogène en fonction de la profondeur d'enfouissement. [11]

I.2.4.a La diagenèse (immature)

L'ensemble des transformations physico-chimiques et microbiologiques qui subit la matière organique directement après son enfouissement, est appelé diagenèse. Ce sont des transformations précoces qui ont lieu à faibles températures (<60°C) et à faible profondeur (dans le premier kilomètre de l'enfouissement). Dans cette étape l'activité bactérienne continue de jouer un rôle important et elle est responsable de la production du méthane biogénique, la polycondensation des matières organiques, et les transformes en acides

Fulviques et humiques. L'élément clé de ces transformations est la perte des groupements fonctionnels, la perte d'azote et d'oxygène. À la fin de la diagenèse la matière organique sédimentaire est transformée en bitume et en kérogène. Le bitume étant la partie soluble de la matière organique sédimentaire et le kérogène sa partie insoluble. Le kérogène est une géomacromolécule organique très complexe insoluble dans les solvants, et stable et inerte chimiquement. Jusqu'aux années 80, le mécanisme de dégradation-recondensation a été considéré la seule voie de formation des kérogènes à partir des matières organiques. Des études récentes ont montré l'existence d'autres voies possibles comme la préservation sélective et la sulfuration naturelle. [12]

I.2.4.b La catagenèse (zone de formation de d'huile)

Avec l'augmentation de l'enfouissement, le kérogène subit des températures et des pressions de plus en plus élevées. Dans cette deuxième étape de l'évolution de la matière organique sédimentaire, et à température supérieure à 60°C, le kérogène va subir la catagenèse que nous pouvons définir comme un processus de craquage thermique du kérogène conduisant à la formation de pétrole et de gaz. La perte de substance du kérogène durant cette étape est considérable, la majeure partie du kérogène (50 à 90 % en masse) est transformée en produits fluides (gaz et liquides), le kérogène résiduel est plus dense, pauvre en hydrogène et riche en carbone, il a un caractère aromatique plus marqué.

La fenêtre à huile est l'intervalle de profondeur où la roche mère génère et expulse le maximum de pétrole, ce qui correspond à une température de 60°C à 120°C. Les profondeurs correspondantes dépendent du bassin (2 à 4 km). [12]

I.2.4.c La métagenèse (zone de formation de gaz)

C'est la phase ultime de transformation de la matière organique sédimentaire. Il s'agit du craquage thermique du kérogène à haute température. Le méthane est quasiment le seul produit formé et sa production diminue au cours de la métagenèse. Les résidus solides commencent à prendre une structure graphitique. La métagenèse a lieu à des températures supérieures à 150°C. Néanmoins le méthane contenu dans les réservoirs pétroliers ne vient pas uniquement du craquage du kérogène. L'huile en place peut générer du gaz par craquage secondaire si elle est portée à une température suffisante. [12]

I.2.4.d Migration des hydrocarbures

Les hydrocarbures formés au sein des roches mères sont expulsés vers des zones à faible pression, notamment en ce qui concerne les argiles, la roche mère était encore perméable à l'époque de la migration. On distingue deux migrations successives.

➤ Migration primaire :

Les hydrocarbures sont expulsés à l'extérieur de la roche mère vers un milieu adjacent plus poreux, où les fluides peuvent se déplacer. Au départ du processus, ce sont essentiellement les forces liées à l'enfouissement et à la compaction qui provoquent cette expulsion, laquelle peut être latérale. [13]

➤ **Migration secondaire :**

Elle a lieu depuis le voisinage de la roche mère jusqu'au réservoir où les hydrocarbures seront piégés, ce cheminement vers le haut peut se faire dans un réservoir par des failles, zones de fissures...etc, et sous l'effet de la gravité, ces hydrocarbures remontent vers la surface car les masses du gaz et de l'huile sont plus faibles que celle de l'eau. [13]

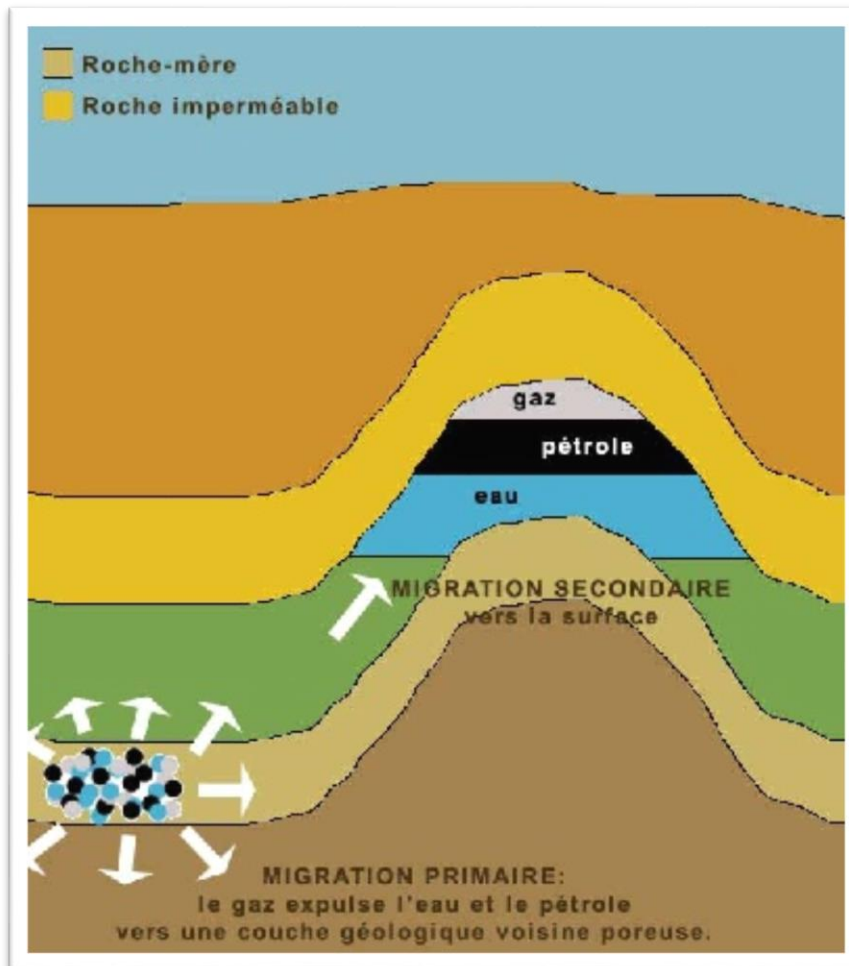


Figure I.8: Migrations primaire et secondaire du pétrole conduisant à la formation d'un gisement. [13]

I.2.5 Evolution des pétroles dans le système pétrolier

Le pétrole est thermodynamiquement métastable dans les conditions géologiques, sa composition dans les réservoirs varie dans le temps et en fonction de la température. Plusieurs facteurs influent sur ses constituants, parmi lesquels le craquage thermique, la biodégradation, le lessivage à l'eau, l'adsorption, le désasphaltage et évaporation. [14]

I.2.5.a Craquage thermique des huiles

Le pétrole subit dans le réservoir une altération thermique appelée craquage secondaire. La température et le temps sont les facteurs principaux qui contrôlent ce processus

et leurs effets sont compensatoires. Avec l'augmentation de la profondeur et donc de la température le pétrole brut a tendance à devenir de plus en plus léger. [14]

I.2.5.b La biodégradation

Les roches sédimentaires et les eaux interstitielles contiennent une grande variété de micro-organismes qui peuvent utiliser les hydrocarbures comme source d'énergie pour leur métabolisme. Les bactéries susceptibles d'attaquer les hydrocarbures, sont apportés par les

eaux météoriques. Elles vivent dans les réservoirs peu profonds, à une température inférieure à 80°C et dans un milieu chargé en eau riche en oxygène. Il existe une certaine d'espèces capables de dégrader un ou plusieurs types d'hydrocarbures.

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

Le degré de biodégradation d'un pétrole est ainsi classé de faible à extrême en fonction de l'élimination des biomarqueurs, dont l'ordre d'élimination est le suivant : Les n-alcane, les iso-alcane, les alkylcycloalcane, les alkylbenzène, les biocycloalcane, les stéranes, les hopanes, les diastéranes, les stéroïdestriaromatiques et finalement les porphyrines. [14]

I.2.5.c Lessivage à l'eau

La solubilité dans l'eau croît des n-paraffines vers les aromatiques en passant par les iso-paraffines et les naphthènes. Ce phénomène de dissolution dans les eaux souterraines concerne surtout la fraction C15. En général, la perte d'aromatiques 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. [14]

I.2.6 Caractérisation et classification de la matière organique

Plusieurs techniques physiques et chimiques sont utilisées pour caractériser les kérogènes. L'analyse élémentaire étant la plus simple, elle est utilisée pour déterminer les teneurs en carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre du kérogène. C'est un outil qui permet d'établir le diagramme de Van Krevelen qui représente l'origine et l'évolution des kérogènes issus de différentes matières organiques, et nous distinguons quatre types principaux de kérogène selon leur origine :

I.2.6 .a Kérogène du type I

Ces kérogènes dérivent d'algues et de bactéries et ont une origine lacustre, Ils sont caractérisés par un rapport H/C élevé (~ 1.5) et un rapport O/C faible (~ 0.1). Ils contiennent principalement des chaînes hydrocarbonées et peu de structures cycliques et aromatiques. [15]

I.2.6 .b Kérogène du type II

L'origine de ces kérogènes est la biomasse planctonique marine. Le rapport H/C est de l'ordre de 1.3 et le rapport O/C (~ 0.15). Les chaînes alkyles linéaires sont moins longues et la présence de structures cycliques et aromatiques est plus importante que dans le type I. Il y a un sous-type appelé type II-S qui a la particularité d'avoir une teneur élevée en soufre (8-14%). [15]

I.2.6 .c Kérogène du type III

Ces kérogènes ont une origine végétale terrestre. Les rapports H/C et O/C sont de l'ordre de (0.7-0.9) et (0.3-0.4) respectivement. Ils contiennent des structures aromatiques et des fonctions oxygénées. Ils sont moins favorables à la génération de pétrole, mais ils donnent du gaz à grande profondeur. [15]

I.2.6.d Kérogène du type IV

Le kérogène de type IV est produit par l'altération au cours du cycle sédimentaire des roches, il montre à l'analyse élémentaire de très faible quantité d'hydrogène et des fortes proportions en oxygène, il provient par altération des trois autres types. Ce kérogène fortement altéré est sans intérêt pétrolier car il a perdu toute capacité à produire des hydrocarbures. [15]

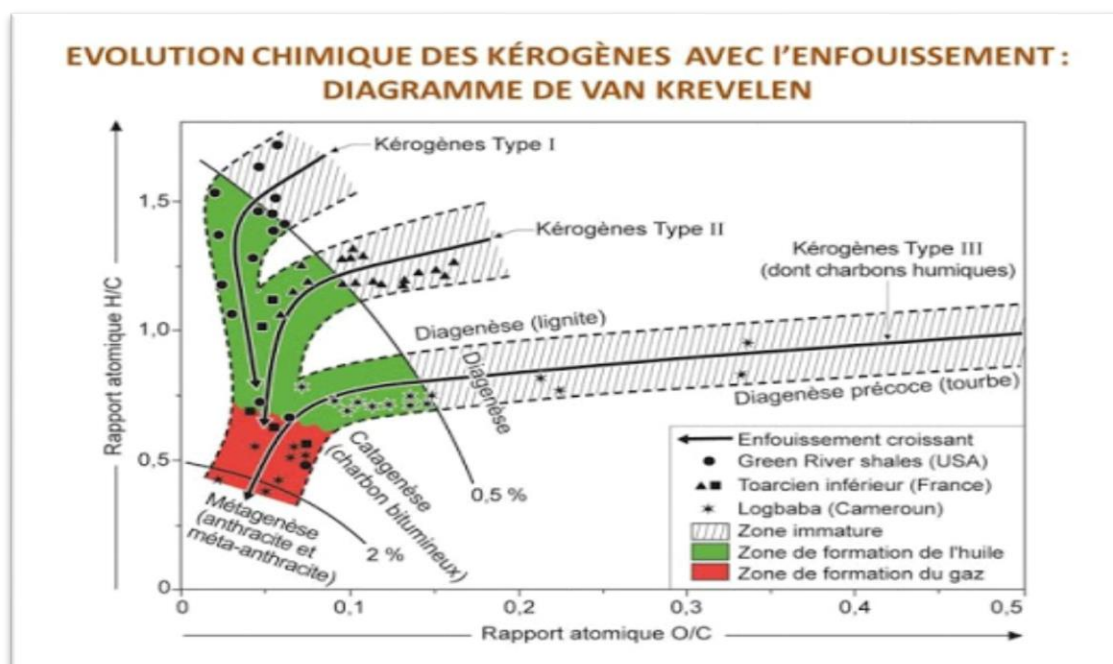


Figure I.9 : Diagramme de Van Krevelen montrant la composition élémentaire des trois principaux types de kérogène ainsi que son évolution. [15]

Matière organique

La matière organique fossile des roches sédimentaires se présente sous deux formes (Durand, 1980; Tissot et Welte, 1992):

- La forme dispersée associée à des roches dont la teneur en carbone organique dépasse rarement 5%. Pourtant elle représente plus de 90% du stock organique fossile. On associe généralement aux matières organiques dispersées le terme générique du "kérogène" (Combaz, 1980) qui représente également la fraction insoluble, dans les solvants organiques usuels, d'une matière organique sédimentaire (Figure II.3).
- La forme accumulée, qui traduit une forte productivité primaire liée à un caractère confiné du milieu de dépôt, avec toujours un transport limité: cas des laminites, des sapropélites, des tourbes, des lignites et des charbons (Combaz, 1980).

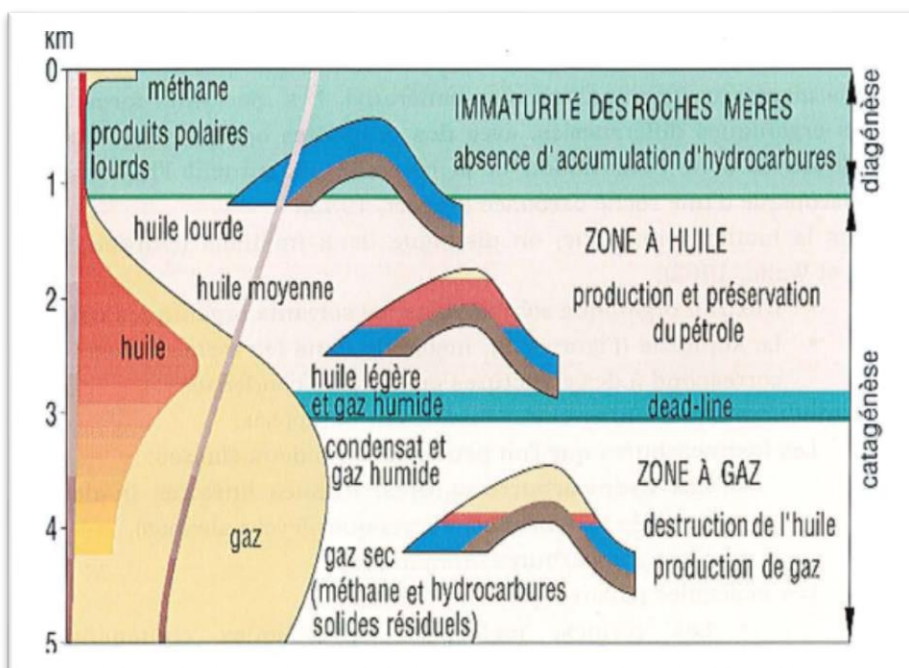


Figure I.10 : Composition du craquage thermique des kérogènes (modifié après Tissot et Welte, 1992)

I.2.7 Les composés pétroliers

Les pétroles bruts sont constitués de différentes familles des composés dont la composition chimique varie en fonction de leur origine géographique et géologique. Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante d'un brut pétrolier, ils représentent entre 65 et 95 % de la plupart des pétroles bruts. Les composés pétroliers peuvent être classés en quatre familles principales qui sont présentes en proportions variables selon l'origine: les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques (20 à 40 %), les composés polaires (5 à 25 %) et les asphaltènes (0 à 10 %).

Les produits pétroliers sont aussi introduits dans l'environnement marin sous forme de produits raffinés: carburants et huiles, leurs compositions dépendent de l'origine du pétrole et

des opérations subies au cours du raffinage. On dénombre environ 230 composants pour l'essence et de l'ordre de 2000 pour un fuel lourd. [16]

I.2.7.a Les hydrocarbures saturés

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

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

Dont la longueur de chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone, constituant l'une des classes les plus abondantes (10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier). [16]

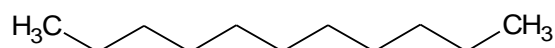


Figure I.11: Exemple d'une chaîne linéaire: n-alcane.

❖ Les alcanes ramifiés

Les plus abondants sont les iso-alcanes (groupement méthyle en position 2), les autres composés ramifiés antéiso (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoides (exemple: pristane, phytane) sont beaucoup moins nombreux. Ces composés se trouvent dans le pétrole brut dans des proportions sensiblement égales à celles des n-alcanes. Par contre le pétrole brut d'origine fossile ne contient en général pas d'alcènes. [16]

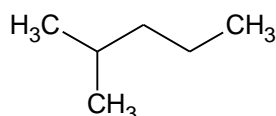


Figure I.12: Exemple d'une chaîne ramifiée: iso-alcanes. [16]

❖ Les cycloalcanes

Renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents et certains d'entre eux tels les stéranes et les triterpanes sont caractéristiques d'un pétrole brut. Cette famille peut représenter entre 30 et 50% des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut. [16]

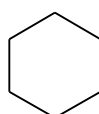


Figure I.13 : Exemple d'un Cyclo-alcane : le cyclohexane. [16]

I.2.7.b Les hydrocarbures aromatiques

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques. En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier. Les composés alkylés sont, la plupart du temps, plus abondants que les molécules parentales dont ils dérivent. Certains cycles aromatiques peuvent être associés à des noyaux (cycle à 5 ou à 6 atomes de carbone) saturés (naphtéoaromatiques). [16]

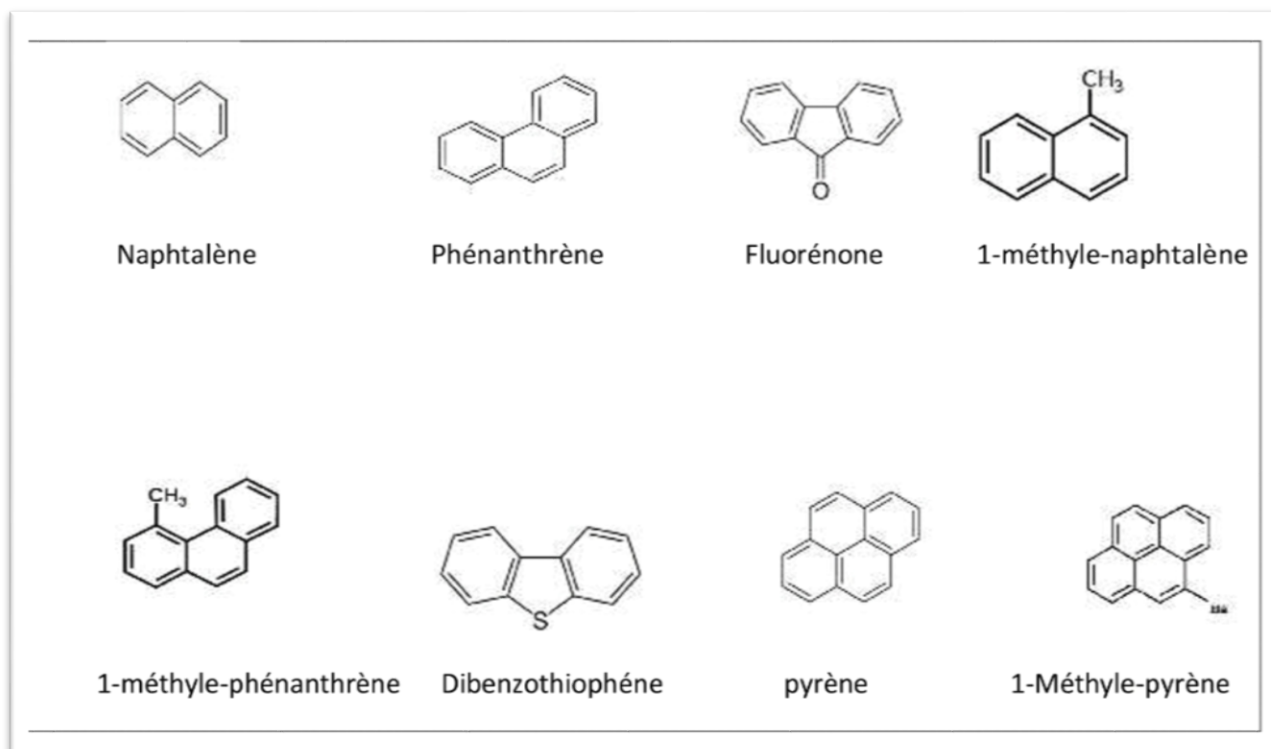


Figure I.14 : Quelques hydrocarbures aromatiques. [16]

I.2.7. c Les Résines

Cette fraction correspond à des molécules hétérocycliques, telles que:

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

Les dérivés soufrés sont dans la plupart des cas plus abondants que les composés oxygénés ou azotés. [17]

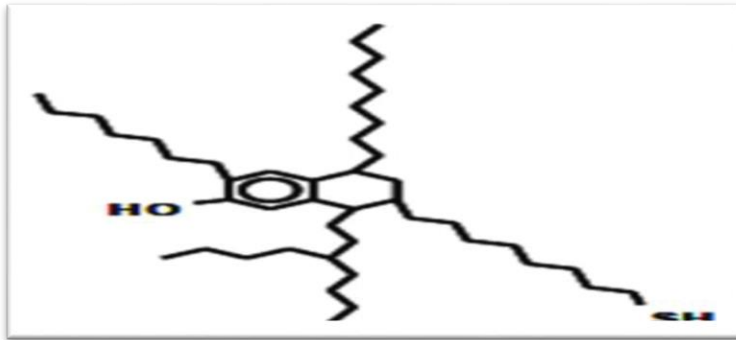


Figure I.15 : Les Résines. [17]

I.2.7.d Les Asphaltènes

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

Les métaux sont également présents mais à l'état de traces. Les plus abondants sont le vanadium et le nickel, néanmoins le fer, le sodium, le cuivre et l'uranium ont également été détectés. [18]

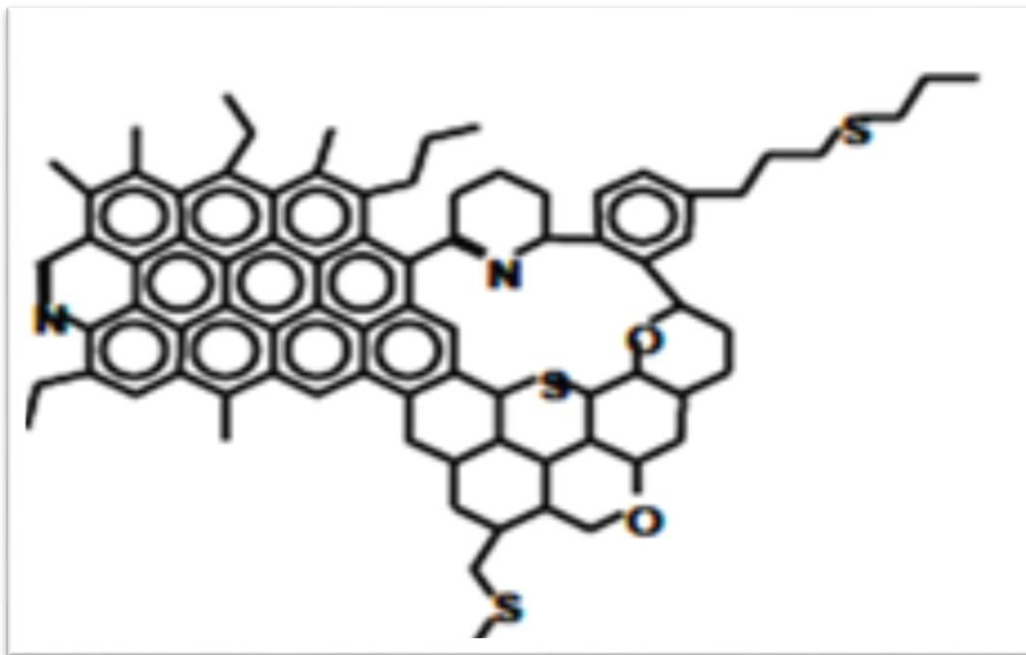


Figure I.16 : Structure hypothétique des Asphaltènes. [18]

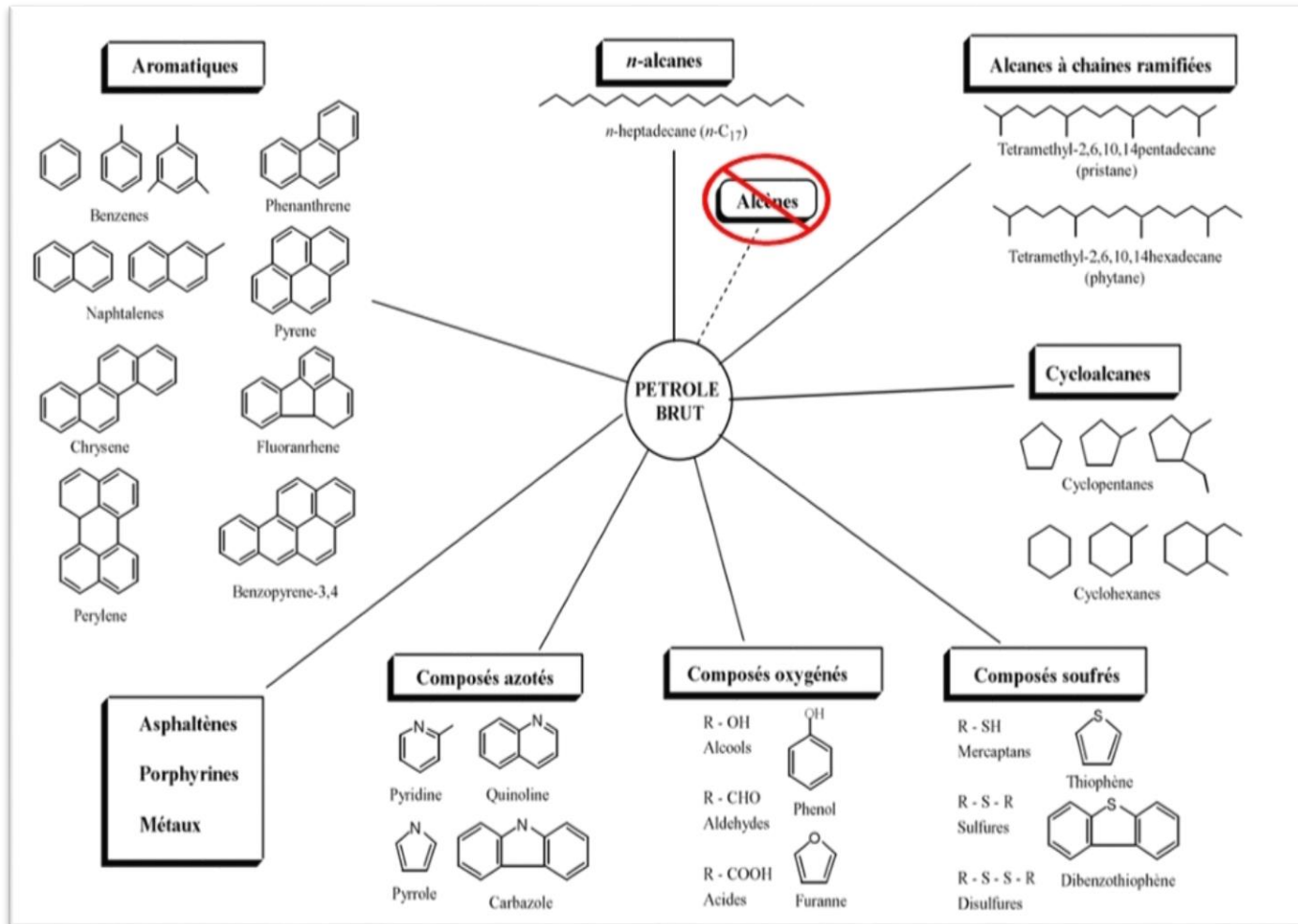


Figure I.17 : Composés hydrocarbonés présents dans le pétrole brut. [18]

CHAPITRE II

LES BIOMARQUEURS



II.1 INTRODUCTION

La matière organique, une fois piégée dans les sédiments, peut subir différents processus de dégradation. Ils peuvent être de nature biologique (biodégradation) ou chimique (maturation thermique, oxydation, radiolyse, etc....) [19].

Les biomarqueurs sont des molécules organiques possédant des squelettes carbonés directement hérités des molécules synthétisées par des organismes vivants. Habituellement présent dans les huiles et les roches-mères [19].

II. 2 Définition des biomarqueurs

Un biomarqueur est une géomolécule 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, l'identification des biomarqueurs permet d'établir des corrélations entre les huiles et leurs roches mères [20]. La plupart des biomarqueurs 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 [21].

II.3 Stéréochimie des biomarqueurs

La stéréochimie a pour but, d'étudier des phénomènes chimiques qui sont en relation avec l'arrangement des atomes au sein des molécules dans l'espace. [22]
La stéréochimie des biomarqueurs est un concept important, à cet effet il est utile de rappeler :

II.3.1 Isomérisie On dit que deux molécules sont isomères, lorsqu'elles ont la même masse (même nombre d'atomes), mais des arrangements atomiques différents. Il existe divers types d'isomérisies. [23], (Figure. II.1)

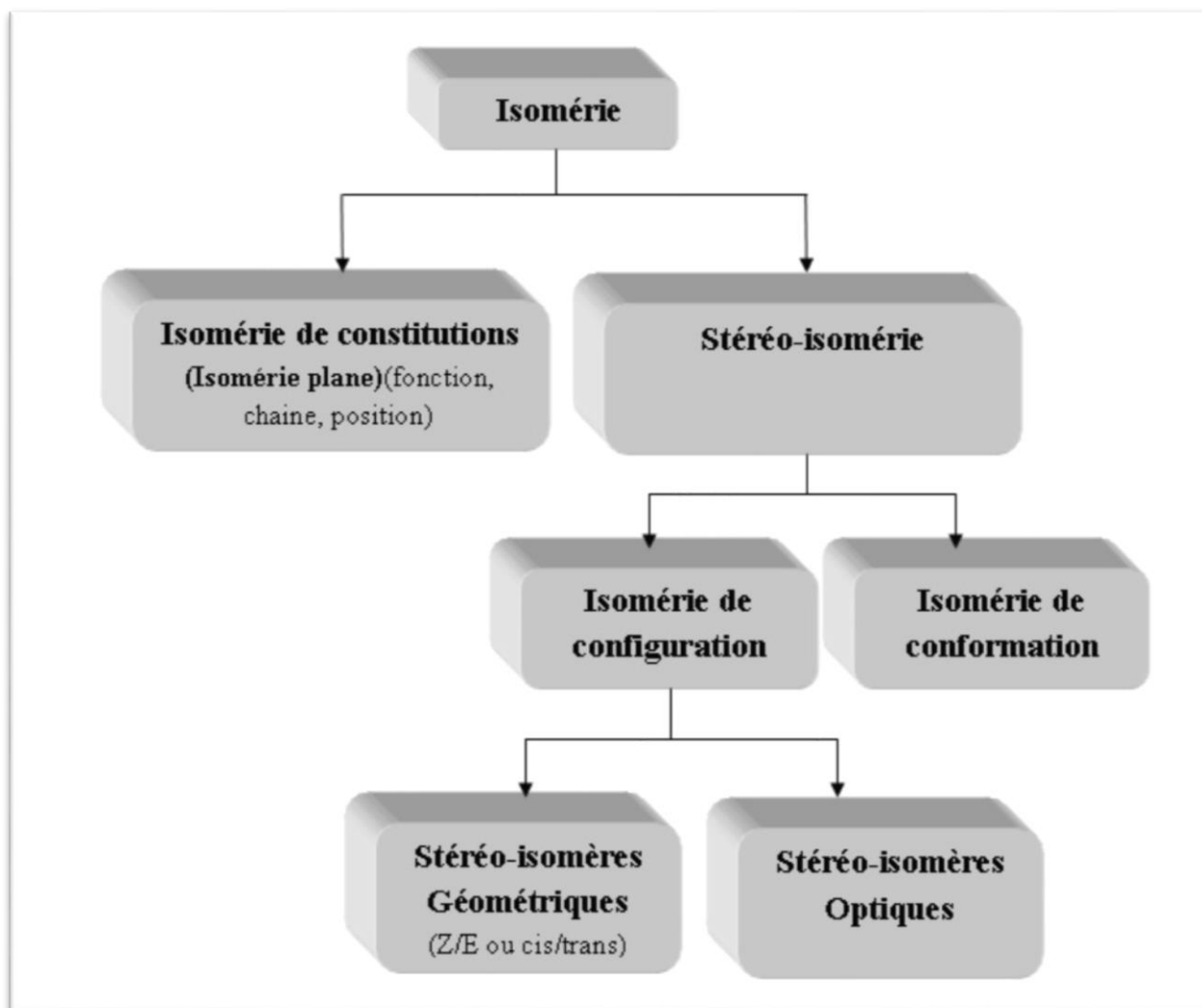


Figure II.1 : Les différents types d'isomères. [23].

Après examen visuel de la molécule et détermination de la configuration absolue R ou S, on aboutit des appellations tels que :

- **ISO:** Un groupement méthyle déplacé sur la structure,
- **HOMO:** Addition d'un atome de carbone sur la structure,
- **SECO:** Ouverture de la liaison C-C d'un cycle,
- **NORO:** Un carbone de moins en structure,
- **NEO:** Le méthyle de C₁₈ déplacé à C₁₇ dans les hopanes. [26]

- **Relation entre les stéréo-isomères**

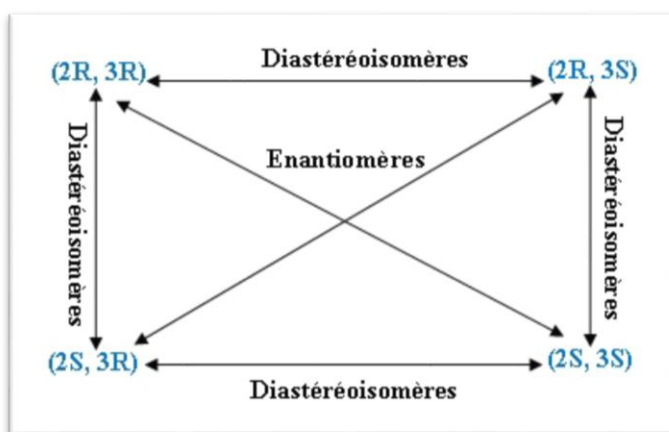


Figure II.2 : Relation de stéréo-isomérisie. [10]

II.4 L'origine des marqueurs biologiques

Les bio-marqueurs sont des composés organiques complexes composés de carbone, d'hydrogène et d'autres éléments ont des structures composées de répétition, indiquant que leurs précurseurs ont été des composants des organismes vivants.

Ils se trouvent dans les sédiments, les roches et les pétroles bruts et montrent peu ou pas de changement dans la structure parent. [27]

Parmi les marqueurs biologiques les plus fréquents, on trouve :

II.4.1 Les normaux alcanes (n-alcanes)

Les normaux alcanes peuvent dériver des algues, des bactéries et des plantes supérieures, leur utilisation dans l'étude géochimiques peut nous renseigner sur :

a. L'état d'évolution et de conservation de l'extrait ou l'huile

On se base sur la présence des n-alcanes et leurs prédominances on peut déterminer l'évolution des extraits et des huiles et leur conservation dans la matière organique :

- L'absence des n-alcanes témoigne sur une altération de l'échantillon par biodégradation
- La prédominance des n-alcanes impairs C_{23} - C_{31} par rapport aux n-alcanes pairs C_{24} - C_{30} est un caractère d'immaturité pour la matière organique d'origine terrestre. [4]

b. L'origine et le type des extraits et des huiles

On détermine l'origine des extraits et des huiles par la prédominance des normaux alcanes présents dans la fraction saturée des huiles et des extraits de la matière organique fossile comme suite. [28]

Tableau II .1 : Origine et type des extraits et des huiles selon les n-alcanes.

Les prédominances	L'origine et le Type
Les n-alcanes impairs n-C₁₅ , n-C₁₇ , n-C₁₉	<ul style="list-style-type: none"> • Origine marine, • Type algaire.
Les n-alcanes pairs C₁₆-C₂₄	<ul style="list-style-type: none"> • Type bactérienne
Les n-alcanes impairs n-C₂₇ , n-C₂₉ , n-C₃₁	<ul style="list-style-type: none"> • Bitumes d'origine terrestre (continentale).

c. L'environnement de dépôt

On se basant toujours sur la prédominance des n-alcanes on peut en déduire que l'environnement de dépôt est carbonaté si les n-alcanes pairs lourds prédomine. [4]

II.4.2 Les triterpanes

La plupart des bio-marqueurs triterpanes sont supposés être issus des triterpaïdes présents dans les bactéries.

Les triterpanes peuvent être divisés en trois groupes basés sur le nombre de cycle, on l'on distingue :

a. Les triterpanes tricycliques

Ils sont considérés comme les produits de la diagenèse des membranes d'organismes vivants. Ils sont abondants dans les huiles et les extraits présents dans la matière organique mature.

La série des triterpanes tricycliques s'étend de **C₁₉** à **C₄₅** dotée d'un système tricyclique sur lequel est fixée une chaîne latérale isoprénoïde (Figure. I.15). Ils sont moins répandus et moins étudiés des groupes de triterpanes mais résistant à la biodégradation par conséquent leur présence permet une corrélation entre les huiles fortement biodégradées. [29]

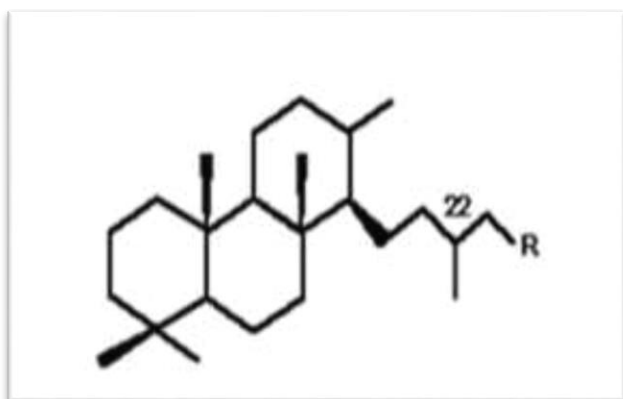


Figure II.3: Molécule de triterpène tricyclique. [10]

b. Les triterpanes tétracycliques

Les triterpanes tétracycliques sont généralement présents dans la matière organique d'origine continentale ou terrestre, ils résultent de la dégradation des triterpanes pentacycliques, et connue pour leur résistance à la biodégradation, ils sont aussi moins répandus et moins étudiés des groupes de triterpanes. (Figure. II.8) [29]

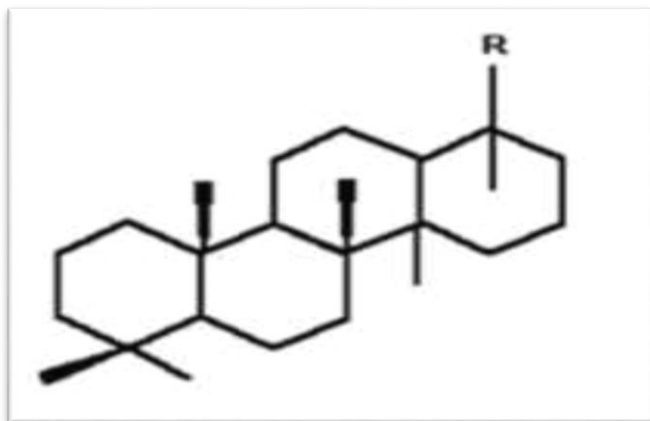


Figure II.4: Molécule de triterpanetétracyclique. [10]

c. Les triterpanes pentacycliques

C'est les plus répandus et entièrement étudiés des triterpanes, plus encore de ceux qui contiennent de 27 à 35 atomes de carbone on l'on distingue deux types (Figure. II.9), les hopanes et les non hopanes :

1. Les hopanes

Les hopanes sont des bio-marqueurs contenant cinq cycles, ils sont les plus répandus dans la géosphère, ils résultent de la diagenèse des organismes prokaryotiques, bactériens et cyanobactéries. Ils peuvent subir de divers changements dans leur structure comme :

- Elimination d'un groupement méthyle se trouvant en position 30 de la chaîne latérale (molécule de C_{30} hopane) d'où on obtient le norhopane (C_{29} hopane),

- Elimination de trois groupements méthyle de la chaîne latérale ce qui représente le trisnorhopane **Tm** (maturable), ou le trisnoréohopane **Ts** (stable) qui possède la même formule brute que **Tm** mais de structure chimique différente.

Avec :

- **Tm** est une structure produite biologiquement,
- **Ts** est généré par le processus diagénétique, thermique de **Tm**.

Ces deux composés **Ts** et **Tm** sont généralement utilisés comme indicateurs de milieu de dépôt et de maturation d'où l'augmentation de la maturation induit à l'augmentation du rapport **Ts/Tm** (**18 α (H)-22, 29,30-trisnorhépiane / 17 α (H)-22-29-30-trisnorhépiane**).[29]

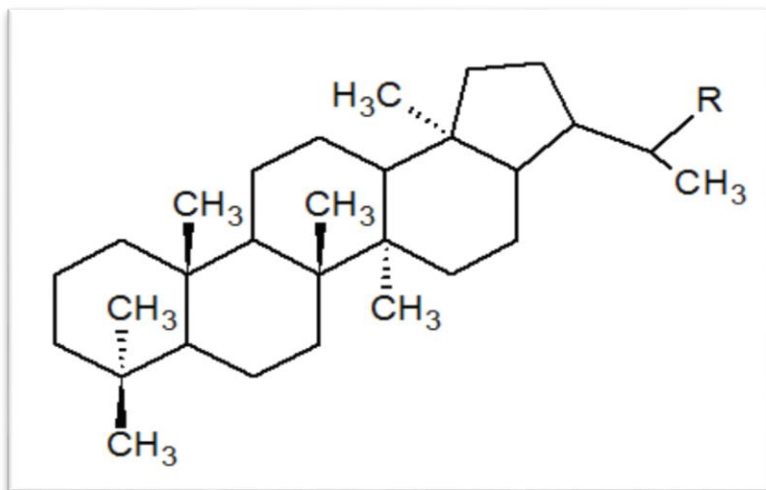


Figure II.5: Molécule hopane. [10]

2. Les Non-Hopanes

C'est des bio-marqueurs issus des tritérpanes pentacyclique, ils sont utilisés comme indicateur d'origine et parmi les plus répandus on trouve [30]:

- Oléananes.
- Gammacérane.

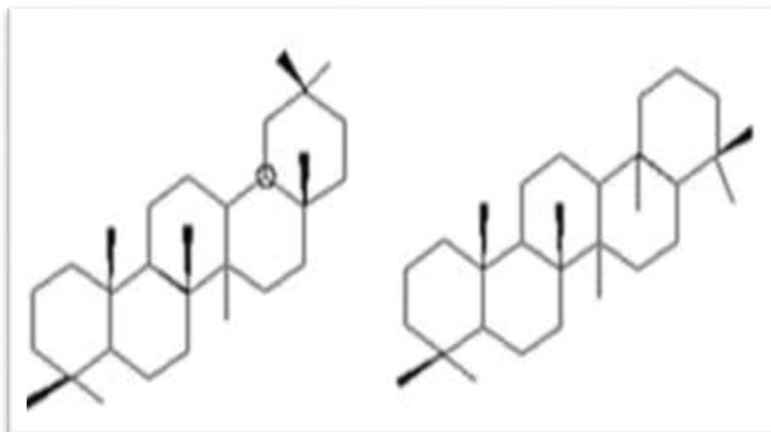


Figure II.6 : Molécules d'Oléanane et Gammacérane.[30]

II.4.3 Les Isoprénoïdes

C'est des isomères d'alcane particulièrement abondants dans les hydrocarbures, les plus importants sont le pristane **ip C₁₉** (2, 6, 10,14-tetraméthyl pentadécane) et le phytane **ip C₂₀**

- Le pristane (Pr) est formé par oxydation du phytol, (2, 6, 10,14-tetraméthyl hexadécane). Ils sont présents dans les organismes vivants, les sédiments récents et anciens, et dans les pétroles bruts. [31]
- Le phytane (Ph) par déshydratation et réduction du phytol. (Figure. II.7)

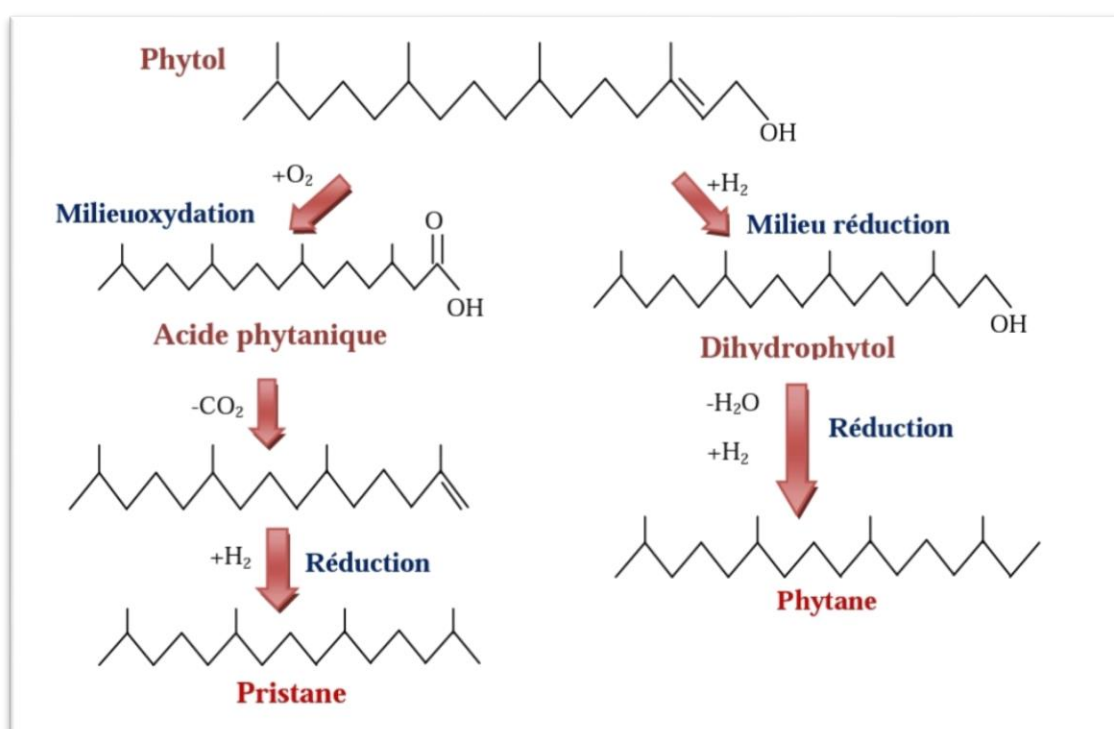


Figure II.7 : Transformation de phytol en pristane et phytane. [31]

II.4.4 Les stéranes

Les stéranes présentent une grande variété de structures (Figure. II.8), reflétant la diversité des stéroïdes existants. Ils sont issus de diverses transformations qui ont lieu au cours de la diagenèse.

On appelle stérane les isomères réguliers et iso des hydrocarbures en **C₂₇**, **C₂₈** et **C₂₉** (appelées homologues puisqu'ils diffèrent uniquement par une addition d'un groupement méthyle (**CH₃**))

Cette famille de bio-marqueurs, est l'une des plus appréciées pour l'étude des environnements de dépôt et des corrélations huile/huile et huile/roche-mère. [33]

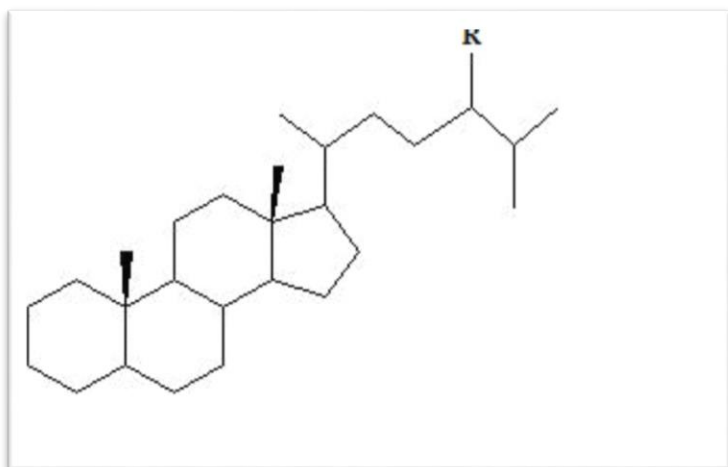


Figure II.8 : Molécule de Stérane. [33]

II.5 Paramètres géochimiques

II.5.1 Paramètres issus de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)

Tableau II .2 : Paramètres géochimiques issus CPGC.

Raport	Utilisation	Principe
Pr/Ph	Indicateur de la nature du milieu de dépôt	< 1 → Hyper – réducteur, [1–3] → Relativement réducteur, [3–4.5] → Réducteur/ Oxydant, > 4.5 → Relativement oxydant, (restent suffisamment préservateurs pour permettre la formation des roches-mères).
Pr/ n-C₁₇	Indicateur de maturité	<ul style="list-style-type: none"> • Diminue avec l'augmentation de la maturation.
Ph / n-C₁₈	Paramètre qualificatif de maturation	<ul style="list-style-type: none"> • Diminue avec l'augmentation de la maturation.

II.5.2 Paramètres géochimiques issus de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

II.5.2.1 Fraction saturée

Les bio-marqueurs de la fraction saturée sont générés par des précurseurs biologiques, ils évoluent avec l'évolution thermique au cours de l'enfouissement de la matière organique. Leur distribution permet la caractérisation de nos échantillons d'huiles et d'extraits et nous aide à indiquer :

- Le type de matière organique.
- L'environnement de dépôt.
- Le degré de maturation. [31]

Le tableau (Tableau. II.3) ci-après représente les différents paramètres utilisés dans la fraction saturée et leurs utilités :

Tableau. II.3: Paramètres géochimiques issus de la fraction saturée (GC/MS). [31]

Paramètre	Utilisation	principe
1- Les Triterpanes		
Distribution des C_{31} - C_{35} Homohopanes	Indicateur de faciès (carbonaté, argileux)	<ul style="list-style-type: none"> • Distribution décroissante et régulière associée aux faciès argileux. • Grandes concentrations associées aux faciès carbonatées marines et évaporites.
C_{23} tricy / (C_{23} tricy + C_{30} hop)	Indicateur qualitatif de la maturité Indicateur de type de la MO	<p>[0-0,3] → MO Bactérienne. [0,3-0,7] → MO Mixte. > 0,7 → MO Algair.</p>

$C_{29}N_{hop}/C_{30}hop$	Indicateur de milieu de dépôt	<p>$>1 \rightarrow$ Milieu carbonaté.</p> <p>$< 1 \rightarrow$ Milieu argileux.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Forte concentration de $C_{29}N_{hop} \rightarrow$ MO terrestre.
$Ts/(Ts+Tm)$	<ul style="list-style-type: none"> • Indicateur de milieu de dépôt. • Estimation de la maturité pour les argiles. 	<ul style="list-style-type: none"> • Fort dans les faciès hypersalines. • Faible dans les huiles génères à partir des carbonates. • Augmente avec la maturation, ($Ts > Tm \rightarrow$ Mature). • Le début de maturité ce traduit avec l'équilibre entre Ts et Tm.
2- Les Stéranes		
C_{27}, C_{28}, C_{29} Stéranes réguliers	L'interprétation du faciès organique.	<ul style="list-style-type: none"> • Pourcentage élevé de $C_{27} \rightarrow$ MO algair. • Pourcentage élevé de $C_{28} \rightarrow$ MO lacustre. • Pourcentage élevé de $C_{29} \rightarrow$ MO terrestre ou algair.
$C_{29}stér20Saa/Saa+Raa$	Indicateurs de maturité	<ul style="list-style-type: none"> • Grande concentration de l'isomère 20R \rightarrow pétroles immature • Grande concentration de l'isomère 20S \rightarrow augmentation de la maturité

Les stéranes réguliers C_{30}	Indicateur de l'environnement	<ul style="list-style-type: none"> • Présents uniquement dans les environnements marins.
C_{29} stéranes $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	Indicateurs de maturité	<ul style="list-style-type: none"> • Augmente avec la maturation.

II.5.2.2 Fraction aromatique

Les principaux précurseurs des hydrocarbures de la fraction aromatique sont les micro-organismes. Ils évoluent sous l'effet de la température et la pression d'enfouissements. Leur distribution permet la confirmation de la maturité de la MO génératrice des huiles et des extraits étudiés. [33]

Le tableau (Tableau. II.4) ci-après illustre les différents paramètres utilisés dans la fraction aromatique et leur rôle.

Tableau II.4 : Paramètres géochimiques issus de la fraction aromatique (GC/MS). [33]

Paramètre	Utilisation	principe
MDBTR (MDBTR = 4-MDBT / 1-MDBT)	Indicateur de maturité	L'isomère 4-MDBT est plus stable d'où sont abondance → Augmentation de la maturité.
MPI-1 (MPI-1=1,5 (3-MP+2-MP)/(P+9-MP+1-MP))	Indicateur de la maturité	Augmente avec la maturation > 0,60 → Zone de maturité.
Req% (Req% = (MPI x 0.6) + 0.4)	Confirmation de la maturité	<p>< 0,65 → Zone immature,</p> <p>[0,65–1,3] → Maturité (phase a l'huile).</p> <p>[0,65 – 0,8] → Début phase à l'huile.</p> <p>[0,80 – 1] → plein phase à l'huile.</p> <p>[1 – 1,30] → fin phase à l'huile.</p> <p>> 1,30 → phase à gaz.</p>

II.6 Les corrélations géochimiques

L'intégration des données est facilitée par l'établissement des corrélations géochimiques dans la région étudiée, qui sont d'un grand intérêt, car si on arrive à prouver que l'huile d'un gisement a été générée par l'une des roches mères identifiées, on peut prouver par la suite que la même roche mère et/ou a été prolifique, et cela valorise toute aire située à proximité de la roche mère mature et aussi de prévoir le type d'huile auquel il faut s'attendre.

Par ces mêmes corrélations on peut aussi traduire la composition du pétrole depuis la roche jusqu'au réservoir.

Ces corrélations sont établies à partir des paramètres géochimiques obtenus par l'analyse des huiles et des extraits de roche et permettent, ainsi de repérer les analogies ou les différences d'origine, d'environnement de dépôt, de degré d'évolution et de conservation de la matière organique. [30]

II.6.1 But des corrélations

- Cas d'une corrélation huile/huile, on peut déterminer :
 - Le degré d'évolution de ces huiles, et leurs états de conservation,
 - Le type de la matière organique génératrice de ces huiles, et son milieu d'évolution.

- Cas d'une corrélation huile/roche mère on peut localiser :
 - Les roches qui sont à l'origine de ces huiles, en comparant les valeurs de mêmes paramètres indicatifs de maturation,
 - Le milieu de dépôt et le type de la matière organique. [30]

II.6.2 Les problèmes de corrélations

On peut rencontrer lors d'une corrélation comme problèmes ce qui suit :

- ❖ Les extraits sont moins matures que les huiles,
- ❖ Les extraits contiennent des contaminants provenant de la boue de forage ou d'autres sources,
- ❖ Lors d'expulsion et la migration des huiles jusqu'aux réservoirs, elles peuvent

subir une variation dans la composition. Et cela par :

- Croisement de deux ou plusieurs huiles,
- Lavage par un courant d'eau,
- La composition de l'huile dans le réservoir n'est pas très représentative, et cela est dû à la différence entre les vitesses et les temps de migration des différents composés. [30]

II.7 Conclusion

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

LOCALISATION DE LA ZONED'ETUDE



1. Localisation géographique du lieu d'échantillonnages

Le bassin du Sud Est Constantinois fait partie du domaine nord oriental de l'Algérie. Il est délimité par le parallèle 34° et 36° N et le méridien 06° et 08° 30' E coïncidant avec la frontière algéro-tunisienne.

Le bassin du Sud Est Constantinois fait partie du domaine atlasique. Il se présente comme une dépression méso-cénozoïque très tectonisée dont la géométrie a commencé à se dessiner au Jurassique supérieur. D'importants dépôts marins entraînent une forte subsidence pendant tout le Crétacé inférieur et moyen. Au Tertiaire s'installe une sédimentation continentale liée au démantèlement des reliefs précédemment créés.

Ce bassin est limité :

- Au nord et au nord-ouest par la terminaison orientale des zones telliennes et le môle de Constantine ;
- Au sud et au sud-est par la plate-forme saharienne et le môle de Fériana ;
- Au sud-ouest par une avancée de la plate-forme saharienne formant le môle de Biskra.
- A l'ouest par le bassin du Hodna.

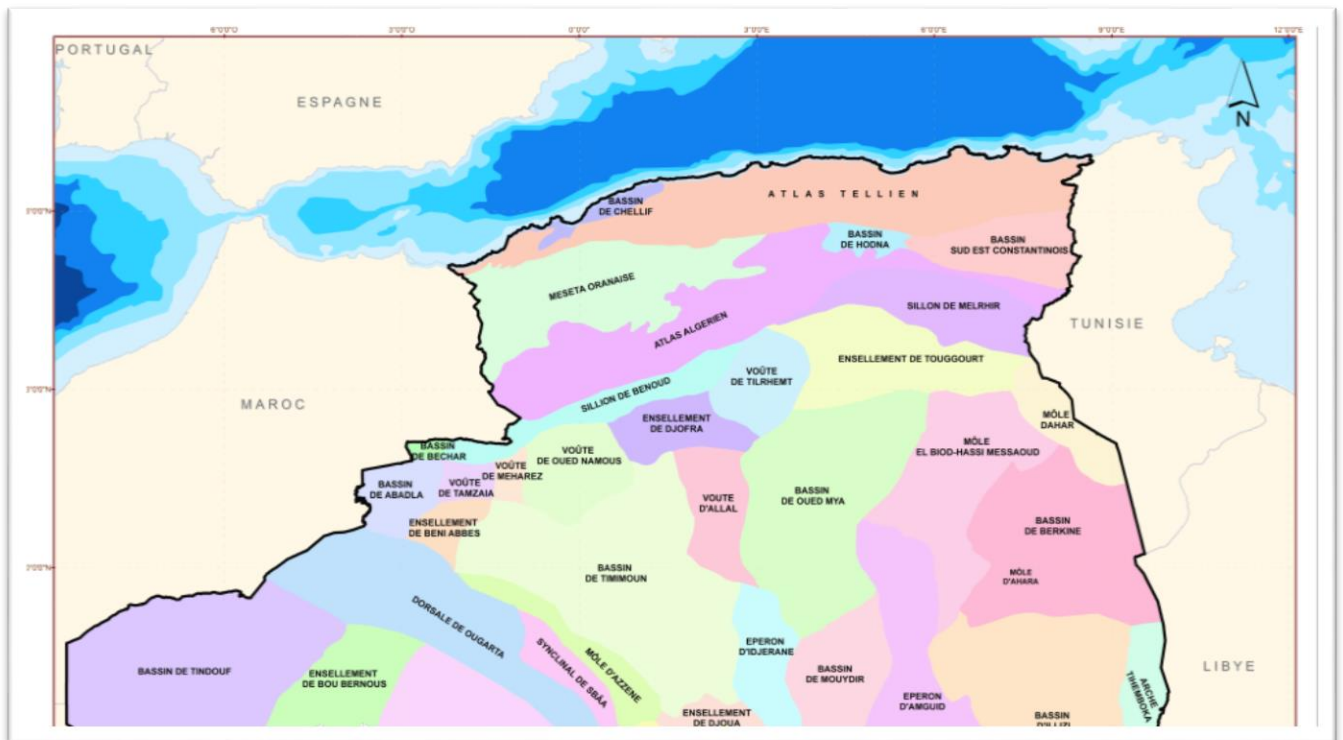


Figure 1: Carte de situation des bassins sédimentaires de l'Algérie.

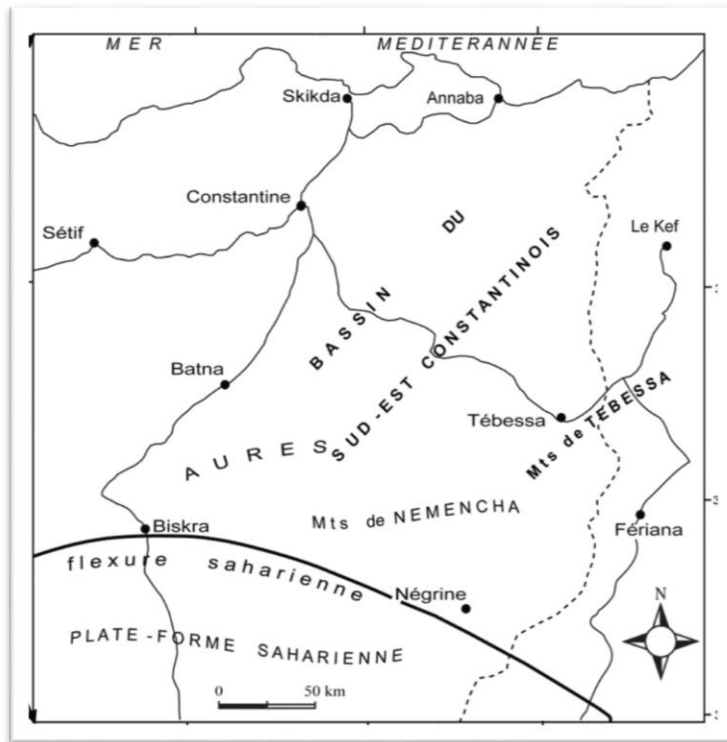


Figure 2: Situation géographique du bassin du Sud-Est Constantinois.

2. Echantillonnage

L'étude d'un bassin sédimentaire nécessite l'analyse de plusieurs échantillons de roches et d'huiles provenant de puits sélectionnés.

L'échantillonnage des extraits doit se faire, si possible, dès la remontée des échantillons de cuttings ou de carottes sur le site même du forage. Ils subissent un premier lavage à l'eau pour éliminer les polluants de la boue soluble dans l'eau, ils seront par la suite tamisés, triés, séchés.

Au laboratoire, les échantillons de carotte ne nécessitent pas de lavage, par contre les échantillons de cuttings, doivent subir un lavage avec un solvant dichlorométhane pour être sûre que tout polluant provenant de la boue de forage est éliminé. Après le lavage, les échantillons de cuttings et de carottes sont concassés puis broyés selon une norme propre à chacun des essais. Le reste de la préparation dépend ensuite de l'analyse à effectuer.

Les échantillons d'huiles sont prélevés directement sur la tête du puit dans des bouteilles marron en verre. [33]

Le choix de nos quatre (04) échantillons d'extraits (EX-1, EX-2, EX-3, et EX-4), de roches mères a été porté sur l'application des deux méthodes à savoir :

- Dosage de carbone organique totale (C.O.T), (Tableau. III.4)
- La pyrolyse (la quantité d'hydrocarbures (gaz et huile), présente à l'état libre dans la roche (S1).

Tandis que nos échantillons d'huiles (HL-1, HL-2, HL-3, et HL-4) sont analysés directement par les méthodes chromatographiques citées dans la partie I.

CHAPITRE III

METHODES ET MATERIELS

PARTIE I



III.1.Introduction:

Dans ce troisième chapitre, en premier lieu, nous nous sommes penchés sur l'analyse des roches, des extraits et des huiles par les différentes méthodes d'analyses géochimiques, nous commençons par le dosage du carbone, puis la CPL, la CCM/FID, après le CPGC, et on termine par la GC/MS.

III.2.Analyse des roches

III.2.1 Dosage du carbon

La richesse de la matière organique est estimée en mesurant la teneur en carbone organique totale (COT) contenu dans la roche .ce dosage vient après l'élimination du carbone minéral(CM). [10]

III.2.1.a Elimination du carbone minéral (CM)

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

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

Puis on neutralise la solution par NaOH 1.33N pour protégé l'appareil de l'acidité de l'échantillon. [10]

III.2.1.b Dosage du carbone organique total (COT)

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

Les résultats sont exprimés en pourcentage de carbone organique total 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. [10]

Tableau III.1: La qualité des roches en fonction du pourcentage du COT. [10]

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



Figure III.1 : Doseur du carbone (LECO CS 230). [10]

Les valeurs de COT $> 0.5\%$ pour les séries argileuses et COT $> 0.3\%$ pour les séries carbonatées sont considérées comme une condition nécessaire mais pas suffisante pour qualifier le niveau de la richesse d'une roche-mère. [10]

III.2.2 La Pyrolyse « ROCK -EVAL»

Cette technique a été mise en œuvre par Espitalié et al en 1977, elle consiste à chauffer un échantillon de roche broyée sous atmosphère inerte d'hélium. Grâce à une programmation de température de 250 à 600 °C, trois pics consécutifs sont détectés sur pyrogramme :

- **Pic S1** : qui représente la quantité d'hydrocarbures libres présents dans la roche, volatilisés à température modérée (300°C).
- **Pic S2** : qui représente la quantité d'hydrocarbures issus du craquage de kérogène à température supérieure à la première (300 C°) et jusqu'à (650 C°), ce kérogène que la roche-mère aurait formée si l'évolution thermique s'était poursuivie à son terme.
- **Pic S3** : qui représente la quantité de CO₂ provenant du craquage du kérogène dans un intervalle de température incompatible avec la décomposition des carbonates (température $< 400\text{C}^\circ$).

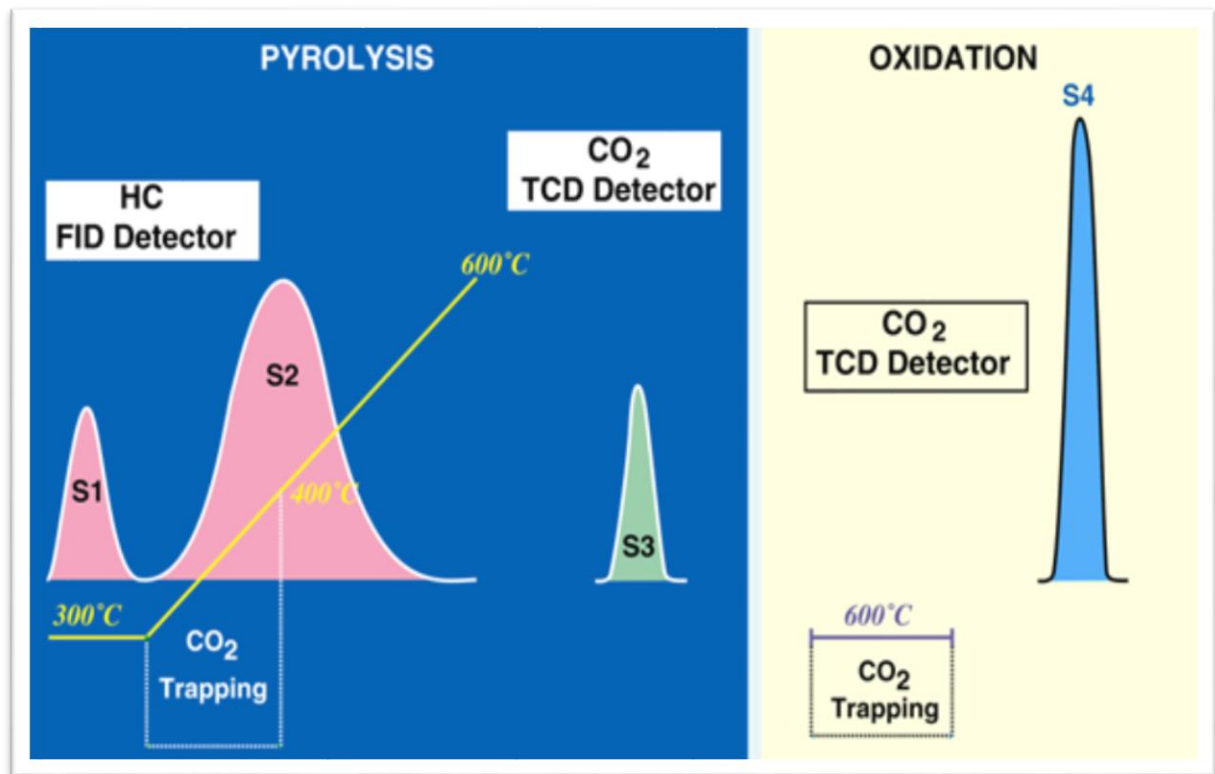


Figure III.2 : Les trois pics de pyrolyse S1, S2 et S3.

La température maximale de pyrolyse (T_{max}) est enregistrée au sommet du pic S2 et nous renseigne sur l'état d'évolution du kérogène. Les unités de S1 et S2 sont donnée en mg d'hydrocarbures/g de roche, celle de S3 en mg de CO_2 /g de roche.

Les deux pics S1 et S2 sont détectés grâce à un détecteur à ionisation de flamme (FID) par contre le pic S3 est détecté grâce à un détecteur à conductibilité thermique (TCD). La combinaison de ces paramètres de pyrolyse dans un diagramme de «Van-Krevelen» permet de caractériser les potentiels pétroliers des roches mères, leurs types et leur état de maturation.[1]

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

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

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

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

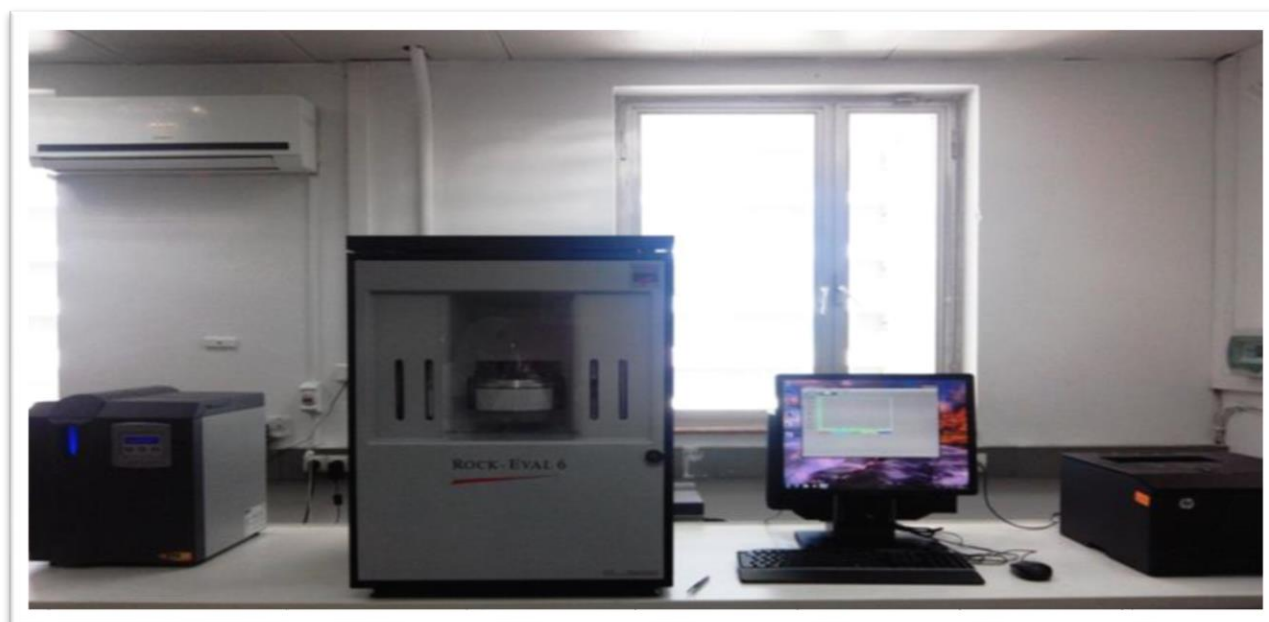


Figure III.3 : Rock-Eval 6.

Tableau III.2 : L'ensemble des paramètres obtenu grâce à la pyrolyse et leur interprétation. [29]

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

La combinaison des paramètres de pyrolyse IH et IO dans un diagramme connu sous le nom de diagramme de « Van-Krevlen » (Figure I.5) permet de classer roches-mères selon leur type et leur état de maturation. [29]

III.2.3. Observation microscopique du kérogène

Ces méthodes nécessitent une isolation de la matière organique. Dans un bécher en téflon, et on met un échantillon de roche concassée, on lui fait subir une attaque à l'acide chlorhydrique pour la destruction des carbonates et l'acide fluorhydrique pour la destruction des métaux silicatés. L'échantillon est lavé à l'eau distillé puis à l'alcool, ensuite, une séparation au mélange Bromoforme/alcool est effectuée.

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

Pour l'étude en lumière réfléchi, une partie de ce résidu est étalée dans le creuset d'une cartouche, recouverte d'une couche de résine puis séchée. La surface est ensuite polie elle est prête à l'observation.

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

III.2.3.a L'étude en lumière transmise

Elle permet de déterminer les palynofaciès présent dans la lame : fraction amorphe ou éléments figurés.

La couleur des éléments figurés, tels les spores et les pollens, donne le stade de maturation de cette matière. Il existe une échelle de référence avec des valeurs allant de 1 à 5. Elle correspond à l'indice d'altération thermique (IAT), ce dernier passe du jaune pâle, au jaune, à l'orange, au brun puis au noir. Les couleurs les plus claires correspondent aux stades les moins évolués; de ce fait, les indices d'altération thermique les plus élevés déterminent les matières organiques les plus matures.

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

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

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

III.2.3.b L'étude en lumière réfléchi

Elle permet de déterminer le pouvoir réflecteur de la vitrine. Cette dernière a un macéral rare à absent dans les kérogènes de types aquatique I et II. Ce pouvoir réflecteur estime l'état de maturation du Kérogène, cette étude se fait sur des matières organiques (continental, type III) où se trouvent en abondance les particules de vitrine.

*Le pouvoir réflecteur (PR) est calculé selon :

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

III.2.3.c L'étude en lumière fluorescente

Les familles macérales sont mieux étudiée qu'en lumière transmise ; ce sont les macéraux du groupe de l'exinite (ou liptinite) répandus dans les éléments aquatiques qui sont illuminés dans le proche ultraviolet Ils sont fluorescents dans les couleurs allant du vert au brun en passant par le jaune et le rouge.

Cette étude ne permet pas l'observation des stades les plus matures car, dans ces cas-là, il n'y a plus de fluorescence.

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

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

Le but de cette technique est d'extraire la matière organique présente dans la roche mère, à l'aide d'un solvant organique volatil. Cette opération est généralement pratiquée sur les échantillons de carotte ou de cutting ayant une valeur élevée de COT > 0.5% et S1 > 0.2 mg HC/g COT.

Dans un premier temps, à l'aide d'une brosse on élimine ou on enlève les poussières accumulées sur les parois de la carotte, l'échantillon de roche est ensuite concassé, lavé au dichlorométhane pour éliminer toute trace de contamination. Après séchage à l'air libre suivi d'un broyage, on pèse une certaine quantité de roche broyée que l'on met dans une cartouche (Durieux) portant le nom du puits et la côte de l'échantillon. On introduit la cartouche dans un «Soxhlet» (voir figure III.4), que l'on place entre un réfrigérant où circule de l'eau et un ballon en verre rempli au ¾ de dichlorométhane qui sert de solvant. Et à l'aide d'une chauffe ballon porté à une température de 70°C, l'extraction de la matière organique s'effectue par dissolution dans le dichlorométhane et la durée de l'extraction est en moyenne de 72 heures.

L'extraction est terminée lorsque le dichlorométhane devient incolore dans le Soxhlet. La matière organique est récupérée par évaporation au «Rotavapor» dans une fiole jaugée à 10cc. On prélève 1cc de cet extrait qu'on versera dans une nacelle propre pesée à vide auparavant afin de déterminer le pourcentage de cette matière organique. Le poids de la matière organique est alors déterminé après élimination de toute trace du solvant. [10]

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

- **MOE** : La 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.



Figure III.4 : Extraction par Soxhlet. [10]

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 classiques. Nous citons quels 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. [34]

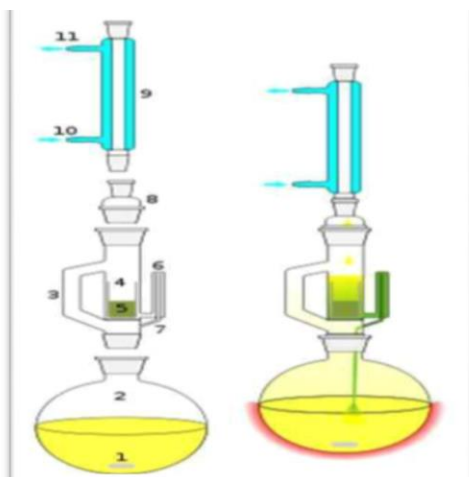


Figure III.5: Schéma de Soxhlet. [34]

- [1] Agitateur magnétique
- [2] Ballon à col rodé
- [3] Retour de distillation (tube d'adduction)
- [4] Corps en verre
- [5] Cartouche
- [6] Haut du siphon
- [7] Sortie du siphon
- [8] Raccord
- [9] Condenseur
- [10] Entrée de l'eau de refroidissement
- [11] Sortie de l'eau de refroidissement

*Classification des roches mères suivant la teneur de la matière organique extraite (M.O.E).

Tableau III.3 : Classification des roches mères suivant la teneur en extrait de matière organique (M.O.E) mg/g COT. [10]

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

III.3.2 Les méthodes chromatographiques

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

Les principales méthodes de chromatographies sont :

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

L'extrait ou l'huile subit une séparation sur colonne en CPL pour récupérer les différentes fractions d'hydrocarbures de la matière organique. Dans cette technique, la colonne de verre est remplie au 2/3 de gel de silice (SiO_2) et 1/3 de gel d'alumine (Al_2O_3) préalablement activé à 120°C. L'échantillon dilué avec l'Hexane est versé en tête de la colonne pour la séparation et la récupération les différentes fractions suivantes :

- La fraction saturée, éluee par le n-Hexane.
 - La fraction aromatique légère, éluee par un mélange de 75% de n-Hexane et 25% de Dichlorométhane.
 - fraction résine, éluee par un mélange de 95% de Dichlorométhane et 5% de méthanol.
- [3]

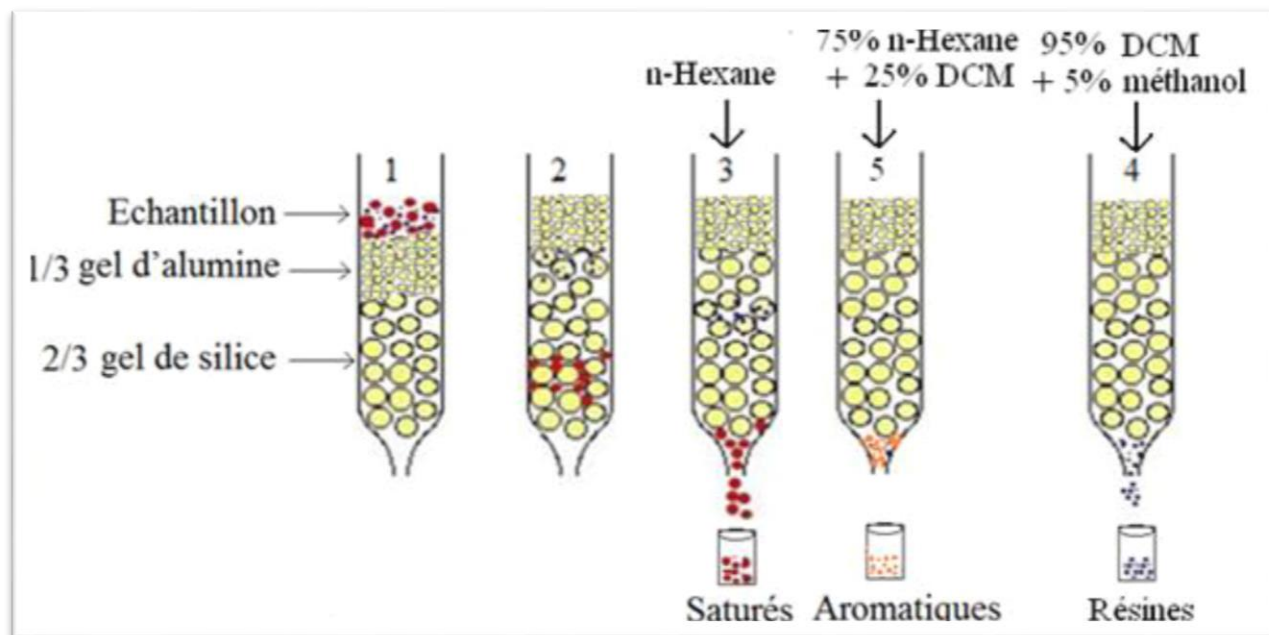


Figure III.6 : Séparation par CPL. [3]

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

Cette technique est pratiquée sur un appareil spécifique (IATROSCANMK-6 CCM/FID). Dans cet appareil, les plaques en verres sont remplacées par des chromarodes recouvertes par une couche mince de gel de silice SiO_2 . La détection se fait grâce à un détecteur à ionisation de flamme (FID), l'extrait de la matière organique ou l'huile sont solubilisés dans un solvant organique (Dichlorométhane). Pour avoir une meilleure séparation des différentes fractions d'hydrocarbures saturés, aromatiques, résines et asphaltènes (SARA) on doit suivre les étapes suivantes :

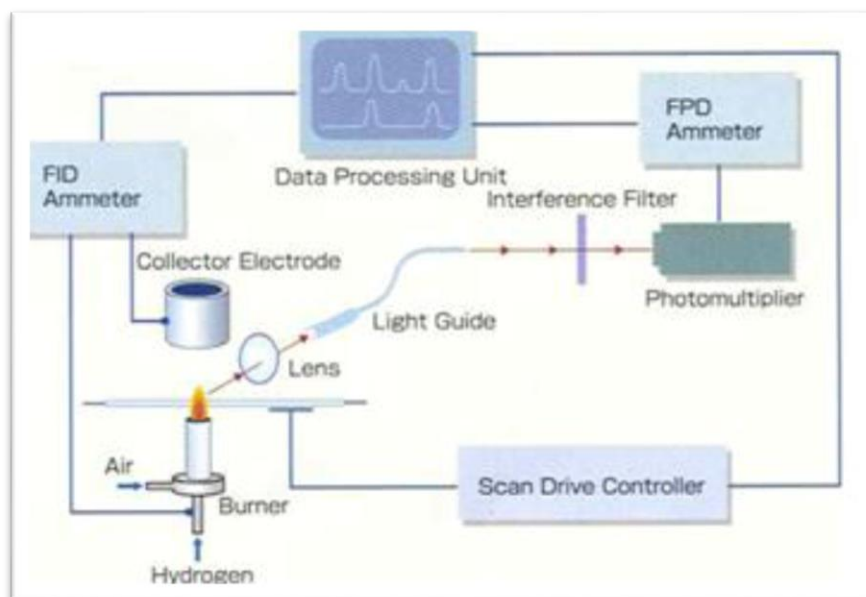


Figure III.7: schéma de fonctionnement de la CCM.

- **Etape1** : Saturation des tiges dans une cuvette contenant un mélange de 35% d'acide sulfurique (l'acide sulfurique concentré est un agent d'hydratant efficace, permet de fixe l'humidité des composés) et 65% d'eau distillée.
- **Etape 2** : Elution des hydrocarbures saturés dans une cuvette contenant 50 ml de n-Hexane, on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 9 cm.
- **Etape 3** : Les hydrocarbures aromatiques sont élués ensuite dans une cuvette contenant un mélange de : 50 ml d'un mélange 20% n-Hexane, 80% Toluène jusqu'à une hauteur de 5 cm.
- **Etape4** : Les résines sont éluées ensuite dans une cuvette contenant 50 ml d'un mélange de : 95% de Dichlorométhane 5% de Méthanol, jusqu'à une hauteur de 2.5 cm. [3]

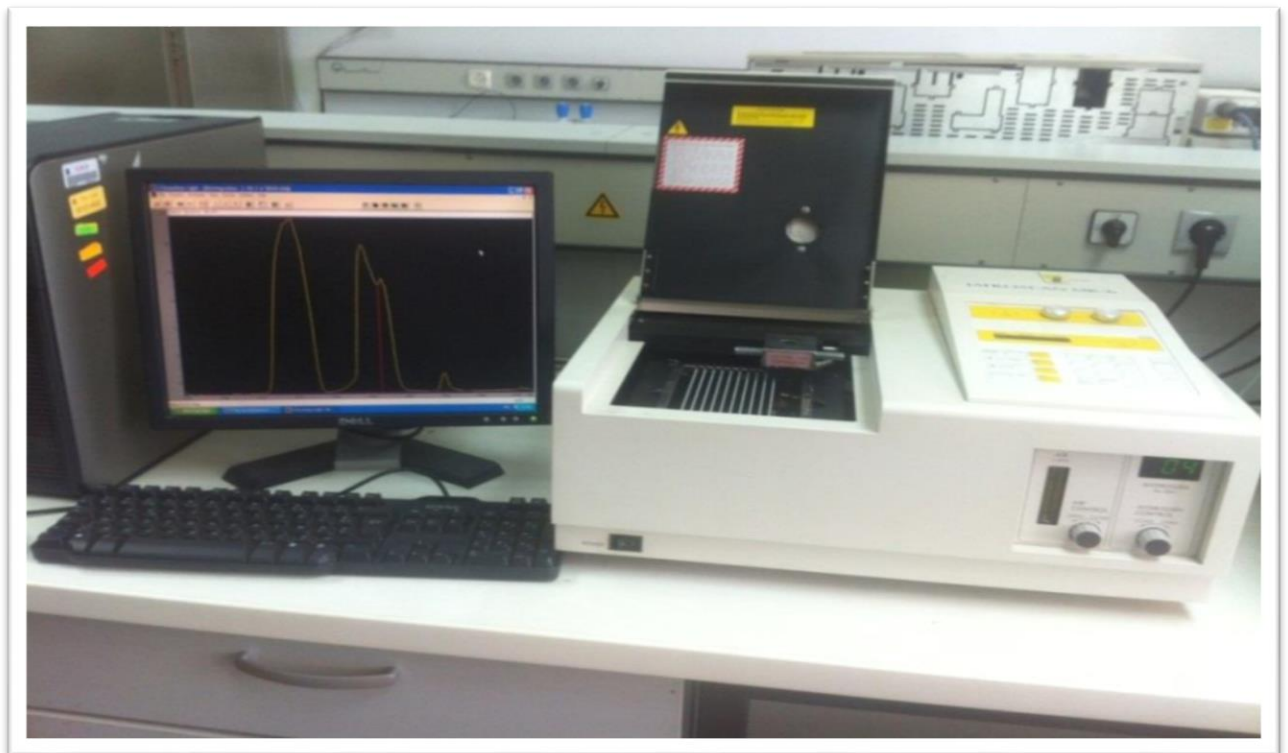


Figure III.8: Chromatographie sur couche mince (IatroscanMK6). [3]

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

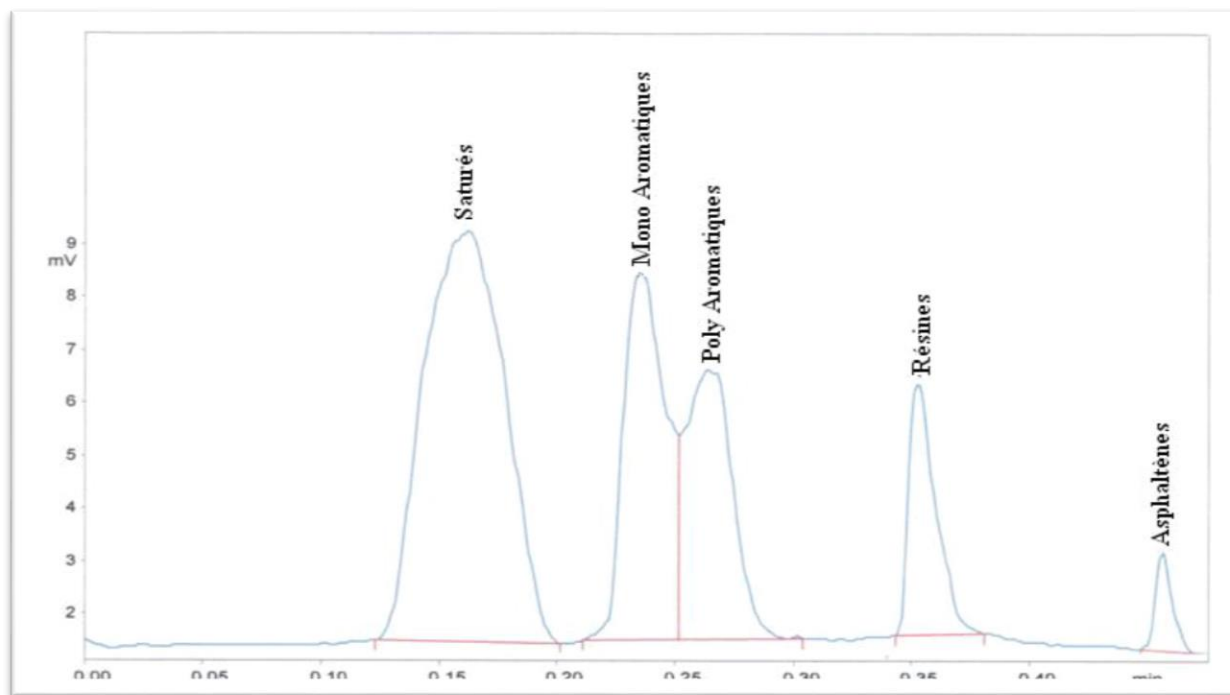


Figure III.9 : chromatogramme de CCM.

Après traitement par le logiciel, on obtient les pourcentages des différentes familles d'hydrocarbures SARA (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltes). [10]

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

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

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

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



Figure III.10 : Chromatographie en phase gazeuse sur Colonne capillaire (Perkin Elmer Clarus 500).

A la sortie de la colonne, les composés rencontrent un organe essentiel qui appelé détecteur. Le détecteur est un appareil de mesures physico-chimiques qui doit donner un signal au passage de chaque constituant, sans interaction avec le gaz vecteur. Dans notre cas c'est le détecteur FID (détecteur à ionisation de flamme). Le gaz pénètre dans une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air. Les composés organiques forment alors des ions collectés par deux électrodes, entre lesquelles on applique une différence de potentiel.

Il en résulte un courant électrique recueilli par un électromètre qui le transforme en courant que l'on peut enregistrer. [3]

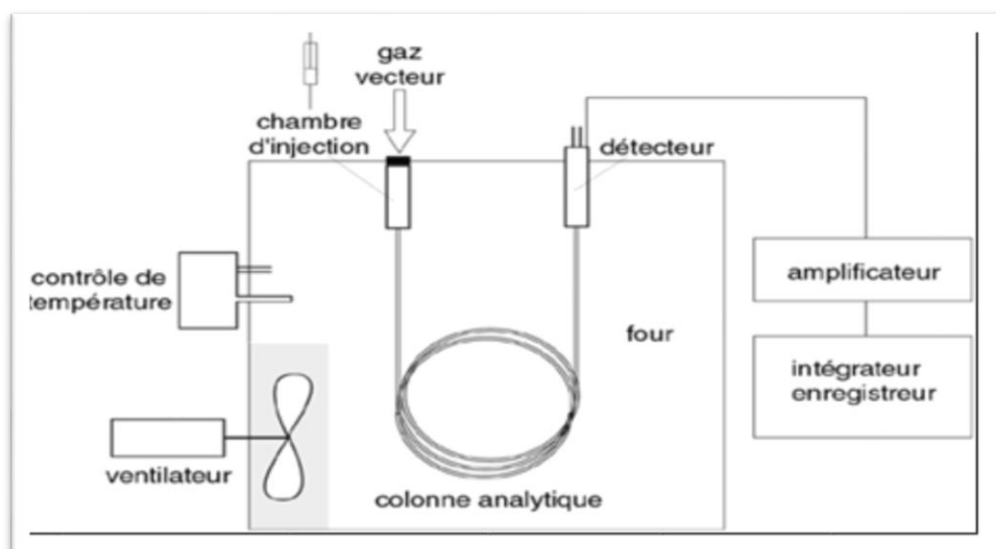


Figure III.11 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse. [3]

L'analyse de la fraction lourde est réalisée dans les conditions suivantes :

- Température de l'injecteur 280 °C
- Température de détecteur (FID) 280 °C
- Programme de température du four : Température initiale 60°C pendant 5 minutes puis une pente de 4°C par minute jusqu'à T° finale = 300 °C pendant 5 minutes.

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

- Température de l'injecteur 280 °C
- Température de détecteur (FID) 280 °C
- Programme de température du four : Température initiale 35°C pendant 10 minutes puis une pente de 1.1°C par minute jusqu'à 114°C, puis une deuxième pente 1.7°C par minute jusqu'à 250°C puis une troisième pente de 2.5°C par minute jusqu'à température finale = 300 °C pendant 5 minutes. [3]

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

La chromatographie en phase gazeuse capillaire combiné à la spectrométrie de masse est une technique importante dans l'identification et l'évaluation des biomarqueurs contenus dans les extraits de matière organique et dans les huiles brutes. La technique GC/MS permet au géochimiste d'analyser les mélanges complexes de composés qui existent à de faible concentration avec un grand détail, les composés identifiés par cette méthode s'appellent les biomarqueurs. [10]



Figure III.12 : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). [10]

Les molécules qui sortent séparées de la colonne chromatographique, pénètrent, entraînées par le gaz vecteur, dans l'analyseur de masse. Ces derniers atteignent d'abord la chambre d'ionisation, où elles sont bombardées par un faisceau d'électrons, le plus souvent d'une énergie de 70 eV (électro volt). Les molécules acquièrent un excédent d'énergie et une charge en devenant des ions. Sous l'action de l'énergie qui leur a été fournie, les ions se

fragmentent, c'est-à-dire que les molécules se coupent en plus petits morceaux. Ces coupures, ainsi que les fragments créent, dépendent bien sûr de la structure moléculaire d'origine. Les ions sont extraits de la source passent par des lentilles avant de pénétrer dans l'analyseur de masse.

Le rôle de l'analyseur de masse est de trier ces fragments en fonction de leur masse et de la charge qu'ils portent. Les ions sont ensuite extraits triés de l'analyseur, convertis en électrons sur la dynode et le signal est enfin amplifié sur le multiplicateur d'électrons. Le spectre de masse est un diagramme présentant sur l'axe horizontal le rapport masse sur charge (m/z) des fragments et sur l'axe vertical l'intensité du signal. [3]

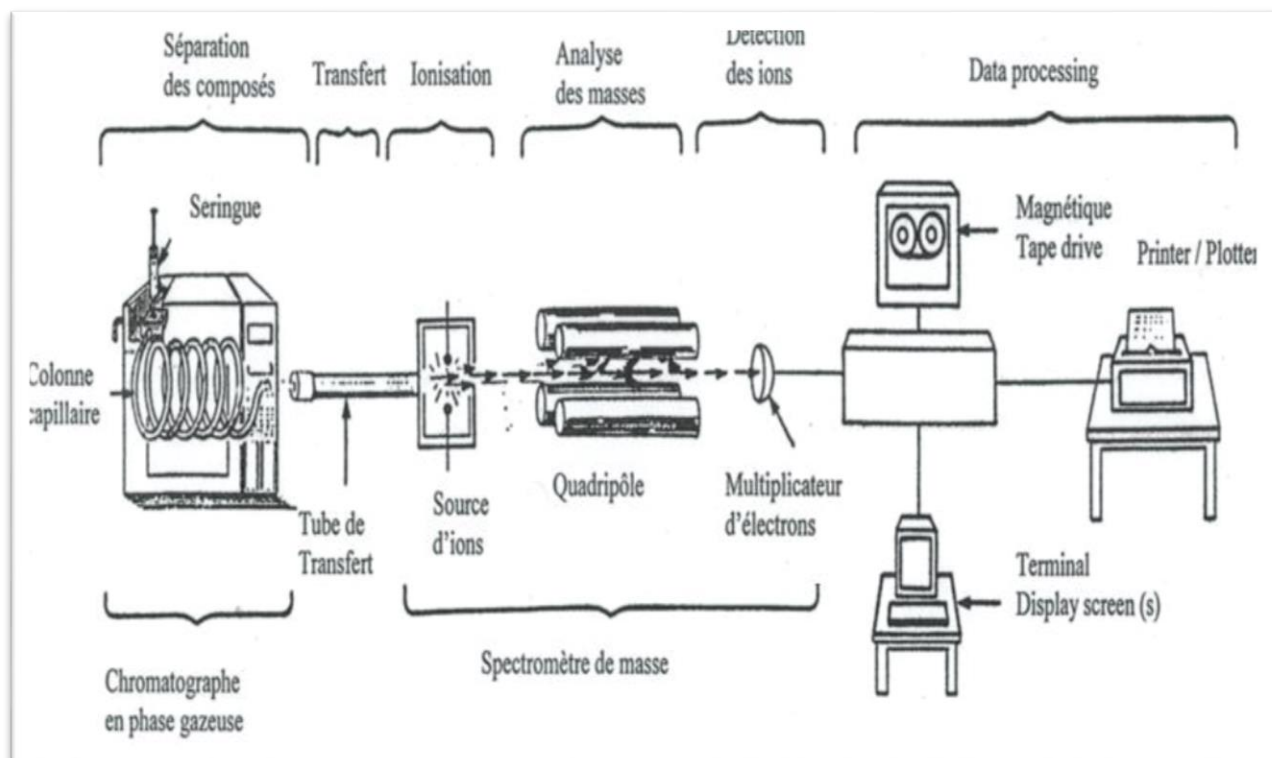


Figure III.13:Schéma GC/MS. [3]

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

Cette analyse se fait sous les conditions suivantes :

- **Injecteur** : injection manuelle ; température : 280°C ; Gaz vecteur = Hélium N60.
- **Four**:
 - Température initiale 80°C, Temps initial= 0 min ; pente 1= 8°C/min
 - Température 1= 175°C. Temps 1 = 0min. Pente 2 = 6°C/min
 - Température 2= 225°C. Temps 2 = 0 min. Pente 3 = 4°C/min
 - Température finale = 300 °C temps final = 20 min.

- **Colonne** : HP-5 (crosslinked 5% phenyl méthyl sicloxane); 30m de longueur de 0,32mm de diamètre. Ions demandés (M/Z) :191, 217.

Cette technique permet au géochimiste d'identifiés les biomarqueurs qui existent avec un grand détail, afin de calculer les rapports de ces derniers pour tracer les courbes et étudier leurs lien liens génétiques. [3]

CHAPITRE III

PROTOCOLE ANALYTIQUE

PARTIE II



III.1 Protocole Analytique

Chaque méthode citée dans cette partie, apporte les informations nécessaires pour la caractérisation géochimique de nos huiles et extraits de roches mères du bassin Sud est constantinois. Les méthodes pyrolytiques (C.O.T et pyrolyse), permettent d'évaluer la richesse des roches mères en matière organique sédimentaire. La composition par familles d'hydrocarbures, la maturité, le milieu de dépôt, le type et l'origine des huiles et des extraits sont obtenus par les méthodes chromatographiques (CCM-FID, CPGC et GC/MS).

III.3 Analyse des extraits de la matière organique

III.3.1 Méthodes pyrolytiques

III.3.1.1 Dosage de carbone organique total (C.O.T)

❖ Produits et matériels utilisés

Tableau III.1 : Produits et matériel C.O.T.

produits	matériels
<ul style="list-style-type: none"> - Carottes et/ou les Cuttings, - Acide chlorhydrique HCl (2N), - hydroxyde de Sodium NaOH (1.33N) - Les étalons d'équilibrage. 	<ul style="list-style-type: none"> - Doseur de carbone (ELTRA CS 2000) - Broyeur - Etuve - Plaque chauffante - mètre - Béchers - Creusets - Balance.

❖ Mode opératoire :

Le mode opératoire ce déroule comme de suite :

Déminéralisation: consiste à l'élimination le carbone minéral (**CM**) contenu dans nos échantillons d'extraits, ceci se fait en trois (03) étapes :

Etape 1 : "Attaque à froid" : On attaque les échantillons broyé environ 400 mg (pour les argiles), ou 800 mg (pour les carbonates) par 5ml à 10 ml de HCl (2N) dans le but d'éliminer les carbonates de calcium (CaCO_3), et cela pendant six heures.

Etape 2 : "Attaque à chaud" : Les échantillons sont chauffés ($60-80^\circ\text{C}$) jusqu'à l'ébullition, pour éliminer la dolomite (MgCaCO_3).

Etape 3 : "La neutralisation" : Les solutions d'échantillons sont neutralisées par une base NaOH (1.33N) dans le but de protéger l'appareillage de l'acidité de ces derniers. Après l'élimination du carbone minéral, le résidu obtenu sera filtré dans des creusets en porcelaine (filtrant) et séché à l'étuve ($\leq 50^{\circ}\text{C}$) puis placé dans le doseur ELTRA CS 2000. (Avant de lancer l'analyse il faut calibrer l'appareille). Les résultats sont exprimés en pourcentage de carbone organique total par rapport à la prise d'essai, selon leurs richesses en C.O.T (Tableau III.4)

Les valeurs de C.O.T et S1 obtenues par les méthodes pyrolytiques pour les quatre (04) extraits : EX-1, EX-2, EX-3 et EX-4 sont respectivement, $> 0.5\%$ et $> 0.2 \text{ mg HC/g C.O.T}$. Ce qui nous a permis d'appliquer l'extraction par Soxhlet et les méthodes chromatographiques citées dans la partie I.

III.3.1.2 Extraction de la matière organique soluble des roches mères par Soxhlet

Le but de cette technique est d'extraire la matière organique présente dans la roche mère, à l'aide d'un solvant organique volatil.

❖ Produit et matériels utilisés

Tableau III.2 : Produits et matériels d'extraction.

Produits	Matériels
<ul style="list-style-type: none"> - Carottes ou cuttings. - Dichlorométhane DCM (CH_2Cl_2). 	<ul style="list-style-type: none"> - Brosse. - Balance. - Cartouches en cellulose (Durieux) Soxhlet. - Réfrigérant. - Chauffe ballon. - Ballons en verre. - Rotavapeur. - Fioles jaugées. - Nacelles.

❖ Mode opératoire

On pèse une certaine quantité de roche broyée (environ 8g) que l'on met dans une cartouche (Figure. III.15) portant le nom du puits et la côte de l'échantillon. On introduit la cartouche dans un «Soxhlet» (voir Figure. III.14), que l'on place entre un réfrigérant où circule de l'eau et un ballon en verre rempli au $\frac{3}{4}$ de dichlorométhane qui sert de solvant. A l'aide d'une chauffe ballon portée à une température de 70°C , l'extraction de la matière organique s'effectue par dissolution dans le dichlorométhane et la durée de l'extraction est en moyenne de 72 heures.



Figure III.1 : Montage de l'extraction par soxhlet



Figure III.2 : Cartouche en cellulose.

L'extraction est terminée lorsque le dichlorométhane devient incolore dans le Soxhlet. La matière organique est récupérée par évaporation au «Rotavapor» dans des fioles jaugées à 10 ml. 1 ml de chaque extrait est prélevé et versé dans des nacelles propres pesées à vide auparavant afin de déterminer les pourcentages de la matière organique (M.O.E) pour les quatre (04) extraits (EX-1, EX-2, EX-3 et EX-4) on appliquant la relation suivante :

$$\text{M.O.E \% (Pm *100) /Px}$$

Avec :

P_x : poids de la roche broyée contenu dans la cartouche (avant extraction) en gramme(g).

P_m : poids d'1 ml × 10 de la MO extraite [**P_m = (P_{Np} – P_{Nv}) × 10**].

Avec :

P_{Np} : Poids Nacelle pleine (g).

P_{Nv} : Poids Nacelle vide (g).

III.4 Analyse des extraits et des huiles

III.4.1 Méthodes Chromatographiques

III.4.1.1 Chromatographie en phase liquide (CPL)

On procède à cette méthode dans le but de récupérer les différentes fractions d'hydrocarbures qui seront étudié par la suite par GC/MS

❖ **Produit et matériels utilisés**

Tableau III.2 : Produits et matériels CPL

Produits	matériels
<ul style="list-style-type: none"> - Huiles. - Extraits. - Gel de silice. - Gel d'alumine. - n-Hexane. - Méthanol. - Dichlorométhane (DCM). 	<ul style="list-style-type: none"> - Colonnes en plastique. - Bêchers. - Seringue. - Flacons en verre.

❖ **Mode opératoire**

Le but de cette technique est de séparer les différentes familles d'hydrocarbures (saturés, aromatique et résines). Avant de procéder à la CPL, la fraction asphaltènes étant éliminée de l'huile brute ou de l'extrait de matière organique par centrifugation. Par la suite le filtrat obtenu est soumis à une séparation sur colonne en plastique remplie au 2/3 de gel de silice (SiO₂) et 1/3 de gel d'alumine (Al₂O₃) préalablement activés à 120°C (phase stationnaire). La phase mobile diffère selon la faction à éluée

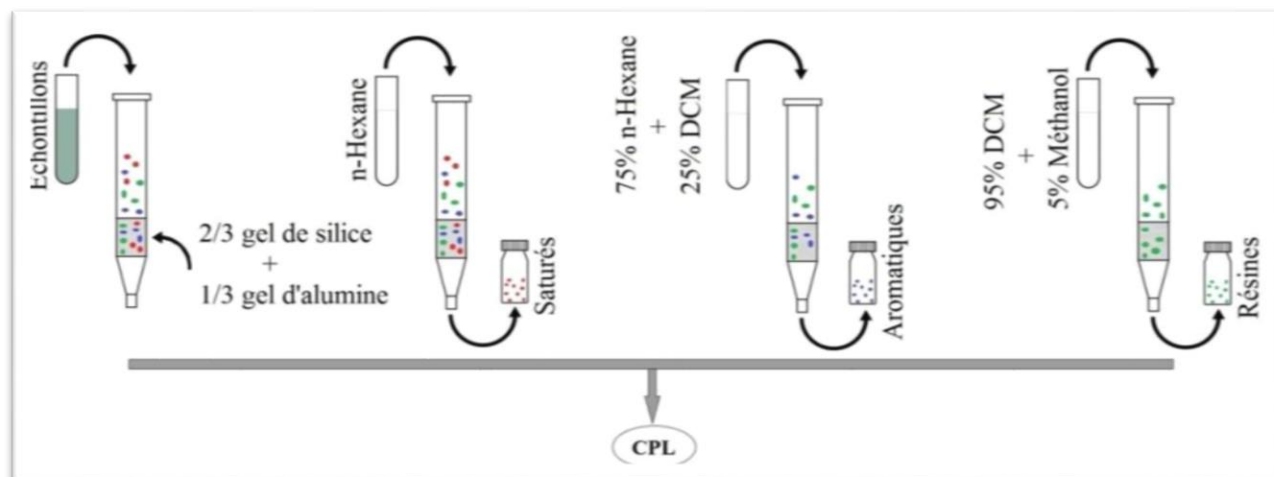


Figure III.3 : Séparation CPL.

III.4.1.2 Chromatographie sur couche mince (CCM/FID)

Le but de cette technique est d'obtenir le pourcentage de différentes familles d'hydrocarbures (SARA).

❖ Produit et matériels utilisés

Tableau III.3 : Produits et matériels CCM/FID.

Produits	matériels
<ul style="list-style-type: none"> - Huiles. - Extraits. - n-Hexane. - Méthanol. - Toluène. - Dichlorométhane (DCM). 	<ul style="list-style-type: none"> - Chromarode. - Béchiers. - Micro-seringue. - Cuvettes. - Four. - L'appareil TLC/FID.

❖ Mode opératoire

Les tiges en verre enrobées de gel de silice sont saturées dans une cuvette contenant un mélange de 35 % d'acide sulfurique (fixe l'humidité des composés) et 65 % d'eau distillée pendant 11 minutes, puis l'extrait de la matière organique ou l'huile sont solubilisés dans un solvant de DCM puis 1 µl de cette solution est introduit par une micro-seringue sur le bord de la tige portée sur une chromarode, par la suite en entame les étapes suivantes (Figure III.17) :

Etape 1 : Migration des hydrocarbures saturés dans une cuvette contenant 50 ml de n-Hexane, on laisse migrer jusqu'à une hauteur de 9 cm,

Etape2 : Les hydrocarbures aromatiques sont migrer ensuite dans une cuvette contenant 50 ml d'un mélange 20 % n-Hexane 80 % Toluène jusqu'à une hauteur de 5 cm,

Etape 3: Les résines sont migrer ensuite dans une cuvette contenant 50 ml d'un mélange 95 % DCM et 5 % Méthanol jusqu'à une hauteur de 2.5 cm.

Après chaque migration, on évapore le solvant éluant dans le four ; Puis à la fin on place la chromarode (support de tiges) dans l'appareil TLC/FID qui va nous donner un chromatogramme représentant les pourcentages des différentes familles d'hydrocarbures (SARA).



Figure III.4 : Séparation par CCM/FID.

III.4.1.3 Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CPGC)

Il est indispensable de déterminer les conditions opératoires selon la nature de l'échantillon à analyser comme dans notre cas nos échantillons d'huiles ou d'extrait se subdivisent en deux fractions (lourde et légère) d'où l'analyse de chaque une de ces fractions est réalisée dans des conditions spécifiques :

➤ **Fraction lourde :**

- Température de l'injecteur : 280 °C,
- Température de détecteur (FID) : 280°C,
- La température initiale de four est programmée à 60°C pendant 5 minutes puis

une pente de 4°C/min jusqu'à TF= 300 °C pendant 5 minutes,

- Colonne : Méthyle siloxane 50m 0,32m 0,25µm.

➤ **Fraction légère :**

- Température de l'injecteur : 280 °C,
- Température de détecteur (FID) : 280 °C,
- La température initiale de four est programmer à 35°C pendant 10 minutes puis une pente de 1.1°C/min jusqu'à 114°C, puis une deuxième pente 1.7°C/min jusqu'à 250°C puis une troisième pente de 2.5°C/min jusqu'à TF = 300 °C pendant 5 minutes,
- Colonne : Méthyle siloxane 25m 0,32m 0,25µm.

❖ **Mode Opérateur**

- 1 µl d'échantillon d'huile ou d'extrait est introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une micro-seringue,
- Puis on obtient le chromatogramme de chaque échantillon.

III.4.1.4 Chromatographie gazeuse couplée avec spectrométrie de masse (GC/MS)

Tous comme la CPGC, il est indispensable de déterminer les conditions opératoires selon la nature de l'échantillon à analyser, dans notre cas on a la fraction aromatique et la fraction saturé qui sont analysable avec les mêmes conditions :

- Colonne : HP-5 (crosslinked 5% phenyl méthyl sicloxane) ; 30 m de longueur de 0,32 mm de diamètre,
- Injecteur : injection manuelle ; température : 280°C ; Gaz vecteur = Hélium N60,
- Four : Température initiale 80°C ; Temps initial= 0 min ; Pente 1= 8°C/min,
- Température 1= 175°C ; Temps 1 = 0 min ; Pente 2 = 6°C/min,
- Température 2= 225°C ; Temps 2 = 0 min ; Pente 3 = 4°C/min,
- Température finale = 300 °C ; Temps final = 20 min.

❖ **Mode opératoire**

- Les fractions saturée et aromatique récupérées par la CPL sont sécher sous une hotte, puis solubilisées avec du dichlorométhane (DCM) avant d'être injectée manuellement,
- Puis à la fin on obtient les fragmentogrammes des différents ions :
- Pour la fraction aromatique : m/z = 178, m/z = 192 et m/z = 198,
- Pour la fraction saturée : m/z = 191 et m/z = 217.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS



Introduction

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats d'analyses effectuées par la Chromatographie sur couche mince couplée à un détecteur à ionisation de flamme (**CCM-FID**), la Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (**CPGC**) ainsi que la Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (**GC/MS**) sur nos échantillons extraits du bassin du Sud Est Constantinois après extraction.

IV.1 Interprétation des résultats de l'étude des extraits

IV.1 Analyse des extraits

IV.1.1 Extraction par Soxhlet

Après extraction par Soxhlet et évaporation on procède au calcul du pourcentage de la Matière organique extraite) partir des extraits de différentes profondeurs. On appliquant la relation (**M.O.E % = (Pm *100) /Px**). Les résultats obtenus sont mentionnées dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1: Résultats obtenue par l'extraction.

Extrais	Puits	Cotes (profondeurs) (m)	Sondage	MOE%
EX1	HEKW-1	2781,75	EX1-1	1,20
		2783,66	EX1-2	0,94
		2787,64	EX1-3	0,98
		2792,61	EX1-4	1,09
		2795,82	EX1-5	1,13
		2798,83	EX1-6	1,01
		2806,94	EX1-7	0,91
EX2	AFS-1	1903,44	EX2-1	1,50
		1906,64	EX2-2	1,38
		1911,61	EX2-3	1,66
EX3	HEK-3	2810,07	EX3-1	1,80
		2817,02	EX3-2	1,69
EX4	DKMK-1	1589,43	EX 4	1,46

Suivant ces teneurs, on déduit que les échantillons d'extraits (roche mère) **EX1**, **EX2**, **EX3** et **EX4** contiennent de la matière organique le kérogène. D'où la nécessité d'entamer l'étude de ces extraits par les méthodes chromatographiques.

IV.1.2 Analyse des extraits par CPGC

Les chromatogrammes des extraits des roches (cuttings et carottes) de différentes profondeurs enregistrées par **CPGC** montrent que la distribution des n-alcanes de la matière organique du silurien est uni-modale et régulièrement décroissante. (Voir les Figures IV.1 et IV.2 ; A1, A2, A3 et A4 en annexes). Ceci indique que l'origine de la matière organique de ces extraits est de **Type Marin**.

Les résultats des rapports de distributions des n-alcanes obtenus par **CPGC** des quatre (4) extraits sont illustrés dans le tableau suivant (Tableau .IV.1) :

Tableau IV.2: Résultats obtenus par CPGC des extraits.

Extraits	Puits	Cotes (m)	Sondage	Pr/ Ph	Pr/ nC17	Ph/ nC18
EX1	HEKW-1	2781,75	EX1-1	0,69	0,18	0,30
		2783,66	EX1-2	1,11	0,48	0,34
		2787,64	EX1	0,85	0,53	0,50
		2792,61	EX1-4	0,20	0,05	0,31
		2795,82	EX1-5	0,92	0,33	0,35
		2798,83	EX1-6	0,79	0,44	0,63
		2806,94	EX1-7	0,70	0,42	0,52
EX2	AFS-1	1903,44	EX2-1	0,24	0,01	0,14
		1906,64	EX2-2	0,22	0,01	0,13
		1911,61	EX2-3	0,95	0,01	0,03
EX3	HEK-3	2810,07	EX3-1	1,22	0,80	0,70
		2817,02	EX3-2	1,29	1,41	0,76
EX4	DKMK-1	1589,43	EX 4	0,42	1,85	0,86

Selon le tableau IV.2, les résultats peuvent être discutés comme suit :

- Le rapport **Pr/ Ph** des extraits (**EX1-1, EX1-3, EX1-4, EX1-5, EX1-6, EX1-7, EX2-1, EX2-2, EX2-3 EX 4**) varie entre 0,20 -0,95 (< 1), ce qui confirme que ces extraits sont issus d'un milieu de dépôt **Hyper-réducteur**.
- Le rapport **Pr/Ph** des trois (03) extraits (**EX1-2, EX3-1, EX3-2**) varie entre 1,11-1,29 (≥ 1), ce qui prouve que ces extraits sont issus d'un milieu de dépôt **Relativement Réducteur**. (Voir Tableau II.2.et Figure IV.1.).

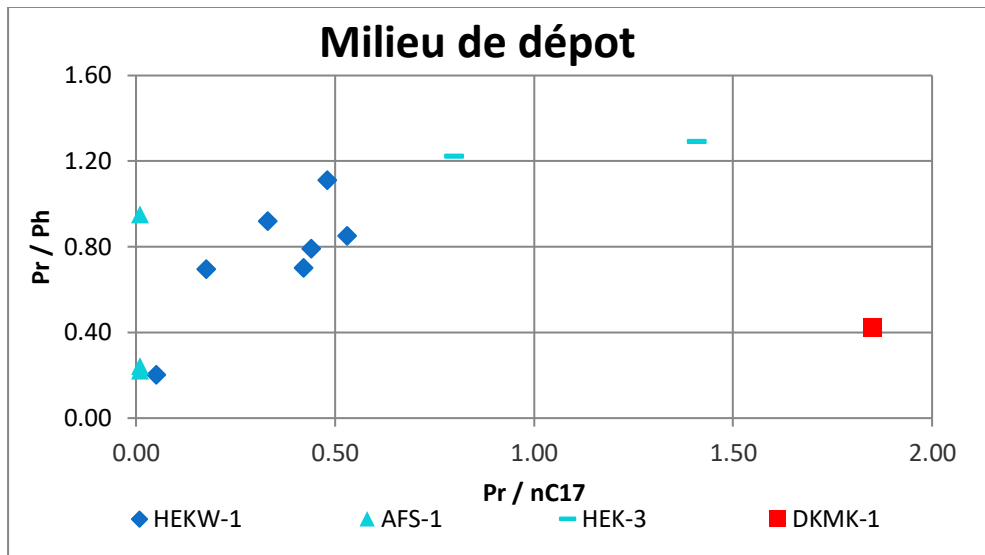


Figure IV.1. : Diagramme De milieu de dépôt des l'huiles (CPGC).

- Les valeurs des deux rapports **Pr/nC17** et **Ph/nC18** des huiles (**EX1-1, EX1-4, EX1-5, EX1-6, EX1-7, EX2-1, EX2-2, EX2-3**) varient entre 0,01 et 0,48. L'ensemble des valeurs des rapports Pr/nC17 et Ph/nC18 sont inférieures à 0.5. Donc, cela indique que ces huiles sont **matures**. (Voir tableau II.2 et figure IV.2)
- Les valeurs des deux rapports **Pr/nC17** et **Ph/nC18** des huiles (**EX1-3, EX3-1, EX3-2, EX4**) varient entre 0,53 et 1,85, ces valeurs sont supérieures à 0.5. Donc ces huiles **ne sont pas matures**. (Voir tableau II.2 et figure IV.2)

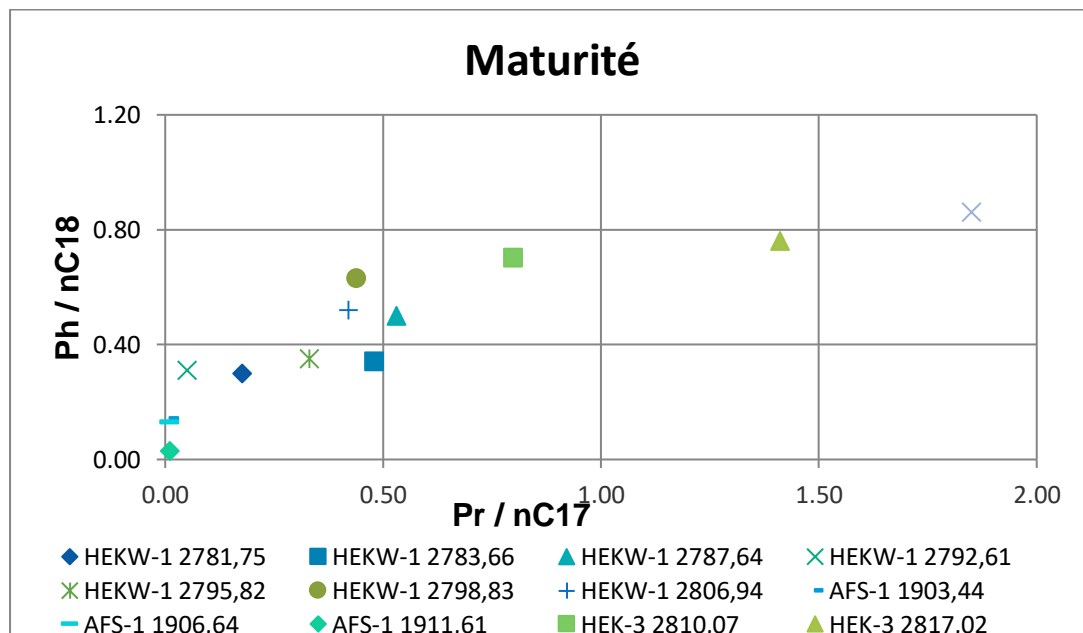


Figure IV.2: Diagramme de maturité des huiles.

IV.1.3 Etude des extraits par GC/MS

a. Analyse de la fraction saturée

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV.3 pour les biomarqueurs saturés (les terpènes M/Z=191 et les stéranes M/Z=217). (Voir les Figures : A5, A6 et A7 en annexes)

Les rapports calculés enregistrés par GC/MS de la fraction saturée des trois extraits sont illustrés dans le tableau suivant (Tableau. IV.2) :

Tableau. IV. 3 : Résultats obtenus par GC/MS des extraits de la fraction saturée.

Extraits	Sondage	C23tricy/(C23tricy +C30Hop)	Ts / (Ts+ Tm)	C29 Norhop / C30 Hop	C29 Stéranes $\alpha\alpha$ 20S/(20 S+20R)	C29 Stéranes $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)
EX1	EX1-1	0,08	0,39	0,45	0,45	0,23
	EX1-2	0,10	0,33	0,50	0,46	0,21
	EX1-3	0,15	0,35	0,49	0,44	0,25
	EX1-4	0,06	0,47	0,35	0,44	0,28
	EX1-5	0,11	0,31	0,52	0,44	0,23
	EX1-6	0,11	0,22	0,74	0,45	0,29
	EX1-7	0,09	0,20	0,72	0,44	0,28
EX2	EX2-1	0,23	0,11	0,66	0,44	0,24
	EX2-2	0,09	0,33	0,44	0,48	0,23
	EX2-3	0,45	0,31	0,66	0,00	0,00
EX3	EX3-1	0,09	0,23	0,79	0,52	0,30
	EX3-2	0,09	0,20	0,71	0,51	0,31
EX4	EX 4	0,09	0,43	0,39	0,48	0,21

Selon le tableau IV.3, les résultats peuvent être discutés comme de suit :

- Les valeurs des rapports **C23tricy/(C23tricy +C30Hop)** des extraits (EX1-1, EX1-2, EX1-3, EX1-4, EX1-5, EX1-6, EX1-7, EX2-1, EX2-2, EX3-1, EX3-2, EX4) varient entre 0,06 et 0,23 (< **0,3**) cela confirme que ces extraits sont générées par une matière organique de type **marine bactérienne**.
- La valeur de rapport **C23tricy/ (C23tricy +C30Hop)** de l'extrait (EX2-3) est 0,45 et (**0,3<0,45 <0,75**). **En effet** cet extrait est généré par une matière organique de type **marin mixte**. (Voir tableau II.3 et figure IV.3)

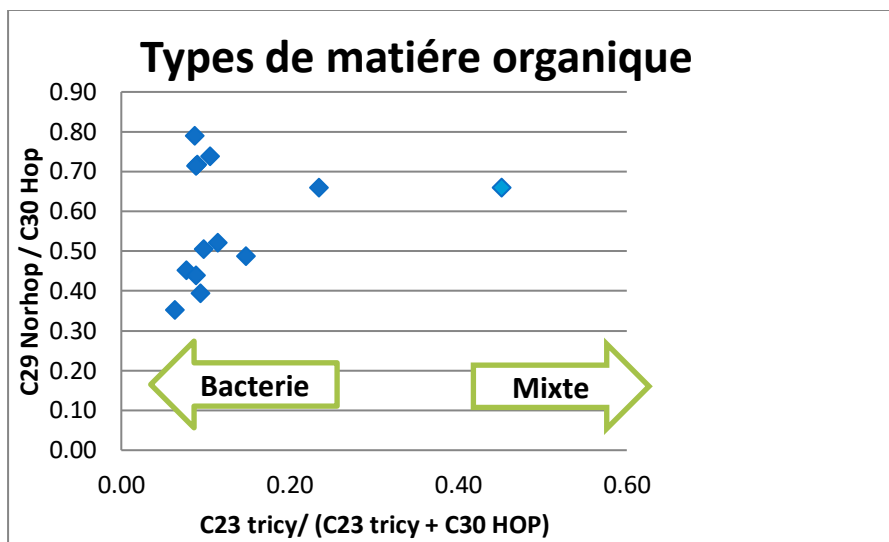


Figure IV.3 : Diagramme représentant le type de la matière organique de la fraction saturée des extraits (GC/MS).

- Les valeurs des rapports $C29Nhop/C30hop < 1$ (donc l'abondance des $C29Nhop < C30hop$), et celle du rapport $Ts/Ts+Tm < 0,5$ (donc l'abondance $Ts < Tm$), de toutes les extraits. Nous montrent qu'ils se sont déposés dans un milieu à **Faciès Argileux**. (Voir tableau II.3 et figure IV.4).

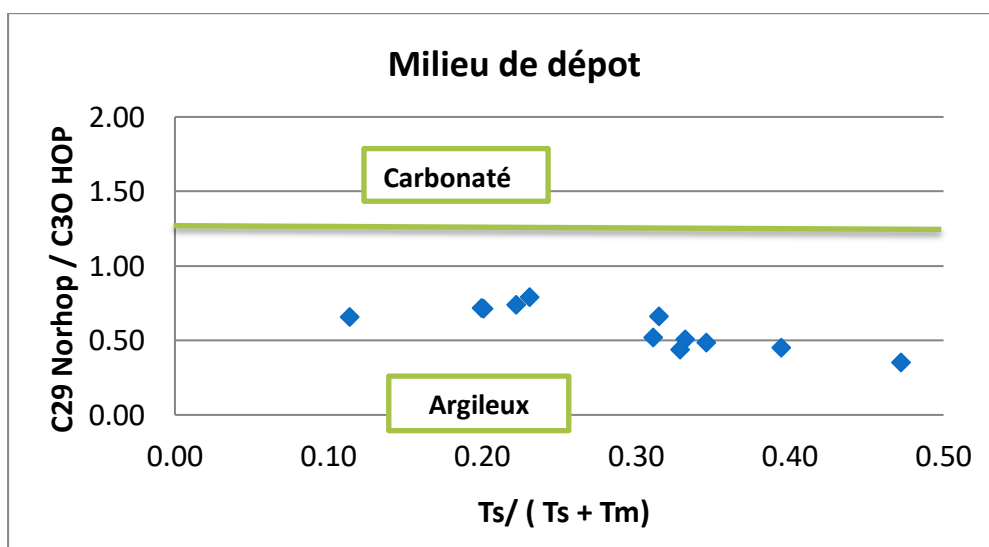


Figure. IV.4 : Diagramme représentant le milieu de dépôt de la fraction saturée des extraits (GC/MS).

- En tenant compte la valeur du rapport $C29stérane \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ qui varie de 0,21 à 0,31. Ce résultat nous confirme que les extraits analysés sont de nature **matures**.
- La valeur de le rapport $C29stérane \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ de EX2-3 est nulle. Ce résultat montre que cet extrait analysé **n'est pas mature**. (Tableau II.3 et figure IV.5)

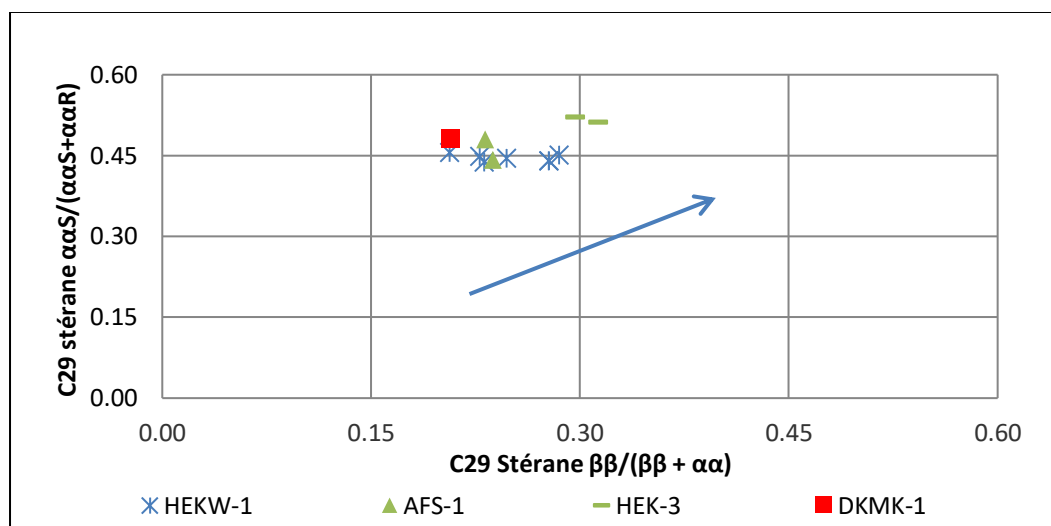


Figure IV.5: Diagramme représentant la maturité la fraction saturée des extraits de (GC/MS).

b. Analyse de la fraction aromatique par GC-MS

On a pu identifier les biomarqueurs des différents amas isotopique ions : $m/z = 178$, $m/z = 192$ et $m/z = 198$ de la fraction aromatique des huiles enregistrées par **GC/MS** (Voir les Figures : en A8 et A9 annexe), afin de déterminer la maturité des extraits suivant les résultats citées déjà dans le tableau IV.3 :

Tableau IV.4: Résultats obtenus par GC/MS de la fraction aromatique des extraits.

Extraits	Sondage	MPI-1	Req%	MDBTR
EX1	EX1-1	0,74	0,85	2,30
	EX1-2	0,68	0,81	1,00
	EX1-3	0,63	0,78	2,04
	EX1-4	0,67	0,80	1,66
	EX1-5	0,50	0,70	2,56
	EX1-6	0,67	0,80	2,77
	EX1-7	0,68	0,81	0,71
EX2	EX2-1	0,63	0,78	1,54
	EX2-2	0,68	0,81	1,55
	EX2-3	0,42	0,65	1,66
EX3	EX3-1	0,61	0,77	1,05
	EX3-2	0,65	0,79	0,85
EX4	EX 4	0,54	0,72	1,40

Le tableau IV.4, illustre les résultats obtenus pour l'ensemble des extraits :

D'après l'analyse par GC/MS des biomarqueurs aromatiques détectés (phénanthrènes, triaromatiques, stéranes et thiophènes) qui confirme la maturité de ces extraits. En outre les valeurs du (MPI-1) qui sont ($> 0,60$) classe ces extraits dans la zone de maturité.

Cette étude montre que tous les extras sont **matures** sauf les extraits EX1t5, EX2t3 et EX4 qui ne sont pas matures car : leurs valeurs du (MPI-1) sont inférieures à ($< 0,60$).

De même on peut également confirmée cette maturation par la détermination de la vitrinite réflectance équivalente (Req%) qui varie entre 0,65-0,85 ($\geq 0,65$) qui est supérieur à la zone d'immaturité ; appartenant ainsi à la zone de maturité [0,65-1.3] phase a l'huile.(Voir Figure IV.5. et Figure en annexe).

- **Plein phase à l'huile** pour EX1-1, EX1-2, EX1-7 et EX2-2.
- **Début phase à huile** pour le reste des extrais (extrait relativement légère).

Ce qui corrobore avec les résultats trouvés lors du classement des extraits. De cela on confirme la **Maturité** des extrais (EX1, EX2 et EX3 et EX4). (Voir tableau II.3 et Figure IV.5)

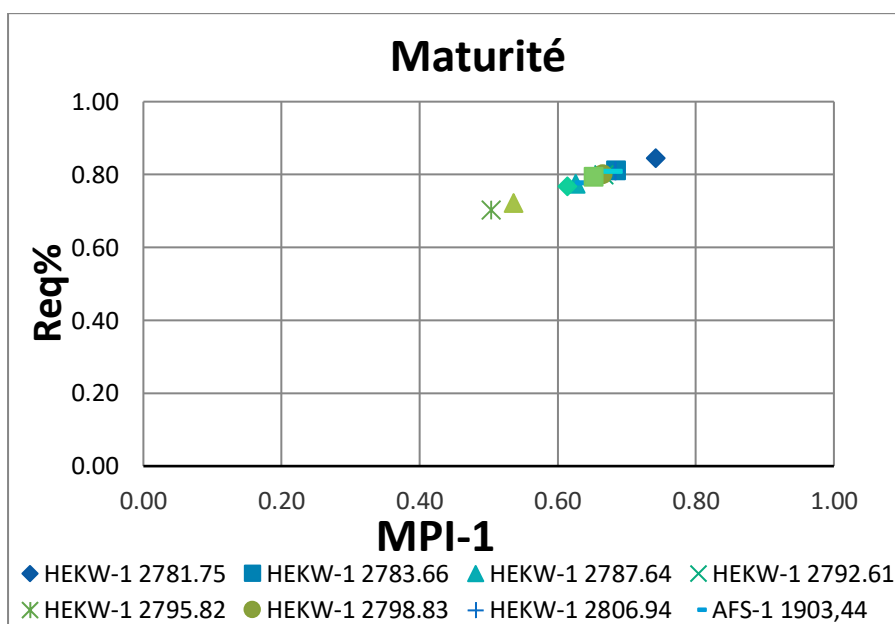


Figure IV.5 : Diagramme illustrant la maturité de la fraction aromatique des huiles (GC/MS).

IV.2 Etude de Corrélations des résultats

IV.2.1 Corrélation extrait / extrait

D'après les analyses en **CPGC** et **GC/MS** on constate que les extraits se divisent en deux catégories :

- Le première catégorie est de type **Marin Bactérien** renferme les extraits du Silurien du sondage **EX1-1, EX1-2, EX1-3, EX1-4, EX1-5, EX1-6, EX1-7, EX2-1, EX2-2, EX3-1, EX3-2, EX4.**
- La seconde par contre est de type **Marin Mixte** renferme l'extraits du Silurien du sondage **EX2-3.**
- Tous les extraits sont matures et issus d'un milieu à **Facies Argileux Hyper-Réducteur** sauf les extraits **EX1-2, EX3-1 et EX3-2** qui sont issus d'un milieu à **Facies Argileux Relativement Réducteur.**

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

La caractérisation géochimique des extraits **EX1, EX2, EX3** et **EX4** nous a permis d'évaluer le potentiel pétrolier des sédiments d'une part et de corréliser entre les différentes roches mères du bassin du Sud-Est Constantinois d'autre part. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans ce qui suit :

L'étude par **CPGC** d'extraits a montré que la matière organique sédimentée dans le bassin étudié (bassin du Sud-Est Constantinois) est **d'origine marine** et éventuellement déposé dans un milieu **relativement réducteurs (EX1-2, EX3-1, EX3-2)** et dans un milieu **Hyper – réducteur (EX1-1, EX1-3, EX1-4, EX1-5, EX1-6, EX1-7, EX2-1, EX2-2, EX2-3 EX4)**.

L'analyse de la fraction saturée par **GC/MS** confirme que l'extrait **EX2-3** est généré à partir de la matière organique de type **Marin mixte** et leur milieu de dépôt est un milieu **Argileux**. Le reste des extraits est généré à partir d'une matière organique de type **Marin Bactérien**. **Quant au** milieu de dépôt des extraits qui est un milieu **Argileux**.

Par contre l'analyse de la fraction aromatique par la même méthode nous a permis de confirmer la maturité de nos échantillons et cela grâce à la vitrinite **Req%** qui nous a également aidés à déterminer la phase auxquelles appartient nos échantillons.

Comme perspectives, ces résultats nécessitent une continuation à la recherche d'une bonne corrélation entre les extraits des roches mères, et déterminer l'évolution de la matière organique dans le but d'exploiter toute la zone de Sud-Est constantinois.

Annexes





Les chromatogrammes CPGC

Des extraits

- Extrait du sondage N°01 (EX-1) :

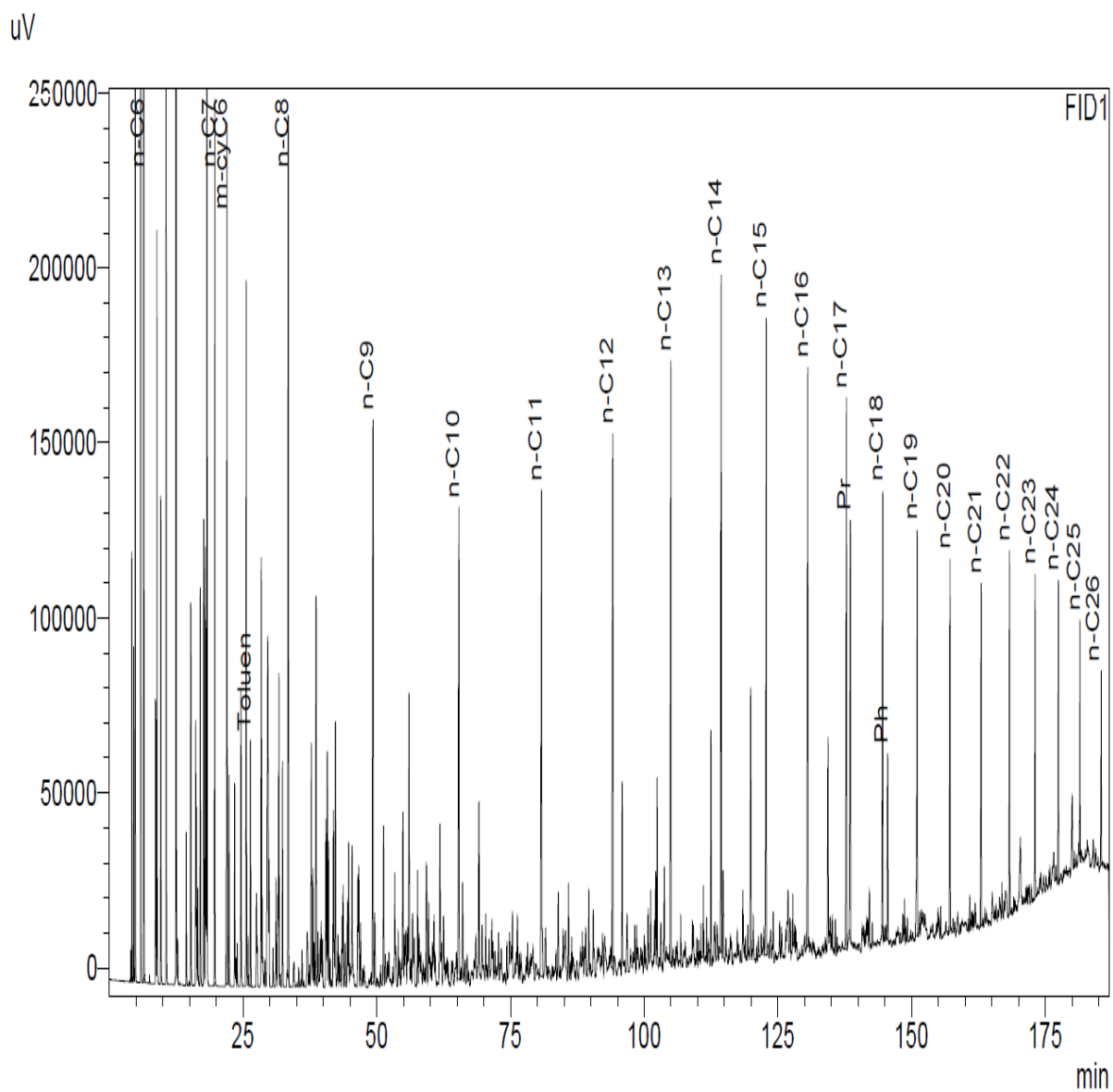


Figure A.1 : Chromatogramme de l'extrait du sondage EX-01.

- Extrait du sondage N° 02 (EX2) :

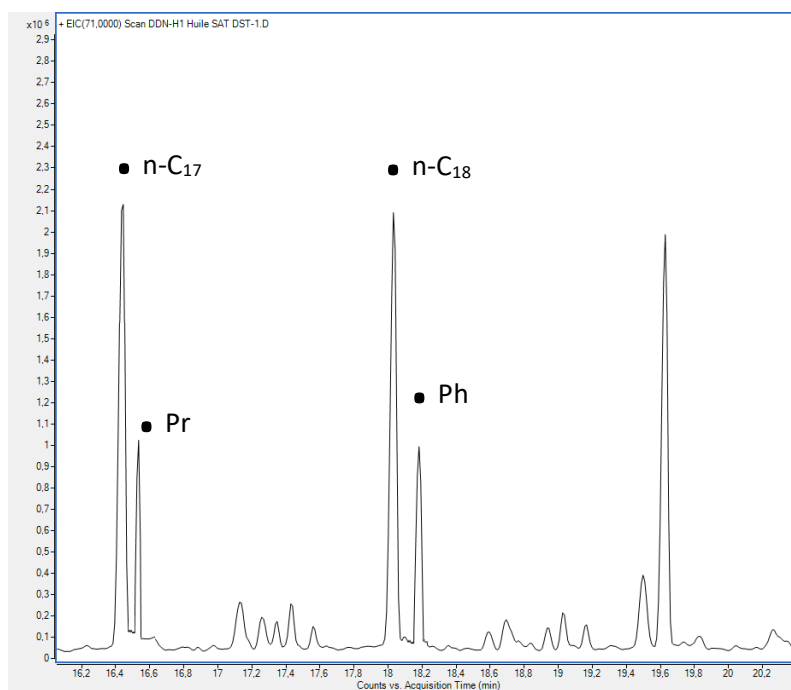
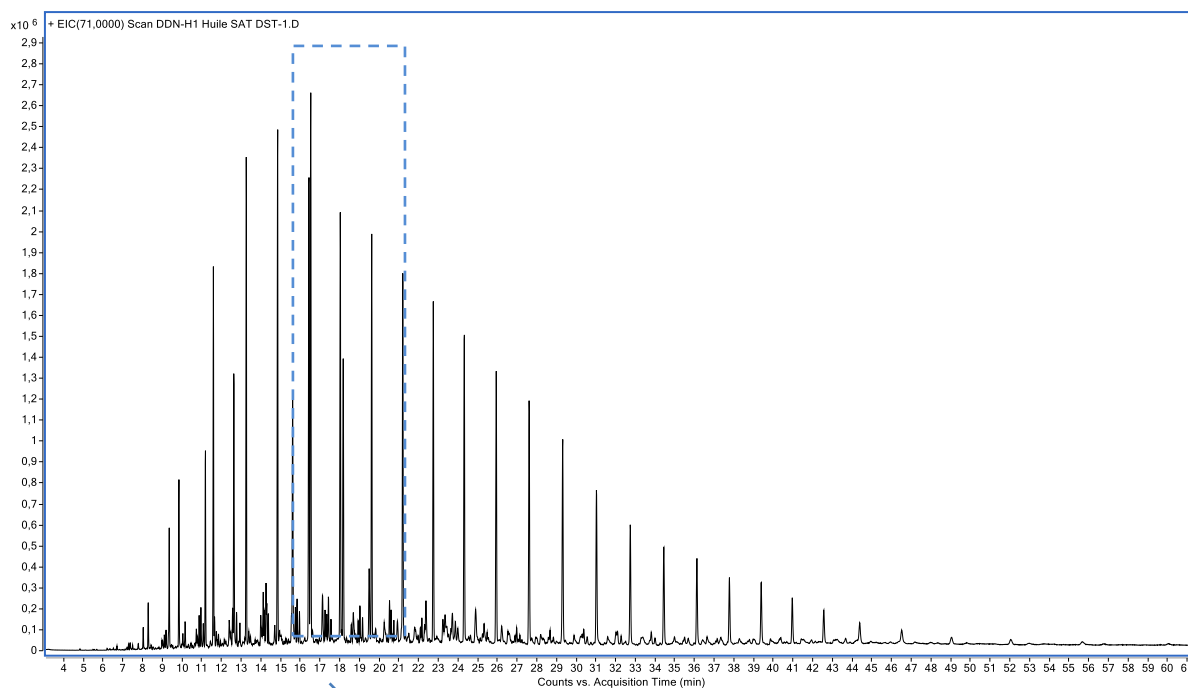


Figure A.2 : Chromatogramme de l'extrait du sondage EX-02.

- Extrait du sondage N° 03 (EX-3) :

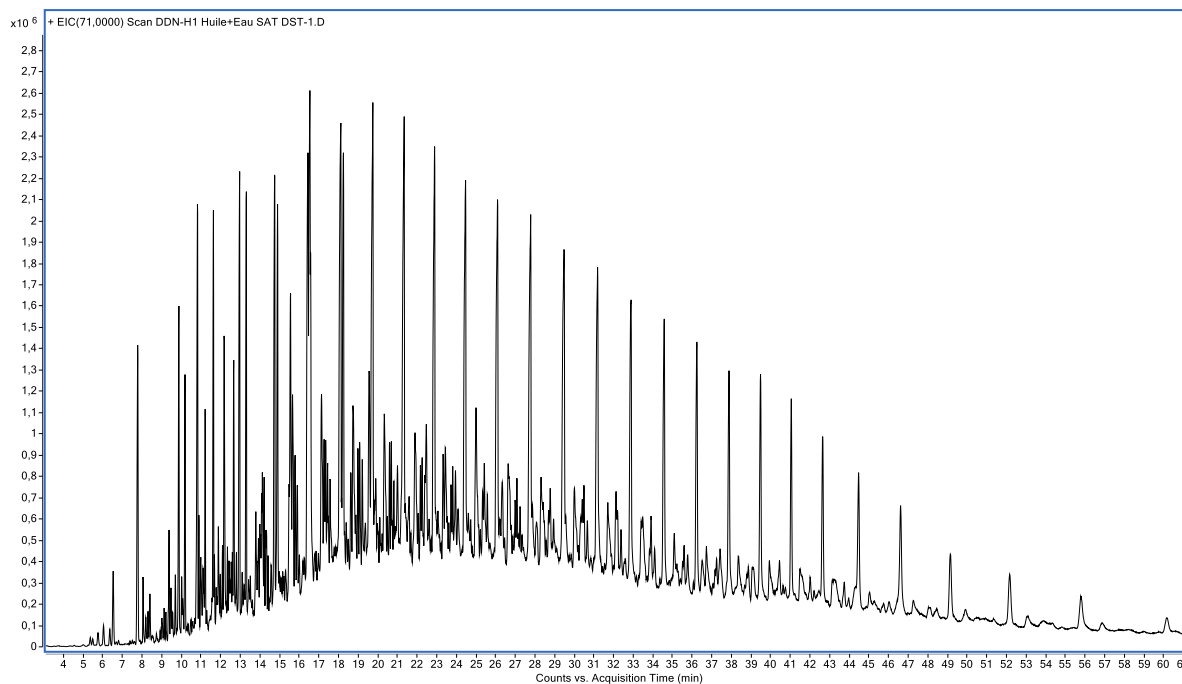


Figure A.3 : Chromatogramme de l'extrait du sondage EX-03.

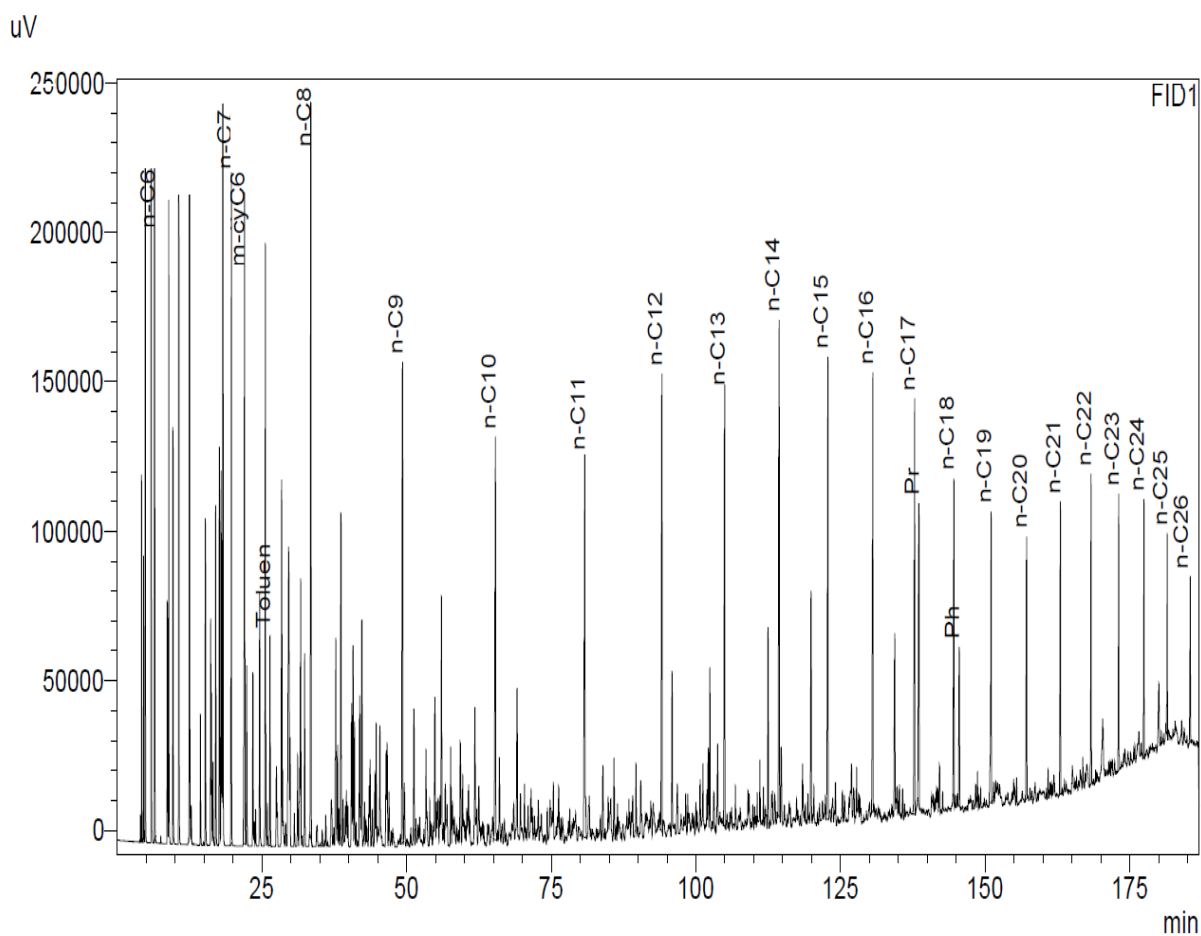
- **Extrait du sondage N° 04 (EX4) :**

Figure A.4 : Chromatogramme de l'extrait du sondage EX-04.



Les Fragmentogrammes GC/MS

Biomarqueurs satures

(m/z =191 et 217)

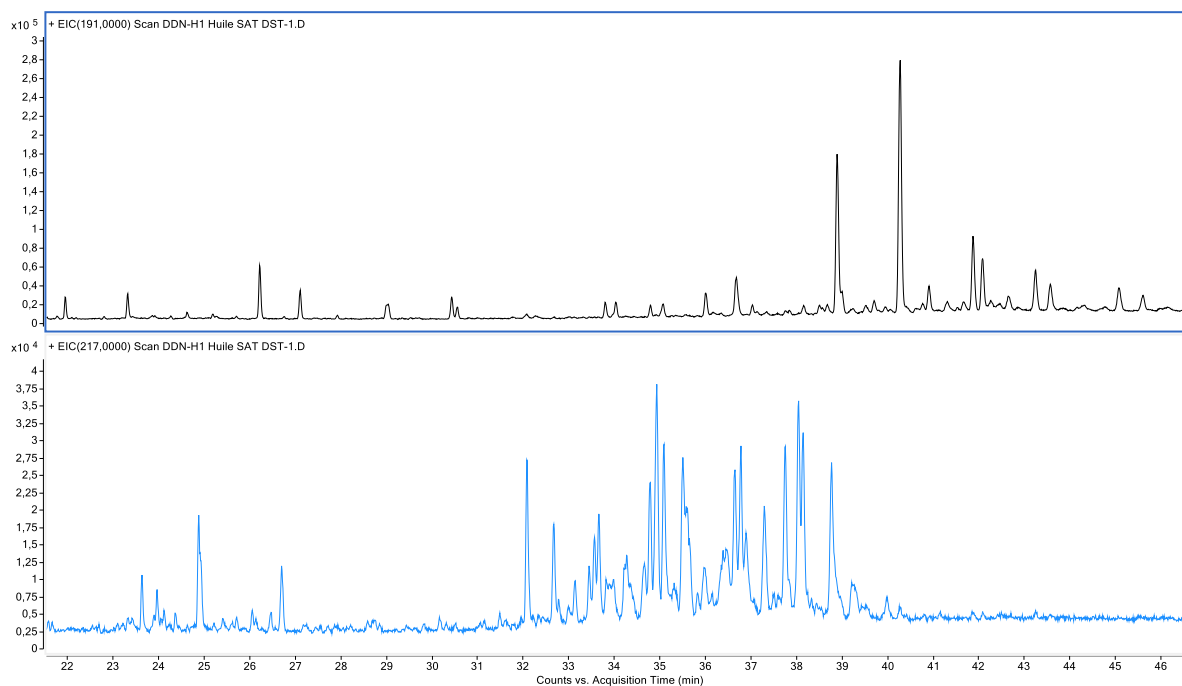
- Extrait du sondage N° 01 (EX-1) :

Figure A.5 : Fragmentogramme de la fraction saturée de l'extrait du sondage EX-1.

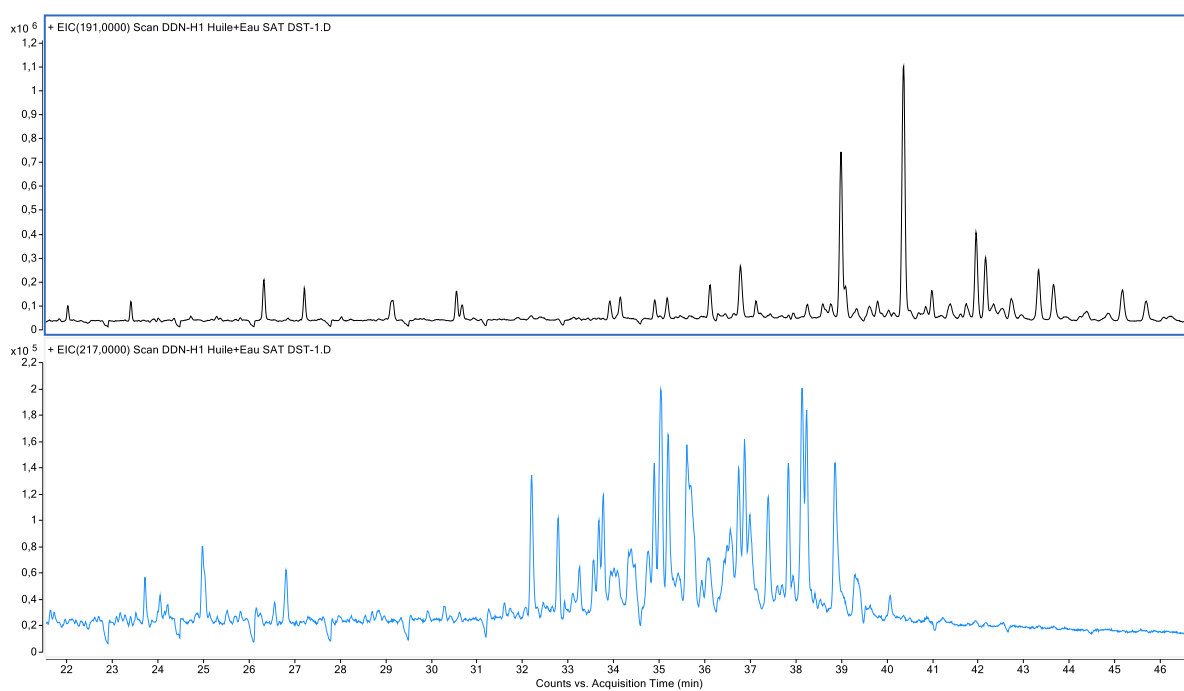
- Extrait du sondage N° 02 (EX-2) :

Figure A.6 : Fragmentogramme de la fraction saturée de l'extrait du sondage EX-2.

- **Extrait du sondage N° 03 (EX-3) :**

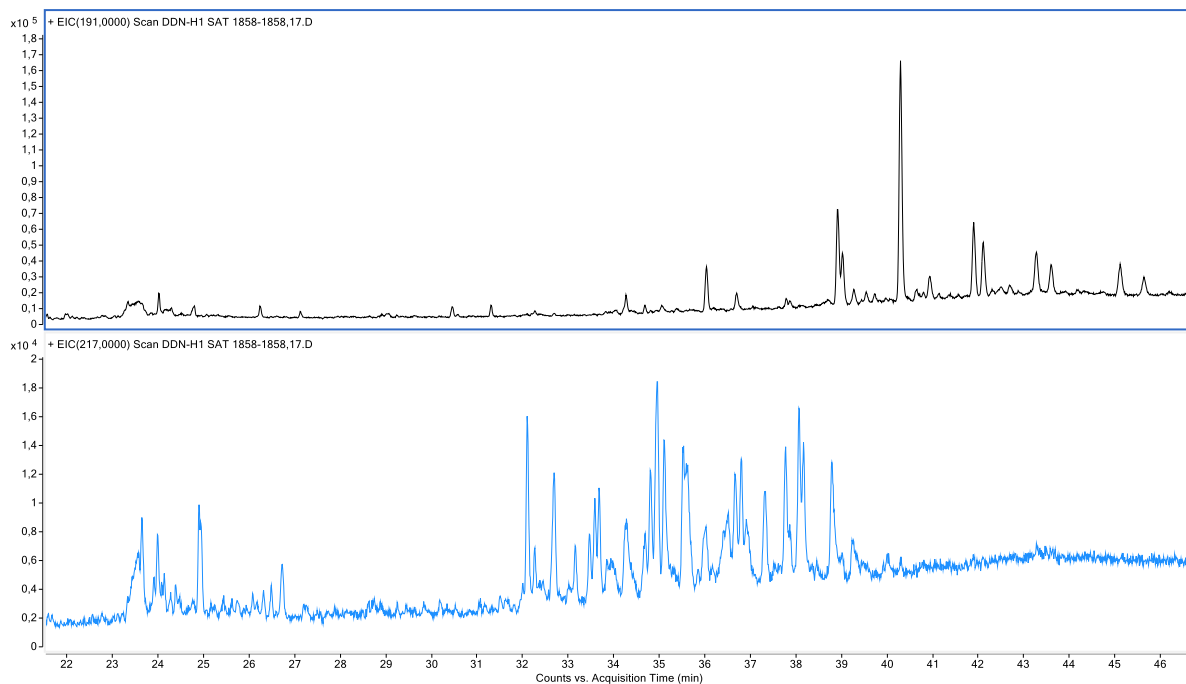


Figure A.7 : Fragmentogramme de la fraction saturée de l'extrait du sondage EX-3.



Les Fragmentogrammes GC/MS

Biomarqueurs aromatiques

(m/z =178-192-198 et 206)

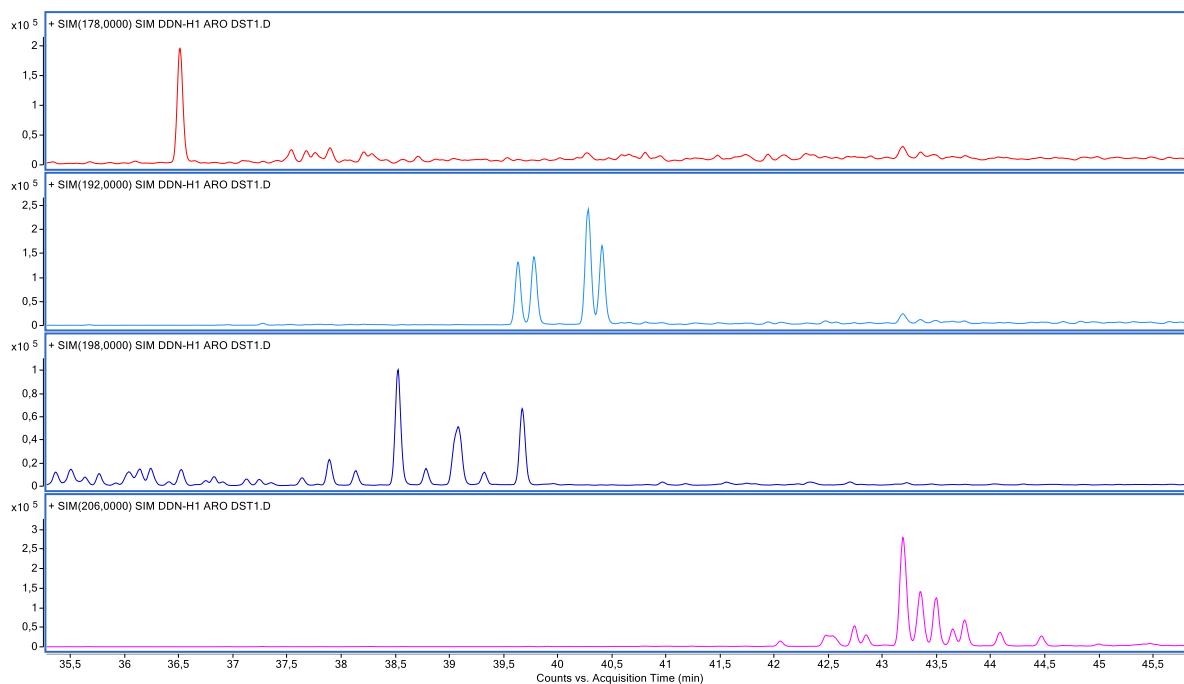
- Extrait du sondage N° 01 (EX-1) :

Figure A.8: Fragmentogramme de la fraction aromatique de l'extrait du sondage EX-1

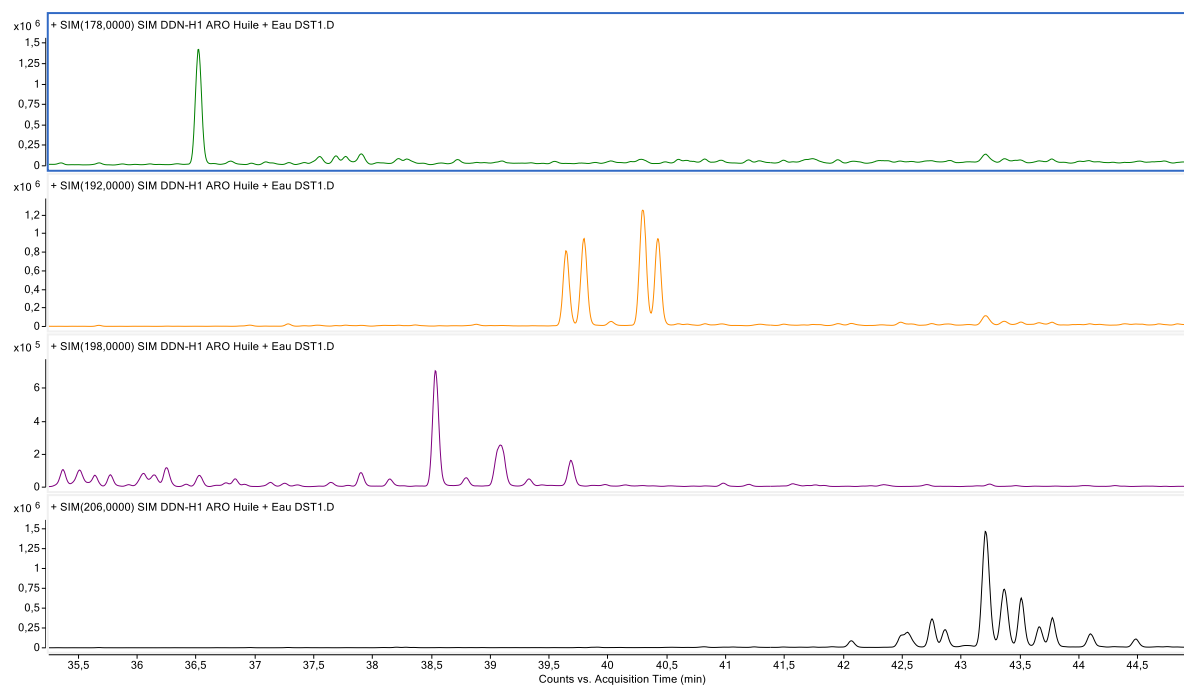
- Extrait du sondage N° 02 (EX-2) :

Figure A.9 : Fragmentogramme de la fraction aromatique de l'extrait du sondage EX-2.



Les Résultats exploités

TABLEAU N°1 :

Puits	Cotes (m)	C23 Tricy	C24 Tricy	Ts	Tm	C30 Hop
HEKW-1	HEKW-1 2781,75	10022,9	5482,2	12936,01	19858,51	119829,5
	HEKW-1 2783,66	8743,74	4313,9	8285,61	16695,27	80632,11
	HEKW-1 2787,64	3605,09	372,99	1737,14	3291,22	20747,72
	HEKW-1 2792,61	1117,8	459,45	2057,35	2299,06	16545,93
	HEKW-1 2795,82	3444,32	399,77	1790,52	3962,91	26690,09
	HEKW-1 2798,83	6318,63	1004,1	2827,12	9918,96	53818,6
	HEKW-1 2806,94	5581,4	1318,3	2899,09	11636,24	56580,89
AFS-1	AFS-1 1903,44	1104,99	123,06	133,87	1044,53	3602,23
	AFS-1 1906,64	551,56	231,74	680,73	1390,63	5667,22
	AFS-1 1911,61	292,42	110,09	92,01	200,4	355,84
HEK-3	HEK-3 2810,07	934,01	315,89	651,09	2171,31	9791,55
	HEK-3 2817,02	12774,53	2506,2	6012,33	23948,37	132037,7
DKMK-1	DKMK-1 1589,43	1886,51	1294,3	2158,16	2895,83	18193,06

Tableau A.1: Résultats obtenus par CPGC des extraits.

TABLEAU N°2 :

Puits	Cotes (m)	C29 Stérane <i>αα</i> 20S	C29 Stérane <i>ββ</i> 20R	C29 stérane <i>ββ</i> 20S	C29 stérane <i>αα</i> 20R
HEKW-1	HEKW-1 2781,75	8797,12	3893,94	1906,93	10842,07
	HEKW-1 2783,66	6201,66	2333,69	1203,23	7410,76
	HEKW-1 2787,64	1960,14	955,46	491,34	2448,84
	HEKW-1 2792,61	4911,96	2768,47	1517,65	6247,89
	HEKW-1 2795,82	1650,12	747,43	387,04	2122,79
	HEKW-1 2798,83	3724,55	2070,65	1222,49	4536,63
	HEKW-1 2806,94	4911,96	2768,47	1517,65	6247,89
AFS-1	AFS-1 1903,44	755,02	290,04	242,17	956,04
	AFS-1 1906,64	675,59	249,89	175,44	732,9
	AFS-1 1911,61				
HEK-3	HEK-3 2810,07	750,81	353,13	256,65	693,36
	HEK-3 2817,02	12637,57	7216,01	4077,02	12103,89
DKMK-1	DKMK-1 1589,43	1976,6	681,27	392,94	2134,98

Tableau A.2 : Résultats obtenus par GC/MS de fraction saturée des extraits.

TABLEAU N°3 :

Extrais	C20	C28R	P	1-MP	2-MP	3-MP	9-MP	4-MDBT	1- MDBT
EX1	3927,96	5985,7	4 375,39	5 625,55	5404,23	3865,52	8739,16	707,69	307,44
	6114,46	8207,83	1 227,44	3 014,07	2362,68	1646,83	4540,81	423	421,45
	1637,69	5021,23	2 097,91	2 634,87	2268,66	1546,06	4406,98	362,33	177,3
	3892,12	8347,09	3 841,23	6 658,68	5195,06	3735,82	9584,96	652,51	392,95
	2126,66	5895,58	3 957,30	3 187,35	2269,64	1624,51	4447,7	476,51	186,08
	3885,75	9159,31	14 148,51	11 439,94	10111,4	7906,07	15034,96	1343,87	484,82
	3262,65	12450,09	3 144,41	8 856,36	6592,39	4544,83	12442,99	1095,15	1543,5
EX2	273,1	1575	19 819,78	9 328,63	9658,58	7057,01	10851,33	2528,48	1646,17
	809,3	2002	1 747,11	2 296,68	1685,64	1260,28	2447	361,56	233,1
	-	-	742,44	401,51	233,65	163,29	288	11,17	6,74
EX3	3204,45	3513,57	11 306,70	11 502,52	9003,38	7071,4	16502,69	4173,61	3971,67
	3592,6	18309	4 771,45	8 428,22	6462,48	4602,44	12211,89	2314,31	2708,02
EX4	2213,55	11291,8	13 179,57	13 176,57	7994,99	5255,4	10706,28	1783,11	1270,55

Tableau A.3 : Résultats obtenus par GC/MS de la fraction aromatique des extrais.

BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

[1] : Benyahia Amel et Fecih Soumia. Etude géochimique des huiles et extraits des roches du bassin Oued Maya. UMBB, PFE. Page 3. Juin 2017.

[2] : M. Maziz et O. Elfaradji .étude géochimique de la partie est du bassin de Berkine .PFE, 2012.

[3] : Mehenni Nabila. Étude géochimique du permis de M'zaid et du gisement de Hassi Massaoud, rapport d'habitation, DTD.2009.

[4] : M. Alliliche. Étude géochimique des huiles et extrait du bassin d'Illizi Sonatrach.2015.

[5] : Belghit Chafik. Nouvelle corrélation pour détermination des propriétés physique et thermodynamique des hydrocarbures et des fraction pétrolière, université 8 mai 1945 Guelma. Page 5. 10 janvier 2019.

[6] : Eric Tocqué et Christine Rtavers. pétrole- de la matière organique aux pétroles bruts, technique de l'ingénieur. Janvier 2010.

[7] : British Petroleum statical Review of World Energy. 16Juin 2014

[8] : Chadouli Kheira. Caractérisation pétrographique appliquée à lamodélisation pétrolière : Etudes de cas. Page 10. 14 décembre 2013.

[9] : Khetari Youssef et Chalh Abdessalam .méthode d'exploration pétrolière : interprétation sismique région Touktimtd' essaouira ONHYM-RABAT. Page 17. 10 juin 2014.

[10] : Boudis. Rapport interne, Sonatrach, Boumerdes CRD.caractérisation géochimique des huiles de bassin de Berkine.2001.

[11] : Mahdaoui Fatma. Étude expérimentale du comportement géochimique du couple Re-Os dans le pétrole durant l'évolution d'un système pétrolier. Université de lorraine .faculté des sciences et technologies. 09 décembre 2013.

[12] : Mokri yassin. Caractérisation géochimique de la matière organique du silurien argileux de la région de Rhourde Nouss, bassin de berkine. 2015.

[13] : R .Coss. Technique d'exploitation pétrolière. Le gisement, institut français de pétrole. 1998.

[14] : Tammam Al darouiche .Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute Safaniya (Moyen Orient) : étude expérimentale, schéma cinétique par classes moléculaires etimplications géochimiques. Thèse de doctorat, université paris 6. Page 28-29. 11 juillet 2005.

- [15] : Isabelle Deniau. Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile Oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques. Thèse de doctorat. Université paris 6. Page 25-26, 19 décembre 2002
- [16] : Soltani Mohamed. Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Thèse de doctorat, université paris 6. Page 17-21. 18 juin 2004.
- [17] : Khelil Fatma Zohra et Radji Amel. Évaluation du potentiel hydrocarbonoclaste des bactéries marines isolées de la côte oranaise, page 09.2015.
- [18] : Harrouche Abdelhamid. Bakhoya Izzedine . Abdallah Abdallah. Etude de la précipitation des asphaltènes dans la zone1 de Hassi Messaoud.université d'ourgla, page 11.25 mai 2016.
- [19] : Sachez Noé Piedad. Thèse de doctorat, L'université de nancy1, Prospection des hydrocarbures par une approche intégrée de pétrographie, Géochimie et modélisation de la transformation de la matière organique, 2004.
- [20] : Jean Jacques Biteau et François Baudin, géologie du pétrole, livre. p 104, 07 Juin 2017.
- [21] : 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. P 89.Décembre 2014.
- [22] : Hantzsch . M.A. Précis de la stéréochimie. Paris. Georges Garré.1896.
- [23] : Combette. P et Ernoult .I. physique des polymères .structure .fabrication.emploi. Montréal « Québec » Presses internationales polytechnique.2005.
- [24] : Kirkiacharian .S. Guide de chimie médicinale et médicament. Paris .Lavoisier.2010.
- [25] : Rabasso .N. Chimie organique. Belgique .De Boeck Supérieures. 2018.
- [26] : Rabasso. N. Chimie organique. Belgique. De Boeck et larcier, 2007.
- [27] : Petres. Kenneth. E. Walters .C. C.et Moldowan . M. the biomarker Guide. Biomarkers and isotopes in environnement and Human Hisrory .Royaume-Uni. cambridge University Presse. 2005. P 451.
- [28] : Fatiha Mekki Daouadji. Etude géochimique de la matière organique Siluro-dévonienne et les huiles réparties dans le permis de recherche In Amenas. Thèse de magister. Institut algérienne du pétrole. Algérie. Boumerdes. 2001.
- [29] : Moulouel Nadja. Étude géochimique de la matière organique siluro-dévonienne et les huilesdu permis in-Amenas bassin d'Illizi. IAP Boumerdes 2005.
-

- [30]: Durand. B (2003). A history of organic Geochemistry. Oil and Gas Science and Technology. Revue de l'institut français de pétrole. Vol (58).N 2. P 203-231.
- [31] : Sefia. Soumia. Caractérisation géologique des huiles du gisement de Hassi-Messaoud. Mémoire de fin d'étude. IAP. Boumerdes. 1999.
- [32] : Peters. Kenneth .E et Moldowan J.M.The Biomarker Guide .interpreting moléculaire fossiles in petroleum and ancient sediments. Etats Unis.1993. P 362
- [33] : Yahiat. Abd el ghani. Etude géochimique des huiles et des extraits du bassin d' oued Mya.Rapport interne. Division Laboratoire / Sonatrach. Boumerdes .2015.
- [34] : Penchev. P.I. Etude des procédés d'extraction et purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de technique séparative à bases et hautes pressions .thèse doctorat de l'université de Toulouse. France.2010.
- [35] : Debbab. M. Contribution a l'étude de résidus d'une formulation de cypermethrine dans certains légumes et leur effet sur l'activité antioxydant de ces denrées .Thèse de doctorat de l'université Mohammed facultés des sciences rabat-Maroc. Maroc.2014.
- [36] : Meziane.S.Drouech. A. Etude géochimique du bassin d'oued Mya. Rapport interne. Division Laboratoire / Sonatrach. Boumerdes.2008.
- [37] : Dag. A. Karlsten. Analysis of Petroleum Fractions by TLC-FID. Applications to Petroleum Reservoir Description.Pergamon Press Limited. 1991.
- [38] : Bouchonnet. S .La spectrométrie de masse en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse .Tec & Doc Lavoisier. Paris. 2009. P 195.
- [39] : Hoffmann. H. Charrette. J. Stroobant. V. Spectrométrie de masse cours et exercices corrigés. Dunod .1999 . P 399.
-

Résumé

Le Nord algérien attire l'attention des explorateurs pétroliers à cause de la présence de gisements d'huile, ainsi que les importants indices d'huile et de gaz rencontrés au cours des forages. Le bassin du Sud Est constantinois fait partie de l'Atlas saharien Sud oriental, il est situé à environ 570 km au Sud Est d'Alger, ce bassin sédimentaire est d'orientation Nord Est-Sud Ouest et à remplissage Crétacé-Tertiaire. Cette étude s'intéresse à la caractérisation géochimique des extraits de la roche mère du bassin Sud Est constantinois, afin de déterminer le type de la matière organique et leur origine, le milieu d'évolution, ainsi que le degré de maturation de ces huiles. Plusieurs échantillons d'huiles des extraits de la roche-mères ont été analysés par les méthodes pyrolytiques (C.O.T et pyrolyse), permettent d'évaluer la richesse des roches mères en matière organique sédimentaire. Différentes fractions ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse capillaire « CPGC » et la chromatographie en phase gazeuse capillaire couplée à la spectrométrie de masse « GC/MS », enfin l'étude de la fraction aromatique par la même méthode prouve la maturation des extraits.

Summary

The Algerian north attracts the attention of oil explorers because of the presence of oil deposits, as well as the significant oil and gas showings encountered during drilling. The South East Constantine basin is part of the South East Saharan Atlas, it is located about 570 km South East of Algiers, this sedimentary basin is oriented North East-South-West and filling Cretaceous – Tertiary. This study is interested in the geochemical characterization of extracts from the source rock of the South East Constantine basin, in order to determine the type of organic matter and their origin, the environment of evolution, as well as the degree of maturation of these oils. Several oil samples from the extracts of the source rock were analyzed by pyrolytic methods (TOC and pyrolysis), making it possible to assess the richness of the source rocks in sedimentary organic matter. Different fractions were analyzed by capillary gas chromatography "CPGC" and capillary gas chromatography coupled with mass spectrometry "GC / MS", finally the study of the aromatic fraction by the same method proves the maturation of the extracts.

