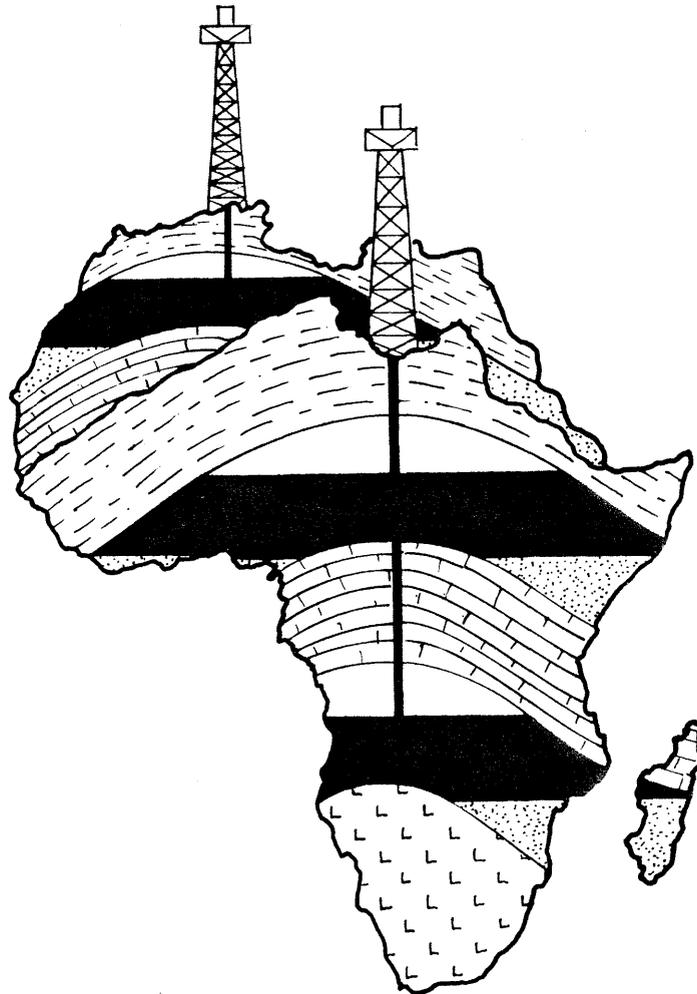


UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
Faculté des Sciences
Laboratoires de Géologie Générale

ETUDE GEOCHIMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE PAR PYROLYSE

Caractérisation des roches à kérogène et des bitumes
par pyrolyse comparative et analyse cinétique.
Application au secteur pétrolier du Bas Zaïre – Angola



Volume I

Dissertation présentée en vue de l'obtention du grade de
DOCTEUR EN SCIENCES
par

Damien DELVAUX de FENFFE

Louvain-la-Neuve
Octobre 1988

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
Faculté des Sciences
Laboratoires de Géologie Générale

**ETUDE GEOCHIMIQUE
DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE
PAR PYROLYSE**

**Caractérisation des roches à kérogène et des bitumes
par pyrolyse comparative et analyse cinétique.
Application au secteur pétrolier du Bas Zaïre – Angola**

Volume I

Dissertation présentée en vue de l'obtention du grade de
DOCTEUR EN SCIENCES
par

Damien DELVAUX de FENFFE

Louvain-la-Neuve
Octobre 1988

Fortis Fide Fretus



AVANT - PROPOS

Ce travail est le fruit d'une étroite collaboration entre le Laboratoire de Géochimie de Labofina-exploration (Centre de recherches du groupe Pétrofina) et les Laboratoires de l'Université Catholique de Louvain à Louvain-la-Neuve.

Je tiens en premier lieu à adresser ma gratitude au professeur D. Laduron qui fut mon premier promoteur de thèse et qui a accepté ensuite de céder ce rôle au professeur H. Martin au début de mes travaux en Géochimie Organique. En acceptant de participer à mon jury, il m'honore d'une considération qui me touche beaucoup.

Mes remerciements s'adressent ensuite au professeur H. Martin qui a accepté de devenir le promoteur de ma thèse dont le domaine lui était relativement nouveau. Je retiens tout spécialement sa disponibilité constante, ses critiques constructives et ses nombreuses suggestions concernant le traitement des données et l'interprétation des résultats. Il a mis son laboratoire et ses moyens logistiques et informatiques à ma disposition afin que je puisse travailler dans les meilleures conditions. Il a participé activement aux nombreuses réunions de travail, pour la révision des différents chapitres de ma thèse.

C'est le Docteur P. Leplat, directeur du Laboratoire de Géochimie et de Géologie de Labofina - Exploration qui a été l'instigateur de ces recherches et en a été le co-promoteur. Il m'a accueilli dans son laboratoire en me fournissant toute l'aide nécessaire et en mettant son personnel à mon entière disposition. C'est lui qui a proposé et défendu le projet initial auprès de la direction de Pétrofina-Exploration et qui a ensuite entamé les négociations avec l'Université de Louvain pour rendre possible la réalisation de cette thèse. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir choisi pour mener à bien ce projet. Une profonde amitié et une confiance mutuelle se sont développées au cours de ces années de passionnantes recherches. Il me restera le souvenir d'un homme prudent mais résolument tourné vers l'avenir. J'ai également apprécié la patience et l'obstination avec lesquelles il a lu et relu mes manuscrits en y apportant de nombreuses critiques et suggestions.

En me proposant un contrat de recherche à Labofina, la direction de la section Géologie du Département Exploration-Production du groupe Pétrofina, et tout spécialement Mrs G. Fortems et P. Rousseau m'ont donné l'occasion de réaliser ce travail. J'espère avoir mérité leur confiance et avoir rempli pleinement le contrat que nous avons conclu ensemble. Je les remercie également de leurs encouragements et marques d'intérêt réguliers, d'avoir favorisé la recherche des données géologiques nécessaires dans les archives de leur département et de m'avoir autorisé à en publier les résultats.

Je voudrais ensuite remercier les autres membres du jury qui ont accepté de consacrer une partie de leur temps pour juger ce travail : les professeurs J. Moreau et P. Rouxhet de L'U.C.L.

Je suis redevable à tous ceux qui m'ont enseigné les bases de cette belle discipline qu'est la géologie et qui ont suscité en moi l'enthousiasme et la rigueur nécessaires à la démarche scientifique: les professeurs P. de Béthune, R. Conil, D. Laduron, A. Lees, H. Martin, J. Moreau et J. Verkaeren de l'Université de Louvain et J. Bellière de l'Université de Liège.

Je dois une grande reconnaissance à Mr J. Paulet du Laboratoire de Géochimie de Labofina-Exploration, qui m'a initié à la science de la géochimie organique, qui m'a fait part de sa longue expérience, qui m'a orienté dans les recherches bibliographiques, qui a assuré le support technique pour la méthodologie analytique et avec qui j'ai eu de nombreuses et fructueuses discussions.

J'ai eu avec Mrs B. Bjoroy et H. Solli (I.K.U., Norvège) des échanges de vues intéressantes lors de leurs passages à Labofina.

De Labofina-Exploration, je remercie Mr M. Van der Stricht pour ses conseils en chromatographie en phase gazeuse, Mr M. Meijer et Mme E. Godefroid, de leurs apports d'ordre géologique et stratigraphique sur le secteur Bas Zaïre - Angola et B. Poot, de l'intérêt qu'elle a manifesté pour mes recherches.

A l'Université de Louvain, Mrs J.N. Bolle, A. Navarre et F. Sondag m'ont aidé avec beaucoup d'amabilités à réaliser des extractions sélectives en vue de déterminer la constitution minérale de quelques échantillons.

La réalisation de ce travail a également été favorisée en grande partie grâce à l'appui technique qui m'a été apporté par de nombreuses personnes, pour la préparation des échantillons, les analyses géochimiques, le traitement informatique et la dactylographie des différents rapports et résumés. Parmi elles, j'ai le grand plaisir de remercier très chaleureusement Mrs J.M. Vankerk, L. Mailleu, D. Van Hoof, H. D'Haese et Mmes M. Melotte et M.J. Brouhon, du Laboratoire de Géochimie de Labofina-Exploration; Mr J. Wautier, Mmes A. Iserentant, C. Noël et F. Reeff et Mlle M. Tempere du Laboratoire de Géologie Générale de Louvain.

Enfin, je suis heureux de témoigner ici ma profonde reconnaissance envers mes parents à qui je dois la découverte des sciences et qui m'ont aidé à divers titres au cours de ce travail. Je les remercie tout particulièrement pour leur aide précieuse à la révision finale du manuscrit.

Mon épouse Claire a réalisé le dessin de la page de garde. Je lui dédie cette thèse, à elle, qui a su m'encourager et m'aider tout au long de ce travail, en acceptant bien des sacrifices.

RESUME

La pyrolyse est une technique d'analyse géochimique de la matière organique des roches sédimentaires. Une des méthodes de pyrolyse actuellement les plus utilisées en exploration pétrolière est la méthode *Rock-Eval* (Espitalié & al., 1977). Elle présente de nombreux avantages mais elle comporte néanmoins une série d'insuffisances qui en limitent la précision des résultats et l'étendue des domaines d'application.

Nous avons cherché à développer la méthode *Rock-Eval* dans le but de réduire ces insuffisances et de réaliser une exploitation maximale des données expérimentales. Les principaux apports de ce travail sont: (1) le développement d'une nouvelle méthode de *pyrolyse comparative*, (2) la mise au point d'une technique d'estimation quantitative de la production, expulsion et accumulation du pétrole dans les roches à kérogènes et les roches réservoirs et (3) l'élaboration d'une méthode de caractérisation cinétique du kérogène et des résines + asphaltènes.

La pyrolyse comparative permet l'analyse globale et complète de toutes les fractions de la matière organique des roches. Elle consiste à analyser deux fois chaque échantillon par pyrolyse *Rock-Eval*: la première fois, sur la roche brute et la seconde fois, sur la roche extraite au dichlorométhane ou au chloroforme. Une troisième courbe de pyrolyse est obtenue par différence entre les courbes de la roche extraite et de la roche brute. Cette nouvelle courbe représente l'ensemble de la fraction organique soluble (bitume). Elle est subdivisée en trois fractions: *S1* (vaporisation des hydrocarbures légers en C_{25}^-), *S1'* (vaporisation des hydrocarbures lourds en C_{20}^+) et *S2'* (pyrolysats des résines + asphaltènes). La fraction *S2* contient uniquement les produits de pyrolyse du kérogène. La fraction *S1* a pratiquement la même composition que celle de la méthode *Rock-Eval* classique et la somme (*S1'+S2'+S2*) correspond à la fraction *S2* de cette même méthode. La teneur totale en bitume est représentée dès lors par la somme (*S1+S1'+S2'*). La pyrolyse comparative permet ainsi une meilleure distinction entre le bitume et le kérogène dans les échantillons. Elle permet aussi d'obtenir une courbe de pyrolyse pour les résines + asphaltènes, qui sera fort utile pour leur caractérisation géochimique ultérieure. Les teneurs relatives des quatre classes de composés sont exprimées par de nouveaux indices de production.

La quantification de la genèse du pétrole par le kérogène est effectuée en déterminant un *Indice de Production Estimée (IPE)*, d'après les valeurs des paramètres *S2*, *IH* et *TMax* et en remontant aux valeurs initiales *S2₀* et *IH₀* dans un diagramme *IH-TMax*. Cette méthode permet de calculer les quantités de pétrole produit, expulsé ou accumulé dans un échantillon de roche. En considérant l'ensemble des échantillons appartenant à une même formation sédimentaire, il devient possible de caractériser quantitativement la migration primaire. Une série de *Taux d'Expulsion*, *d'Accumulation*, *d'Immobilisation* et de *Transfert Interne* sont calculés pour pouvoir établir une classification des formations de roches mères et des roches réservoirs sur des bases quantitatives.

L'étude cinétique de la pyrolyse a été entreprise pour une grande variété de roches mères et de roches réservoirs, à partir des courbes de pyrolyse du kérogène (*S2*) et des résines + asphaltènes (*S2'*) obtenues par pyrolyse comparative. Les paramètres cinétiques sont calculés par la formulation de *Freeman & Carroll* (1958), en assumant une réaction globale avec une énergie d'activation unique et un ordre de réaction non nécessairement unitaire. La précision et la représentativité des résultats sont améliorées grâce à un traitement statistique des données cinétiques. Les résultats montrent que le mécanisme cinétique global de la pyrolyse du kérogène et des résines + asphaltènes dépend de leur composition et de leur structure chimique. Pour les kérogènes, les valeurs de l'énergie d'activation *E* et de l'ordre de réaction *n* dépendent du type et du degré d'évolution. Les valeurs de *E* sont comprises entre 20 et 80 Kcal/mole et celles de *n*, entre 0.5 et 3.5. Des diagrammes de référence sont établis à partir de ces données, pour la caractérisation du type et de l'état d'évolution du kérogène. Le même principe peut être appliqué à l'étude des résines + asphaltènes de bitumes provenant de roches mères en cours de production. Il y a une bonne correspondance entre les paramètres cinétiques des kérogènes et des résines + asphaltènes. En établissant de nouveaux diagrammes de référence, il devient possible de différencier les résines + asphaltènes produits par des roches à kérogène de type I, II ou III. Leur niveau d'évolution est donné par la température de genèse maximale d'hydrocarbures pendant la pyrolyse. La combinaison de la pyrolyse comparative et de la caractérisation cinétique est un nouvel outil géochimique pour l'étude du kérogène et des résines + asphaltènes. Ces méthodes présentent entre autres un grand intérêt pour l'étude du bitume des roches réservoirs car elles permettent de déterminer le type de kérogène dont sont issus les résines + asphaltènes.

Des tentatives de simulation mathématique de la genèse du pétrole dans les sédiments ont également été réalisées à partir de différents modèles cinétiques.

Toutes ces techniques ont été appliquées à l'étude géochimique du secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola, dans le bassin de marge continentale passive du Bas Congo - Gabon. On a pu ainsi préciser, entre autres, les caractéristiques des principaux horizons de roches mères et de roches réservoirs, tout en proposant l'origine la plus probable de l'huile contenue dans ces dernières.

SUMMARY

Pyrolysis is a valuable technique for the geochemical characterization of organic matter in sedimentary rocks. The *Rock-Eval* method (Espitalié & al., 1977), the main pyrolysis technique currently used in petroleum exploration, has many advantages. However, it has some disadvantages which limit the precision of the results and the extent of its application.

In the present study, the *Rock-Eval* method has been developed in an attempt to overcome these inadequacies and to allow maximum use of the experimental data. The three main improvements are (1) a new comparative pyrolysis method, (2) a technique for quantitative estimation of the rate of production, expulsion and accumulation of bitumen in source and reservoir rocks; and (3) a kinetic method for geochemical characterization of kerogen and resins + asphaltenes.

The new comparative pyrolysis technique has been designed for the global and exhaustive analysis of insoluble and soluble fractions of sedimentary organic matter. It comprises a double analysis of each sample by classic *Rock-Eval* pyrolysis. The first analysis is performed on whole rock sample while the second is carried out on a previously extracted sample with dichloromethane or chloroforme as solvent. A third pyrolysis curve is computed by subtracting the pyrolysis curve of the extracted sample from that of whole rock sample. This new curve represents the soluble organic matter fraction as a whole (bitumen). It can be further subdivided into three fractions: $S1$ (volatilisation of C_{25} - light hydrocarbons), $S1'$ (volatilisation of C_{20+} heavy hydrocarbons) and $S2'$ (hydrocarbons from the pyrolysis of resins + asphaltenes). The $S2$ fraction only contains hydrocarbons from kerogen decomposition. The $S1$ fraction has virtually the same composition as that obtained by the classic *Rock-Eval* method (Espitalié & al., 1977) and the sum ($S1'+S2'+S2$) corresponds to the classic $S2$ fraction. The total bitumen yield is expressed as the sum ($S1+S1'+S2'$). Comparative pyrolysis allows a better distinction between kerogen and bitumen in rock samples. Comparative pyrolysis also provides pyrolysis curves for resins + asphaltenes which are of great interest for their geochemical characterization. The relative yields of the four groups of components are expressed by new production indices.

The quantitative estimation of bitumen generation in source rocks is performed by computation of an *Estimated Production Index (IPE)*. This new index is obtained from the *Rock-Eval* parameters $S2$, IH and TM_{max} by estimating initial values of $S2_0$ and IH_0 in a $IH-TM_{max}$ diagram. The quantity of bitumen generated in, expelled from or accumulated in each sample can thus be determined. By considering all samples from a given sedimentary formation, the primary migration can be determined. New parameters are proposed for the quantitative characterization and classification of source or reservoir formations: *Rates of Expulsion, Accumulation, Immobilization and Internal Transfer*.

The kinetics of *Rock-Eval* pyrolysis has been investigated for a wide range of source and reservoir rocks. Pyrolysis records for kerogen ($S2$) and resins + asphaltenes ($S2'$) were obtained by comparative pyrolysis. The kinetic parameters are computed by the *Freeman & Carroll* method (1958), assuming a global reaction with a single apparent activation energy and a reaction order which is not necessarily equal to unity. The kinetic data were treated statistically to ensure results better reproductibility and representativity. Results show that the global kinetic mechanism for the pyrolysis of kerogen and resins + asphaltenes is related to their chemical composition and structure. For kerogens, the values of activation energy E and reaction order n depend on type and maturity. Values of E are found to be 20 to 80 Kcal/mole. Values of n lie between 0.5 to 3.5. Using these data, references diagrams have been established for the kinetic characterization of kerogen type and maturity. The same procedure can be used for the study of resins + asphaltenes from bitumens of active source rocks. There is a close relationship between the kinetic parameters of kerogens and resins + asphaltenes. By establishing new references diagrams, resins + asphaltenes produced from type I, II or III kerogen can be differentiated. Maturity level can be evaluated by the temperature of maximum hydrocarbon generation during comparative pyrolysis. The combination of comparative pyrolysis and kinetic characterization is a new geochemical tool for the study of kerogens and resins + asphaltenes. These methods are particularly applicable to the study of bitumens of reservoir rocks, for the determination of the type of kerogen from which resins + asphaltenes were derived.

Mathematical simulations of petroleum genesis in sediments have been performed using different kinetic models.

These new geochemical tools have been successfully applied to basin analysis on the Bas Zaïre - Angola continental margin. They were used for the geochemical characterization of the main formations of source and reservoir rocks and for determining the probable origin of the oil recovered from the latter.

PLAN GENERAL

V O L U M E I

AVANT PROPOS	i
RESUME	iv
SUMMARY	v
PLAN GENERAL	vi

CHAPITRE I: INTRODUCTION 1

- I.1. ORIGINE ET DEVELOPPEMENT DE LA GEOCHIMIE ORGANIQUE
- I.2. OBJETS DE LA GEOCHIMIE ORGANIQUE
- I.3. OBJECTIFS DU TRAVAIL
- I.4. ORGANISATION DU TRAVAIL

CHAPITRE II: METHODOLOGIE ANALYTIQUE 11

- II.1. INTRODUCTION
- II.2. NOTIONS GENERALES SUR LA PYROLYSE
- II.3. METHODES D'ANALYSE GEOCHIMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE
- II.4. METHODES DE DEGRADATION CONTROLEE DU KEROGENE

CHAPITRE III: DEVELOPPEMENT DES METHODES DE PYROLYSE (Pyrolyse 31 Comparative)

- III.1. ANALYSE DETAILLEE DU BITUME PAR PYRO-CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE
- III.2. ANALYSE GLOBALE DU BITUME PAR PYROLYSE COMPARATIVE
- III.3. ANALYSE DU CO₂ ORGANIQUE PAR PYROLYSE
- III.4. ASPECTS QUANTITATIFS DE LA PYROLYSE ROCK EVAL
- III.5. RESUME ET CONCLUSIONS

CHAPITRE IV: ETUDE CINETIQUE DE LA GENESE D'HYDROCARBURES PAR 75
PYROLYSE

- IV.1. INTRODUCTION
- IV.2. THEORIE CINETIQUE DES REACTIONS DE DEGRADATION THERMIQUE
- IV.3. CALCUL DES PARAMETRES CINETIQUES DES COURBES DE PYROLYSE
- IV.4. CARACTERISATION CINETIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE
- IV.5. RESUME ET CONCLUSIONS

CHAPITRE V: ETUDE GEOCHIMIQUE DU SECTEUR PETROLIER BAS ZAIRE - ANGOLA . 145

- V.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE DU SECTEUR BAS ZAIRE - ANGOLA
- V.2. ETUDE GEOCHIMIQUE DES KEROGENES ET DES BITUMES PAR PYROLYSE
- V.3. PRODUCTION ET MIGRATION DU PETROLE
- V.4. CORRELATIONS GEOCHIMIQUES
- V.5. RESUME ET CONCLUSIONS

CHAPITRE VI: MODELISATION CINETIQUE DE LA GENESE DU PETROLE DANS 203
LES SEDIMENTS

- VI.1. INTRODUCTION
- VI.2. ESSAI DE MODELISATION AVEC LA METHODE DE *FREEMAN & CARROLL*
- VI.3. MODELES CINETIQUES POUR DIFFERENTS TYPES DE MATIERE ORGANIQUE
- VI.4. SIMULATION DE LA GENESE DU PETROLE DANS LE SECTEUR BAS ZAIRE - ANGOLA
- VI.6. RESUME ET CONCLUSIONS

CHAPITRE VII: CONCLUSIONS GENERALES 227

- VII.1. DEVELOPPEMENT DES METHODES DE PYROLYSE - PYROLYSE COMPARATIVE
- VII.2. ASPECTS QUANTITATIFS DE LA PYROLYSE
- VII.3. CARACTERISATION CINETIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE PAR PYROLYSE
- VII.4. GEOCHIMIE DU SECTEUR PETROLIER DU BAS ZAIRE - ANGOLA
- VII.5. MODELISATION DE LA GENESE DU PETROLE DANS LES SEDIMENTS
- VII.6. CONCLUSIONS FINALES

BIBLIOGRAPHIE 239

-+oO+-

V O L U M E I I

FIGURES & TABLEAUX

V O L U M E I I I

ANNEXES

- ANNEXE I : Résumé des principaux concepts de la géochimie organique.
- ANNEXE II : Glossaire des termes spécialisés.
- ANNEXE III : Données de base se rapportant au chapitre III (pyro-chromatographie, pyrolyse comparative, chromatographie MPLC et analyse du CO₂ organique par pyrolyse).
- ANNEXE IV : Données de base se rapportant au chapitre IV (analyse cinétique de la pyrolyse).
- ANNEXE V : Données de base se rapportant au chapitre V (étude géochimique du secteur Bas Zaïre - Angola).
- ANNEXE VI : Données de base se rapportant au chapitre VI (modélisation cinétique de la genèse du pétrole dans les sédiments).

--oOo--

C H A P I T R E I

CHAPITRE I : INTRODUCTION

PLAN

I.1. <u>ORIGINE ET DEVELOPPEMENT DE LA GEOCHIMIE ORGANIQUE</u>	<u>2</u>
I.2. <u>OBJETS DE LA GEOCHIMIE ORGANIQUE</u>	<u>3</u>
I.3. <u>OBJECTIFS DU TRAVAIL</u>	<u>6</u>
I.4. <u>ORGANISATION DU TRAVAIL</u>	<u>8</u>

--oOo+-

I.1. ORIGINE ET DEVELOPPEMENT DE LA GEOCHIMIE ORGANIQUE

Des épanchements naturels d'huile et de gaz à la surface de la terre sont connus depuis la plus haute antiquité. Des puits creusés à la main existaient déjà en 600 av J.C. (Hunt, 1979). Les premiers gisements pétroliers modernes ont été découverts en 1859 par Drake, dans l'état de Pennsylvanie, aux USA. Au début, les puits étaient forés arbitrairement, sans connaissances géologiques. En 1861, Andrew et Hunt montrent par des observations de surface, que les gisements connus à cette époque sont localisés dans des crêtes anticlinales. Il faut attendre 1920 pour que les techniques de prospection sismiques puissent être appliquées à la cartographie des surfaces structurales en profondeur. A ce moment, la prospection sismique des structures pièges commence à prendre toute son importance. Les premières découvertes de gisements dans des pièges stratigraphiques en 1930 montrent que, pour être efficace, la recherche des gisements pétroliers doit être effectuée avec de bonnes connaissances des principes des sciences de la terre, en appliquant toutes les techniques scientifiques disponibles (McNab, 1952).

La recherche pétrolière est une activité à hauts risques. Tout d'abord, d'importants champs pétroliers ont été rapidement découverts car ils étaient les plus accessibles et les plus évidents à trouver. La demande mondiale en pétrole étant en constante augmentation, les recherches se sont intensifiées, et il est rapidement apparu que le taux de découvertes significatives était en nette diminution, par rapport au nombre de forages effectués (Wagner & Iglehart, 1973). Jusque là, les techniques d'exploration étaient axées presque exclusivement sur la reconnaissance sismique de pièges structuraux et stratigraphiques, et sur la prospection géochimique de surface (détection d'émanations de gaz: Sackett, 1977). Ces difficultés ont montré que les méthodes sismiques sont insuffisantes à elles seules, pour établir si une structure favorable contient une accumulation d'huile ou de gaz commercialement exploitable. Il devint donc impératif de mieux comprendre les mécanismes de la genèse, de la migration et

de l'altération du pétrole, afin d'augmenter les chances de succès en exploration pétrolière (Ronov, 1958; Tissot, 1966).

De nombreux développements ont été réalisés en géochimie organique depuis les années 1970, dans les domaines théoriques et expérimentaux ainsi que dans l'application de la géochimie à l'exploration pétrolière (Welte, 1972; Tissot & Welte, 1978; Barker, 1979; Hunt, 1979; Perrodon, 1980; Tissot & Welte, 1984; Robert, 1985; Sassen, 1985; Connan, 1987). La géochimie organique propose actuellement des outils efficaces pour reconnaître les roches mères de pétrole, pour corréler les pétroles bruts avec les roches mères dont ils sont issus, et pour évaluer les possibilités pétrolières des bassins sédimentaires. Cela implique la connaissance des processus de formation des roches mères, de la genèse du pétrole à partir de celles-ci, et de sa migration vers les réservoirs. Les corrélations requièrent la compréhension des mécanismes de migration et des facteurs qui modifient la composition du pétrole, depuis la roche mère, jusqu'au réservoir. L'évaluation des bassins pétroliers est réalisée en intégrant l'ensemble des données géochimiques et géologiques dans des modèles mathématiques de la genèse du pétrole.

I.2. OBJETS DE LA GEOCHIMIE ORGANIQUE

La géochimie organique pétrolière est la science qui étudie la matière organique sédimentaire et ses transformations avec son enfouissement dans les bassins géologiques, depuis son incorporation aux sédiments et jusqu'à la production, la migration et l'accumulation du pétrole dans des structures pièges. En exploration pétrolière, la géochimie organique apporte des outils de plus en plus indispensables aux géologues chargés de la recherche et de l'estimation des gisements d'huile, de gaz et de bitume.

La matière organique des sédiments est constituée principalement de *débris d'algues lacustres*, de *plancton marin*, de *plantes supérieures terrestres* ou de *bactéries*. Elle est incorporée aux sédiments lors de leur dépôt et elle se transforme tout d'abord en *kérogène* (matière organique insoluble) au cours de la diagenèse précoce. Suite à l'enfouissement progressif des séries sédimentaires, les effets combinés du temps et de la température provoquent la maturation du kérogène et sa transformation en *bitume* (matière organique soluble). Celui-ci peut alors migrer et quitter

la roche mère pour s'accumuler dans des roches réservoirs poreuses, sous forme d'huile (pétrole) ou de gaz.

Après avoir étudié les différents processus de genèse, de migration et d'accumulation de l'huile dans les sédiments, les géochimistes se sont attachés à trouver des critères permettant d'estimer l'intérêt pétrolier d'un secteur donné. Les six questions fondamentales sont:

- 1- La *quantité* de matière organique incorporée aux sédiments sous forme de kérogène est-elle *suffisante* ?
- 2- Le *type* de kérogène est-il de bonne *qualité* ?
- 3- L'*état de maturité* des horizons de roches mères potentielles est-il *suffisant* pour que le kérogène puisse se transformer en bitume ?
- 4- Le *bitume formé* a-t-il été *expulsé* de la roche mère ?
- 5- L'*huile migrée* s'est-elle *accumulée* dans des roches réservoirs ?
- 6- L'*huile accumulée* dans les réservoirs s'est-t-elle *dégradée* ?

Deux questions plus générales sont issues des questions précé-
centes:

- 7- Quel est le *bilan quantitatif et qualitatif* de l'ensemble des processus de production, d'expulsion, de migration, d'accumulation et de dégradation de l'huile ?
- 8- Quelles sont les *relations temporelles* entre ces différents phénomènes géochimiques avec l'évolution tectonique du bassin sédimentaire ?

Tels sont les principaux problèmes posés aux géochimistes pétroliers. Il existe de nombreuses techniques pour étudier ces différents points, chacune ayant sa spécificité propre. Mais depuis 1977, une technique d'analyse de la matière organique sédimentaire par pyrolyse a été mise au point par Espitalié & al. (1977): la méthode de pyrolyse *Rock Eval*. Celle-ci a été rapidement adoptée par de nombreux laboratoires, pour l'analyse des nombreux échantillons prélevés au cours des sondages

d'exploration, ou pour la présélection d'échantillons destinés à des études ultérieures plus détaillées.

La méthode de pyrolyse *Rock Eval* (Espitalié & al., 1977) est un instrument d'analyse qui permet de donner des réponses partielles à plusieurs de ces questions fondamentales. En provoquant la dégradation thermique expérimentale du kérogène des roches sédimentaires, elle simule en un temps très court (20 mn) la genèse naturelle d'huile dans les sédiments (voir chapitre II pour une description détaillée de la méthode). Elle permet de mesurer le contenu en hydrocarbures libres, en hydrocarbures potentiels et en CO₂ organique dans des petits échantillons de roche à kérogène. Certaines versions permettent de mesurer également la teneur en Carbone Organique Total. Les paramètres obtenus sont utilisés pour caractériser la qualité de la matière organique (type) et son état d'évolution (maturité).

La méthode *Rock Eval* présente beaucoup d'avantages par rapport aux méthodes d'analyse fondamentales de la matière organique sédimentaire (rapidité, appareillage réduit, normalisation...). Elle présente néanmoins un certain nombre d'imprécisions dues à l'effet catalytique des argiles de la matrice minérale, à la contribution des composés lourds du bitume, à la teneur en hydrocarbures potentiels et à la contribution des carbonates au CO₂ organique (Clementz, 1979; Katz, 1981 & 1983; Orr, 1983; Snowdon, 1984; Peters, 1986).

De plus, la méthode *Rock Eval* classique présente plusieurs insuffisances :

- Elle est mal adaptée à l'étude de la production et de la migration du pétrole (Cooles & al., 1986). En effet, elle ne permet pas de calculer les quantités d'huile produites au cours de l'enfouissement de la roche mère et expulsées de celle-ci vers des roches poreuses qui en assurent le drainage ou vers des roches réservoirs.
- Elle ne fournit qu'une caractérisation qualitative du type de kérogène et de son état de maturité.
- Elle ne permet pas de tenir compte de la forme des courbes de pyrolyse alors que celle-ci semble dépendre du type de matière organique.

Ces différentes réserves nous ont amené à reconsidérer le problème de la caractérisation géochimique de la matière organique des roches sédimentaires par pyrolyse. Les huit questions initiales posées au géochimiste ne sont qu'en partie résolues par la méthode Rock Eval. Certaines réponses peuvent être obtenues par des analyses plus détaillées mais également plus longues à mettre en oeuvre. Cependant, l'exploration pétrolière exige l'analyse d'un grand nombre d'échantillons en un temps réduit. Il faut dès lors chercher à développer la méthode Rock Eval classique afin de la rendre plus performante et mieux adaptée aux besoins de l'exploration pétrolière.

I.3. OBJECTIFS DU TRAVAIL

Ce travail est consacré essentiellement au développement des méthodes de pyrolyse destinées à l'analyse de la matière organique des sédiments. Plus particulièrement, nous avons essayé de perfectionner la méthode de pyrolyse globale *Rock Eval*. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Espitalié & al. (1977) et depuis lors, de récentes publications ont fait une mise au point de la méthodologie analytique et de ces domaines d'application (Espitalié & al., 1985a, 1985b & 1986; Peters, 1986). Nous avons sélectionné plusieurs voies d'investigation dans le but de combler certaines insuffisances de la méthode et d'exploiter au maximum les données disponibles. Quatre voies principales ont été retenues :

- *Le développement d'une méthode originale de Pyrolyse Comparative pour pouvoir effectuer une meilleure distinction entre le bitume et le kérogène par pyrolyse, ainsi qu'une analyse plus complète des principales fractions du bitume (hydrocarbures et résines & asphaltènes).*
- *La quantification des notions de type et d'état de maturité du kérogène, par la détermination d'Indices de Type et de Maturité.*
- *La quantification de la production du pétrole par le kérogène au cours de l'enfouissement, de son expulsion de la roche mère et de son accumulation dans les roches réservoirs.*
- *L'analyse cinétique des courbes de pyrolyse du kérogène et des résines & asphaltènes (cette dernière étant obtenue par pyrolyse comparative), dans le but d'étudier systématiquement le comportement cinétique de la matière organique en fonction de son origine et de son état de maturité. Les conclusions théoriques obtenues*

seront à la base d'une nouvelle méthode de caractérisation cinétique de la matière organique sédimentaire.

Quelques problèmes annexes ont été également abordés :

- *L'application des méthodes de pyro-chromatographie en phase gazeuse à l'analyse détaillée des constituants du bitume (hydrocarbures et résines & asphaltènes)*
- *L'étude des composés oxygénés et soufrés de roches à kérogène, de carbonates et de mélanges calcite-pyrite, par l'analyse en continu du CO₂, CO et SO₂ produits par pyrolyse, à l'aide d'appareillages Rock Eval modifiés et dans le but de chercher à comprendre les anomalies des teneurs en CO₂.*

Ces différentes méthodes sont applicables à partir de tout système Rock Eval existant; elles nécessitent simplement un traitement informatique des données de pyrolyse. Elles apportent des contributions importantes dans plusieurs domaines de la géochimie, sous la forme de compléments d'information ou de précisions et de quantifications des résultats.

L'intérêt géochimique des nouvelles techniques développées dans le cadre de ce travail a été testé lors d'une étude de plusieurs sondages d'exploration dans le secteur Bas Zaïre - Angola du bassin du Bas Congo - Gabon.

Le problème de la modélisation cinétique de la genèse du pétrole dans les sédiments a également été abordé. Après une revue des principaux concepts, nous présentons quelques tentatives de constitution des modèles cinétiques pour différents types de kérogène et de résines & asphaltènes, d'une part à partir des données géologiques d'un sondage de référence et d'autre part, à partir des données cinétiques expérimentales de la pyrolyse d'échantillons de différents états de maturation. Nous comparons ensuite ces deux approches entre elles, en étudiant la genèse du bitume dans les échantillons d'un sondage de référence. Finalement une application de la modélisation cinétique est réalisée pour simuler la genèse du pétrole dans le secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola.

I.4. ORGANISATION DU TRAVAIL

Les sept chapitres ainsi que la bibliographie sont réunis dans le *Volume I*. Les figures se rapportant aux chapitres II à VI sont réunies dans le *Volume II* et les annexes sont contenues dans le *volume III* (les volumes II et III sont reliés ensemble).

Le corps de ce travail comporte cinq chapitres :

Le *chapitre II* concerne la méthodologie analytique de toutes les techniques utilisées dans le cadre de ce travail. On y reprend en outre, une description relativement détaillée de la méthode de pyrolyse Rock Eval, avec l'historique de son origine, ses domaines d'application, ses développements les plus récents, ainsi que ses avantages et limitations.

Le *chapitre III* est consacré au développement des méthodes de pyrolyse: l'analyse détaillée du bitume par pyro-chromatographie, l'analyse globale du bitume par pyrolyse comparative et l'analyse du CO₂ organique. Ces travaux mènent ensuite à l'élaboration d'une méthode d'estimation quantitative des principaux facteurs géochimiques: le type et l'état de maturité, le taux de production de bitume par la roche mère ainsi que le taux de migration de l'huile (drainage - accumulation). De nouveaux indices sont proposés pour mieux définir ces notions.

Le *chapitre IV* est consacré à l'aspect cinétique de la pyrolyse. On y étudie tout d'abord la détermination des paramètres cinétiques de la pyrolyse par la méthode de calcul de Freeman & Carroll (1958), ensuite on utilise ces paramètres pour élaborer une méthode de caractérisation cinétique de la matière organique des roches (kérogène et résines & asphaltènes).

Au *chapitre V*, on applique les nouvelles méthodes de pyrolyse comparative et de caractérisation cinétique, à l'étude géochimique du secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola.

Le *chapitre VI* traite des possibilités d'utilisation des paramètres cinétiques calculés selon la méthode de *Freeman & Carroll*, pour la modélisation cinétique de la genèse du pétrole dans les sédiments. Ce chapitre présente en première partie, un essai de modélisation cinétique et quelques considérations s'y rapportant. En seconde partie, il présente

l'application d'une modélisation cinétique à la simulation de la genèse du pétrole dans le Bas Zaïre - Angola.

Les conclusions générales énoncées au *Chapitre VII* reprennent les différents aspects des méthodes développées au cours de ce travail, ainsi que l'aspect géochimique du secteur Bas Zaïre - Angola.

En annexes, on trouvera des renseignements généraux utiles à la compréhension de ce travail, ainsi que de nombreuses données géochimiques :

L'*Annexe I* présente un résumé des principes géochimiques de base communément acceptés.

A l'*annexe II*, le lecteur trouvera un glossaire des principales définitions en géochimie organique.

Les *annexes III à VI* se rapportent respectivement aux chapitre III à VI et contiennent les résultats bruts détaillés des analyses, certaines illustrations et tableaux synthétiques.

Deux intercalaires sont proposés afin de rendre la lecture du texte plus aisée :

L'*Intercalaire I* reprend les définitions des principaux paramètres développés et utilisés au cours de ce travail.

L'*Intercalaire II* consiste en deux tableaux qui synthétisent les principales données et conclusions géochimiques concernant le secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola.

--oOo--

C H A P I T R E I I

CHAPITRE II. METHODOLOGIE ANALYTIQUE

PLAN

II.1. <u>INTRODUCTION</u>	12
II.2. <u>NOTIONS GENERALES SUR LA PYROLYSE</u>	13
II.2.1. PRINCIPES DE BASE	13
II.2.2. APPLICATION DE LA PYROLYSE A LA GEOCHIMIE ORGANIQUE	14
II.3. <u>METHODES d'ANALYSE GEOCHIMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE</u>	17
<u>SEDIMENTAIRE</u>	
II.3.1. TRAITEMENT PRELIMINAIRE DES ECHANTILLONS	17
1. Lavage - Broyage - Tamisage	
2. Décarbonatation	
3. Extraction aux solvants organiques	
II.3.2. DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL ET DU SOUFRE TOTAL	18
1. Dosage du Carbone Organique Total	
2. Dosage du Soufre Total	
II.3.3. PYROLYSE EN MODE GLOBAL (méthode <i>Rock Eval</i>)	19
1. Méthode <i>Rock Eval</i> standard	
2. Méthode <i>Rock Eval haute température</i>	
3. <i>Rock Eval</i> pour l'analyse en continu des composés <i>O</i> et <i>S</i>	
II.3.4. PYROLYSE EN MODE DETAILLE (Pyro-Chromatographie en Phase Gazeuse)	24
II.3.5. METHODES D'ANALYSE DETAILLEE DU BITUME PAR CHROMATOGRAPHIE	25
II.3.6. METHODES D'ANALYSE DIVERSES	26
II.4. <u>METHODES DE DEGRADATION CONTROLEE DU KEROGENE</u>	27
II.4.1. VIEILLISSEMENT THERMIQUE PAR ETAPES	27
1. Vieillissement par pyrolyse sèche	
2. Vieillissement par hydropyrolyse	
II.4.2. OXYDATION CHIMIQUE PAR ETAPES	28

--oOo--

II.1. INTRODUCTION

Les principaux moyens analytiques pour l'étude de la structure et de la composition du kérogène et du bitume peuvent être classées en méthodes chimiques, physiques et optiques.

Les *méthodes chimiques* d'étude du kérogène et du bitume comprennent l'analyse élémentaire sur le kérogène pur (Durand & Monin, 1980); l'extraction du bitume aux solvants organiques et l'étude détaillée de ces composés (Vandenbroucke, 1980); la dégradation par oxydation (Vitorovic, 1980), la dégradation thermique par pyrolyse (Espitalié & al., 1977); la pyro-chromatographie en phase gazeuse PY-GC (Saint-Paul, 1980; Gormly & Mukopadhyay, 1980; Solli & al., 1984); et l'association chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse CG-MS (Solli & al., 1980; Castex & al., 1984).

Les *méthodes physiques* d'étude du kérogène et du bitume comprennent la microscopie électronique ou à rayons X (Oberlin & al., 1980); la spectroscopie infrarouge (Robin & Rouxhet, 1976, Rouxhet & al., 1980), la résonance électronique (Marchand & Conard, 1980), l'isotopie du carbone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (Fuex, 1977; Galimov, 1980) et l'analyse thermique par thermogravimétrie TGA (Durand-Souron, 1980).

Les *méthodes optiques* de caractérisation du kérogène utilisent la microscopie optique en lumière naturelle ou la fluorescence UV, en lumière réfléchie ou transmise (Alpern, 1980; Combaz, 1980; Powell & al., 1982; Durand & al., 1986). Elles permettent de caractériser le type et l'origine du kérogène par l'étude des *macéraux* et son état de maturité par l'étude de la réflectance de la *vitrinite* (Vassoevich & al., 1970; Dow, 1977; Teichmüller, 1971; Robert, 1980 & 1985), de la carbonisation des *palynomorphes* (indice TAI) (Correira, 1967; Staplin, 1969) et de la fluorescence de la *liptinite* (Teichmüller & Durand, 1983).

Ce travail est consacré principalement au développement des techniques de caractérisation de la matière organique sédimentaire par pyrolyse. La pyrolyse est utilisée d'une part comme instrument d'analyse (en mode global et en mode détaillé) et d'autre part, comme technique de dégradation contrôlée de la matière organique. L'oxydation chimique est également utilisée comme méthode de dégradation de la matière organique. L'analyse du bitume des roches a été réalisée par extraction aux solvants organiques et chromatographie liquide. Les méthodes optiques ont été appliquées par l'utilisation de quelques données du *Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite*.

L'utilisation de l'informatique a permis de rendre plus performant le développement des méthodes de calcul pour la pyrolyse comparative et de l'analyse cinétique, par la création de programmes adéquats sur micro-ordinateurs PC IBM ou compatible.

La méthodologie analytique est exposée dans la suite logique du traitement des échantillons et des analyses globales aux analyses plus détaillées. Quelques notions générales sur les méthodes d'analyse de la matière organique par pyrolyse sont tout d'abord rappelées.

II.2. NOTIONS GENERALES SUR LA PYROLYSE

II.2.1. PRINCIPES DE BASE

Le kérogène est un ensemble macromoléculaire insoluble de poids moléculaire très élevé, difficile à analyser tel quel. Il est plus facile d'analyser des molécules de poids moléculaire relativement faible et solubles dans les solvants organiques. Dès lors, les analystes ont cherché à provoquer un fractionnement contrôlé du kérogène par diverses techniques destructrices, dans le but d'analyser les produits de décomposition et par ce moyen, d'interpréter la structure macromoléculaire originelle. Une de ces techniques est la pyrolyse, qui consiste à provoquer le craquage du kérogène par dégradation thermique sous atmosphère inerte (He ou N₂). Une autre technique est l'oxydation par étapes au KMnO₄, avec l'analyse des produits de dégradation. Au cours de ces expériences, le kérogène insoluble est transformé en plus petites molécules, solubles dans les solvants organiques. L'analyse de ces composés est effectuée par des techniques

courantes en chimie analytique (chromatographie, spectrométrie de masse...). Ce type d'étude a permis de définir la structure du kérogène.

En chimie analytique, le champ d'application de la pyrolyse est très vaste. Il s'étend dans les domaines des polymères, de la biochimie, de la chimie médicale, des peintures, de la criminologie et de la géochimie. Dans ce dernier domaine, l'apport de la pyrolyse est en pleine expansion. Le *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* créé en 1979 montre l'ampleur des travaux effectués en pyrolyse industrielle et en pyrolyse analytique.

II.2.2. APPLICATION DE LA PYROLYSE A LA GEOCHIMIE ORGANIQUE

La pyrolyse est utilisée de longue date en géochimie organique (Hubbard & Robinson, 1950; Jüntgen & Van Heek, 1968; Barker, 1974). Dans un premier temps, elle a servi à étudier les mécanismes et la cinétique de la genèse d'huile par dégradation thermique du kérogène, ainsi que les quantités potentielles d'huile pouvant être produites par un schiste pétrolier. Une méthode de base standardisée est l'*Essai Fischer*: un échantillon de schiste pétrolier (100-500 g) est chauffé à température constante de 200-300°C, ou en programmation lente de température (1-60°C/hr, jusque 500-600°C et sous une atmosphère inerte (He ou N₂)). Après un certain temps, il en sort un *pyrolysat* constitué d'huile et de gaz, dont la composition ressemble plus ou moins fortement à celle des bitumes naturels extraits des roches à kérogène.

Très rapidement, les géochimistes ont remarqué que la pyrolyse permettait de simuler en un temps très court, la dégradation thermique naturelle des roches à kérogène. Ils ont alors cherché à en faire varier les conditions expérimentales afin d'obtenir une huile de composition aussi proche que possible de la composition des huiles naturelles. Les principales variétés sont la pyrolyse à température isotherme, la pyrolyse à gradient de température lent ou rapide, la pyrolyse instantannée, la pyrolyse sèche en milieu ouvert ou la pyrolyse en milieu fermé en présence d'eau (hydropyrolyse), avec une atmosphère inerte ou en présence d'hydrogène (Lewan & al., 1979; Monin & al., 1980; Winter & al., 1983; Saxby & Riley, 1984, Huizinga & al., 1987).

D'autre part, la pyrolyse a été reconnue très tôt comme étant une méthode d'analyse très prometteuse et certains auteurs l'ont appliquée à l'analyse de la matière organique des sédiments:

- En 1968, *Jüntgen & Van Heek* étudient les gaz libérés lors de la pyrolyse de charbons à différents gradients de température.
- En 1971, *Giraud* applique la pyrolyse et la chromatographie en phase gazeuse à la caractérisation géochimique du kérogène dans les roches sédimentaires. Ce premier essai est prolongé par *Leplat & Noël* (1972 & 1974).
- *Barker* (1974a & b) et *Claypool & Reed* (1976) développent une technique de pyrolyse à gradient de température, pour l'évaluation des caractéristiques des roches mères de pétrole. Ils montrent que le pyrogramme typique d'une roche à kérogène comporte un premier pic P1 qui correspond aux hydrocarbures déjà produits par le kérogène et un second pic P2 qui correspond aux hydrocarbures potentiels, pouvant encore être produits par le kérogène.
- En 1977, *Espitalié, Leplat* et leurs collaborateurs proposent la méthode *Rock Eval* pour la "*caractérisation rapide des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution*" (*Espitalié & al.*, 1977). Cette méthode est basée sur la détection sélective et quantitative des composés hydrocarbonés et oxygénés (CO₂) libérés par la pyrolyse de la matière organique des roches à kérogène, dans des conditions normalisées.

Par ailleurs, des études fondamentales sur les kérogènes (*Durand & al.*, 1973; *Espitalié & al.*, 1973; *Tissot & al.*, 1974; *Robin & Rouxhet*, 1976; *Robin & al.*, 1977) ont montré que l'analyse physico-chimique des kérogènes permet de classer les différents types de matière organique et d'estimer leurs potentiels en huile et en gaz. Elles ont également permis de décrire l'évolution du kérogène au cours de l'enfouissement.

C'est en combinant ces données nouvelles avec les principes de pyrolyse développés par leurs prédécesseurs, que *Espitalié & al.* (1977) ont élaboré la méthode *Rock Eval*. Cette méthode révolutionnaire a été spécialement étudiée pour répondre aux exigences de l'exploration pétrolière qui nécessite l'analyse d'un grand nombre d'échantillons par une technique simple, rapide et peu coûteuse. En effet, les méthodes d'analyse plus classiques (étude physico-chimique du kérogène isolé de la matrice minérale et du bitume extrait aux solvants organiques) sont relativement longues,

complexes et coûteuses et destinées plutôt à des analyses fondamentales et détaillées de la matière organique sédimentaire.

L'appareillage *Rock Eval* a été rapidement commercialisé dans le monde entier et il est actuellement utilisé par de nombreuses compagnies pétrolières pour l'analyse des déblais de forage. La rapidité d'analyse permet d'assurer le suivi des forages, ce qui donne l'occasion aux géologues de prendre des décisions rapides, pour pouvoir orienter la suite des opérations d'exploration. En général la méthode *Rock Eval* est utilisée avec d'autres méthodes d'analyse plus détaillées, comme la pyrochromatographie en phase gazeuse, l'analyse du bitume par chromatographie en phase liquide MPLC... Elle sert alors à sélectionner certains échantillons pour une étude plus poussée.

Depuis l'apparition de la méthode originale en 1977 (*Rock Eval I*), plusieurs versions plus perfectionnées ou plus spécialisées ont vu le jour (Daly & Peters, 1982; Leplat & al., 1983; Espitalié & al., 1985a; Leplat & Paulet, 1985; Madec & Espitalié, 1985). L'application de cette méthode à l'analyse géochimique de la matière organique et l'interprétation des résultats a en outre fait l'objet de plusieurs travaux critiques (Espitalié & al., 1985a, 1985b & 1986; Peters, 1986). L'automatisation du système d'analyse *Rock Eval* et sa connexion avec un système informatique permettent actuellement l'analyse en routine et le traitement des données d'un grand nombre d'échantillons. Les résultats sont présentés sous forme de logs, coupes et cartes géochimiques. Ils servent de données de base pour la modélisation mathématique de la genèse et de la migration des hydrocarbures dans les sédiments, à l'échelle des bassins pétroliers.

Les méthodes de pyro-chromatographie en phase gazeuse sont apparues parallèlement au développement de la méthode *Rock Eval*, pour l'analyse détaillée des produits de pyrolyse (Martin, 1977; Larter & Douglas, 1980; Whelan & al., 1980; Gormly & Mukhopadhyay, 1983; Peters & al., 1983; Solli & al., 1984; Dror & al., 1985). Ces méthodes mettent en oeuvre un chromatographe en phase gazeuse pour séparer les produits de pyrolyse, entre le four de pyrolyse et le détecteur d'hydrocarbures. La pyrolyse peut être réalisée en montée progressive de température comme dans la méthode *Rock Eval* ou de manière instantanée (Pyrolyse-Flash). La détection des produits après la séparation chromatographique est effectuée soit de manière semi-quantitative à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), soit à l'aide d'un spectromètre de masse qui permet la détection quantitative et qualitative d'un nombre limité de composés sélectionnés. La détection semi-quantitative permet d'obtenir des *empreintes* caractéristiques du kéro-

gène. L'identification qualitative des composés du gaz de pyrolyse est largement utilisée pour l'étude de la structure des molécules complexes.

II.3. METHODES D'ANALYSE GEOCHIMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE

Cette section reprend l'ensemble des techniques d'analyse utilisées dans le cadre de ce travail. Les techniques de dégradation contrôlée de la matière organique seront exposées par la suite.

II.3.1. TRAITEMENTS PRELIMINAIRES DES ECHANTILLONS

Avant d'être soumis à l'analyse par pyrolyse ou à la dégradation contrôlée, les échantillons de roche doivent subir une série de traitements ou d'analyses préliminaires.

II.3.1.1. LAVAGE - BROYAGE - TAMISAGE

Les carottes de forage sont concassées au pilon et les déblais (cuttings) sont lavés afin de les débarrasser de la boue de forage. Les échantillons sont ensuite broyés plusieurs fois de suite dans un broyeur rotatif à creusets et billes en carbure de tungstène. A chaque étape, la poudre est passée au tamis de 60 mesh, et le refus du tamis est à nouveau broyé, de manière à obtenir une fraction relativement homogène passant au travers du tamis de 60 mesh. L'échantillon à ce stade est défini comme *roche brute broyée*.

II.3.1.2. DECARBONATATION

Certaines analyses doivent être effectuées sur des échantillons décarbonatés (analyse du CO₂ organique). Dans ce cas, les échantillons broyés sont traités à l'HCl dilué chaud (10%, 60°C, 30 mn). Le résidu est

lavé plusieurs fois à l'eau distillée chaude, jusqu'à disparition de toute trace de chlorure. L'échantillon broyé et décarbonaté est défini comme *roche traitée*.

II.3.1.3. EXTRACTION AUX SOLVANTS ORGANIQUES

Différentes techniques existent pour extraire le bitume des roches à kérogène (Oudin & al., 1970; Vandenbroucke, 1980; Monin & al., 1978; Radke & al., 1978). Nous avons utilisé l'extraction au dichlorométhane CH_2Cl_2 , dans un extracteur à reflux (soxhlet) et à l'abri de la lumière. La roche broyée (1-20 g) est mise dans une capsule en cellulose préalablement extraite avec le même solvant. L'extraction est réalisée pendant 24 h de reflux. La solution est ensuite filtrée, le solvant évaporé sous vide et le résidu séché à froid, sous vide également. La quantité de bitume extrait est alors pesée avec précision.

Lorsque le poids d'extrait ne doit pas être connu et que la matière soluble ne doit pas être récupérée (pour la pyrolyse comparative), l'extraction est réalisée dans de fines cartouches de manière à pouvoir traiter simultanément plusieurs échantillons dans le même soxhlet. L'échantillon broyé et extrait au dichlorométhane est défini comme *roche extraite*.

II.3.2. DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL ET DU SOUFRE TOTAL

II.3.2.1. DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL

L'analyse de la teneur en Carbone Organique Total (*COT*) des échantillons de roche est effectuée généralement dans un appareil LECO. Cette méthode nécessite la décarbonatation préalable des échantillons. Elle consiste en une combustion complète de la matière organique sous oxygène et sa transformation en CO_2 . Le CO_2 est analysé par un module composé d'un piège à CO_2 , d'une colonne chromatographique et d'un détecteur à conductivité thermique. L'appareil est étalonné à l'aide d'échantillons de référence, à teneur connue en carbone.

Le Carbone Organique Total (*COT*) peut être aussi analysé directement à l'aide du module de dosage du carbone organique du Rock Eval II (Espitalié & al., 1985a). Ce module permet la détermination pondérale du

COT au cours de l'analyse Rock Eval d'échantillons de roche brute (non traitées à l'acide). Cette méthode est décrite dans la section consacrée à la pyrolyse globale. Il a été montré (inédit), que les teneurs en *COT* obtenues à l'aide du Module Carbone du Rock Eval II présentent une très bonne corrélation avec les teneurs en *COT* obtenues au LECO. Cette méthode est d'application pour l'analyse des roches à kérogène dont le *COT* ne dépasse pas 20%. Pour les roches plus riches en matière organique (lignite et charbons), nous avons utilisé l'analyseur LECO qui donne dans ce cas une mesure plus fiable. Le *COT* s'exprime en % Corg./g roche.

II.3.2.2. DOSAGE DU SOUFRE TOTAL

Le soufre total est dosé par décomposition des sulfures minéraux et du soufre organique à 1315°C avec un excès d'oxygène. La réaction est effectuée en présence d'un catalyseur V_2O_5 pour transformer le S en SO_2 et ensuite en SO_3 . Le SO_3 est titré par une solution d'iodure. Les résultats s'expriment en % S/g roche. Cette méthode ne permet pas de distinguer le soufre d'origine organique du soufre d'origine minérale.

II.3.3. PYROLYSE EN MODE GLOBAL (Méthode *Rock Eval*)

Les méthodes d'analyse géochimiques par pyrolyse sont classées en *méthodes globales* et en *méthodes détaillées*. En méthode globale, on considère uniquement l'enveloppe de l'ensemble des produits de pyrolyse. Cette enveloppe correspond à l'enregistrement du taux de genèse d'hydrocarbures à partir du kérogène et elle permet d'en déterminer les quantités produites. En pyrolyse détaillée, on étudie la composition des différents produits constitutifs de cette enveloppe. L'ensemble des gaz de pyrolyse est appelé *pyrolysat*.

II.3.3.1. METHODE ROCK EVAL STANDARD

La méthode de pyrolyse Rock Eval standard est celle qui a été décrite par Espitalié & al. (1977) pour la version I et par Espitalié & al. (1985a, 1985b & 1986) pour les versions II et III.

Le principe de base en est la *pyrolyse en programmation de température* d'échantillons de *roche à kérogène* dans des *conditions normalisées*, dans un analyseur *Rock Eval* (fig.II.1). L'appareillage (Rock Eval I) est constitué d'un four à entrée d'hélium (1), d'un diviseur chauffant (3), d'un détecteur à *ionisation de flamme FID* (4) pour l'analyse des hydrocarbures, d'un piège à eau suivi d'un piège chauffant (5), d'une colonne à *Porapak Q* (6) et d'un détecteur à *catharomètre* (7), pour l'analyse du CO₂. Les équipements annexes comprennent un microprocesseur pour la programmation de la température du four et le contrôle du cycle d'analyse, et des enregistreurs - intégrateurs pour l'acquisition des résultats.

Un cycle d'analyse dure environ 20 minutes et comprend plusieurs étapes (fig.II.2). Un petit échantillon de roche broyée (25-100 mg) contenu dans une nacelle poreuse, est introduit dans le four de pyrolyse traversé par un courant d'hélium (fig.II.1, pt.2). Le four est tout d'abord porté à une température isotherme de 300°C pendant 3 mn et ensuite amené à 600°C à raison de 25°C/mn. Les produits de thermovaporisation et de pyrolyse passent par le diviseur qui dirige une partie des gaz vers le détecteur à ionisation de flamme FID (détection des hydrocarbures) et l'autre, vers le système d'analyse du CO₂. Les hydrocarbures présents dans la roche à l'état libre ou adsorbé sont libérés à 300°C pour former le pic P1 (*hydrocarbures thermovaporisables*, fig.II.2). Les composés libérés au delà de 300°C par le craquage du kérogène forment le pic P2 (*hydrocarbures pyrolysables*, fig.II.2). Le CO₂ dégagé par le kérogène est piégé dans le tamis moléculaire jusqu'à 390°C (début de la décomposition de la sidérite). A la fin du cycle de pyrolyse, le piège à tamis moléculaire est réchauffé et le CO₂ est libéré vers la colonne à Porapak Q qui le sépare de l'eau. A la sortie de la colonne, le CO₂ est analysé quantitativement par le catharomètre (pic P3, fig.II.2). Les différentes programmations de température utilisées dans le cadre de ce travail sont reprises au tableau II.1.

Les réponses des détecteurs sont étalonnées par la pyrolyse d'échantillons de référence, ce qui permet de convertir les surfaces des pics P1 et P2 en quantités S1 et S2 (mg HC/g roche) et la surface du pic P3, en quantité S3 (mg CO₂/g roche). La température du sommet du pic P2 (genèse maximale d'hydrocarbures) est appelée TMax (°C) (fig.II.2). Celle-

ci est également contrôlée lors de la pyrolyse de l'échantillon de référence.

Selon la méthode classique, le paramètre *S1* représente le bitume de la roche, soit la fraction du potentiel pétrolier initial qui a été transformée en hydrocarbures et qui est restée présente dans la roche (hydrocarbures libres). Le paramètre *S2* représente le kérogène de la roche ou *potentiel pétrolier résiduel*, c'est à dire la quantité totale d'hydrocarbures qui peut encore être générée par le kérogène de la roche, jusqu'au stade ultime de son évolution. En l'absence de migration, la somme *S1+S2*, exprimée en kg/tonne de roche, est une évaluation du *potentiel pétrolier initial*. De même, le rapport *S1/(S1+S2)* appelé *Indice Pétrolier*, représente la quantité de bitume produite par la maturation du kérogène.

La caractérisation du *type de kérogène* est réalisée par la combinaison de deux indices qui représentent sa composition chimique: l'*Indice d'Hydrogène IH* (=S2/COT: mg HC/g Corg.), et l'*Indice d'Oxygène IO* (=S3/COT: mg CO₂/g Corg.). Les kérogènes purs sont classés en types I, II et III à l'aide des rapports atomiques *H/C* et *O/C* (Tissot & al., 1974). Espitalié & al. (1977) ont montré qu'il existe de bonnes corrélations d'une part, entre l'Indice d'Hydrogène *IH* et le rapport atomique *H/C* et d'autre part, entre l'Indice d'Oxygène *IO* et le rapport atomique *O/C* (fig.II.3). Ces relations permettent de définir sur des diagrammes *IH-IO* les "chemins d'évolution" des trois principaux types de kérogène (fig.II.4). Ceux-ci sont fort similaires aux "chemins d'évolution" définis par Van Krevelen & Schuyer (1957) sur le diagramme *H/C-O/C* (annexe II, fig.II.4). Les indices *IH* et *IO* permettent alors de caractériser le type de kérogène, par référence aux chemins d'évolution des kérogènes de type I, II et III).

L'*état d'évolution du kérogène* est donné indirectement par la température *TMax* de genèse maximale d'hydrocarbures par pyrolyse (sommet du pic S2). Celui-ci augmente régulièrement avec la maturation et il peut être corrélé avec l'échelle de réflectance de la vitrinite *R_v* pour les roches à kérogène de type III (Teichmüller & Durand, 1983; Boudou, 1984; Espitalié & al., 1985b). L'évolution du *TMax* avec la maturation est cependant influencée par le type de matière organique (Espitalié & al., 1986). On détermine généralement l'état d'évolution des roches à kérogène dans un diagramme *IH-TMax* (fig.II.5). L'état d'évolution du kérogène est défini qualitativement, en relation avec les principaux stades de la maturation organique ou de la diagenèse minérale (fig.II.6).

La nouvelle version entièrement automatisée du Rock Eval (fig. II.7) permet de doser le carbone organique résiduel après le cycle de pyrolyse (pic P4) et de calculer la teneur en COT, sans devoir procéder à une décarbonatation préalable (Espitalié & al., 1985a). Le carbone de la matière organique résiduelle demeuré dans l'échantillon après la pyrolyse est dosé par oxydation de celui-ci à 600°C en présence d'air, de manière à provoquer la transformation complète de la matière organique en CO₂, tout en évitant la décomposition des carbonates. Le CO₂ produit est analysé par un détecteur à conductivité thermique (voir § II.3.2.1). Le calcul du COT est effectué à partir du CO₂ de la matière organique résiduelle et à partir du carbone organique correspondant aux hydrocarbures issus de la pyrolyse du kérogène.

Les résultats obtenus selon la méthode Rock Eval classique présentent certaines imprécisions dues au fait que l'analyse de la matière organique est réalisée sur des échantillons de roche à kérogène bruts, non traités à l'acide et non extraits aux solvants organiques:

- l'interaction de la matière organique avec la fraction argileuse de la matrice minérale peut provoquer une sous-estimation parfois importante du potentiel pétrolier (S2) des roches à kérogène et une légère diminution de la température TMax (Espitalié & al., 1980; Horsfield & Douglas, 1980; Orr, 1981; Davis & Stanley, 1982; Espitalié & al., 1984). Cet effet peut influencer les valeurs de IH, et donc provoquer une mauvaise détermination du type de matière organique (Katz, 1983).
- La corrélation entre la quantité d'hydrocarbures thermovaporisables (S1) et la quantité de bitume extractible au chloroforme est en général assez médiocre. Les composés lourds du bitume sont en effet analysés en même temps que les produits de pyrolyse du kérogène (fraction S2) (Clementz, 1979; Katz, 1981; Horsfield & Douglas, 1983; Orr, 1983; Tarafa & al., 1983; Snowdon, 1984; Peters, 1986). Ce problème peut provoquer une détermination erronée de la quantité de bitume en place (S1), du potentiel pétrolier résiduel (S2), de l'Indice d'Hydrogène (IH), de l'Indice de Production (IP) (voir chapitre II) et de la température TMax.
- Selon la méthode Rock Eval, l'analyse du CO₂ organique (S3) est effectuée jusqu'à 390°C, pour éviter le CO₂ provenant de la décomposition des carbonates (Espitalié & al., 1977). Cependant, d'importantes quantités de CO₂ d'origine minérale sont parfois

observées à des températures inférieures (Katz, 1981 & 1983; Espitalié & al., 1985b). Ce problème peut provoquer une surestimation importante des valeurs de l'Indice d'Oxygène *IO*.

Il faut encore relever que la température du four affichée par le Rock Eval ne correspond pas exactement à celle de la nacelle dans le four de pyrolyse. Il n'est en effet pas possible de mesurer la température réelle de l'échantillon sans en perturber l'analyse. La température affichée est celle du programmeur du four et correspond donc à une minuterie. La température réelle dans la nacelle est de 20 à 50°C plus élevée. Il en résulte que la mesure de la température TMax donne une mesure relative qui ne peut être utilisée valablement que si l'analyse a été réalisée dans les conditions standardisées prescrites. Ce problème est plus grave lorsque les données de pyrolyse sont utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques. Dans ce cas, il faut convertir les températures données par le Rock Eval en températures réelles. Un étalonnage à l'aide d'une sonde thermique nous a permis de déterminer que la montée de température programmée à 25°C/mn correspond en réalité à une montée de température pratiquement linéaire de 30.2°C/mn, entre 300 et 600°C.

II.3.3.2. METHODE ROCK EVAL *Haute Température*

L'analyse des roches à kérogène et des charbons très évolués est réalisée à l'aide d'un Rock Eval conçu pour pouvoir atteindre 700°C, sans dommages pour le four de pyrolyse (Paulet & Leplat, 1981; Leplat & Paulet, 1985). On peut ainsi étudier des échantillons dont la température TMax dépasse 600°C.

II.3.3.3. ROCK EVAL POUR L'ANALYSE EN CONTINU DES COMPOSES *O* ET *S*

Pour l'analyse des composés oxygénés et soufrés issus de la pyrolyse, des détecteurs spécifiques sont couplés au système Rock Eval de base (Daly & Peters, 1982; Leplat & al., 1983; Madec & Espitalié, 1985). Les quantités de CO₂ et de CO sont déterminées au cours d'une même analyse, par des détecteurs aux rayons infrarouges couplés en série et branchés directement à la sortie du piège à eau (fig.II.8). Le SO₂ est analysé par un autre système, qui permet de prélever les gaz brûlés à la sortie du détecteur *FID* et de les analyser par un détecteur aux rayons ultraviolets (fig.II.9). Le SO₂ détecté de cette manière provient de l'oxydation dans le brûleur *FID* des produits organiques soufrés issus de la pyrolyse (sur-

tout H₂S). Les détecteurs donnent des enregistrements continus qui permettent de suivre la production des composés oxygénés et soufrés au cours de la pyrolyse. Le calibrage des détecteurs est effectué à l'aide de gaz étalonnés, d'échantillons de référence et dibenzothiophène (pour SO₂).

II.3.4. PYROLYSE EN MODE DETAILLE (Pyro-Chromatographie en Phase Gazeuse)

La pyro-chromatographie est une technique qui sépare les produits de pyrolyse avant de les analyser. Cela permet de détailler la composition de l'*extrait thermique* (S1) et du *pyrolysats du kérogène* (S2). On utilise pour cela un chromatographe en phase gazeuse couplé à un système de pyrolyse (PY-GC: Martin, 1977; Larter & Douglas, 1980; Whelan & al., 1980; Gormly & Mukhopadhyay, 1983; Peters & al., 1983; Solli & al., 1984; Dror & al., 1985).

La méthode utilisée est décrite par Solli & al. (1984). C'est un système d'extraction thermique et de pyrolyse à température programmée, combiné à un chromatographe en phase gazeuse utilisant deux colonnes capillaires (fig.II.10). L'appareillage est constitué d'un four de pyrolyse à entrée d'azote (30 ml/mn) et à température programmable. La sortie du four est couplée à une microvanne à six voies qui commande l'entrée de deux colonnes capillaires en silicate fondu de 20 m x 0.25 mm (phase stationnaire: OV1), placées dans un chromatographe Varian 3700. Un détecteur à ionisation de flamme FID est placé à chaque extrémité de colonne. Un détecteur annexe est également branché sur des diviseurs en tête de colonne.

Au cours d'un cycle d'analyse, l'échantillon (5-10 mg) est pyrolysé pendant que l'entrée des colonnes est refroidie par un courant d'azote liquide. La programmation de température de pyrolyse commence normalement par un chauffage rapide de 50°C à 320°C, suivi d'un palier de 6 mn à cette température. Durant cette étape, les hydrocarbures à l'état libre ou adsorbé sont thermovaporisés et envoyés dans la première colonne (*extrait thermique*, fraction S1). Par la suite, la température du four est augmentée à raison de 40°C/mn jusque 550°C et les produits de pyrolyse du kérogène sont envoyés dans la seconde colonne (*pyrolysats*, fraction S2). Le détecteur annexe enregistre l'enveloppe globale des deux fractions à la manière du Rock Eval (pics S1 et S2), pour surveiller le déroulement de l'analyse. A la fin de la pyrolyse, les colonnes sont réchauffées rapidement par suppression de l'arrivée d'azote liquide, et les hydrocarbures sont libérés dans les colonnes pour subir une séparation chromatographique.

Le four du chromatographe est programmé de 40°C à 280°C, à raison de 4°C/mn, et la pression en tête de colonne est de 8 p.s.i. Les détecteurs *FID* en fin de colonne permettent d'enregistrer les *chromatogrammes* de l'extrait thermique (S1) et les *pyro-chromatogrammes* du pyrolysate (S2) (fig.II.10)

Près de la moitié des principaux produits détectés sont aisément identifiables par comparaison avec des chromatogrammes de référence. Les principaux hydrocarbures analysés sont: des alcanes normaux en C_{8-35} , des alcènes normaux C_{8-30} , des isoprénoides et autres isomères, des aromatiques et parfois des composés lourds en C_{28+} (probablement des biomarqueurs).

L'interprétation des données de la pyro-chromatographie se fait généralement par comparaison des diagrammes obtenus et par l'étude de quelques rapports de pics caractéristiques. Récemment, Larter & Senftle (1985) ont proposé une méthode de caractérisation approfondie du kérogène des roches en calculant un *Paraffin Index PI* (méthode expliquée aux chapitres IV et V) Le principal problème rencontré dans l'étude des roches à kérogène par cette technique est l'influence parfois importante de la matrice sur le fractionnement des produits de pyrolyse. Les minéraux argileux sont en grande partie responsables de ce phénomène (Espitalié & al., 1980; Horsfield & Douglas, 1980; Monin & al., 1980; Solli & al., 1984).

II.3.5. METHODES D'ANALYSE DETAILLEE DU BITUME PAR CHROMATOGRAPHIE

La séquence d'analyse du bitume comporte tout d'abord l'extraction de la roche brute au dichlorméthane, la concentration de la solution extraite, la séparation quantitative des principaux composés par chromatographie liquide MPLC et ensuite leur analyse détaillée par chromatographie en phase gazeuse (hydrocarbures) et par pyro-chromatographie en phase gazeuse (résines & asphaltènes).

Les constituants principaux du bitume extrait au dichlorométhane sont séparés par Chromatographie Liquide de Moyenne Pression (*MPLC*), selon le protocole proposé par Radke & al. (1980). Les quatre classes obtenues sont les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques, les résines et les asphaltènes. L'appareillage est constitué (fig.II.11) d'une vanne d'injection, de précolonnes remplies de *Kieselgel 100* activé, d'une vanne "backflush", d'une colonne remplie de *Lichroprep SI 60* et d'un réfractomètre.

Après évaporation du dichlorométhane, le bitume extrait est repris par du n-hexane (fig.II.12). Une fraction de cette solution est introduite dans le système de chromatographie liquide. Les résines & asphaltènes sont retenus dans une précolonne tandis que les hydrocarbures saturés et aromatiques sont séparés dans la colonne de *Lichroprep*. La détection de ces deux groupes d'hydrocarbures est opérée à l'aide du diffractomètre, qui indique le moment précis où l'opérateur doit actionner la vanne "backflush" pour la séparation des saturés et des aromatiques. Ces fractions sont récupérées et pesées.

Les résines & asphaltènes contenus dans la précolonne sont récupérés par lavage à l'éthanol (Radke & al., 1980). Les asphaltènes sont séparés des résines, par précipitation dans un excès d'hexane normal (Hall & Herron, 1979; Speight & Moschopedis, 1979; Speight & al., 1984 & 1985).

II.3.6. METHODES D'ANALYSE DIVERSES

Quelques analyses chimiques de la fraction minérale ont été effectuées par *extraction chimique sélective séquentielle* et *spectrophotométrie d'absorption atomique* (Méthode de Gatehouse & al., 1977, développée par Sondag, 1981 et Warnant & al., 1981). La roche est attaquée chimiquement par une séquence de réactifs d'une agressivité croissante par rapport aux phases minérales de plus en plus résistantes. Les réactifs utilisés pour l'extraction sélective des minéraux ont une action spécifique, déterminée par un contrôle cinétique. Les éléments solubilisés sont analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique ou de plasma. On obtient ainsi les proportions des différents éléments métalliques incorporés dans les carbonates, hydroxydes, oxydes, sulfures et silicates. Ces analyses ont été réalisées dans le Laboratoire de Géologie Générale de Louvain-la-Neuve.

L'analyse des teneurs en argiles de quelques échantillons a été effectué dans un laboratoire de *LABOFINA*.

Les mesures du pouvoir réflecteur de la vitrinite des roches à kérogène et des charbons, ainsi que celles de la teneur en matières volatiles et en carbone organique des lignites et des charbons ont été réalisées dans les laboratoires de *I'INIEX* à Liège.

II.4. METHODES DE DEGRADATION CONTROLEE DU KEROGENE

Les méthodes de dégradation contrôlée du kérogène ne sont pas utilisées comme des moyens d'analyse, mais elles permettent d'obtenir artificiellement des roches à kérogène, à différents états de dégradation thermique ou d'oxydation chimique.

II.4.1. VIEILLISSEMENT THERMIQUE PAR ETAPES

Le vieillissement artificiel des roches à kérogène est utilisé pour simuler la maturation thermique naturelle des sédiments. Il est réalisé au Rock Eval, à partir d'échantillons de roches à kérogènes immatures. Il a été réalisé d'une part en milieu ouvert et sec, dans le four de pyrolyse d'un Rock Eval (*pyrolyse sèche*) et d'autre part, en milieu fermé en présence d'eau (*hydro-pyrolyse*).

II.4.1.1. VIEILLISSEMENT PAR PYROLYSE SECHE

Le vieillissement par pyrolyse sèche a déjà été utilisé par Daly & Peters (1982) et Monin & al (1980). Son principe consiste à chauffer un échantillon sous un courant d'He ou de N₂, en montée lente de température (4°C/mn), depuis la température ambiante jusqu'à 350 ou 600°C selon les expériences. En vieillissant graduellement un échantillon immature, de 300°C jusqu'à des températures comprises entre 350 et 600°C, on obtient une série d'états d'évolution qui simulent l'évolution naturelle des kérogènes avec l'enfouissement.

Pour permettre un meilleur contrôle des effets du temps et de la température, nous avons aussi travaillé à température isotherme. La méthode utilisée consiste à placer un échantillon en poudre (100-120 mg) dans une nacelle, et de l'introduire dans le four de pyrolyse du Rock Eval maintenu à température constante, sous un courant d'hélium. Le temps et la température de vieillissement sont déterminés d'après le principe de Lopatin (1971): la maturité est doublée pour chaque doublement du temps d'exposition à température isotherme, et pour chaque augmentation de 10°C. Afin d'obtenir une série d'échantillons à différents stades de vieillissement, nous avons travaillé dans les conditions suivantes: exposition de

1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 32h, et 64h aux isothermes de 280°C, 300°C, 320°C, et 340°C. Après le vieillissement, l'échantillon est retiré du four et repesé. Une fraction équivalente à 50 mg de roche initiale (corrigée de la perte en poids suite à la genèse d'hydrocarbures) est prélevée pour une analyse Rock Eval (avec détermination du COT).

II.4.1.2. VIEILLISSEMENT PAR HYDROPYROLYSE

La méthode de vieillissement par hydropyrolyse a été développée par Lewan & al. (1979) et Winters & al. (1983), pour tenter de produire artificiellement une huile de composition aussi proche que possible de celle des bitumes naturels. Elle consiste à réaliser le vieillissement d'une quantité assez importante de roche à kérogène (50 g) grossièrement broyée (10-30 Mesh), dans un réacteur en acier inoxydable et en présence d'eau distillée. Le réacteur doit être capable de supporter sans dommages des pressions de l'ordre de 3000 à 5000 p.s.i. (200 à 350 Kg/cm²). La sélection de temps et de température dépend de l'objectif fixé. Les expériences sont généralement effectuées à des températures isothermes comprises entre 290 et 360°C, pendant 1 à 5 jours. La température de 360°C ne peut être dépassée car la température supercritique de l'eau est de 374°C.

Après refroidissement du réacteur, le film d'huile qui surnage à la surface de l'eau est prélevé à la pipette et l'huile dissoute dans l'eau est extraite par un mélange de dichlorométhane et de méthanol (98/2), de même que l'huile restée dans la roche. Cette méthode a l'avantage de donner une huile pratiquement dépourvue d'oléfines (alcènes). Par contre, la pyrolyse sèche donne une proportion importante d'hydrocarbures insaturés (alcènes) or ceux-ci sont totalement absents des huiles naturelles (Lewan, 1983; Lewan & al., 1986; Huizinga & al., 1987).

II.4.2. OXYDATION CHIMIQUE PAR ETAPES

L'oxydation par étapes des roches à kérogène est effectuée avec du Permanganate de Potassium KMnO₄, selon la méthode développée par Down & Himus (1941), et reprise par Khalifeh & Louis (1955 & 1958), Erdman & al. (1958) et Erdman & Ramsey (1961).

L'oxydation est réalisée dans des flacons de 15 ml qui peuvent être scellés par une membrane en téflon. L'échantillon (200 mg de roche broyée) est introduit dans le flacon, auquel sont ajoutés 10 ml de solution

oxydante constituée de 0.5 ml d' H_2SO_4 0.1 N, de 0 à 9 ml d'une solution de KMnO_4 , et 0.5 à 9.5 ml d' H_2O (en quantité complémentaire). Le flacon est scellé, porté à 80°C et agité régulièrement, jusqu'à décoloration complète de la solution oxydante. Le résidu oxydé est récupéré, traité au SO_2 pour en éliminer le MnO_2 formé lors de l'oxydation, lavé, filtré, séché et pesé avant d'être analysé au Rock Eval ou par d'autres méthodes. Une suite d'étapes d'oxydation est obtenue en ajoutant progressivement une quantité de plus en plus importante de KMnO_4 , par paliers de 0.5 ml.

--oOo+-

C H A P I T R E I I I

CHAPITRE III.
DEVELOPPEMENT DES METHODES DE
PYROLYSE (Pyrolyse Comparative)

PLAN

III.1. <u>ANALYSE DETAILLEE DU BITUME PAR PYRO-CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE</u> . .	34
III.1.1. ETUDE DES ROCHES A KEROGENE PAR PYRO-CHROMATOGRAPHIE	35
III.1.2. APPLICATION DE LA PYRO-CHROMATOGRAPHIE A L'ETUDE DU BITUME	36
III.2. <u>ANALYSE GLOBALE DU BITUME PAR PYROLYSE COMPARATIVE</u>	38
III.2.1. RELATIONS ENTRE LE BITUME ET LES PARAMETRES ROCK EVAL	39
III.2.2. METHODE DE PYROLYSE COMPARATIVE	40
1. Courbe de pyrolyse des roches brutes et extraites	
2. Etude de la courbe de pyrolyse comparative du bitume	
A. Oxydation sélective du bitume au permanganate de potassium	
B. Extraction sélective des asphaltènes aux solvants organiques	
C. Analyse détaillée des constituants du bitume par pyro-chromatographie	
D. Température d'ébullition des n-alcanes	
3. Définition des fractions S1, S1', S2' et S2 en pyrolyse comparative	
III.2.3. CORRELATIONS PYROLYSE COMPARATIVE - BITUME	46
1. Corrélations entre le S1 du Rock Eval et l'extrait au dichlorométhane	
2. Corrélations entre S1, S1', S2' et les fractions MPLC du bitume	
III.2.4. NOUVEAUX PARAMETRES ET INDICES DE PRODUCTION	48
1. Indices de production pour la caractérisation du bitume	
2. Paramètres <i>COT</i> , <i>IH</i> et <i>TMax</i> pour les résines & asphaltènes	

III.2.5. ANALYSE CRITIQUE DES RESULTATS DE PYROLYSE COMPARATIVE	50
1. Reproductibilité	
A. Résultats de la méthode classique	
B. Résultats de la pyrolyse comparative	
2. Seuils significatifs	
III.2.6. APPLICATION GEOCHIMIQUE DE LA PYROLYSE COMPARATIVE	52
1. Etude du Miocène d'Angola (sondage AAB)	
A. Evolution des fractions organiques avec l'enfouissement	
B. Interprétation géochimique du sondage AAB	
C. Caractérisation des résines & asphaltènes et du bitume	
2. Courbes de pyrolyse comparative de divers échantillons	
III.3. <u>ANALYSE DU CO₂ ORGANIQUE PAR PYROLYSE</u>	<u>55</u>
III.3.1. MISE EN EVIDENCE D'ANOMALIES DE L'INDICE D'OXYGENE	57
III.3.2. ANALYSE DETAILLEE DU CO ₂ , CO ET SO ₂ DE PYROLYSE	58
1. CO ₂ , CO et SO ₂ de roches à kérogène	
2. CO ₂ de carbonates et de roches carbonatées	
3. CO ₂ et SO ₂ de mélanges carbonate-pyrite	
III.3.3. ORIGINE DES ANOMALIES DE L'INDICE D'OXYGENE	60
III.3.4. IMPLICATIONS GEOCHIMIQUES	62
III.3.5. CONCLUSIONS PRELIMINAIRES	63
III.4. <u>ASPECTS QUANTITATIFS DE LA PYROLYSE ROCK EVAL</u>	<u>64</u>
III.4.1. INDICES DE TYPE <i>IT</i> ET DE MATURETE <i>IM</i>	65
III.4.2. INDICE DE PRODUCTION ESTIMEE <i>IPE</i>	66
III.4.3. INDICE DE MIGRATION-ACCUMULATION <i>IMA</i>	69
III.4.4. APPLICATION AU MIOCENE D'ANGOLA (sondage AAB)	70
III.5. <u>RESUME ET CONCLUSIONS</u>	<u>71</u>

--oOo+--

Ce Chapitre est consacré au développement des méthodes d'analyse de la matière organique sédimentaire par pyrolyse en montée progressive de température. Les méthodes de pyrolyse apportent plusieurs contributions importantes à certains problèmes posés en exploration pétrolière; mais pour d'autres, elles sont encore insuffisantes ou mal adaptées (voir chap.I).

Ce travail sur la pyrolyse commence tout d'abord par quelques considérations sur l'analyse détaillée des constituants du bitume par pyrochromatographie en phase gazeuse. Cette méthode était destinée initialement à l'analyse des roches à kérogène (Solli & al., 1984), mais nous en étendons le champ d'application à l'analyse détaillée des composés du bitume. Il peut paraître paradoxal de commencer ce chapitre avec l'étude d'une méthode d'analyse détaillée et de le poursuivre avec celle d'une méthode plus globale. Mais, les nouveaux résultats obtenus en pyrochromatographie vont servir par la suite, à la compréhension et à la démonstration de la méthode de pyrolyse comparative.

Lorsque le bitume des roches contient des composés lourds en proportion importante (hydrocarbures lourds ainsi que résines & asphaltènes), la distinction entre les hydrocarbures provenant du kérogène et ceux provenant du bitume n'est plus satisfaisante. Ce problème peut avoir pour conséquence une détermination erronée du potentiel pétrolier résiduel S_2 , de l'Indice d'Hydrogène IH , de l'Indice de Production IP et de la température T_{Max} (Clementz, 1979; Katz, 1981; Orr, 1983; Tarafa & al., 1983; Snowdon, 1984; Peters, 1986). D'autre part, la méthode de pyrolyse Rock Eval classique (Espitalié & al., 1977) ne permet pas l'analyse des composés lourds du bitume et fournit donc une image imparfaite des différentes classes de composés organiques.

En vue de mieux séparer les produits du bitume de ceux du kérogène, nous avons développé une nouvelle méthode d'analyse appelée *pyrolyse comparative*. La pyrolyse comparative fait appel à la méthodologie Rock Eval classique (Espitalié & al., 1977; voir chapitre II), mais elle permet

d'obtenir des données plus complètes et plus précises sur la fraction soluble de la matière organique.

Nous étudierons ensuite les problèmes posés par l'analyse du CO₂ organique au Rock Eval. Dans la méthode Rock Eval classique, le CO₂ des gaz de pyrolyse est analysé jusque 390°C, pour éviter la contamination éventuelle en CO₂ issu de la décomposition thermique des carbonates (surtout la sidérite et le dolomite, Espitalié & al., 1977). Cependant, Katz (1981 & 1983) et Espitalié & al. (1985b) montrent que du CO₂ d'origine minérale peut être dégagé à des températures inférieures à 390°C, ce qui provoque une surestimation parfois importante des valeurs de l'Indice d'Oxygène *IO*. Nous avons donc repris ce problème en étudiant de manière détaillée la genèse des composés oxygénés et soufrés libérés lors de la pyrolyse de minéraux purs, de mélanges de calcite-pyrite et de roches carbonatées. Après avoir démontré l'influence de la cristallinité des carbonates et des composés organiques soufrés sur la décomposition thermique précoce des carbonates, nous proposons de nouvelles normes d'analyse pour réduire au minimum les imprécisions sur les teneurs en CO₂.

La fin de ce chapitre est consacrée au problème de la quantification des notions de type et de degré d'évolution du kérogène, de production et de migration du pétrole. Ces quatre aspects sont décrits quantitativement ou semi-quantitativement par différents indices calculés à partir des résultats obtenus par pyrolyse comparative: les Indices de Type *IT*, de Maturité *IM*, de Production Estimée *IPE* et de Migration-Accumulation *IMA*. L'utilisation pratique de ces indices est illustrée par l'exemple d'un sondage dans le Miocène d'Angola.

III.1. ANALYSE DETAILLEE DU BITUME PAR PYRO-CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

Le système de pyro-chromatographie en phase gazeuse décrit par Solli & al. (1984) est destiné à l'étude détaillée des produits de pyrolyse des roches à kérogène. Ce système permet d'obtenir le chromatogramme des hydrocarbures libres thermovaporisables (extrait thermique) et le pyrochromatogramme des hydrocarbures issus du craquage du kérogène (pyrolysats). Ces fractions sont équivalentes respectivement aux fractions *S1* et *S2* des courbes de pyrolyse Rock Eval des roches à kérogène. Cette méthode présente des limitations lorsque le bitume des roches brutes contient une proportion importante de composés lourds. Nous avons étudié quelques roches à

kérogène et roches réservoirs par cette méthode et l'expérience acquise nous amène à proposer des modifications au protocole opératoire afin de permettre l'analyse détaillée des hydrocarbures, des résines & asphaltènes du bitume des roches à kérogène et de l'huile des roches réservoirs.

III.1.1. ETUDE DES ROCHES A KEROGENE PAR PYRO-CHROMATOGRAPHIE

Solli & al. (1984) ont étudié la distribution des hydrocarbures présents à l'état libre ou adsorbé dans les roches à kérogène, par deux méthodes d'extraction différentes: l'extraction thermique et l'extraction aux solvants organiques. L'extrait thermique (S1 de la roche brute) est analysé dans le chromatographe couplé au four de thermovaporisation. Les composés en solution obtenus après l'extraction au dichlorométhane sont injectés directement dans le chromatographe. Ces auteurs observent que les deux chromatogrammes sont légèrement différents:

- les pyro-chromatogrammes de l'*extrait thermique* (fraction S1) montrent que les hydrocarbures en $C_{15}+$ (plus de 15 atomes de C) n'ont pas été complètement désorbés durant la thermovaporisation à 320°C.
- les chromatogrammes de l'*extrait au dichlorométhane* montrent que les hydrocarbures en $C_{15}-$ (moins de 15 atomes de C) ont été partiellement ou totalement perdus par évaporation lors de l'extraction du bitume.

Ils en concluent que l'étude combinée des chromatogrammes réalisés à partir des fractions extraites thermiquement et à partir des fractions extraites au solvant organique, donnent ensemble une bonne image de la distribution des hydrocarbures de C_8 à C_{33} .

En comparant les pyro-chromatogrammes S2 de kérogènes purs (pré-extraits au solvant organique) à ceux de roches brutes (pré-extraites thermiquement), ils remarquent que les pyrolysats des roches brutes contiennent une plus forte proportion de n-alcanes en $C_{22}+$. Cette observation est expliquée par l'effet de rétention des hydrocarbures libres de poids moléculaire élevé, par la matrice minérale. Ceux-ci ne sont pas entièrement extraits à 320°C mais ils sont libérés lorsque la température du four est portée jusqu'à 560°C, et ils sont analysés en même temps que les produits de pyrolyse du kérogène.

III.1.2. APPLICATION DE LA PYRO-CHROMATOGRAPHIE A L'ETUDE DU BITUME

La méthode de pyro-chromatographie en phase gazeuse proposée par Solli & al. (1984) est particulièrement utile pour l'analyse détaillée des fractions S1 et S2 des roches à kérogène non extraites. Cependant, lorsqu'on désire analyser les composants du bitume de ces mêmes roches, deux difficultés se présentent: l'une est due aux hydrocarbures lourds et l'autre, aux résines & asphaltènes. Les premiers, comme dit plus haut, ne sont pas entièrement désorbés durant la phase de thermovaporisation à 320°C et les derniers sont craqués aux mêmes températures que le kérogène (Clementz, 1979; Espitalié & al., 1985b). Pour faire l'analyse détaillée du bitume, il était donc nécessaire de faire au préalable une extraction aux solvants organiques suivie d'une séparation par chromatographie MPLC des hydrocarbures et des résines & asphaltènes. Nous proposons ici une nouvelle procédure permettant l'analyse détaillée des composés du bitume sans devoir effectuer une séparation préalable par la chromatographie MPLC.

La procédure à suivre implique la nécessité d'effectuer l'analyse du même échantillon, à différents stades de préparation: roche brute, roche extraite au dichlorométhane et solution du bitume. Ces étapes sont illustrées par l'étude de l'échantillon du Miocène d'Angola prélevé à 2487 m, dans le même sondage que l'échantillon 2483 étudié par Solli & al. en 1984 (fig.III.1.1). On analyse tout d'abord:

- le *S1 de la roche brute* (chromatogramme de l'extrait thermique, fig.III.1.1a), qui donne la distribution des hydrocarbures libres, de C₈ à C₂₄.
- le *S2 de la roche extraite* (pyro-chromatogramme du kérogène, fig.III.1.1b), qui donne l'empreinte des produits de pyrolyse du kérogène exempts d'hydrocarbures lourds ou de produits de pyrolyse des résines & asphaltènes (doublets alcane+alcène).

Ces fractions sont pratiquement identiques à celles obtenues par Solli & al (1984).

Pour l'analyse du bitume par pyro-chromatographie, quelques gouttes de la solution concentrée du bitume sont déposées sur le porte-échantillon. Après l'évaporation complète du solvant, le porte-échantillon est introduit dans le four de pyrolyse et l'analyse est exécutée comme pour une roche à kérogène, mais avec une température d'extraction thermique de

360°C. Plusieurs empreintes chromatographiques du bitume peuvent ainsi être obtenues:

- le *S1 du bitume* (chromatogramme de l'extrait thermique, fig. III.1.1c), qui représente la distribution des hydrocarbures de C_{13} à C_{25} . Les hydrocarbures en C_{15} - sont perdus partiellement ou totalement par évaporation lors de l'extraction au solvant, et les hydrocarbures en C_{24} + n'ont pas été complètement thermovaporisés.
- le *S2 du bitume* (pyro-chromatogramme des résines & asphaltènes, fig.III.1.1d), qui représente une empreinte bimodale. Jusque C_{23} , on peut distinguer les produits de pyrolyse des résines & asphaltènes (doublets alcane+alcène) mais à partir de C_{24} , les hydrocarbures lourds de l'extrait thermique se superposent aux doublets alcanes-alcènes en les masquant. De plus, on distingue entre les pics d'alcanes C_{28} et C_{35} , de petits pics qui pourraient être des biomarqueurs lourds.
- le *S1+S2 du bitume* (pyro-chromatogramme de l'ensemble du bitume, fig.III.1.1e). En effectuant la thermovaporisation suivie de la pyrolyse sur la même colonne, on obtient la distribution de l'ensemble des hydrocarbures du bitume de C_{12} à C_{35} . Ceux-ci sont superposés aux produits de la pyrolyse des résines & asphaltènes, mais la distribution globale des hydrocarbures est conservée. On observe à nouveau des biomarqueurs entre C_{28} et C_{35} .

Cette méthode d'analyse du bitume par pyro-chromatographie donne les empreintes des principaux composés du bitume. Les produits de pyrolyse des résines & asphaltènes ne sont pas parfaitement séparés des hydrocarbures lourds, mais, lorsque le bitume est relativement riche en hydrocarbures, ces derniers perturbent peu la distribution des produits de pyrolyse des résines & asphaltènes. Cette méthode est relativement aisée à mettre en oeuvre, compte tenu des procédés d'isolation et de séparation normalement effectués avant de pouvoir analyser de manière détaillée les composés du bitume par chromatographie gazeuse.

Cette méthode permet en outre de mettre en évidence la présence de biomarqueurs. Par comparaison avec les résultats de Burnham & al. (1982) concernant la chromatographie des hydrocarbures d'un échantillon du Green River Shale, on peut montrer qu'il s'agirait de biomarqueurs de la famille des Steranes ou des Terpanes...

III.2. ANALYSE GLOBALE DU BITUME PAR PYROLYSE COMPARATIVE

Lors de l'analyse des roches à kérogène par pyrolyse Rock Eval, le calcul des paramètres *S1*, *S2*, *IP* ($S1/(S1+S2)$) et *IH* ($S2/COT$) repose sur l'hypothèse que le pic P1 représente les hydrocarbures libres (bitume) et que le pic P2 représente les hydrocarbures issus du craquage du kérogène. Depuis la publication de la méthode Rock Eval en 1977, de nombreux chercheurs ont constaté que la distinction entre le kérogène et le bitume sur la base de la séparation thermique des pics P1 et P2 n'est plus correcte lorsque le bitume contient des composés lourds en proportion importante (Clementz 1979; Katz, 1981 & 1983; Orr, 1983; Snowdon, 1984; Espitalié & al., 1985b; Peters 1986).

Plusieurs études détaillées de ce phénomène ont permis d'en préciser l'origine et l'importance:

- Clementz (1979) a observé que des hydrocarbures provenant de la fraction lourde des bitumes et des pétroles apparaissent lors de la pyrolyse, dans le pic P2. Ce dernier ne représenterait donc pas uniquement les hydrocarbures issus du craquage du kérogène.
- Espitalié & al (1980) montrent que des hydrocarbures en C_{15+} peuvent être retenus dans la matrice minérale (surtout par les argiles), pour être craqués ensuite en composés de poids moléculaire plus faible, qui apparaissent dans le pic P2.
- Horsfield & al. (1983) pyrolysent du nC_{20} adsorbé sur diverses substances minérales. Sur la calcite, 85% du nC_{20} est thermovaporisé dans le pic P1 ($T_{Max}=240^{\circ}C$); mais sur l'illite, 85% du nC_{20} est craqué à $300-400^{\circ}C$ et apparaît dans le pic P2.
- Tarafa & al. (1983) étudient également la pyrolyse d'hydrocarbures en C_{16-26} adsorbés sur des supports minéraux. Ils observent un déplacement des températures de thermovaporisation du pic P1 vers le pic P2.

L'importance de ce déplacement dépend:

- de la longueur de la chaîne hydrocarbonée ($nC_{26} > nC_{24} > nC_{22}..$)
- de la composition de la matrice minérale (illite > kaolinite > calcite)
- de la présence d'eau (sec > mouillé)
- de l'appareillage de pyrolyse lui-même

Toutes ces études montrent que les données de pyrolyse doivent être interprétées avec prudence, en tenant compte de ces limitations. Katz (1981) propose de chercher de nouvelles méthodes d'interprétation des données Rock Eval, pour pouvoir mieux tenir compte de ce problème ainsi que d'autres problèmes liés à la matrice minérale. Les autres auteurs préconisent l'extraction au solvant organique des échantillons suspects, afin d'effectuer la pyrolyse sur la roche extraite. De cette manière, on évite toute contamination des produits lourds du bitume dans le S2 du kérogène. On évite également des contaminations éventuelles en hydrocarbures par les additifs de la boue de forage. Cette solution n'est cependant pas entièrement satisfaisante car en travaillant de cette manière, l'information sur les hydrocarbures libres est perdue. Celle-ci peut être obtenue en étudiant l'extrait au solvant organique, mais cette méthode est assez longue et délicate à mettre en oeuvre pour un grand nombre d'échantillons, ce qui nuit aux avantages de rapidité de la méthode Rock Eval.

En analysant au Rock Eval des roches à kérogènes et des roches réservoirs, nous avons été également confrontés à ce problème. Pour tenter d'y trouver une solution acceptable, nous avons développé une méthode de *pyrolyse comparative*. Celle-ci permet une mesure plus précise des teneurs en S1 et S2 pour tous les échantillons, indépendamment de leur contenu en bitume lourd. De plus, cette nouvelle méthode offre de nouvelles possibilités de caractérisation de l'ensemble de la matière organique sédimentaire (kérogène et bitume) par pyrolyse.

III.2.1. RELATIONS ENTRE LE BITUME ET LES PARAMETRES ROCK EVAL

Des études en chromatographie gazeuse ont montré que les chaînes hydrocarbonées du bitume ont un nombre de carbones compris entre C_{13} et C_{40} , alors que la fraction S1 du Rock Eval contient des hydrocarbures en C_1 à C_{33} environ (Claypool & Reed, 1976; Peters & al., 1983; Solli & al., 1984). Plus récemment, Espitalié & al. (1985b) montrent que la fraction S2

(pyrolysat du kérogène) peut contenir également des hydrocarbures libres non thermovaporisables de C₃₃ à C₄₀, ainsi que des produits de craquage des résines et des asphaltènes.

Snowdon (1984) remarque que la corrélation entre les valeurs de S1 données par la méthode Rock Eval et les teneurs en bitume extrait au dichlorométhane dépend du degré d'évolution de la matière organique. Cette corrélation paraît discutable dans le cas de roches à kérogène fortement immatures qui contiennent surtout des résines & asphaltènes d'origine biogénique (fossiles géochimiques). Elle est discutable également lorsque des roches à kérogène matures contiennent une fraction importante d'hydrocarbures supérieurs à C₃₀ et dans le cas de roches réservoirs riches en résines & asphaltènes.

Ce problème limite sérieusement les possibilités offertes par la méthode Rock Eval car l'assimilation de la fraction S1 au bitume et de la fraction S2 au kérogène ne correspond pas exactement aux définitions respectives de solubilité et d'insolubilité dans le dichlorométhane. Dès lors, la séparation thermique entre les pics S1 et S2 est insuffisante pour pouvoir caractériser de manière valable toutes les fractions organiques des roches à kérogène et des roches réservoirs.

III.2.2. METHODE DE PYROLYSE COMPARATIVE

Les problèmes de l'interférence des produits du bitume avec les produits de décomposition du kérogène peuvent en grande partie être éliminés en utilisant la méthode de pyrolyse comparative que nous avons développée. Le principe général en est l'analyse de chaque échantillon, une première fois sur la roche brute et une seconde fois, sur la roche préalablement extraite au dichlorométhane. La comparaison entre ces deux courbes permet d'en obtenir une troisième, qui représente de manière quantitative le bitume ou l'huile en place. L'échantillon du Miocène d'Angola AAB 2487 a été à nouveau utilisé pour la mise au point de cette méthode (fig.III.2.1 & annexe III.1). Cet échantillon provient de la Zone à Huile et il contient une teneur en bitume extrait au dichlorométhane de 5.44 mg/g roche.

III.2.2.1. COURBE DE PYROLYSE DES ROCHES BRUTES ET EXTRAITES

La courbe de pyrolyse de la roche brute est constituée des pics S1 et S2 bien distincts, avec une teneur en hydrocarbures de 6.89 mg/g roche pour la fraction S2 (fig.III.2.1a). La vallée entre les deux pics ne redescend cependant pas jusqu'à la ligne de base. Par contre, la courbe de pyrolyse de la roche extraite contient un pic S1 insignifiant et un pic S2 réduit (4.72 mg/g roche, fig.III.2.1b). La différence de 2.17 mg/g roche entre le pic S2 de la roche brute et de la roche extraite représente les composés du bitume non extraits thermiquement mais encore solubles dans le dichlorométhane (31% du pic S2 de la roche brute!!).

La comparaison qualitative et quantitative entre ces courbes de pyrolyse s'effectue grâce au mode d'enregistrement par intégration de la surface sous la courbe de pyrolyse. Celle-ci est réalisée par un découpage de cette surface en "tranches" de 5°C. Les quantités d'hydrocarbures représentées pour chaque tranche d'intégration sont exprimées en mg HC/(g roche x 5°C⁻¹). Afin de permettre la comparaison des courbes de pyrolyse de la roche extraite avec celles de la roche brute, ces valeurs sont normalisées en % par rapport à la teneur totale en hydrocarbures de la roche brute (listing complet des données de base à l'annexe III.1). La courbe du bitume extrait au dichlorométhane (fig.III.2.1c) est obtenue par différence entre les courbes de la roche brute et de la roche extraite: pour chaque tranche d'intégration, la valeur normalisée pour la roche extraite est soustraite de la valeur normalisée de la roche brute (annexe III.1). La teneur en hydrocarbures représentée par l'ensemble de la courbe du bitume est de 4.43 mg/g roche, soit la somme des teneurs de la fraction S1 (2.26 mg) et de la différence entre les fractions S2 de la roche brute et de la roche extraite (2.17 mg). Cette teneur en bitume obtenue par pyrolyse comparative (4.43 mg/g roche) est relativement proche de la teneur en extrait au dichlorométhane (5.44 mg/g roche, soit 81%).

La représentation complète des fractions organiques de la roche totale est obtenue en superposant la courbe du bitume à celle de la roche brute (fig.III.2.1d). La surface de la courbe du bitume est subdivisée en trois parties, comme suit: une première séparation verticale est tracée à partir du point bas de la vallée entre les deux pics du bitume. La partie gauche est équivalente au pic S1 de la roche brute (hydrocarbures thermovaporisables). La partie droite représente les composés lourds du bitume, non thermovaporisables. Elle est encore subdivisée en traçant la ligne de base du second pic, à partir du même point bas. La surface du pic au-dessus de la ligne de base est appelée S2' et la surface triangulaire adjacente au pic S1 est appelée S1'. Une telle séparation de la courbe du

bitume en trois parties n'est pas arbitraire; les observations qui suivent la justifient.

La courbe de pyrolyse des résines & asphaltènes est obtenue en isolant la fraction S2' du restant de la courbe du bitume (fig.III.2.1e). Cette courbe, sera utilisée ultérieurement pour l'étude cinétique de la pyrolyse des résines & asphaltènes.

III.2.2.2. ETUDE DE LA COURBE DE PYROLYSE COMPARATIVE DU BITUME

La courbe de pyrolyse représente les produits de thermovaporisation des hydrocarbures libres ou adsorbés et les produits de pyrolyse du bitume. La séparation entre ces fractions n'est pas décelable directement sur la courbe comparative du bitume. Grâce à la mise en oeuvre de différentes techniques, nous avons pu déterminer la part de chaque fraction du bitume dans ce graphique.

A. Oxydation sélective du bitume au Permanganate de Potassium

L'oxydation sélective du bitume à été réalisée sur une roche mère du Crétacé d'Angola (AAF 3126) contenant un kérogène de type IIa d'un état d'évolution proche de la Zone à Huile et contenant une proportion importante de bitume (16.37 mg/g roche pour un potentiel pétrolier résiduel de 7.77mg HC/g roche). L'oxydation est effectuée en appliquant la méthode d'oxydation par étape développée par Down & Himus (1941) et Khalifeh & Louis (1955 & 1958) (voir chap.II). Khalifeh & Louis réalisent l'oxydation sur des échantillons décarbonatés et extraits au chloroforme. Pour étudier l'oxydation du bitume, nous travaillons avec des échantillons décarbonatés mais non extraits. Après l'oxydation, une fraction de chaque échantillon est extraite au dichlorométhane. Les échantillons oxydés extraits et non extraits sont alors analysés par pyrolyse comparative. Les quatre étapes d'oxydation sélectionnées (fig.III.2.2) représentent une oxydation de 0%, 16%, 53% et 79% du carbone organique initial. La surface de la courbe du bitume est découpée en fractions S1, S1' et S2', comme défini précédemment.

Au stade initial de l'expérience d'oxydation (0% de Corg. oxydé, fig.III.2.2a), le pic S2 du kérogène et le pic S2' des résines & asphaltènes sont bien marqués. A 16% et 53% de Corg. oxydé (fig.III.2.2b & c), les pics S2 et S2' diminuent progressivement, alors que les fractions S1 et S1' ont gardé pratiquement toute leur importance. A partir de ce stade, il ne reste plus que les molécules les plus résistantes des fractions S2 et

S2', et le KMnO_4 commence à oxyder les composés des fractions S1 et S1'. A 79% de Corg. oxydé (fig.III.2.2d), les pics S2 et S2' ont pratiquement disparu et le restant du bitume a diminué de moitié par rapport à la concentration initiale.

L'oxydation de la matière organique par le KMnO_4 met en évidence une réactivité différentielle des composés organiques au KMnO_4 . Le kérogène (pic S2) et les composés représentés par le pic S2' s'oxydent plus facilement que les hydrocarbures du pic S1 et que les composés représentés par la fraction S1' (*).

Ces observations conduisent à penser qu'il y a une similitude de composition entre les fractions S1 et S1'. La fraction S1' représenterait ainsi également des hydrocarbures, mais de poids moléculaire plus élevé que ceux du pic S1, car ils ne sont pas thermovaporisables. La composition des produits représentés par le pic S2' est proche de celle du kérogène. Vu que ces composés sont solubles dans le dichlorométhane, ils représentent les produits de pyrolyse des résines & asphaltènes.

B. Extraction sélective des asphaltènes aux solvants organiques

En réalisant l'extraction de deux parties aliquotes de la roche brute AAF 3126, d'une part au dichlorométhane et d'autre part au n-hexane, on obtient des courbes de pyrolyse comparative du bitume légèrement différentes au niveau du pic S2' (fig.III.2.3a). Une nouvelle courbe comparative est obtenue par construction à partir de ces deux courbes (fig.III.2.3b). Elle représente uniquement les produits de pyrolyse des asphaltènes car ceux-ci sont solubles dans les solvants polaires tels que le dichlorométhane, mais ils précipitent sous un excès d'hexane normal (Hernandez & Choren., 1979; Speight & al., 1984 & 1985).

C. Analyse détaillée des constituants du bitume par pyrochromatographie

Le détail des différentes fractions organiques de l'échantillon AAB 2487 du Miocène d'Angola a été obtenu précédemment par pyrochromatographie

(*) Les hydrocarbures ont une structure chimique plus simple et un poids moléculaire nettement plus faible que les assemblages macromoléculaires du kérogène. Les hydrocarbures sont chimiquement plus stables que le kérogène (Hunt, 1979); ils sont donc plus résistants aux agents oxydants. Les résines & asphaltènes sont par contre relativement instables aux agents oxydants (Thyrion, 1981).

graphie en phase gazeuse (§ III.1.2 & fig.III.2.1). Les fractions S1, S1', S2' et S2 mises en évidence en pyrolyse comparative peuvent être corrélées avec ces différents chromatogrammes et pyro-chromatogrammes :

- la *fraction S1* de la pyrolyse comparative correspond au chromatogramme du pic S1 de la roche brute (fig.III.2.1a). Celui-ci montre une série de pics qui correspondent à des alcanes normaux de C₁₁ à C₂₅, des isoprénoïdes et des aromatiques. Ces composés représentent les hydrocarbures libres, thermovaporisables en dessous de 320°C.
- la *fraction S2* est représentée par le pyro-chromatogramme du pic S2 de la roche extraite (fig.III.2.1b). Il contient une série de doublets alcanes-alcènes en C₇-C₂₉ et d'aromatiques qui proviennent du craquage du kérogène.
- la *fraction S1'* est représentée par la distribution d'hydrocarbures en C₂₄₋₃₅ sur le pyro-chromatogramme du pic S2 du bitume (fig.III.1.1d). Ces composés correspondent aux hydrocarbures lourds, libres ou adsorbés et qui ne sont pas thermovaporisables à 360°C.
- la *fraction S2'* est représentée partiellement par la distribution de doublets alcènes-alcanes et d'aromatiques en C₇₋₂₄, sur le pyro-chromatogramme S2 du bitume (fig.III.1.1d). Ces composés représentent les produits de pyrolyse des résines & asphaltènes. Les composés en C₂₄₊ du pyrolysats des résines & asphaltènes sont masqués par les hydrocarbures lourds en C₂₄₊.

La limite d'occurrence des hydrocarbures légers jusque C₂₅ dans le chromatogramme S1 de la roche brute et du bitume (fig.III.1.1a & b) est plus basse que la limite placée à C₃₀ par Claypool & Reed (1976) et Espitalié & al. (1985b). Ce fait est d'autant plus marquant que l'isotherme de thermovaporisation est normalement placée à 300-320°C alors que pour l'analyse détaillée du bitume, elle a été portée à 360°C. Au lieu d'avoir dans le pic S1 une perte en C₃₀₋₄₀, on aurait une perte en C₂₄₋₄₀, ce qui augmente d'autant l'approximation réalisée en assimilant la fraction S1 à l'ensemble du bitume.

D. Températures d'ébullition des n-alcanes

Espitalié & al., 1986b considèrent que le pic S1 des courbes de pyrolyse Rock Eval contient des hydrocarbures en C₃₀-, avec un isotherme de thermovaporisation de 300-320°C. Selon ces mêmes auteurs, les hydrocarbures de C₃₁ à C₄₀ ne sont désorbés que lors du craquage du kérogène.

Nos observations montrent cependant que les chaînes hydrocarbonées ne sont extraites thermiquement à 360°C, que jusque C₂₅. Ces observations paraissent cohérentes avec les températures d'ébullition des n-alcanes (fig.III.2.4). En effet, en-dessous de 360°C, les alcanes en C₂₀⁺ sont encore à l'état solide. Une évaporation ou un entraînement des n-alcanes de poids moléculaire légèrement supérieur est possible mais leur extraction ne peut être totale.

Il est dès lors logique d'admettre que la fraction S1 contient des hydrocarbures au maximum jusque C₂₅, et que la fraction S1' puisse en contenir à partir de C₂₀. Ceci confirme l'ampleur de l'imprécision introduite en assimilant la fraction S1 à la totalité du bitume.

III.2.2.3. DEFINITION DES FRACTIONS S1, S1', S2' ET S2 EN PYROLYSE COMPARATIVE

Selon la méthode Rock Eval classique (tabl.III.2.1), le *bitume* est défini comme étant la matière organique *thermovaporisable* (pic S1) et le *kérogène* est défini comme étant la matière organique *pyrolysable* (pic S2). Ces définitions sont basées uniquement sur la séparation thermique des constituants organiques, avec la programmation de température standard: thermovaporisation à 300°C (3mn) et pyrolyse de 300 à 600°C (25°C/mn). Les fractions S1 et S2 ne correspondent aux définitions de Bitume et de kérogène, que dans certains cas particuliers (*bitume* = M.O. soluble dans les solvants organique polaires, *kérogène* = M.O. insoluble dans ces mêmes solvants: Durand, 1980).

En pyrolyse comparative (tabl.III.2.1), la séparation des hydrocarbures provenant du kérogène et du bitume est réalisée par référence aux solvants organiques. Elle respecte de ce fait les concepts de kérogène et de bitume définis par Durand. La fraction S2 est limitée aux seuls produits de craquage du kérogène. Le bitume correspond à l'ensemble des fractions S1 (hydrocarbures légers de C₁ à C₂₀₋₂₅), S1' (hydrocarbures lourds de C₂₀₋₂₅ à C₄₀) et S2' (résines & asphaltènes). La limite entre les fractions S1 et S1' serait entre C₂₀ et C₂₅ selon la température maximale de thermovaporisation. Il faut dès lors considérer que la fraction S1 peut contenir des hydrocarbures, jusque C₂₅ (C₂₅-) et la fraction S1', à partir de C₂₀ (C₂₀+).

Pour obtenir des courbes de pyrolyse comparative régulières, il est souhaitable de travailler en montée progressive de température: thermovaporisation de 250 à 300-360°C (25°C/mn) et pyrolyse de 300-360 à 600°C

(25°C/mn). La séparation entre la thermovaporisation et la pyrolyse est variable dans l'intervalle de 300-360°C, selon les échantillons. Elle dépend de la température du point bas de la vallée entre les pics S1 et (S1'+S2') de la courbe comparative du bitume.

III.2.3. CORRELATIONS PYROLYSE COMPARATIVE - BITUME

Après avoir défini qualitativement les trois fractions du bitume mises en évidence par pyrolyse comparative, il convient d'en étudier l'aspect quantitatif. Les teneurs en bitume données par la pyrolyse comparative sont mises en rapport avec les teneurs obtenues par extraction au dichlorométhane. Les fractions S1, S1' et S2' du bitume sont également comparées avec les fractions *saturés+aromatiques* et *résines+asphaltènes* séparées par la chromatographie MPLC. Cette étude porte sur une cinquantaine d'échantillons de différents types et degrés d'évolution (données: annexe III.2).

III.2.3.1 CORRELATION ENTRE LE S1 DU ROCK EVAL ET L'EXTRAIT AU DICHLORO-METHANE

La corrélation entre les teneurs en hydrocarbures thermovaporisables mesurées au Rock Eval (S1) et les teneurs en extrait au dichlorométhane (fig.III.2.5a) montre que le pic S1 ne représente en moyenne que 41% de la totalité du bitume (coefficient angulaire de la droite de régression = 0.41). De plus, les valeurs de S1 sont relativement dispersées de part et d'autre de la droite de régression. Il y a donc un déficit important et systématique des teneurs en S1, par rapport aux teneurs en extrait. Cette situation est similaire à celle que Snowdon (1984) a rencontrée en analysant des shales de l'Ontario.

En considérant l'ensemble des fractions (S1+S1'+S2') de la pyrolyse comparative (fig.III.2.5b), la corrélation avec les teneurs en extrait s'améliore nettement et la dispersion des valeurs diminue. La corrélation est très bonne pour les roches dont le poids d'extrait ne dépasse pas 20 mg/g roche. Pour les valeurs supérieures, les teneurs en fractions (S1+S1'+S2') de certains échantillons montrent un déficit de 10 à 25% par rapport aux teneurs en extrait (échantillons AAD, du genre Green River Shale).

Malgré une nette amélioration de la corrélation par rapport à la méthode Rock Eval classique, les teneurs en bitume obtenues par pyrolyse comparative sont donc légèrement mais systématiquement inférieures aux teneurs en extrait au dichlorométhane (13% en moyenne). Ce déficit peut, en partie, être expliqué par l'effet de rétention de la matrice minérale. Celui-ci provoquerait une diminution du pic S2' des résines & asphaltènes, de la même manière que celle observée pour le pic S2 du kérogène par Espitalié & al. (1980). Notons également que le détecteur FID est spécifique pour les hydrocarbures et qu'il ne prend pas en compte les composés hétéroatomiques N, S et O qui entrent dans la constitution des résines & asphaltènes. Comme ces effets s'appliquent de la même manière pour les pics S2' et S2, il ne convient pas d'effectuer de correction de la teneur en bitume obtenue par pyrolyse comparative, afin de ne pas modifier les proportions relatives des résines & asphaltènes par rapport au kérogène.

La méthode de pyrolyse comparative ne semble pas pouvoir être appliquée sur des charbons car les teneurs des fractions (S1+S1'+S2') ne peuvent être corrélées avec les teneurs en extrait (fig.III.2.5b). En effet, les charbons ont tendance à absorber du solvant lors de leur extraction, ce qui fausse les résultats de pyrolyse comparative.

Par contre, la méthode a été testée sur un échantillon de sable asphaltique (AAS 1000) à teneur en bitume très élevée (174.5 mg d'extrait/g roche, annexe III.2F). La teneur en bitume donnée par la pyrolyse comparative est de 165.0 mg/g roche (95% de la teneur en extrait). En l'absence presque totale d'effet de matrice (le sable a un effet catalytique nettement moindre que les argiles), les teneurs en bitume données par la pyrolyse comparative représente donc de manière très satisfaisante les teneurs en extrait au dichlorométhane, même pour des échantillons très riches en bitume. La corrélation entre les teneurs en bitume obtenues par ces deux méthodes est donc bien linéaire et proportionnelle.

III.2.3.2. CORRELATION ENTRE S1, S1', S2' ET LES FRACTIONS MPLC DU BITUME

Les constituants principaux du bitume extrait au dichlorométhane sont séparés par chromatographie liquide MPLC et par précipitation des asphaltènes à l'hexane normal (voir chap.II). Les teneurs en hydrocarbures légers du pic S1 (fig.III.2.6a) correspondent en moyenne à 91% des teneurs en hydrocarbures saturés et aromatiques déterminées par la MPLC. D'autre part, lorsqu'on considère l'ensemble des hydrocarbures (fig.III.2.6b), les teneurs en (S1+S1') dépassent celles des saturés et aromatiques déterminés

par MPLC (elles correspondent en moyenne à 119%). Finalement les teneurs en résines & asphaltènes de la fraction S2' ne correspondent en moyenne, qu'à 50% des teneurs données par le MPLC (fig.III.2.6c).

Pour expliquer ces différences, on peut avancer deux hypothèses complémentaires. En premier lieu, les résines & asphaltènes sont des composés très polaires qui ont une forte affinité avec les hydrocarbures. Il en résulte que des hydrocarbures lourds peuvent être piégés par les asphaltènes de telle manière qu'ils ne peuvent être libérés que lors de la dégradation thermique de ceux-ci par pyrolyse; dès lors la séparation MPLC n'est pas complète. En second lieu, on peut également invoquer une séparation imparfaite de la courbe de pyrolyse comparative du bitume, en fractions S1' et S2'. Aucune de ces deux méthodes ne paraît par conséquent donner des teneurs absolues en hydrocarbures lourds et en résines & asphaltènes.

Ces moins bonnes corrélations avec les fractions MPLC ne nuisent pas à l'efficacité de la méthode de pyrolyse comparative mais il faudra en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

III.2.4. NOUVEAUX PARAMETRES ET INDICES DE PRODUCTION

III.2.4.1 INDICES DE PRODUCTION POUR LA CARACTERISATION DU BITUME

Selon la méthode Rock Eval originale (Espitalié & al., 1977), la quantité de bitume produite à partir de la roche mère est représentée par l'Indice de Production *IP* ($S1/(S1+S2)$). Comme nous avons montré que la fraction S1 représente uniquement les hydrocarbures en C₂₅-, l'indice *IP* n'est donc pas représentatif de la production totale du bitume par le kérogène. Grâce à la pyrolyse comparative, nous disposons des données nécessaires pour calculer des nouveaux indices plus représentatifs de la concentration relative de toutes les fractions organiques:

- *Indice IKB* = $(S1+S1'+S2')/(S1+S1'+S2'+S2)$: Transformation du kérogène en bitume (production observée de bitume).
- *Indice IKA* = $S2'/(S2'+S2)$: Transformation du kérogène en résines & asphaltènes.
- *Indice IAH* = $(S1+S1')/(S1+S1'+S2')$: Transformation des résines & asphaltènes en hydrocarbures (équivalent au rapport [aromatiques + saturés]/bitume de Héroux & al., 1979)

- *Indice IQH* = $S1/(S1+S1')$: Qualité de l'huile (proportion d'hydrocarbures légers dans l'ensemble des hydrocarbures).
- *Bitumen Ratio* = $(S1+S1'+S2')/COT$: Transformation de la matière organique totale en bitume (Héroux & al., 1979; Sajgo, 1980; Tissot & Welte, 1984).

III.2.4.2 PARAMETRES COT, IH ET TMax POUR LES RESINES & ASPHALTENES

A partir des résultats de la pyrolyse comparative, il est possible de caractériser géochimiquement les résines & asphaltènes du bitume, au même titre que le kérogène.

En observant les teneurs en COT de la roche brute (2.62%) et de la roche extraite (2.18%) de l'échantillon AAB 2487 (annexe III.1), on note une différence de 0.44%, qui correspond au Carbone Organique de l'ensemble du bitume. Pour obtenir la teneur en carbone des résines & asphaltènes $COT_{(Re+As)}$, il faut soustraire au carbone du bitume, le carbone correspondant aux hydrocarbures $COT_{(HC)}$. On sait que la proportion pondérale moyenne du carbone dans les hydrocarbures est de 0.85 (0.85 mg Corg./mg HC). La teneur en carbone des hydrocarbures doit par conséquent être calculée en multipliant les teneurs en $S1+S1'$ (3.08 mg HC/g roche), par 0.085; soit 0.26%. La teneur en carbone des résines & asphaltènes est donc de 0.18%. Ces calculs peuvent être résumés par les expressions suivantes:

$$COT_{(Re+As)} = COT_{(Rbr)} - COT_{(Rex)} - COT_{(HC)} \quad (\text{exprimé en \% pondéral de la roche brute})$$

avec:

$$COT_{(HC)} = [(S1+S1') \times 0.085]$$

L'Indice d'Hydrogène *IH* (mg HC/g Corg.) des résines et asphaltènes est calculé d'après la surface $S2'$ (1.35 mg HC/g Corg.) et la teneur correspondante en carbone organique (0.18%):

$$IH_{(Re+As)} = (S2' \times 100) / COT_{(Re+As)} = 750 \text{ mg HC/g Corg.}$$

Le *TMax* des résines et asphaltènes est la température au sommet du pic P2' (441°C).

III.2.5. ANALYSE CRITIQUE DES RESULTATS DE PYROLYSE COMPARATIVE

III.2.5.1 REPRODUCTIBILITE

A. Résultats de la méthode classique

Deux échantillons témoins (stade roche brute) ont été analysés régulièrement lors de chaque série d'analyses Rock Eval dans le cadre de ce travail. L'échantillon *AAB 0505* a été analysé 11 fois selon le cycle d'analyse I (durée couverte: 1 mois; annexe III.3.1). L'échantillon *REF 1913* a été analysé 52 fois selon le cycle d'analyse II et avec le Rock Eval II équipé du module pour la détermination du COT (durée couverte: 7 mois; annexe III.3.2).

La reproductibilité analytique de chaque paramètre est représentée par l'écart type relatif de ses valeurs: $s\%$ (tabl.III.2.2). Les écarts types obtenus pour les valeurs de *COT*, *TMax*, *S1* et *S2* sont du même ordre de grandeur ou inférieurs à ceux rapportés par Dembicki (1984) et Espitalié & al. (1986): 2.3% pour le COT, 0.02-0.5% pour le TMax (0.9-2.3°C), 15-22% pour le S1 et 4-6% pour le S2. La médiocre reproductibilité des valeurs de S1 est due aux faibles teneurs en S1 dans les échantillons étudiés. Les valeurs de *S3* et de l'Indice d'Oxygène *IO* ont une moins bonne reproductibilité (27%), à cause du problème analytique du CO₂ (problème abordé dans la partie suivante). L'Indice d'Hydrogène *IH* a par contre une bonne reproductibilité (4%).

B. Résultats de la pyrolyse comparative

Quatre séries de six échantillons ont été analysés par pyrolyse comparative. Les échantillons de chaque série ont été prélevés côte à côte, à partir de la même carotte de forage. Ils ont subi de manière indépendante les opérations de broyage et d'extraction au dichlorométhane. Chaque échantillon a ensuite été analysé successivement au stade roche brute et au stade roche extraite (annexe III.3.3). Les fractions solubles récupérées après l'extraction ont été concentrées et évaporées à poids constant, de manière à obtenir les teneurs en bitume extrait.

Pour les roches brutes et extraites (tabl.III.2.2), les écarts types $s\%$ des valeurs de *COT*, *TMax*, *IH*, *S1* et *S2* sont comparables à ceux des échantillons étudiés précédemment. Le *COT* et l'*IH* des résines & asphaltènes ont par contre une reproductibilité souvent médiocre (6-69% pour COT

et 21-31% pour IH), qui dépend principalement de leur teneur en COT. Le *TMax* des résines & asphaltènes a par contre une meilleure reproductibilité (0.6-6.3%). Les valeurs de *S1'* et *S2'* ont une reproductibilité médiocre pour les échantillons ayant moins de 3-4 mg de bitume/g roche (AAB 1075: 19-37%) et pour les échantillons dont la proportion de bitume par rapport au kérogène est inférieure à 15-20% (AAF 3128: 44-14%). Pour les autres (AAB 1075 et AAB 3126), les écarts types des valeurs de *S1'* et *S2'* sont de 5 à 9%.

La reproductibilité des teneurs en bitume déterminées par la pyrolyse comparative est très acceptable pour les échantillons qui en contiennent plus de 3-4 mg/g roche (1.9-6%). Cette reproductibilité est presque aussi bonne et même parfois meilleure que celle des teneurs en extrait au dichlorométhane (2.4-4%). Pour l'échantillon AAB 1075 pauvre en bitume 2.9 mg/g roche, la reproductibilité de la teneur en bitume obtenue par pyrolyse comparative est nettement moins bonne (26%) que celle de la teneur en extrait (3%).

Les *indices de production* ont des écarts types généralement inférieurs à 8% pour les échantillons contenant plus de 3-4 mg de bitume/g roche (AAB 2487, AAF 3126 et AAF 3128). L'indice *IKA* est le moins reproductible (7-35%) et les indices *IQH* et *IP* sont les plus reproductibles (0-10%).

En résumé, les tests réalisés montrent que les nouveaux paramètres de la pyrolyse comparative ont une bonne reproductibilité lorsque les teneurs en kérogène ou en bitume dépassent 3-4 mg/g roche et lorsque sa proportion de bitume par rapport au kérogène dépasse 15-20%. Ces performances paraissent suffisantes pour justifier l'application de la pyrolyse comparative à l'analyse en routine d'un grand nombre d'échantillons.

III.2.5.2 SEUILS SIGNIFICATIFS

Avant d'interpréter les résultats de pyrolyse, il convient d'éliminer les données non significatives.

Espitalié & al. (1986) proposent de ne pas considérer les Indices de Production *IP* pour lesquels les valeurs de *S1* et *S2* sont inférieures à 0.2 mg/g roche. De plus, ces auteurs considèrent que lorsque la teneur en COT n'atteint pas 0.2%, tous les résultats perdent leurs significations (0.5% pour l'Indice d'Oxygène).

En travaillant selon la méthode de pyrolyse comparative, nous proposons également de ne pas considérer les valeurs de *IH* et de *TMax* pour les kérogènes dont le COT des roches extraites est inférieur à 0.2%. De même, pour les résines & asphaltènes, les valeurs de *IH* ne seront pas acceptées si le COT de la fraction S2' est inférieur à 0.08% ni les valeurs de *TMax*, si la teneur en S2' est inférieure à 0.25 mg/g roche. De plus, on peut encore apporter les conditions limites suivantes: les valeurs de *TMax* ne peuvent être inférieures à 385°C pour le pic S2 ni inférieures à 396°C pour le pic S2', les valeurs de *IH* ne peuvent pas dépasser 1000 mg HC/g Corg. De cette manière, la reproductibilité des indices *COT* et *IH* des résines & asphaltènes devient plus acceptable (respectivement 6.4% et 12.8% pour AAF 3126).

III.2.6. APPLICATION GEOCHIMIQUE DE LA PYROLYSE COMPARATIVE

III.2.6.1. ETUDE DU MIOCENE D'ANGOLA (SONDAGE AAB)

La méthode de pyrolyse comparative est appliquée à l'étude de quelques échantillons du sondage AAB dans le Miocène d'Angola (bassin de Cuanza). Ce sondage a traversé, de 500 à 2500 m de profondeur, une série sédimentaire homogène du point de vue du type de matière organique (Iib mixte marin-continentale) et de la lithologie (argile carbonatée à grains de silice). Le seul paramètre qui en a affecté sa composition est l'augmentation progressive de la température suite à l'enfouissement. La limite entre la Zone Immature et la Zone à Huile est située entre 1900 et 2000 m. La proportion relativement importante d'argiles (24-38%) et le fait que celles-ci sont sous-compactées, ont empêché l'expulsion du bitume formé lors de l'enfouissement, de sorte que le bitume en place représente assez fidèlement la production réelle du kérogène. La teneur en COT est comprise entre 2 et 3%.

A. Evolution des fractions organiques avec l'enfouissement

Des 15 échantillons du sondage AAB (tabl.III.2.3), huit sont représentatifs des principales étapes de l'évolution du kérogène, depuis la Zone Immature, jusqu'à la fin de la Zone à Huile. L'évolution des concentrations des fractions S1, S1', S2' et S2 est illustrée par les courbes de pyrolyse comparative (fig.III.2.7) et par le diagramme des concentrations en fonction de la profondeur (fig.III.2.8).

Dans la partie la plus élevée de la Zone Immature, l'échantillon prélevé à 505 m ne contient qu'une très faible proportion de bitume, et celui-ci est constitué uniquement de résines & asphaltènes (S2)'. Cette fraction représenterait le bitume hérité directement de la matière organique vivante (fossiles géochimiques préservés au cours de la diagenèse précoce). Vers 801 m, la proportion de résines & asphaltènes (S2') augmente et des hydrocarbures légers (S1) sont générés. Vers la fin de la Zone Immature et au début de la Zone à Huile, la proportion de bitume augmente rapidement (29% à 1811 m), jusqu'à représenter plus de la moitié de la matière organique totale (51% à 2487 m). De 801 m à 2487 m, la proportion d'hydrocarbures (S1+S1') augmente sensiblement aux dépens du kérogène (S2), alors que la proportion de résines & asphaltènes (S2') reste stationnaire. Les chaînes hydrocarbonées deviennent progressivement plus longues (apparition de la fraction S1'). Vers la fin de la Zone à Huile (2771 m), les hydrocarbures légers (S1) sont à nouveau prépondérants, tandis que les hydrocarbures lourds (S1') et les résines & asphaltènes (S2') disparaissent presque complètement.

L'évolution des concentrations peut être également traduite par les nouveaux Indices de Production définis précédemment (tabl.III.2.3; fig.III.2.9). Dans les échantillons du Miocène d'Angola, l'indice *IKB* et le *Bitumen Ratio* augmentent sensiblement à proximité de la Zone à Huile, à partir de 1700 m et jusque 2500 m. Ils chutent ensuite brusquement à 2771 m. L'indice *IP* est peu représentatif de la concentration en bitume mais il montre l'apparition des hydrocarbures légers. Les indices *IKA* et *IKB* décrivent la transformation progressive du kérogène en résines & asphaltènes et ensuite en hydrocarbures. L'indice *IQH* est initialement très élevé (huile très légère), et il diminue avec la maturation pour se stabiliser aux alentours de 0.6 à partir de 1700 m (huile plus lourde).

B. Interprétation géochimique du sondage AAB

L'étude de ce sondage démontre l'utilité et la représentativité des résultats obtenus en pyrolyse comparative. L'interprétation suivante peut être donnée au sujet de l'évolution de la matière organique en fonction de l'enfouissement. La matière organique sédimentaire est constituée au départ, presque essentiellement de kérogène et dans une faible proportion, de bitume hérité. Elle se décompose tout d'abord en résines & asphaltènes (S2') et ensuite en huile (S1 et S1') et probablement aussi en gaz (non décelables). Les hydrocarbures sont produits en quantités appréciables dans la Zone à Huile et leur proportion augmente régulièrement avec la maturation. La concentration en résines et asphaltènes augmente rapide-

ment dans la Zone Immature mais elle reste stationnaire dans la Zone à Huile, bien que la quantité de kérogène diminue. Ces observations tendent à montrer que la dégradation thermique du kérogène en hydrocarbures s'effectue en deux étapes successives, avec les résines & asphaltènes comme produits intermédiaires: dans la première étape, le kérogène se décompose en résines & asphaltènes avec production réduite d'hydrocarbures riches en biomarqueurs (isoprénoides). Durant la seconde étape, les résines & asphaltènes se décomposent en huile et en gaz. La pyrolyse comparative permet ainsi de retrouver le schéma expérimental classique de la dégradation thermique du kérogène à température isotherme ou à montée lente de température (Braun & Rothman, 1975).

C. Caractérisation des résines & asphaltènes du bitume

On obtient, pour les résines & asphaltènes de la Zone à Huile (1700-2500 m), des valeurs moyennes de $T_{Max}=435^{\circ}C$, et $IH=734$ mg HC/g Corg. (tabl.III.2.3). Les valeurs du T_{Max} des résines & asphaltènes évoluent avec l'enfouissement, parallèlement aux valeurs du T_{Max} des kérogènes (fig.III.2.10). Ce parallélisme s'explique par la filiation des résines & asphaltènes au kérogène des roches mères. Les valeurs du IH des résines & asphaltènes doivent être considérées avec prudence car elles sont calculées avec des teneurs en COT relativement faibles pour la fraction S_2' (0.15-0.24%). Il faut cependant constater qu'elles sont significativement plus élevées que les valeurs de IH du kérogène correspondant (640-952 mg HC/g Corg. pour les résines & asphaltènes et 199-486 mg HC/g Corg. pour les kérogènes). Cette situation n'a rien d'anormal, car il a été montré (Béhar & al., 1984) que les résines & asphaltènes ont généralement des rapports H/C plus élevés que ceux du kérogène dont ils sont issus.

Les valeurs de l'indice IQH de la qualité de l'huile peuvent être utilisées en fonction du T_{Max} des résines & asphaltènes, pour estimer la qualité de l'huile produite par la roche mère (fig.III.2.11). Les données du sondage AAB ont été complétées par les données de quelques échantillons de roches à kérogène de type IIa et I. Dans la Zone à Huile, on peut distinguer les hydrocarbures issus des roches mères de type IIb et ceux issus des roches mères de type IIa et I. On distingue également les échantillons qui ont subi un drainage important du bitume produit par le kérogène. Pour les roches à kérogène dont le T_{Max} dépasse les $450-455^{\circ}C$, ces distinctions ne sont plus valables.

La pyrolyse comparative permet donc d'obtenir des indications sur l'état de maturité des résines & asphaltènes et sur le type de bitume.

III.2.6.2. COURBES DE PYROLYSE COMPARATIVE DE DIVERS ECHANTILLONS

Les courbes de pyrolyse comparative représentent de manière très parlante les différentes fractions organiques des roches sédimentaires. Elles peuvent être utilisées pour étudier toutes les sortes de roches à kérogène ou de roches réservoirs (fig.III.2.12.): des roches mères en cours de production et dont le bitume a été expulsé (fig.III.2.12a) ou est resté en place (fig.III.2.12b), des roches à kérogène immatures présentant une forte accumulation d'huile migrée (fig.III.2.12c), ou des roches réservoirs ne contenant que de l'huile migrée (fig.III.2.12d).

III.3. ANALYSE DU CO₂ ORGANIQUE PAR PYROLYSE

La caractérisation de la matière organique sédimentaire par pyrolyse est basée sur la conversion du kérogène en hydrocarbures (S2) et en CO₂ (S3). Un diagramme de *Van Krevelen* modifié, dans lequel les rapports H/C et O/C ont été remplacés par les Indices d'Hydrogène *IH* et d'Oxygène *IO*, permet d'estimer le type de kérogène (Espitalié & al., 1977). Pour que cette caractérisation soit significative, il faut, entre autre, que les teneurs en CO₂ mesurées correspondent aux teneurs réelles en CO₂ du kérogène et que les Indices d'Oxygènes *IO* soient bien corrélés aux rapports atomiques O/C.

Cette section est consacrée au problème de la mesure de la teneur en CO₂ organique dans les échantillons de roche à kérogène. Espitalié & al. (1980) et Horsfield & Douglas (1980) ont montré que la matrice minérale des échantillons a un effet catalytique qui peut, dans certains cas, affecter fortement les teneurs en hydrocarbures du pyrolysate. Katz (1981 & 1983) montre que la matrice minérale a aussi une influence sur les teneurs en CO₂ du pyrolysate et donc sur l'Indice d'Oxygène.

Katz (1983) rapporte que de nombreux chercheurs qui ont analysé des échantillons de roche à kérogène, ont trouvé des valeurs de *IO* excédant 150 mg CO₂/g Corg, et cela même pour des échantillons approchant le stade de la genèse maximale d'hydrocarbures (R_o=1.0%). Il remarque également que de nombreuses valeurs anormalement élevées de *IO* proviennent d'échantillons riches en carbonates (calcite, dolomite et sidérite). En analysant une

série d'analyse de roches à kérogène contenant plus de 70% de carbonates (calcite + dolomite), au stade roche brute et au stade roche traitée HCl, il montre qu'une importante quantité de CO₂ analysé au stade roche brute est d'origine minérale. Le diagramme *IH-IO* des roches brutes ne permet donc pas de caractériser valablement le type de kérogène, mais le diagramme *IH-IO* des roches décarbonatées est très similaire au diagramme *H/C-O/C* obtenu par l'analyse élémentaire conventionnelle. Ces anomalies en CO₂ d'origine minérale sont contradictoires avec les premiers résultats de Espitalié & al. (1977). Par analyse thermogravimétrique de la décomposition des carbonates purs, ceux-ci montrent que la calcite ne commence à se décomposer qu'à partir de 600°C, la dolomite à partir de 500°C et la sidérite à partir 400°C. C'est sur la base de ces expériences qu'ils ont fixé la limite supérieure du piégeage du CO₂ lors de la pyrolyse, à 390°C. Katz propose deux hypothèses pour expliquer la décomposition des carbonates en dessous de 390°C dans les conditions de pyrolyse Rock Eval, mais sans toutefois les justifier:

- les imperfections cristallographiques naturelles qui diminuent les températures de décomposition des carbonates.
- les interactions entre la matière organique et la matrice minérale.

Espitalié & al. (1985b) admettent également que du CO₂ peut être libéré par la matrice minérale en dessous de 390°C:

- suite à la décomposition de certains carbonates relativement instables thermiquement (sidérite, etc.).
- suite à des interactions entre certains minéraux argileux (montmorillonite) et les carbonates.

Etant donné les problèmes posés par l'analyse du CO₂ organique des roches à kérogène lors de la pyrolyse Rock Eval, il est apparu nécessaire de revoir la méthodologie analytique afin d'éliminer ou de réduire les imprécisions relatives à la mesure de l'Indice d'Oxygène *IO*. Cette étude est réalisée grâce à l'utilisation du système de pyrolyse Rock Eval, couplé à des détecteurs spécifiques qui permettent l'analyse en continu du CO₂, CO et du SO₂ (voir chap.II).

III.3.1. MISE EN EVIDENCE D'ANOMALIES DE L'INDICE D'OXYGENE

Des échantillons carottés du sondage AAB dans le Miocène d'Angola ont été sélectionnés pour étudier le problème des anomalies des teneurs en CO₂ (tabl.III.3.1). La matrice minérale est composée de carbonates (9-22%), d'argiles, 24-38%, de grains de silice et de pyrite (1-1.5%). Les argiles sont composées d'illite (3-27%), d'interstratifiés (70- 95%), de kaolinite (4-12%) et de chlorite (0.3-3%). Ces roches ont une teneur en *COT* relativement faible (2.2-3.5%) et elles contiennent du soufre et du fer en quantité appréciable (*S*: 1.4-1.8%; *Fe*: 2.4-3.5%). L'analyse chimique de la fraction minérale par la méthode d'extraction sélective (Sondag, 1981; chap.II) montre que le fer est réparti dans les carbonates, dans les oxydes, dans les sulfures et dans les silicates (tabl.III.3.1). Le soufre se présente sous deux formes: organique et minérale (pyrite essentiellement).

Les paramètres Rock Eval *IH* et *TMax* montrent que la matière organique est du type mixte IIB et que la limite inférieure de la Zone à Huile se situe entre 1900 et 2000 m (tabl.III.3.2 & fig.III.3.1). Les niveaux de maturité déterminés par le paramètre *TMax* sont confirmés par la réflectance de la vitrinite (tabl.III.3.1).

Dans un premier temps, les valeurs de l'Indice d'Oxygène *IO* ont été obtenues selon la méthode Rock Eval classique, sur des échantillons bruts et avec piégeage du CO₂ jusque 390°C. Sur le diagramme *IH-IO* (fig.III.3.2), les valeurs de *IO* paraissent nettement trop élevées, par rapport au type de kérogène et aux états d'évolution déterminés dans le diagramme *IH-TMax* (fig.II.3.1). De plus, les points représentatifs des échantillons sont dispersés, sans montrer d'évolution cohérente en fonction de l'enfouissement (fig.III.3.2). En vue d'éliminer l'influence éventuelle des carbonates, ces mêmes échantillons ont été traités à l'acide et ensuite analysés en effectuant le piégeage du CO₂ jusque 450°C (ce choix est justifié par la suite). Les nouvelles valeurs de *IO* sont nettement plus faibles et elles sont compatibles avec le type et l'état de maturité des échantillons. Les points représentatifs suivent, sur le diagramme *IH-IO*, un chemin d'évolution intermédiaire entre ceux des types II et III (fig.III.3.2).

Ces analyses mettent en évidence le rôle des carbonates comme source de CO₂ minéral aux températures de genèse de CO₂ organique. Les différentes contributions possibles en CO₂ minéral énoncées par Katz (1883) et Espitalié & al. (1985b), ne nous semblent pas pouvoir expliquer entièrement ces anomalies. Dès lors, nous proposons de reprendre ce problème pour

étudier les sources possibles du CO₂ d'origine minérale en dessous de 390°C.

III.3.2. ANALYSE DETAILLEE DU CO₂, CO ET SO₂ DE PYROLYSE

L'étude en continu des gaz hétéroatomiques est réalisée par les analyseurs Rock Eval équipés de détecteurs spécifiques (Daly & Peters, 1983; Leplat & al., 1983; Madec & Espitalié, 1985).

III.3.2.1. CO₂, CO et SO₂ DE ROCHES A KEROGENE

Les analyses détaillées du CO₂, CO et SO₂ des gaz de pyrolyse ont été effectuées sur trois échantillons du Miocène d'Angola, analysés au stade de la roche brute et au stade de la roche traitée HCl (fig.III.3.3). On observe de grandes différences entre les pyrogrammes du CO₂ des roches brutes et des roches traitées, les roches brutes produisant du CO₂ en abondance dès 300°C (saturation du détecteur à partir de 420°C). D'autre part, il n'y a pratiquement pas de différences entre les pyrogrammes du CO des roches brutes et des roches traitées.

Les pyrogrammes du CO₂ et du CO présentent généralement 4 pics caractéristiques (fig.III.3.3a): les pics 1 qui correspondent au CO₂ et CO libres, dégagés à 240°C (en partie d'origine atmosphérique, absorbé par l'échantillon); les pics 2 provenant de la pyrolyse du kérogène; les pics 3 & 4 dont les origines vont être précisées. Les pyrogrammes du SO₂ présentent généralement trois pics caractéristiques (fig.III.3.3a & b): le pic 1 qui correspond aux composés soufrés faiblement liés, libérés à 240°C; le pic 2 qui correspond aux composés soufrés issus de la pyrolyse du kérogène (300-450°C) et le pic 3 qui correspond aux composés soufrés issus de la dégradation thermique de la pyrite (450-550°C).

En considérant les roches traitées, on reconnaît aisément l'évolution provoquée par la maturation: les pics CO₂-2, CO-2 et SO₂-2 diminuent systématiquement, depuis 801 m, jusque 2487 m où ils deviennent pratiquement inexistantes (fig.III.3.3). Dans les pyrogrammes des roches brutes, il existe un épaulement vers 390°C sur la montée du grand pic de CO₂. L'importance de cet épaulement diminue progressivement de 801 m à 2487 m, par rétrécissement de la base du pic CO₂ en dessous de 400°C.

Cette évolution est à mettre en parallèle avec la diminution du pic SO_2-2 des roches décarbonatées.

III.3.2.2. CO_2 DE CARBONATES ET DE ROCHES CARBONATEES

L'analyse détaillée des composés oxygénés et soufrés produits par la dégradation thermique de diverses substances minérales a été effectuée en vue de tester l'interaction entre la matrice minérale et la matière organique.

En premier lieu, on a analysé des carbonates de calcium de diverses provenances, ainsi qu'une sidérite (tabl.III.3.3; fig.III.3.4). La sidérite se décompose principalement entre 390 et 520°C avec une production maximale de CO_2 vers 480°C. La calcite pure commence seulement à se décomposer à partir de 540°C.

Ces premières observations sont concordantes avec les données de la littérature concernant les températures de décomposition thermique des carbonates purs (Sharp & Wentworth, 1969; Espitalié & al., 1977; Campbell & al., 1980a; Wong & al., 1984).

Etant sortis de leur contexte, ces minéraux purs et bien cristallisés ne sont cependant pas très représentatifs de la matrice minérale des roches à kérogène. Les expériences réalisées sur des carbonates de différents niveaux de cristallinité montrent que le carbonate de calcium de roches faiblement recristallisées se décompose, de manière non négligeable, dès 300°C (fig.III.3.4). Les teneurs en CO_2 enregistrées jusque 390°C augmentent progressivement selon la nature de la roche, dans l'ordre: calcite pure, calcaire givétien (belgique), marbre des Vosges (calcaire métamorphique), calcaire jurassique (Charleville), et craie du Cap Blanc-Nez (tabl.III.3.3).

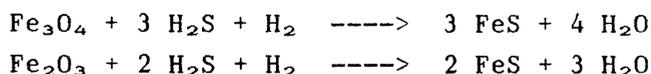
Cette contribution n'explique cependant qu'une faible partie de la totalité du CO_2 dégagé jusque 390°C par la roche brute AAB 801 (fig. III.3.4). Il existe donc d'autres sources de CO_2 minéral.

III.3.3.3. CO_2 ET SO_2 DE MELANGES CARBONATE-PYRITE

Dans d'autres expériences, on a analysé le CO_2 et les composés soufrés dégagés lors de la pyrolyse de mélanges de calcite et de pyrite.

Dans le mélange calcite - pyrite 98/2 (fig.III.3.5a), un grand pic de CO₂ apparaît aux alentours de 520°C ainsi qu'un pic de SO₂ vers 530°C. La calcite pure et la pyrite pure donnent des courbes de CO₂ proches de celle du blanc. Les processus de dégagement du CO₂ et des gaz sulfurés semblent donc être étroitement liés. Pour les mélanges calcite - pyrite 99.5/0.5 à 90/10 (fig.III.3.5b), l'importance du nouveau pic CO₂ augmente proportionnellement à la concentration en pyrite et la température de son sommet augmente progressivement de 490°C à 520°C.

Le CO₂ à 490-520°C dans le mélange calcite-pyrite s'explique de la manière suivante: sous l'effet de la température, la pyrite se dégrade entre 450 et 540°C, selon la réaction: FeS₂ --> FeS + S (Madec & Espitalié, 1985) et disparaît complètement de la matrice minérale vers 600°C (Ziyad & al., 1986). Cette décomposition produit des gaz sulfurés constitués en majeure partie de H₂S (Wong & al., 1984: 13.9% de gaz sulfuré contenant 98.4% de H₂S), qui peut réagir avec les oxydes de fer (Fe₃O₄, Fe₂O₃) pour former du FeS et du H₂O, selon les réactions (Wong & al., 1984):



Dans le cas présent, le H₂S réagit également avec la calcite en produisant d'importantes quantités de CO₂ vers 520°C. L'attaque des carbonates s'effectue probablement par une réaction acide, qui peut être favorisée par la présence éventuelle d'eau dégagée par la décomposition d'éléments minéraux (argiles ou oxydes). Il s'agirait donc de réactions en cascade, contrôlées par la décomposition de la pyrite.

L'étude cinétique de ce pic de CO₂ (voir chap.IV pour la description de la méthode) est favorable à cette hypothèse. On a montré, dans le cas présent, que le CO₂ est produit avec un ordre de réaction proche de zéro. Cela signifie que la genèse du CO₂ à partir des carbonates ne dépend pas de la concentration en carbonates, mais qu'elle dépend d'un autre facteur indépendant de la teneur en carbonates, probablement de la concentration en sulfures gazeux.

III.3.3. ORIGINE DES ANOMALIES DE L'INDICE D'OXYGENE

Les expériences précédentes montrent qu'il existe plusieurs contributions en CO₂ d'origine minérale. Elles sont examinées ici à partir de la courbe de pyrolyse du CO₂ obtenue pour la roche brute AAB 1075 du

Miocène d'Angola (fig.III.3.6a). Cette courbe est caractérisée par la présence de plusieurs pics distincts de CO₂: le pic CO₂-1, un double pic (CO₂-2 et CO₂-3) et le début du pic CO₂-4 à 560°C. En superposant, sur le même diagramme, les pyrogrammes de la sidérite et du mélange calcite - pyrite 98/2, on observe que:

- la sidérite dont la décomposition maximale se situe vers 480°C peut contribuer au pic CO₂-3.
- le mélange calcite-pyrite donne un pic CO₂ dont le sommet à 520°C est relativement proche de celui du pic CO₂-3 (490°C). L'action du H₂S issu de la décomposition de la pyrite peut également expliquer ce pic car le TMax du pic CO₂ du mélange calcite-pyrite (520°C) est relativement proche de celui du pic CO₂-3 de la roche brute (490°C). La différence de 30°C est probablement due à des différences de teneur en pyrite dans le mélange calcite-pyrite (fig.III.5.5b: le TMax du pic CO₂ dépend de la teneur en pyrite).
- le début de la décomposition de calcite résiduelle du mélange calcite-pyrite vers 540°C explique le pic CO₂-4.

En comparant les courbes de pyrolyse du CO₂, du SO₂ et des HC de la figure III.3.6b, on peut proposer les contributions suivantes pour le pic CO₂-2 de la roche brute:

- le CO₂ de la pyrolyse du kérogène (pic CO₂-2 de la roche décarbonatée).
- du CO₂ qui proviendrait de l'attaque des carbonates par les composés soufrés issus de la pyrolyse du kérogène (concordance des pics de la roche brute SO₂-2 à 400°C, et CO₂-2 à 405°C).

Cette dernière contribution est une hypothèse qui n'a pas été vérifiée expérimentalement, mais elle permet d'expliquer la production de CO₂ d'origine minérale aux mêmes température que celles de la dégradation du kérogène. Les composés soufrés de la matière organique sont libérés lors de la pyrolyse, essentiellement sous forme d'H₂S (97.6% selon Wong & al., 1984). Le parallélisme entre les courbes du SO₂ (produits soufrés) et du CO₂ de la roche brute suggère que le H₂S d'origine organique réagit également avec les carbonates pour produire du CO₂ entre 300 et 450°C.

III.3.4. IMPLICATIONS GEOCHIMIQUES

Suite aux résultats des expériences précédentes, il apparaît que la mesure de la teneur en CO₂ organique devrait être réalisée sur des échantillons décarbonatés afin d'éliminer le risque de contamination par du CO₂ d'origine minérale. De plus, le piégeage du CO₂ doit être réalisé jusque 450°C, pour englober tout le CO₂ d'origine organique, sans toutefois risquer une contamination due à la présence d'un reste éventuel de carbonates non complètement dissous lors de l'attaque HCl.

Pour tester l'efficacité de cette méthode, une centaine d'échantillons de différents types et états d'évolution ont été analysés: d'une part, selon la méthode Rock Eval classique et d'autre part, selon la méthode préconisée (données: annexe III.4). Les Indices *IO* calculés selon la méthode classique sont souvent plus élevés que les indices calculés par la nouvelle méthode. Sur le diagramme *IH-IO* (fig.III.3.7a & b), on constate une meilleure correspondance des points avec les chemins d'évolution des principaux types de matière organique et une disparition presque totale des valeurs non significatives de *IO* (supérieures à 150 mg CO₂/g Corg).

D'autre part, on montre (fig.III.3.8), que les différences des valeurs d'Indice d'Oxygène entre les roches brutes et les roches décarbonatées ne présentent partiquement pas de corrélation avec les teneurs en carbonates. Les écarts $\Delta(IO) = IO_{\text{roche brute}} - IO_{\text{roche extraite}}$ sont soit négatifs (jusque -45 mg CO₂/g Corg.), soit positifs (jusque +200 mg CO₂/g Corg.). Pour les roches à kérogène de type I et IIa matures (pauvres en composés O et S), la distribution des écarts est centrée de part et d'autre de la ligne des 0 mg CO₂/g Corg. (fig.III.3.8a). Pour les roches à kérogène de type IIa immatures, IIB et III (riches en composés O et S), les écarts $\Delta(IO)$ sont en majeure partie positifs (fig.III.3.8b).

Ces dernières observations peuvent être interprétées de la manière suivante. En admettant l'hypothèse de la production de CO₂ par la réaction du H₂S d'origine organique avec les carbonates, il est normal que les échantillons les moins riches en composés O et S présentent également les plus faibles écarts $\Delta(IO)$. De plus, comme le piégeage du CO₂ est effectué jusque 450°C au lieu de 390°C, les teneurs en CO₂ obtenues pour les roches décarbonatées peuvent être plus élevées que pour les roches brutes (écarts $\Delta(IO)$ négatifs). Les anomalies en CO₂ semblent donc dépendre plus de la teneur en sulfures organiques que de la teneur en carbonates, bien que les

anomalies importantes ($\Delta(IO) > 70$ mg CO₂/g Corg.) n'apparaissent qu'à partir des concentrations en carbonates supérieures à 10% (fig.III.3.8b).

III.3.5. CONCLUSIONS PRELIMINAIRES

On a vu qu'il est préférable d'analyser l'Indice d'Oxygène *IO* sur des roches décarbonatées car le traitement acide diminue en grande partie les anomalies en CO₂ observées pour les roches totales. Ceci a déjà été proposé par Espitalié & al. (1985b) mais nous proposons en plus, d'effectuer le piégeage du CO₂ jusque 450°C afin de considérer la totalité du CO₂ organique.

Les expériences de pyrolyse effectuées sur différents échantillons de roche à kérogène, de carbonates et de mélanges calcite-pyrite permettent d'avancer de nouvelles hypothèses concernant l'origine des anomalies en CO₂.

Katz (1983) et Espitalié & al. (1985b) mentionnent plusieurs sources possibles pour les anomalies en CO₂. Ces différentes contributions ont en général été retrouvées dans nos expériences, mais elles n'expliquent pas la totalité des anomalies observées. Nous avons mis en évidence deux nouvelles contributions importantes en CO₂ minéral:

- la décomposition précoce (avant 390°C) des carbonates de faible niveau de cristallinité (suggéré mais non démontré par Katz, en 1983).
- la réaction des carbonates avec le H₂S issu du kérogène (entre 300 et 450°C) et le H₂S issu de pyrite (entre 450 et 550°C). La première source, provenant de l'interaction Matière Organique - Matière Minérale est probablement celle qui perturbe le plus les valeurs de l'Indice d'Oxygène et elle dépend plus de la concentration en sulfures organiques, que de la concentration en carbonates.

III.4. ASPECTS QUANTITATIFS DE LA PYROLYSE ROCK EVAL

La méthode Rock Eval classique manque d'un outil pour définir avec précision le type et l'état d'évolution des roches à kérogène à partir des résultats Rock Eval. Le type est généralement déterminé dans un diagramme *IH-IO* et l'état d'évolution, dans un diagramme *IH-TMax*. Cependant, les conclusions obtenues ont un caractère plus qualitatif que quantitatif (Type I, II, III et Immature ou Mature). L'expression quantitative du type et de l'état d'évolution nécessite la définition d'un *Indice de Type IT* et d'un *Indice de Maturité IM*. Ces indices doivent pouvoir chiffrer le type et l'état d'évolution des roches à kérogène, du type I au type IV et du début de la Diagenèse à la fin de la Catagenèse, avec toutes les situations intermédiaires.

D'autre part, la détermination de l'état d'évolution est insuffisante à elle seule pour estimer la quantité d'hydrocarbures déjà formés à partir du potentiel pétrolier initial du kérogène. Or, le taux de production du pétrole et l'efficacité de son expulsion sont deux aspects très importants dans l'évaluation quantitative des caractéristiques des roches mères de pétrole (Waples & al., 1979).

Le paramètre S1 (hydrocarbures libres thermovaporisables) ne représente qu'une faible partie de la totalité du bitume en place. Dans une roche à kérogène, le bitume en place a pu être produit in situ par le kérogène de la roche au cours de son enfouissement, ou il a pu être apporté par migration. Pour les roches à kérogène de la Zone à Huile, le bitume en place ne représente généralement qu'une petite fraction de la totalité du bitume produit (Cooles & al., 1986). En effet, la migration primaire est généralement très efficace à ce stade et le bitume a été expulsé dans une proportion pouvant aller jusque 90% du bitume produit in situ (Leytheuser & al., 1984). Dans ces conditions, l'analyse de la teneur en extrait des échantillons ne peut apporter beaucoup de renseignements sur l'état d'évolution de la roche mère, sur sa productivité et sur l'efficacité des phénomènes de migration.

D'un point de vue pétrolier, la production utile d'une roche mère est celle qui a réellement quitté la roche mère, et qui a pu entrer dans le cycle de la migration secondaire (transport de l'huile et du gaz vers des structures pièges et accumulation dans ceux-ci). Pour pouvoir connaître la quantité d'huile qui a été expulsée d'une roche mère, il faut parvenir à estimer quelle a été la production réelle en bitume depuis le début de son

enfouissement. Par différence avec la teneur en bitume en place, on obtient alors les quantités expulsées (bilan production - expulsion) et on peut calculer l'efficacité de la migration primaire.

Pour réaliser cette estimation, on dispose des paramètres géochimiques actuels de l'échantillon: le potentiel pétrolier résiduel *S2*, l'Indice d'Hydrogène *IH* et la température *TMax*. On ne dispose des données initiales (au tout début de l'enfouissement) que dans le cas exceptionnel de sondages ayant traversé sur une grande épaisseur, des sédiments contenant le même type de matière organique et en quantité similaire. C'est sur cette base que Pelet (1985) propose de calculer un *Taux de Transformation* du kérogène en bitume. Cette méthode donne de bons résultats lorsque les données Rock Eval sont disponibles pour de nombreux échantillons du même sondage et que les conditions d'homogénéité de la matière organique sont remplies (Espitalié, 1986b; Espitalié & al., 1987). Plus récemment, Cooles & al. (1986) ont développé un algorithme basé sur le même principe, avec cependant une possibilité d'estimer le taux de genèse du bitume sans référence à des échantillons immatures de même type. Ces deux méthodes sont toutefois insuffisantes pour pouvoir retrouver le potentiel pétrolier initial d'échantillons isolés. Nous avons cherché à élaborer une méthode permettant d'estimer le taux de genèse du bitume, à partir des résultats Rock Eval classiques et pour chaque échantillon, indépendamment de son contexte. Un Indice de *Production Estimée IPE* a été déterminé dans ce but.

Connaissant les teneurs en bitume en place par la méthode de pyrolyse comparative à l'aide de l'Indice *IKB* et ayant estimé les quantités de bitume produites par l'Indice *IPE*, il devient aisé de calculer un *Indice de Migration IMA* pour quantifier les proportions d'huile drainées ou accumulées dans une roche à kérogène ou dans une roche réservoir.

Les indices *IT*, *IM*, *IPE* et *IMA* sont des indices de base que nous proposons en complément de la méthode Rock Eval classique et de la méthode de pyrolyse comparative, pour permettre une meilleure interprétation des données de pyrolyse.

III.4.1. INDICES DE TYPE *IT* ET DE MATURITE *IM*

Pour déterminer le type et l'état d'évolution des roches à kérogène par la pyrolyse Rock Eval, on dispose de plusieurs moyens. Le diagramme *IH-IO* permet uniquement la détermination du type de matière orga-

nique mais nous avons montré la difficulté d'obtenir des valeurs représentatives pour l'Indice d'Oxygène pour les roches brutes, suite aux contaminations par le CO₂ d'origine minérale. Le paramètre *TMax* utilisé isolément ne permet de déterminer l'état d'évolution des roches à kérogène que pour les types II et III. L'indice de production *IP* n'est valable que jusqu'à l'entrée de la Zone à Huile car il est très sensible aux phénomènes de migration. Le diagramme *IH-TMax* nous paraît par conséquent être le seul moyen satisfaisant pour déterminer en même temps le type et l'état de maturité de la matière organique, pour tous les types de roches à kérogène et pour la majorité des niveaux de maturité.

Pour quantifier les types et les états d'évolution, nous avons réalisé des abaques qui permettent de caractériser les échantillons en fonction de lignes d'iso-type et d'iso-maturité (fig.III.4.1a & b). Ces lignes correspondent à des valeurs allant de 1.0 à 4.0 pour les types et de 0.5 à 4.7 pour les états d'évolution (en dehors du diagramme, les lignes d'iso-maturité continuent jusque 6.0, pour un *TMax* de 700°C). La position des données sur ces abaques permet aisément de trouver les valeurs des *Indices de Type IT* et de *Maturité IM*. Ce travail peut être réalisé automatiquement à l'aide d'un micro-ordinateur.

L'Indice *IT* prend les valeurs de 1 à 4, pour les matières organiques de type I à IV (tabl.III.4.1). L'indice *IM* prend les valeurs de 0.5 à 6.0, de la Zone Immature à la Zone à Gaz Sec (tabl.III.4.2).

III.4.2. INDICE DE PRODUCTION ESTIMEE IPE

L'évaluation quantitative de la production de bitume par le kérogène et de la migration de l'huile vers les réservoirs est d'un grand intérêt pour l'étude géochimique des bassins pétroliers. La mesure quantitative directe du bitume formé au cours de l'enfouissement est généralement impossible, car ce sont des produits mobiles qui peuvent migrer assez facilement. Il est donc nécessaire de disposer d'une méthode efficace d'estimation de la production du kérogène, à partir des données géochimiques couramment disponibles.

- Une des premières méthodes utilisées pour calculer la quantité de pétrole produite par un horizon de roches mères est celle de la "Geochemical Mass Balance" (White & Gehman, 1979). C'est une méthode relativement empirique qui n'est applicable qu'en considérant le niveau de roches mères de manière globale, en utilisant

des paramètres comme la teneur moyenne en *COT*, le potentiel génétique théorique du kérogène et la maturité du kérogène, exprimée sous forme du taux de transformation.

Récemment, différentes méthodes d'estimation de la production pétrolière des roches mères ont été développées. Elles utilisent les données géochimiques et Rock Eval classiques des échantillons de roches mères.

- La méthode développée par Pelet (1985) consiste à représenter la transformation du kérogène en bitume par un *Taux de transformation*. Celui-ci est calculé à partir de la valeur initiale moyenne de l'Indice d'Hydrogène IH_o , et de la valeur moyenne de ce même indice à la profondeur p : IH_p , selon la formule:

$$\text{Taux de transformation calculé} = \frac{1200 (IH_o - IH_p)}{IH_o (1200 - IH_p)}$$

Cette méthode, qui a déjà donné de bons résultats (Espitalié, 1986b; Espitalié & al., 1987), présente néanmoins des inconvénients importants dans ses possibilités d'application. Le calcul du taux de transformation n'est valable qu'à condition que la quantité et la qualité de la matière organique ne changent pas de manière significative dans un même horizon de roches mères. Ce calcul n'est donc possible que pour une série évolutive contenant une matière organique de même qualité, dans tout le secteur étudié et dont on dispose d'un échantillonnage complet depuis le début de la Zone Immature. En pratique, les séries échantillonnées lors des sondages pétroliers ont rarement une composition homogène sur une épaisseur importante, et les données concernant la matière organique au stade initial sont rarement disponibles.

- Une seconde approche est proposée par Cooles & al. (1986). Elle repose sur l'observation que dans toute roche à kérogène, il existe une certaine proportion de kérogène inerte qui ne peut pas produire de l'huile ou du gaz par dégradation thermique. En prenant comme hypothèse de travail que la concentration en kérogène inerte reste constante durant la phase principale de genèse du pétrole, cette teneur peut donc servir de repère interne, à condition de connaître le rapport Kérogène Inerte / Kérogène Réactif d'échantillons de même type, à l'état immature. Ils calculent ainsi un Indice de Genèse du Pétrole *PGI* et un Indice d'Efficacité

de l'Expulsion du pétrole *PEE*. Ces deux indices prennent des valeurs entre 0 et 1. Tous les paramètres nécessaires au calcul de ces indices sont obtenus à partir des paramètres conventionnels du Rock Eval (*S1*, *S1* et *COT*) et des teneurs en extrait au solvant organique. Cette méthode convient bien pour l'étude des formations de roches mères prises dans leur ensemble et représentées par des valeurs moyennes des données géochimiques.

Nous avons cependant préféré aborder le problème différemment, pour permettre l'estimation quantitative de la production en pétrole, et cela pour chaque échantillon, indépendamment de son contexte et sans devoir faire appel à un échantillon immature équivalent. Nous proposons de définir un Indice de Production Estimée *IPE*. Celui-ci est calculé pour chaque échantillon, d'après les principes suivants: à une profondeur *p* donnée, les Indices IH_p et $TMax_p$ de l'échantillon analysé sont caractéristiques de l'état d'évolution de cette matière organique dans sa lignée évolutive propre (fig.III.4.2). Il suffit de remonter sa lignée évolutive jusqu'au stade initial ($TMax_o=400^\circ C$), en conservant le parallélisme avec les chemins d'évolution des principaux types de matière organique. Avec la valeur initiale estimée de l'Indice d'Hydrogène IH_o , on détermine dans quelle proportion la valeur de IH_p a été diminuée par rapport à sa valeur initiale. Cette proportion est représentée par le paramètre *IH%*. Pour réaliser ces opérations, on utilise également l'abaque des lignes d'iso-types (fig.III.4.1a).

Connaissant les valeurs de IH_o et de IH_p pour chaque échantillon, on pourrait alors introduire ces valeurs dans la formule du *Taux de Transformation*, pour estimer la proportion théorique d'hydrocarbures produits par le kérogène. Cette formulation est cependant relativement approximative car elle ne permet pas de tenir compte du type de matière organique considéré.

Les expériences de vieillissement artificiel de roches à kérogène de type I, IIa et IIb ont permis d'établir les relations entre l'évolution relative de l'indice d'hydrogène *IH* et du potentiel pétrolier *S2* au cours de la maturation (fig.III.4.3, données aux annexes III.5). On constate d'une part que le potentiel pétrolier *S2* diminue en même temps que la teneur en Carbone Organique Total *COT* (fig.III.4.3a), mais de manière différente selon le type de matière organique. D'autre part, l'évolution relative de *S2* en fonction de *IH* dépend également du type de kérogène (fig.III.4.3b). Pour l'exemple précédent (fig.III.4.2), l'échantillon dont l'état d'évolution est tel que IH_p représente 66% de IH_o , le potentiel

pétrolier résiduel (S2) ne représente plus que 42% du potentiel initial dans le cas du kérogène de type I, alors qu'il représente encore 52 % pour le kérogène de type IIa et 63% pour le kérogène de type IIb. Cela signifie que respectivement 58%, 48% et 37% du kérogène initial s'est transformé en bitume au cours de son enfouissement jusqu'à la profondeur p. Nous ne disposons pas de données pour le type III mais, en première approximation, on estime que les valeurs de IH% représentent directement celles de S2% (évolution linéaire).

L'Indice de Production Estimée *IPE* est calculé en fonction du type de matière organique, à partir de la valeur IH%, et des relations entre IH% et S2%:

$$\text{Indice de Production Estimée } IPE = (100-S2\%)/100$$

Avec une valeur de IH%=66, l'Indice IPE est donc 0.58 pour un type I, 0.48 pour un type IIa, 0.37 pour un type IIb et 0.34 pour un type III (fig.III.4.3b).

Toutes ces opérations sont réalisées par calcul à l'aide d'un micro-ordinateur.

La correspondance entre les Indices de Maturité *IM* et les Indices de Production Estimée *IPE* sont données pour les principaux types de kérogène, au tableau III.4.3.

III.4.3. INDICE DE MIGRATION-ACCUMULATION *IMA*

L'importance relative et le sens de la migration des composés organiques solubles dans les roches sédimentaires peuvent être estimés en comparant les teneurs en bitume de la roche avec les teneurs théoriquement produites. Pour les teneurs en bitume, nous avons montré que l'indice *IKB* obtenu en pyrolyse comparative représente la proportion de bitume par rapport à l'ensemble de la matière organique de la roche. En l'absence de migrations, l'indice *IKB* peut être aussi assimilé à un Indice de Production Observée. L'utilisation de cet indice est de loin préférable à celle de l'Indice de Production IP de la méthode Rock Eval classique car ce dernier ne considère que les hydrocarbures légers (C₂₅-).

L'Indice de Migration *IMA* est calculé par différence entre l'Indice de Production Observée *IKB* et l'Indice de Production Estimée *IPE*:

$$\text{Indice de Migration } IMA = IKB - IPE$$

Des valeurs négatives indiquent un drainage (expulsion) des produits de la dégradation du kérogène vers un système extérieur; des valeurs positives indiquent une accumulation d'huile et des valeurs nulles ou proche du zéro indiquent une absence de migration.

Le principe général de l'utilisation des indices *IPE*, *IKB* et *IMA* est schématisé à la figure III.4.4.

III.4.4. APPLICATION AU MIOCENE D'ANGOLA (Sondage AAB)

Les échantillons du sondage AAB appartiennent à cette série sédimentaire homogène d'âge Miocène et dans laquelle la sous-compaction des argiles a empêché la migration du bitume formé lors de l'enfouissement. Seul l'échantillon provenant de 2771 m a connu un drainage important. Dans ces conditions, la courbe de Production Observée ajustée aux Indices *IKB* représente la transformation réelle du kérogène en bitume jusque 2487 m (tabl.III.4.3; fig.III.4.5). On peut essayer de retrouver théoriquement cette courbe à l'aide des différentes méthodes d'estimation quantitative de la production de bitume. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs de l'Indice de Production Observée *IKB*.

Parmi les trois indices de production calculés, c'est le nouvel indice *IPE* (tabl.III.4.4, méthode 1) qui est le mieux ajusté à la courbe de production observée (fig.III.4.5a). Jusque 2487 m, l'indice de migration *IMA* est proche du zéro, et la somme des carrés des écarts entre les valeurs est de 0.06. L'indice calculé à partir des valeurs de $IH\%$ et avec la formulation de Pelet donne également de bons résultats (somme des carrés = 0.15), mais les valeurs de production théorique sont en général légèrement supérieures à celles de la production observée (tabl.III.4.4, méthode 2). Les Taux de Transformation calculés par la méthode de Pelet, à partir d'une valeur moyenne de $IH_0 = 377$ (tabl.III.4.4, méthode 3) sont mal ajustés à la courbe de production observée dans la Zone Immature (fig.III.4.5b), mais l'ajustement s'améliore nettement à partir de 2100 m (somme des carrés = 0.22).

La comparaison des résultats fournis par ces trois méthodes nous amène à préconiser l'utilisation de l'indice *IPE* pour l'estimation du taux de production théorique du bitume par le kérogène. Outre une meilleure précision, cette méthode présente le grand avantage de permettre l'estimation de l'Indice de Production pour chaque échantillon, indépendamment de son contexte et en tenant compte du type de matière organique. L'estimation de la production de pétrole par l'indice *IPE* n'est plus restreinte aux seules séries évolutives homogènes. Les possibilités d'application en sont de ce fait beaucoup plus larges que celles du *Taux de Transformation*. La meilleure précision des valeurs de l'Indice de Production Estimée donne plus de représentativité aux valeurs de l'Indice de Migration *IMA*.

III.5. RESUME ET CONCLUSIONS

Le développement des méthodes de pyrolyse a été réalisé dans le but d'améliorer l'instrument de caractérisation géochimique de la matière organique sédimentaire. Après avoir étudié de manière critique les possibilités analytiques des méthodes classiques, plusieurs modifications des protocoles analytiques sont proposées.

Les domaines d'application de la méthode de pyro-chromatographie en phase gazeuse ont été étendus à l'analyse détaillée des hydrocarbures du bitume et des produits de pyrolyse des résines & asphaltènes. Cela nous a permis de montrer que, lors d'une analyse Rock Eval selon la méthode classique, les produits lourds du bitume (hydrocarbures en C_{20+} et résines & asphaltènes) sont analysés en même temps que les produits de dégradation du kérogène.

C'est pour remédier à ce problème que la méthode de pyrolyse comparative a été développée. Cette méthode permet la caractérisation complète des différentes fractions organiques des roches à kérogène et des roches réservoirs (kérogène, résines & asphaltènes et hydrocarbures). Une série de nouveaux indices de production facilitent la représentation de l'évolution de ces fractions avec la profondeur, dans des logs géochimiques.

La méthode de pyrolyse comparative apparaît dès lors comme une méthode d'analyse plus élaborée et plus générale que la méthode Rock Eval

classique. La courbe de pyrolyse de la roche brute est séparée en fractions correspondant au kérogène et au bitume, tout en respectant leurs définitions en termes d'insolubilité et de solubilité dans les solvants organiques. Les corrélations entre les teneurs en bitume obtenues par pyrolyse comparative et les teneurs en bitume extrait au dichlorométhane sont très satisfaisantes. La méthode de pyrolyse comparative est destinée à l'analyse de routine d'un nombre important d'échantillons.

Le seul inconvénient de la méthode de pyrolyse comparative réside dans le protocole analytique plus long que celui exigé pour la méthode classique (deux analyses pour chaque échantillon); mais ceci est largement compensé par les nombreux avantages qu'apporte cette méthode. Des résultats similaires peuvent être obtenus par d'autres moyens (extraction du bitume, pesée et séparation MPLC), mais la pyrolyse comparative permet de les obtenir plus rapidement avec une infrastructure plus restreinte. La pyrolyse comparative ouvre ainsi la voie à de nouvelles applications de la pyrolyse à la caractérisation géochimique des roches à kérogène et des roches réservoirs.

Nous avons montré que, lors de l'analyse du CO₂ organique d'une roche à kérogène, les carbonates peuvent se décomposer à des températures nettement inférieures à celles des carbonates purs comme la calcite (560-900°C) et même la sidérite (390-520°C). D'une part, les carbonates de faible niveau de cristallinité (craie) produisent du CO₂ en quantités appréciables dès 340°C. D'autre part, d'importantes quantités de CO₂ peuvent être dégagées entre 300 et 450°C par la réaction des carbonates avec les gaz soufrés (principalement H₂S) issus de la pyrolyse du kérogène. Le même phénomène se produit entre 450 et 550°C, avec le H₂S issu de la décomposition thermique de la pyrite. Ces contributions en CO₂ minéral provoquent une surestimation de la teneur en CO₂ organique (S3) et de la valeur de l'Indice d'Oxygène IO. C'est la première fois que de telles interactions entre les gaz soufrés et les carbonates, lors de la pyrolyse des roches à kérogène, sont décrites.

L'exploitation des résultats obtenus en pyrolyse classique et en pyrolyse comparative débouche sur une approche quantitative de la genèse du bitume par la roche mère et de la migration de l'huile vers les réservoirs. Dans un premier temps, le type et l'état d'évolution du kérogène sont définis par des Indices de Type *IT* et de Maturité *IM*. Ceux-ci sont déterminés à partir d'un diagramme *IH-TMax* afin d'éviter les problèmes posés par l'utilisation du diagramme *IH-IO*. Par la suite, la proportion d'huile produite par le kérogène est estimée par le calcul de l'Indice de Production Estimée *IPE*. En comparant les valeurs de cet indice avec celles de

l'Indice de Production Observée *IKB*, on détermine un Indice de Migration *IMA*. En combinant l'utilisation de ces indices avec les valeurs du potentiel pétrolier résiduel, on obtient une estimation quantitative de la production de bitume dans les roches mères, du drainage de celui-ci vers des roches plus poreuses et de son accumulation dans les réservoirs.

L'estimation quantitative de la production et de la migration du bitume à partir de l'indice *IPE* est comparée aux résultats de la méthode du Taux de Transformation de Pelet (1985). Dans l'exemple d'une série homogène n'ayant pas subi de migrations, il apparaît que l'estimation de la production de bitume par le kérogène au cours de l'enfouissement est mieux représentée par les valeurs de l'indice *IPE* que par les valeurs du Taux de Transformation.

En conclusion, la méthode de pyrolyse comparative représente un progrès important par rapport à la méthode Rock Eval classique. Les Indices de Type, Maturité, Production Estimée et Migration apportent un aspect quantitatif à la caractérisation géochimique de la matière organique et aident à l'interprétation des résultats de pyrolyse.

--oOo+-

C H A P I T R E I V

CHAPITRE IV : ETUDE CINETIQUE DE LA GENESE D'HYDROCARBURES PAR PYROLYSE

PLAN

IV.1. <u>INTRODUCTION</u>	78
IV.2. <u>THEORIE CINETIQUE DES REACTIONS DE DEGRADATION THERMIQUE</u>	81
IV.2.1. EQUATIONS CINETIQUES GENERALES	82
1. Constante de vitesse K	
2. Ordre de réaction n	
3. Energie d'activation E	
4. Facteur de fréquence A	
IV.2.2. CALCUL DES PARAMETRES CINETIQUES DES COURBES DE PYROLYSE	86
1. Rappel du mécanisme cinétique de la pyrolyse du kérogène	
2. Calcul de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction	
3. Théorie des méthodes d'Arrhénius et de <i>Freeman & Carroll</i>	
A. Méthode d'ARRHENIUS (ordre unitaire)	
B. Méthode de FREEMAN & CARROLL (ordre quelconque)	
4. Calcul du facteur de fréquence et de la constante de vitesse	
IV.2.3. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS AVEC LA TEMPERATURE	94
1. Equations pour un ordre unitaire	
2. Equations pour un ordre quelconque	
3. Remarques	
IV.2.4. REPRESENTATION THEORIQUE DES COURBES DE PYROLYSE EXPERI- MENTALES	97
1. Simulation des courbes de réaction théoriques	
2. Mesure de l'ajustement des courbes théoriques aux courbes expérimentales	
A. Ecart $\langle e \rangle$ entre les valeurs différentielles de production	
B. Ecart $\langle dT_m \rangle$ entre les températures de production maximale	
C. Ecart $\langle dE \rangle$ du <i>Test de la Dérivée Seconde</i>	
3. Forme et position des courbes de réaction simulées	

IV.3. <u>CALCUL DES PARAMETRES CINETIQUES DES COURBES DE PYROLYSE.</u>	101
IV.3.1. SCHEMA GENERAL	102
IV.3.2. ETAPES PRELIMINAIRES	102
1. Modification de l'échelle des températures	
2. Séparation des courbes S2 et S2'	
IV.3.3. METHODE DE CALCUL CINETIQUE POUR LE PYROLYSAT S2 DU KEROGENE	104
1. Application de la méthode de <i>Freeman & Carroll</i>	104
A. Tableau de <i>Freeman & Carroll</i>	
B. Diagramme de <i>Freeman & Carroll</i>	
C. Choix de l'intervalle de linéarité	
2. Développement de la méthode de <i>Freeman & Carroll</i>	107
A. Evolution des paramètres <i>E</i> et <i>n</i> avec la température	
B. Calcul de <i>E</i> et <i>n</i> pour tous les intervalles de linéarité	
C. Ecart types <i>s(E)</i> & <i>s(n)</i> et <i>Test de la Dérivée Seconde</i>	
D. Classement des intervalles de linéarité	
E. Calcul du facteur de fréquence et ajustement de courbes de réaction théoriques	
F. Sélection finale	
G. Remarques	
IV.3.3. METHODE DE CALCUL CINETIQUE POUR LE PYROLYSAT S2' DES RESINES & ASPHALTENES	113
IV.3.4. REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS CINETIQUES	113
IV.3.5. CONCLUSIONS PRELIMINAIRES	114
IV.4. <u>CARACTERISATION CINETIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE</u> .	115
IV.4.1. INTRODUCTION	115
1. Résultats d'études précédentes	
2. Choix des échantillons de référence	
IV.4.2. RELATIONS ENTRE LA FORME DES COURBES DE PYROLYSE ET LEURS CARACTERISTIQUES CINETIQUES	119
IV.4.3. CARACTERISATION CINETIQUE DES ROCHES A KEROGENE ET DES CHARBONS	121
1. Relations entre les paramètres géochimiques et cinétiques du kérogène	122
A. Relations entre <i>E</i> & <i>n</i> et l'Indice d'Hydrogène <i>IH</i>	
B. Relations entre <i>E</i> & <i>n</i> et l'Indice d'Oxygène <i>IO</i>	
C. Relations entre <i>n</i> et le Paraffin Index <i>PI</i>	
D. Relations entre <i>E</i> & <i>n</i> et le paramètre <i>TMax</i>	

2. Interprétation du mécanisme cinétique global de la pyrolyse	125
A. Influence de la composition du kérogène sur le mécanisme cinétique	
B. Mécanisme cinétique de la pyrolyse des différents types de kérogène	
3. Caractérisation cinétique du type et de l'état d'évolution du kérogène	128
A. Diagramme $n-E$	
B. Diagramme $IH-(E/n)$	
C. Diagramme $(E/n)-T_{Max}$	
D. Diagramme $(E/Log A)-T_{Max}$	
E. Conclusions préliminaires	
4. Simulation expérimentale de l'évolution cinétique naturelle	132
A. Cinétique de roches vieilles par pyrolyse sèche	
B. Cinétique de roches vieilles par hydro-pyrolyse	
C. Conclusions préliminaires	
5. Abaques pour la caractérisation cinétique du kérogène	136
 IV.4.4. CARACTERISATION CINÉTIQUE DES RESINES & ASPHALTENES	 137
1. Origine et état d'évolution des résines & asphaltènes	
A. Considérations théoriques	
B. Diagrammes $n-E$ et $(E/n)-T_{Max}$	
2. Abaques pour la caractérisation cinétique des Résines & asphaltènes	
 IV.5. <u>RESUME ET CONCLUSIONS</u>	 <u>141</u>

--+oOo+--

En observant la forme des courbes de pyrolyse des roches à kérogène, on remarque que celles-ci diffèrent en fonction du type et de l'état de maturation de la matière organique. D'autre part, les courbes de pyrolyse peuvent être représentées par les paramètres cinétiques E (énergie d'activation), n (ordre de réaction) et A (facteur de fréquence). L'analyse cinétique de la décomposition thermique des roches à kérogène est généralement entreprise pour l'étude des mécanismes de réaction ou dans le but d'obtenir les données nécessaires à la modélisation mathématique de la maturation organique. Nous proposons d'utiliser les paramètres cinétiques des courbes de pyrolyse, comme nouvelle méthode de caractérisation géochimique du kérogène et des résines & asphaltènes des roches sédimentaires.

IV.1. INTRODUCTION

L'analyse cinétique des réactions de dégradation thermique des roches à kérogène a acquis une grande importance pour l'étude des mécanismes de la genèse d'hydrocarbures dans les sédiments (Zhijun, 1983). Depuis 1950, de nombreux géochimistes ont étudié la cinétique de la dégradation thermique des roches bitumineuses (Hubbard & Robinson, 1950; Allred, 1966; Weitkamp & Gutberlet, 1968; Braun & Rothman, 1975). Les premières approches de ce problème sont basées sur des méthodes de cinétique chimique développées pour l'étude des charbons (Van Krevelen & al., 1951; Jüntgen, 1964; Hanababa & al., 1968; Koch & al., 1969), des polymères (Freeman & Carroll, 1958; Coats & Redfern, 1964; Friedman, 1965; Sharp & Wentworth, 1969) et de la cellulose (Broido, 1969; Vovelle & al., 1983).

Depuis lors, l'aspect cinétique de la pyrolyse a été abordé dans de nombreux travaux concernant les roches à kérogène (Wang & al., 1984;

Williams, 1985; Braun & Burnham, 1986; Ekstrom & Callaghan, 1987), les charbons (Wen & Kobylinsky, 1983b; Cumming, 1984; Jüntgen, 1984) et les sables bitumineux (Rajeshwar, 1983; Phillips & al., 1985). Des modèles cinétiques plus détaillés et plus généraux ont pu être ainsi élaborés (Anthony & Howard, 1976; Campbell & al. 1980a et 1980b; Jüntgen, 1984; Burnham & Braun, 1985). L'étude cinétique des réactions de dégradation thermique du kérogène en hydrocarbures prend depuis quelques années, une place de plus en plus importante dans la géochimie pétrolière, en tant qu'outil principal des modélisations mathématiques de la genèse d'hydrocarbures dans les sédiments (Tissot, 1969; Connan, 1974; Tissot & Espitalié, 1975; Gretenner, 1981; Ungerer, 1983; Sweeney & al., 1987; Ungerer & Pelet, 1987)

Différentes méthodes de calcul existent pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions de dégradation thermique à partir de courbes de pyrolyse en montée progressive de température. Parmi celles-ci, la réaction globale de pyrolyse est généralement représentée soit par un ensemble de réactions d'ordre unitaire caractérisé par une distribution d'énergie d'activation, soit par une réaction unique d'ordre unitaire ou quelconque.

Les résultats disponibles dans la littérature montrent que les valeurs des paramètres cinétiques de la pyrolyse des roches à kérogène diffèrent parfois significativement d'un échantillon à l'autre. Cela suggère qu'il existe certaines relations entre les paramètres cinétiques de la pyrolyse et le type de matière organique. Il n'y a existé cependant pas encore de travaux détaillés concernant l'influence du type et de l'état de maturité de la matière organique sur les valeurs des paramètres cinétiques. Il y a donc une voie d'investigation importante qui reste ouverte dans le domaine de l'étude cinétique de la pyrolyse des roches à kérogène.

Les valeurs des paramètres cinétiques de la pyrolyse de roches à kérogène peuvent dépendre de plusieurs facteurs:

- les méthodes expérimentales (normalisation)
- les méthodes de calcul cinétique (reproductibilité)
- l'influence de la matrice minérale (catalyse)
- l'origine du kérogène (type et état d'évolution)

Pour fixer le facteur expérimental, il faut en premier lieu utiliser une méthode de pyrolyse normalisée et d'application simple. La méthode *Rock Eval* (Espitalié & al., 1977) présente ces avantages car les conditions

de pyrolyse y sont normalisées et son utilisation bénéficie d'une longue expérience (Espitalié et al., 1985a, 1985b & 1985c) et elle est mondialement répandue dans de nombreux laboratoires de géochimie organique.

Le second facteur important est la méthode de calcul des paramètres cinétiques. Il est bien connu que les résultats obtenus dépendent en partie des conditions initiales imposées aux équations cinétiques de base (Jüntgen, 1984). Il faut donc choisir une méthode qui soit la plus générale possible, tout en offrant une bonne reproductibilité des résultats.

Les phénomènes de catalyse dus aux interactions entre la matière organique et la matière minérale peuvent modifier la cinétique de la réaction globale de genèse d'hydrocarbures (Galway, 1969; Johns & Shimoyama, 1972; Snowdon, 1979; Goldstein, 1983; Phillips & al., 1985). Ces phénomènes sont malheureusement difficiles à étudier autrement qu'avec des mélanges artificiels de kérogènes purs avec différentes substances minérales. Au cours de cette étude, l'effet catalytique n'est pas étudié isolément, mais il est considéré comme étant inclus dans la réaction globale de pyrolyse des roches à kérogène.

Les variations inhérentes à la matière organique des échantillons étudiés font précisément l'objet essentiel de ce chapitre. Grâce à l'utilisation d'une méthode de pyrolyse normalisée et d'une méthode de calcul reproductible, nous allons étudier l'évolution des paramètres cinétiques de la pyrolyse, en fonction du type et de l'état de maturation de la matière organique. Dans un premier temps, nous allons tester l'hypothèse selon laquelle les valeurs des paramètres cinétiques sont représentatives du type et de l'état d'évolution de la matière organique. Par la suite, nous allons étudier les possibilités de caractérisation géochimique du kérogène, des charbons et des résines & asphaltènes au moyen des paramètres cinétiques de la pyrolyse. Cette démarche s'écarte des voies de recherche habituelles, car l'étude cinétique de la pyrolyse est généralement entreprise dans le but de constituer des modèles cinétiques de la genèse d'hydrocarbures dans les sédiments, dans le cadre de la valorisation économique des gisements de schistes bitumineux (Campbell & al., 1978b) ou dans le cadre de la modélisation mathématique des bassins pétroliers (Connan, 1974; Tissot & Espitalié, 1975; Gretener, 1981; Ungerer, 1983; Sweeney & al., 1987, Ungerer & Pelet, 1987).

Nos travaux s'inscrivent dans la suite logique des premières tentatives de calcul des paramètres cinétiques à partir des données de la

pyrolyse Rock Eval (Leplat & al., 1983 pour les composés oxygénés; et Wang & al., 1984 pour les composés hydrocarbonés).

Ce chapitre est organisé en trois grandes parties: après un bref rappel des notions cinétiques de base (§1), nous expliquons (§2) les fondements théoriques de deux méthodes de calcul des paramètres cinétiques de la pyrolyse et nous développons les équations qui permettent de représenter théoriquement les courbes de pyrolyse expérimentales. Par la suite (§3) nous développons une méthode d'analyse cinétique des données de pyrolyse Rock Eval, applicable au traitement informatique des données d'un grand nombre d'échantillons, avec une reproductibilité suffisante. A partir des résultats de l'étude cinétique d'une série de roches à kérogène de différents types et états d'évolution (§4), nous cherchons à exploiter les paramètres obtenus pour en faire un instrument de caractérisation cinétique de la matière organique.

VI.2. THEORIE CINÉTIQUE DES REACTIONS DE DEGRADATION THERMIQUE

La dégradation thermique de la matière organique peut être représentée globalement par une équation qui prend en compte uniquement les produits initiaux et finaux du système. L'objet de la cinétique chimique est de décrire l'évolution des concentrations en réactifs et produits au cours de la réaction et de déterminer l'influence de facteurs tels que la température, le temps, la pression et l'activation catalytique sur la vitesse de réaction (Jungers, 1958). Les équations cinétiques permettent d'étudier les mécanismes de réaction et de prévoir théoriquement l'évolution du système réactionnel dans des conditions données de temps, de température et de pression.

VI.2.1. EQUATIONS CINÉTIQUES GÉNÉRALES

La description de l'évolution d'un système chimique nécessite la connaissance des relations entre la vitesse de transformation, le temps de réaction et la composition du mélange réactionnel (Jungers, 1958). A température donnée, une réaction chimique est caractérisée par un polynôme représentant la vitesse V , de la forme:

$$V = K (a_1-x)^{n_1} (a_2-x)^{n_2} \dots (a_p-x)^{n_p}$$

où a_p est la concentration initiale du corps p , (a_p-x) est la concentration du corps p à l'instant t , K est la constante de vitesse et les exposants n_1 , n_2 , ... n_p sont les ordres de réaction par rapport aux différents corps qui interviennent dans la transformation. Les réactions peuvent être simples (réactions répondant à un ordre), composées (résultant de l'opposition, de la succession ou de la concurrence de plusieurs réactions, chacune répondant à un ordre), ou plus complexes.

La constante de vitesse K est dépendante de la température T selon l'équation d'Arrhénius:

$$(1) \quad K = A \exp(-E/RT)$$

avec A : facteur de fréquence (s^{-1}), E : énergie d'activation (cal/mole), R : constante des Gaz Parfaits (1.987 cal/mole °K) et T (°K).

La cinétique des réactions chimiques est caractérisée par les paramètres K , n , E et A , reliés entre eux par les équations cinétiques fondamentales: la constante de vitesse K , l'ordre de réaction n , l'énergie d'activation E et le facteur de fréquence A . Ces paramètres sont étudiés plus en détail aux paragraphes suivants.

IV.2.1.1. CONSTANTE DE VITESSE K

La constante de vitesse K permet de décrire l'évolution des concentrations des réactifs et des produits impliqués dans les systèmes réactionnels :

ETAT : INITIAL —————> FINAL

temps de réaction : t_0 —————> t

concentrations en K
 - réactifs : $a (C_0)$ —————> $a-x (C)$
 - produits : $x=0$ —————> $x (C_0-C)$

avec $a = C_0$: concentration initiale en réactif au temps t_0
 $a-x = C$: concentration résiduelle en réactif au temps t
 $x = C_0 - C$: concentration de produit formé au temps t

La vitesse V , considérée en fonction de la diminution de la concentration en réactifs avec le temps devient (fig.IV.2.1a):

$$(2) \quad V = \frac{-d(a-x)}{dt} = K (a-x)^n \quad \text{et} \quad K = \frac{-d(a-x)/dt}{(a-x)^n}$$

ou:

$$(3) \quad V = \frac{-dC}{dt} = K C^n \quad \text{et} \quad K = \frac{-dC/dt}{C^n}$$

et considérée en fonction de l'apparition des produits de réaction (fig.IV.2.1b):

$$(4) \quad V = dx/dt = K (a-x)^n \quad \text{et} \quad K = \frac{dx/dt}{(a-x)^n}$$

L'expression (3) peut se mettre sous la forme :

$$(5) \quad \frac{dC}{C^n} = -K dt$$

qui par intégration donne :

$$(6) \quad \int_{t_0}^t K dt = Kt = \int_{C_0}^C (dC/C^n)$$

$$(7) \quad Kt = \ln (C_0/C) \quad (n=1)$$

$$(8) \quad Kt = \frac{1}{(n-1)C_0^{n-1}} [(C_0/C)^{n-1} - 1] \quad (n > 1)$$

IV.2.1.2. ORDRE DE REACTION n

L'ordre de réaction n est l'exposant qui relie la concentration du corps considéré à la vitesse V , dans l'expression de la constante de vitesse K (éq.3):

$$K = \frac{-dC/dt}{C^n}$$

Les ordres peuvent être entiers ou fractionnaires; positifs, négatifs ou nuls selon la complexité de la réaction (Jungers, 1958)

Les réactions dont la vitesse est proportionnelle à la concentration d'un seul des corps agissants sont d'ordre un. Cela signifie soit que le processus chimique se produit en une étape unique n'impliquant qu'un seul des corps, soit que la réaction est plus complexe mais qu'un seul des corps agit de façon déterminante sur la vitesse globale. Pour les réactions isothermes d'ordre unitaire, la vitesse de réaction diminue proportionnellement à la concentration en réactifs (fig.IV.2.1a) et le temps de demi-réaction est constant.

Pour les réactions d'ordre supérieur à un, la dépendance de la vitesse à la concentration en réactifs est plus marquée et le temps de demi-réaction augmente régulièrement avec la consommation des réactifs (fig.IV.2.1a). La vitesse de réaction est plus élevée au début de la réaction et elle diminue ensuite, d'autant plus rapidement que l'ordre est élevé.

Pour les réactions d'ordre inférieur à un, la dépendance de la vitesse par rapport à la concentration en réactifs est moins marquée et elle est nulle dans le cas de l'ordre zéro (fig.IV.2.1a). Les réactions d'ordre inférieur à l'unité ont des temps de demi-réaction qui diminuent progressivement avec la consommation des réactifs. La vitesse de réaction est faible au départ et elle augmente par la suite. Cette augmentation est d'autant plus importante que l'ordre est proche de zéro.

Certaines méthodes de calcul donnent l'ordre apparent de la réaction globale. D'autres donnent les ordres par rapport à chacun des corps impliqués. La nécessité de déterminer de manière précise l'ordre de réaction repose sur le fait que la constante de vitesse K est une fonction implicite de l'ordre n .

IV.2.1.3. ENERGIE D'ACTIVATION E

Lors d'une réaction thermique, les réactifs doivent d'abord passer par un état de transition excité avant de pouvoir se transformer (fig.IV.2.2). L'état excité possède une énergie potentielle supérieure à celle de l'état initial. Cette barrière énergétique est appelée *énergie d'activation* et s'exprime en cal/mole ou Kcal/ mole. Elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir à une mole de réactif pour provoquer la rupture des liaisons chimiques. L'énergie d'activation E relie les expressions de la constante de vitesse K (éq.3-8) à la température T , par la relation d'Arrhénius (éq.1):

$$K = A \exp(-E/RT)$$

Au cours des réactions de pyrolyse en montée progressive de température, les liaisons chimiques sont rompues par ordre croissant d'énergie de liaison (Jüntgen, 1964; Hanababa & al., 1968; Tissot & Espitalié, 1975):

- 1/ liaisons faibles: absorption chimique ou physique
- 2/ liaisons carbonyl -CO- et carboxyl -COOH, -COOR
- 3/ Liaisons ether -O-
- 4/ Liaisons sulfure -S-
- 5/ Liaisons aliphatiques (carbone-carbone) C-C, C=C

L'énergie d'activation nécessaire à la rupture d'une liaison chimique est directement proportionnelle à l'énergie de cette liaison. Dans les groupes précédents, elles sont comprises, par ordre croissant, entre 10 et 80 Kcal/mole. Dans chaque groupe, l'énergie de rupture varie avec les groupements fonctionnels ou substituants voisins, avec la longueur des chaînes hydrocarbonées... (tabl.IV.2.1). Le craquage thermique des chaînes hydrocarbonées se produit par rupture des liaisons C-C, avec un ordre de réaction unitaire. Pour les chaînes aliphatiques, les énergies d'activation augmentent de façon inverse à la longueur de la chaîne (57 Kcal pour nC_{21} , 60 Kcal pour nC_{12} , 65 Kcal pour nC_7 et 83-88 Kcal pour C_2). Pour les hydrocarbures aromatiques, l'énergie des liaisons C-C est la plus élevée à l'intérieur des noyaux aromatiques (130 Kcal) et elle diminue avec son éloignement par rapport aux noyaux aromatiques (115-50 Kcal).

IV.2.1.4. FACTEUR DE FREQUENCE A

Dans le cas de réactions bimoléculaires, la vitesse de réaction dépend du nombre de collisions effectives entre les molécules d'orientation adéquate et d'énergie suffisante. D'une manière plus générale, la constante de vitesse K croît exponentiellement avec la température selon la relation d'*Arrhénius*:

$$K = A \exp(-E/RT) \quad (\text{éq.1})$$

où A , le facteur de fréquence, correspond à la constante de vitesse à température infinie ($(1/T)=0$) et s'exprime en fonction de l'inverse du temps (s^{-1} ou h^{-1}).

IV.2.2. CALCUL DES PARAMÈTRES CINÉTIQUES DES COURBES DE PYROLYSE

La représentation des réactions de décomposition thermique par des équations cinétiques nécessite au préalable la détermination des paramètres constants E , n et A . La constante de vitesse K est calculée pour une température T donnée, à partir de ces paramètres et de la relation d'*Arrhénius*.

La vitesse de dégradation thermique en montée progressive de température est reliée à la température T et au temps t par le gradient thermique Gr

- Pour les réactions géologiques, le gradient de température Gr est exprimé par le produit du gradient géothermique $G=dT/dZ$ ($^{\circ}C/km$) et du taux d'enfouissement $r=dZ/dt$ (m/Ma ; $Ma=Million$ d'années):

$$Gr = (dT/dt) \quad (^{\circ}C/Ma)$$

- Dans le cas de la pyrolyse, le produit Gr correspond directement à la vitesse de chauffage du four ($^{\circ}C/h$ ou $^{\circ}C/mn$).

La pyrolyse en montée de température se prête mieux aux études cinétiques que la pyrolyse en température isotherme, car le calcul de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence est plus aisé lorsqu'il y

a un gradient thermique. Nous travaillons par conséquent en montée progressive et linéaire de température.

De plus, comme il s'agit essentiellement de réactions en phase solide, on considère que la température n'agit pas sur le plan thermodynamique et qu'elle n'intervient que sur le plan cinétique.

Dans cette section, nous rappelons tout d'abord quelques notions couramment admises sur le mécanisme de pyrolyse de la matière organique sédimentaire. Par la suite, nous présentons une synthèse des principales méthodes de calcul des paramètres cinétiques à partir des courbes de pyrolyse expérimentales. La théorie des méthodes d'*Arrhénius* et de *Freeman & Carroll* est donnée en détail. L'application pratique de ces méthodes au calcul des paramètres cinétiques des courbes de pyrolyse fait l'objet de la section suivante.

IV.2.2.1. RAPPEL DU MÉCANISME CINÉTIQUE DE LA PYROLYSE DU KÉROGÈNE

Avant de discuter des méthodes de calcul cinétique, il est bon d'effectuer un bref rappel de quelques considérations cinétiques se rapportant à l'étude du mécanisme de pyrolyse de la matière organique sédimentaire.

Il existe deux manières de considérer la cinétique des réactions de pyrolyse. La réaction de pyrolyse peut être étudiée, soit comme une seule réaction globale, soit comme un ensemble de réactions partielles, parallèles et/ou successives. Chaque réaction partielle a ses caractéristiques cinétiques propres mais la réaction globale est influencée par l'action déterminante de l'une ou l'autre réaction partielle. Les paramètres cinétiques de la réaction globale sont appelés *apparents* car ils représentent la cinétique globale d'un ensemble de réactions partielles interactives.

La cinétique des réactions non-isothermiques de pyrolyse a depuis longtemps été étudiée sur les charbons (Van Krevelen & al., 1951; Jüntgen, 1964; Hanababa, 1968; Koch & al., 1969). Plus récemment, les méthodes d'analyse cinétique ont été étendues à l'étude des roches à kérogène disséminé (*Oil Shales*) (Allred, 1966; Braun & Rothman, 1975; Tissot & Espitalié, 1975; Campbell & al., 1978, 1980a & 1980b; Burnham & Braun, 1985).

La théorie de la cinétique des réactions de pyrolyse est basée sur les considérations suivantes (Jüntgen, 1964; Hanababa & al., 1968; Tissot & Espitalié, 1975; Anthony & Howard, 1976; Jüntgen, 1984): La structure chimique des roches à kérogène, des charbons et des résines & asphaltènes est constituée d'un ensemble polymoléculaire comportant en proportion variable: des chaînes aliphatiques, des noyaux polyaromatiques et des groupements fonctionnels hétéroatomiques (contenant N,S et O). Ces constituants sont associés par des liaisons chimiques présentant une grande variété d'énergie de liaison (tabl.IV.2.1). Lors de la pyrolyse, la dégradation thermique de ces ensembles polymoléculaires fait appel à de nombreuses réactions parallèles et indépendantes, ayant chacune leur énergie d'activation propre. La réaction globale peut donc être représentée par un ensemble de réactions partielles d'ordre unitaire, dont les valeurs de E se situent dans des limites bien précises. La distribution de ces valeurs est représenté par une fonction de distribution statistique de Gauss, caractérisée par une énergie moyenne et un écart type.

Une autre approche de la cinétique des réactions de pyrolyse est de considérer les réactions de manière globale. Les courbes de pyrolyse représentent la résultante d'un ensemble de réactions individuelles qui participent toutes à la genèse d'hydrocarbures. La distribution d'énergie d'activation de ces réactions partielles d'ordre unitaire peut également être représentée par une réaction globale unique, caractérisée par une énergie d'activation et un ordre de réaction apparents. Dans ce cas, l'ordre n'est pas non nécessairement unitaire.

Considérée de manière plus générale, la genèse d'hydrocarbures est elle même une réaction partielle par rapport à la décomposition globale du kérogène. Celui-ci produit en effet, outre les hydrocarbures, du CO_2 , du CO , du H_2S , de l'eau, des résidus carbonés,... La cinétique de la genèse de ces différents composés n'est pas considérée dans le cadre de ce travail, bien que des études préliminaires aient été réalisées sur des courbes de genèse de CO_2 , CO et SO_2 .

IV.2.2.2. CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION ET DE L'ORDRE DE REACTION

L'énergie d'activation et l'ordre de réaction sont les deux premiers paramètres cinétiques constants. De nombreuses méthodes ont été proposées pour calculer leurs valeurs à partir de réactions de décomposition thermique par pyrolyse en montée de température.

Une première approche est celle qui prend en compte la distribution des énergies d'activation partielles d'ordre unitaire. Elle a été développée initialement pour l'étude des charbons et appliquée ensuite à l'étude des roches à kérogène disséminé (Jüntgen, 1964; Hanababa, 1969; Anthony & Howard, 1976). Le modèle d'Anthony & Howard (1976) a été utilisé avec succès pour l'étude de la pyrolyse de charbons et de kérogènes par de nombreux auteurs (Campbell & al., 1980b; Ekstrom & al., 1983; Nuttal & al., 1983; Jüntgen, 1984; Ekstrom & Callaghan, 1987). La détermination des paramètres cinétiques selon ce modèle nécessite la mesure de la genèse d'hydrocarbures dans plusieurs expériences de pyrolyse en montée de température, avec une large gamme de gradients thermiques (par ex.: de 10^{-3} °C/mn à 3°C/mn; Jüntgen, 1964 et Hanababa & al., 1968). Cette contrainte limite fortement les possibilités d'application de cette méthode à l'étude rapide d'un grand nombre d'échantillons. Elle est par contre très performante pour l'étude détaillée et approfondie d'un petit nombre d'échantillons.

L'approche globale de la cinétique paraît être mieux adaptée au but fixé: la caractérisation géochimique de la matière organique sédimentaire à l'aide des paramètres cinétiques de la pyrolyse. De cette manière, la réaction globale de pyrolyse est caractérisée par un seul ensemble de paramètres: l'énergie d'activation, l'ordre de réaction et le facteur de fréquence. Ceux-ci prennent des valeurs apparentes. Le fait que ce sont des valeurs apparentes n'est cependant pas contrariant, car il ne s'agit pas ici d'effectuer une étude détaillée des mécanismes de réaction.

Les premières tentatives de représentation cinétique des réactions globales de pyrolyse par des paramètres cinétiques apparents ont été réalisées en considérant que la décomposition thermique se produit selon un ordre unitaire. Le calcul des paramètres cinétiques est dans ce cas basé sur une équation dérivée directement de celle d'Arrhénius, avec l'ordre de réaction posé à l'unité (Allred, 1966; Weitkamp & Gutberlet, 1968; Braun & Rothman, 1975).

L'hypothèse de l'ordre unitaire apparaît cependant comme un inconvénient majeur, car les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation dépendent en partie de l'ordre assumé pour la réaction, par la relation d'Arrhénius (Jüntgen, 1984). D'autre part, Sharp & Wenworth reconnaissent dès 1969, que la décomposition thermique de certains kérogènes est mieux représentée par une cinétique globale d'ordre apparent compris entre 1.0 et 2.0. Wen & Kobylinski (1983b) et Jüntgen (1984) calculent pour la pyrolyse de charbons, des ordres compris entre 1.3 et 2.9.

Il est donc préférable d'utiliser une méthode permettant de déterminer l'ordre de réaction en même temps que l'énergie d'activation. Les trois méthodes de calcul les plus utilisées sont :

- La méthode développée par Freeman & Carroll (1958), qui est couramment utilisée en chimie analytique (Van Tassel et Wendlant, 1959; Lukaszewski & Redfern, 1962; Sharp & Wentworth, 1969). Elle a été utilisée plus récemment par Leplat & al. (1983) pour étudier des courbes de pyrolyse du CO₂ de roches à kérogène et par Vovelle & al. (1983) pour la pyrolyse de la cellulose.
- Coats et Redfern (1964) proposent une méthode de calcul par approximations, en ajustant les données expérimentales à des courbes théoriques correspondant à une série d'ordres de réaction prédéterminés. Cette méthode a été utilisée par Wen & Kobylinski (1983b), pour l'étude de charbons.
- La méthode de Friedman (1965) est également utilisée pour l'étude de la pyrolyse des roches à kérogène (Wen & Kobylinsky, 1983a; Yang & Sohn, 1984), mais son application est plus complexe que dans le cas de la méthode de *Freeman & Carroll*.

Parmi l'ensemble de ces méthodes de calcul cinétique, notre choix a été guidé par Jüntgen (1984) et Braun & Burnham (1986), qui montrent qu'un bon ajustement des courbes théoriques aux courbes expérimentales peut être obtenu en utilisant une réaction unique d'ordre différent de un. Dans cette optique, nous avons opté pour la méthode de *Freeman & Carroll* qui fournit directement l'ordre de réaction et l'énergie d'activation, au cours d'une seule opération.

Pour mémoire, il faut encore citer l'existence de méthodes de calcul cinétique plus sophistiquées, pour déterminer les mécanismes cinétiques de réactions complexes à l'état solide (Varhegyi, 1979 & 1980; Varhegyi & al, 1979; Swaminathan, 1981)

IV.2.2.3. THÉORIE DES MÉTHODES D'ARRHENIUS ET DE FREEMAN & CARROLL

Nous développons la théorie des méthodes de calcul de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction à partir des expériences de pyrolyse en montée progressive de température. La méthode de calcul basée sur un

ordre unitaire est expliquée en premier lieu (méthode d'*Arrhénius*). La théorie de la méthode de *Freeman & Carroll* est exposée par la suite.

La formulation générale de la décomposition thermique de la matière organique en pétrole peut s'écrire :

Concentrations	Matière Organique (Réactifs)	T° —————> <i>K, E, n, A</i>	Pétrole (Produits de décomposition)
Initiale	a (C _o)	—————>	x=0 (au temps t _o)
Intermédiaire	a - x (C)	—————>	x (C _o -C) (au temps t)

ou, en normalisant les concentrations par rapport à la concentration initiale en matière organique:

Concentrations	Matière Organique (Réactifs)	T° —————> <i>K, E, n, A</i>	Pétrole (Produits de décomposition)
Initiale	1 (C _o)	—————>	Z=0 (au temps t _o)
Intermédiaire	1 - Z (C/C _o)	—————>	Z [C _o -(C/C _o)] (au temps t)

avec

- (1-Z) = (C/C_o) : matière organique résiduelle à l'instant t et
- Z = [C_o-(C/C_o)] : quantité de composés formés depuis le début de la réaction, jusqu'à l'instant t.
- (1-Z) et Z : % pondéral, par rapport au potentiel initial.

L'expression de la vitesse V (4) par rapport aux produits de réaction en concentration normalisée devient:

$$(9) \quad V = dz/dt = K (1-Z)^n$$

A. Méthode d'ARRHENIUS (ordre unitaire)

En posant l'ordre de réaction n=1, la constante de vitesse K devient:

$$K = \frac{dz/dt}{1-Z}$$

et l'équation d'Arrhénius prend la forme :

$$(10) \ln K = \ln A - (E/RT)$$

ou

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-E}{RT^2}$$

L'énergie d'activation s'exprime sous forme dérivée par:

$$-E = \frac{R d(\ln K) T^2}{dT}$$

et sous forme intégrale:

$$-E = \frac{R \Delta(\ln K)}{\Delta(1/T)}$$

$$\text{avec: } K = \frac{dZ/dt}{1-Z} \quad \text{ou} \quad K/Gr = \frac{dZ/dT}{1-Z} \quad (Gr=dT/dt)$$

La forme logarithmique de l'équation d'Arrhénius se prête particulièrement bien à une représentation graphique. En reportant $\ln K$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite d'équation:

$$\ln K = -(E/RT) \quad \ln A$$

dont la pente est égale à $-(E/R)$ (diagramme d'Arrhénius, fig. IV.2.3).

A partir de la valeur de R ($1.987 \text{ cal mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), on peut donc déterminer aisément l'énergie d'activation E (cal mole^{-1}).

B. Méthode de FREEMAN & CARROLL (Ordre quelconque)

Freeman & Carroll ont développé en 1958 une méthode qui permet de calculer l'énergie d'activation E en même temps que l'ordre de réaction n . Cette méthode n'impose donc pas une hypothèse préalable à l'ordre de réaction.

En combinant l'équation d'Arrhénius (1) avec l'expression de la constante de vitesse K (9), on trouve:

$$A \exp(-E/RT) = \frac{dZ/dt}{(1-Z)^n}$$

et en introduisant le gradient thermique $Gr = dT/dt$:

$$A/Gr \exp(-E/RT) = \frac{dZ/dT}{(1-Z)^n}$$

En prenant la forme logarithmique, on obtient:

$$\ln(A/Gr) - (E/RT) = \ln(dZ/dT) - n \ln(1-Z)$$

et en dérivant par rapport à dZ/dT , $1-Z$ et T :

$$-(E/R) d(1/T) = d \ln(dZ/dT) - n d \ln(1-Z) \quad (A/Gr=\text{constant})$$

En divisant l'ensemble par $d \ln(1-Z)$, cette équation devient:

$$\frac{-(E/R) d(1/T)}{d \ln(1-Z)} = \frac{d \ln(dZ/dT)}{d \ln(1-Z)} - n \quad (\text{forme dérivée})$$

En intégrant cette relation, Freeman & Carroll trouvent:

$$(11) \quad \frac{\Delta \ln(dZ/dT)}{\Delta \ln(1-Z)} = n - (E/R) \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln(1-Z)} \quad (\text{forme intégrale})$$

Cette forme se prête aussi à la représentation graphique car elle est l'équation d'une droite $Y = a + bX$:

$$Y = n - (E/R) X$$

avec:

$$X = \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln(1-Z)} \quad \text{et} \quad Y = \frac{\Delta \ln(dZ/dT)}{\Delta \ln(1-Z)}$$

n = l'ordonnée à l'origine

$$-(E/R) = \text{la pente de la droite} \quad (R=1.987 \text{ cal mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$$

L'énergie E et l'ordre n sont calculés directement en portant les valeurs de Y en fonction de X sur le *diagramme de Freeman & Carroll* (fig.IV.2.4) et en effectuant une régression linéaire à partir des points expérimentaux X, Y . L'intervalle de réaction sélectionné pour le calcul de E et n est appelé *intervalle de linéarité*.

VI.2.2.4. CALCUL DU FACTEUR DE FREQUENCE ET DE LA CONSTANTE DE VITESSE

Le facteur de fréquence A est le troisième paramètre constant des équations cinétiques. La constante de vitesse K dépend de la température T , en fonction des paramètres E , n et $\text{Log } A$.

A partir de l'équation d'Arrhénius (1), on obtient:

$$(12) \quad K \, dt = (A/Gr) \exp(-E/RT) \, dT \quad (Gr=dT/dt)$$

En intégrant (12), on trouve :

$$Kt = (A/Gr) \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) \, dT$$

Par conséquent, le facteur de fréquence est calculé comme suit :

$$(13) \quad A = (Kt \, Gr) / \left[\int_{T_0}^T \exp(-E/RT) \, dT \right]$$

L'expression intégrale de l'équation 13 ne possède pas de solution analytique. Elle est calculée par sommations successives, pour des intervalles de température de 0.1°C.

L'expression Kt dans l'équation 13 est donnée par les équations 7 ($n=1$) ou 8 ($n>1$).

IV.2.3. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS AVEC LA TEMPERATURE

Le calcul des paramètres cinétiques à partir des courbes de pyrolyse expérimentales constitue la première étape de l'approche cinétique de la pyrolyse. Les paramètres E , n et A sont utilisés ensuite pour simuler des courbes de réaction théoriques afin de les comparer aux courbes de pyrolyse expérimentales. Cette opération permet de vérifier si les paramètres E , n et A représentent valablement la courbe de pyrolyse expérimentale. Les courbes de réaction théoriques sont calculées à l'aide d'expressions intégrales et différentielles qui permettent respectivement

de simuler l'évolution des concentrations et des vitesses de réaction en fonction de la température. Ces expressions sont obtenues à partir des équations cinétiques de base. Les développements ci-après sont inspirés des publications de Johns & Shimoyama (1972), de Roche (1974) et de Ejedawe & Cocker (1984) et ils concernent uniquement les réactions à montée linéaire de température. Pour les réactions à température isotherme d'ordre 1, le lecteur se rapportera aux travaux de Johns & Shimoyama (1972).

En reprenant l'équation 12:

$$K dt = (A/Gr) \exp(-E/RT) dT$$

on obtient par intégration:

$$(14) Kt = (A/Gr) \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT$$

IV.2.3.1. EQUATIONS POUR UN ORDRE UNITAIRE

Pour l'ordre n=1, en combinant l'expression 15 avec l'expression

$$Kt = \ln(C_0/C) \quad (7)$$

on obtient:

$$-(A/Gr) \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT = \ln(C/C_0)$$

L'évolution des *concentrations* en matière organique résiduelle avec la *température* s'exprime par l'expression intégrale:

$$(15) C/C_0 = \exp [-(A/Gr) \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT] \quad (n=1)$$

et l'évolution du *taux de genèse* du pétrole en fonction de la *température* est donnée par l'expression différentielle (Johns & Shimoyama, 1972):

$$(16) - \frac{d(C/C_0)}{dT} = (C/C_0) -(A/Gr) \exp(-E/RT) \quad (n=1)$$

IV.2.3.2. EQUATIONS POUR UN ORDRE QUELCONQUE

Pour l'ordre $n < 1$, en combinant l'expression 15 avec l'expression

$$Kt = \frac{1}{(n-1)C_0^{n-1}} [(C_0/C)^{n-1} - 1] \quad (8)$$

on obtient:

$$- (A/Gr) \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dt = - \frac{1}{(n-1)C_0^{n-1}} [(C_0/C)^{n-1} - 1]$$

$$(C/C_0)^{1-n} = 1 + [(n-1) C_0^{n-1} (A/Gr) \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT]$$

$$\text{En posant } F(T) = 1 + [(n-1) C_0^{n-1} (A/Gr) \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT]$$

L'évolution des *concentrations* en matière organique résiduelle avec la *température* s'exprime par l'expression intégrale:

$$(17) \quad C/C_0 = F(T)^{(1/1-n)} \quad (n < 1)$$

et l'évolution du *taux de genèse* du pétrole en fonction de la *température* est donnée par l'expression différentielle:

$$(18) \quad \frac{d(C/C_0)}{dT} = -(C/C_0)^n C_0^{n-1} (A/Gr) \exp(-E/RT) \quad (n < 1)$$

IV.2.2.3. REMARQUES

L'expression intégrale des équations 15 et 17 ne possède pas de solution analytique. Elle est calculée par sommations successives, pour un intervalle de température δT de 0.1°C, comme pour le calcul du facteur de fréquence.

Le terme C/C_0 est une mesure du degré de conversion de la matière organique en pétrole.

Le terme $d(C/C_0)/dT$ décrit l'évolution de la vitesse de conversion de la matière organique en pétrole, en fonction de l'augmentation

progressive de la température et en relation avec la concentration résiduelle en matière organique.

La concentration en pétrole formé à la température T est donné par la différence $C_o - (C/C_o)$.

Au sommet de la courbe différentielle, la vitesse de volatilisation est maximale $[d(C/C_o)/dT]_m$, le degré de conversion de la matière organique initiale est $(C/C_o)_m$ et la température est T_m .

IV.2.4. REPRESENTATION THEORIQUE DES COURBES DE PYROLYSE EXPERIMENTALES

Pour la simulation des courbes de réaction théoriques, nous avons conçu un programme de calcul sur micro-ordinateur permettant de calculer automatiquement les courbes de réaction à partir des données du gradient thermique et des paramètres cinétiques E , n et A . Ce programme peut travailler avec différentes conditions de temps et de température, afin de reproduire les gradients thermiques de pyrolyse ou les gradients thermiques géologiques. Ces derniers peuvent être calculés avec une histoire thermique complexe, comportant différents gradients de température ainsi que différentes températures isothermes. Ce programme peut simuler jusqu'à 25 réactions partielles et les combiner dans diverses proportions, pour obtenir la courbe de réaction globale. Ces dernières possibilités seront utilisées au chapitre VI, pour l'application des modèles cinétiques à l'étude de la genèse d'hydrocarbures dans les sédiments. La comparaison des courbes de réactions simulées avec les courbes de réaction expérimentales peut être réalisée en superposant ces deux types de courbes sur un même graphique et en calculant des paramètres d'ajustement.

IV.2.4.1. SIMULATION DES COURBES DE REACTION THEORIQUES

Les courbes de pyrolyse en montée de température sont des courbes de réaction qui représentent l'évolution différentielle de la genèse du pétrole en fonction de la température. Pour simuler des courbes de réaction théoriques, il convient d'utiliser les expressions différentielles (16) à (19) en y introduisant les valeurs de E , n et A calculées à partir des courbes expérimentales par la méthode de *Freeman & Carroll*, ainsi que le gradient thermique Gr .

Pour pouvoir comparer les courbes théoriques aux courbes expérimentales, les valeurs de C/C_0 et $d(C/C_0)/dT$ (éq.15-17 et 16-18) sont calculées pour des intervalles de température dT identiques à ceux des courbes de pyrolyse expérimentale. De plus, ces valeurs sont normalisées à l'unité (100% de réaction), comme pour les courbes expérimentales. De cette manière, on obtient les correspondances suivantes entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales :

Concentration résiduelle en kérogène	: C/C_0	= $1-Z$
Concentration totale en pétrole	: $C_0 - (C/C_0)$	= Z
Taux de genèse du pétrole à la température T	: $d(C/C_0)/dT$	= dZ/dT
Température de genèse maximale du pétrole	: T_m	= T_{Max}

Des courbes de réaction théoriques simulées à partir des paramètres cinétiques de courbes de pyrolyse du SO_2 de roches à kérogène sont données en exemple (fig.IV.2.5). La courbe de réaction globale est représentée soit par une seule réaction partielle (fig.IV.2.5a), soit par la superposition de plusieurs réactions partielles (fig. IV.2.5b).

L'ordonnée des diagrammes de réaction représente le taux de formation du produit considéré: % du produit formé par unité de température $dT(^{\circ}C)$. L'abscisse représente l'échelle des températures ($^{\circ}C$).

Lorsque la réaction globale fait appel à une seule réaction partielle (fig.IV.2.5a), la courbe théorique de celle-ci est normalisée à 100%. Lorsque la courbe de réaction globale fait appel à plusieurs réactions partielles (fig.IV.2.5b), chaque courbe de réaction partielle est simulée séparément, et est normalisée selon la proportion pour laquelle elle contribue à la réaction globale. La courbe de réaction globale correspond à la sommation de toutes les courbes partielles. Dans ce cas, les paramètres cinétiques E , n et A de chaque réaction partielle doivent donc être complétés d'un quatrième paramètre, qui représente la contribution de la réaction partielle à la réaction globale (exprimé en %).

IV.2.4.2. MESURE DE L'AJUSTEMENT DES COURBES THEORIQUES AUX COURBES EXPERIMENTALES

L'intérêt de la simulation est de pouvoir comparer les courbes de réaction théoriques avec les courbes de pyrolyse expérimentales, pour vérifier la validité des paramètres cinétiques E , n et A . La qualité de l'ajustement de la courbe théorique à la courbe expérimentale est mesurée par les *paramètres d'ajustement* : $\langle e \rangle$, $\langle dT_m \rangle$ et $\langle dE \rangle$. La validité des

paramètres cinétiques calculés par la méthode de *Freeman & Carroll* est donc d'une certaine manière exprimée par ces paramètres d'ajustement.

A. Ecart $\langle e \rangle$ entre les valeurs différentielles de production

Une première mesure de l'ajustement entre les courbes expérimentales et théoriques est l'écart e , calculé selon la manière proposée par Braun & Burnham (1986). Ce paramètre prend en compte l'ensemble des écarts entre les valeurs différentielles de production en fonction de la température dZ/dT , pour un intervalle dT constant. L'écart e est la moyenne des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales dZ_{ex} et théoriques dZ_{th} (fig.IV.2.6) :

$$(19) \quad e = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N [dZ_{ex}(j) - dZ_{th}(j)]^2}{N}}$$

avec N = le nombre de valeurs de dZ

B. Ecart $\langle dT_m \rangle$ entre les températures de production maximale

La mesure de l'ajustement de la courbe théorique à la courbe expérimentale sur l'échelle des températures est effectuée en comparant les températures au sommet des courbes de réaction respectives. Le paramètre dT_m mesure la valeur absolue de la différence entre la température T_{Max} au sommet de la courbe de pyrolyse expérimentale et la température T_m au sommet de la courbe simulée (fig.IV.2.6) :

$$(20) \quad dT_m = | (T_{Max} - T_m) | \quad (^\circ C)$$

C. Ecart $\langle dE \rangle$ du Test de la Dérivée Seconde

En combinant les équations (1) et (9), on obtient une expression de la forme :

$$dZ/dt = A \exp(-E/RT) (1-Z)^n$$

et en introduisant $Gr = dT/dt$:

$$dZ/dT = A/Gr \exp(-E/RT) (1-Z)^n$$

En dérivant une nouvelle fois cette expression, Friedman (1965) obtient l'expression suivante:

$$-\frac{d^2Z}{dT^2} = A/Gr (1-Z)^{n-1} \exp(-E/RT) [n (-dZ/dT) + (1-Z) (E/RT^2)]$$

Au sommet du pic de réaction, le taux de réaction maximal est $(dZ/dT)_m$, le pourcentage cumulé de réaction est $(1-Z)_m$, la température est T_m (°K) et l'expression d^2Z/dT^2 s'annule:

$$(21) \quad n (-dZ/dT)_m + (1-Z)_m (E_m/RT_m^2) = 0$$

A partir de la valeur de l'ordre de réaction n donnée par l'équation de *Freeman & Carroll*, on obtient directement une nouvelle valeur pour l'énergie d'activation: E_m . Il suffit d'introduire dans l'équation (21) la valeur de n ainsi que les valeurs du T_{Max} (°K), de dZ/dT et de $(1-Z)$ correspondantes à la genèse maximale d'hydrocarbures:

$$(22) \quad E_m = n [(dZ/dT)_m (RT_m^2)] / (1-Z)_m$$

Avec: $(dZ/dT)_m$ considéré par unité de température.

La valeur de E_m obtenue par l'annulation de la dérivée seconde doit être la plus proche possible de la valeur calculée par l'équation de *Freeman & Carroll*. Friedman (1965) trouve entre ces deux valeurs, des écarts dE inférieurs à 10°C pour la dégradation thermique de matières plastiques. L'écart dE correspond à la valeur absolue de la différence entre ces deux valeurs de E :

$$(23) \quad dE = \left| \left(E_m - E \right) \right|$$

dérivée seconde *Freeman & Carroll*

L'étude de l'écart dE est appelé *Test de la Dérivée Seconde*.

IV.2.4.3. FORME ET POSITION DES COURBES DE REACTION SIMULEES

L'influence de la valeur des paramètres cinétiques et du gradient de température sur la forme des courbes de réaction simulées, sur leur amplitude et sur leur position sur l'échelle des températures à déjà été mise en évidence par Van Krevelen & al. (1951), Jüntgen & Van Heek (1968) et Roche (1974). Il est cependant rappelé à la figure IV.2.7, que les

valeurs de n , E et A ainsi que le gradient thermique ont aussi une influence sur les caractéristiques des courbes de réaction théoriques. Des exemples sont donnés d'une part, pour différentes conditions de pyrolyse (gradient de $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) et d'autre part, pour différentes conditions géologiques (gradient de $0.515^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$). Dans les deux cas, l'influence des paramètres cinétiques est similaire:

- En augmentant l'*ordre de réaction* n , la vitesse de réaction ralentit d'autant plus vers les hautes températures, que l'ordre est élevé; et la température au sommet (T_{Max}) diminue.
- En augmentant l'*énergie d'activation* E , les courbes de réaction deviennent plus larges et leur sommet se déplace vers les plus hautes températures.
- En augmentant le *facteur de fréquence* A , les courbes de réaction deviennent plus étroites et leur sommet se déplace vers les plus basses températures (effet inverse de l'énergie d'activation)
- En diminuant le *gradient de température* Gr , les courbes de réaction se déplacent vers les plus basses températures (en passant des conditions de pyrolyse aux conditions géologiques: déplacement de 180 à 440°C selon les paramètres E , n et $\text{Log } A$).

Ces essais montrent que les trois paramètres cinétiques E , n et A ont des effets interactifs sur la forme et sur la position des courbes de réaction. De plus, le gradient thermique a également une grande importance pour le positionnement des courbes de réaction sur l'échelle des températures. Ces conclusions soulignent l'intérêt de l'étude de ces trois paramètres, d'une part, pour la caractérisation cinétique des courbes de pyrolyse et d'autre part, pour la modélisation cinétique des réactions de genèse d'hydrocarbures dans les sédiments.

IV.3. CALCUL DES PARAMETRES CINETIQUES DES COURBES DE PYROLYSE

La méthode de *Freeman & Carroll* a été sélectionnée pour le calcul des paramètres cinétiques des courbes de pyrolyse car elle permet la détermination simultanée de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction. Cette méthode est d'une utilisation relativement aisée, mais elle présente dans certains cas un manque de reproductibilité des résultats (*Sharp & Wentworth*, 1969). Ce problème fait que les méthodes de *Coats & Redfern* et de *Friedman* lui sont souvent préférées. Nous allons cependant utiliser la

méthode de *Freeman & Carroll* car nous estimons qu'elle peut donner de bons résultats en effectuant un traitement complémentaire des données cinétiques.

IV.3.1. SCHEMA GENERAL

Les différentes étapes du traitement pour la détermination des paramètres cinétiques des courbes de pyrolyse sont illustrées en détail pour l'échantillon de référence AAB 2487 du Miocène d'Angola (le même que celui qui a été utilisé pour la démonstration de la méthode de pyrolyse comparative).

Au cours de l'étape préliminaire, les données de pyrolyse comparative sont préparées pour le traitement cinétique.

Le calcul de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction par la méthode de *Freeman & Carroll* est décrite en détail pour l'étude du pyrolysat du kérogène (S2). Cet exemple permettra de préciser l'origine du problème de reproductibilité.

Par la suite, nous développerons le traitement des données cinétiques afin de rendre la détermination des paramètres cinétiques plus objective et rigoureuse. Ensuite, nous énoncerons quelques remarques concernant l'étude cinétique du pyrolysat des résines & asphaltènes. Pour terminer cette partie méthodologique, des tests de reproductibilité sur plusieurs échantillons permettront de juger la précision des résultats obtenus.

Toutes les étapes de ce traitement sont réalisées sur un microordinateur PC (IBM ou compatible), grâce à un programme de traitement des données Rock Eval qui réalise successivement les calculs de pyrolyse comparative et les calculs cinétiques. Les listings complets des données de base, résultats intermédiaires et résultats finaux sont repris à l'annexe IV.1.

IV.3.2. ETAPES PRELIMINAIRES

L'ensemble du traitement se fait à partir des données de pyrolyse comparative de l'échantillon AAB 2487 (Listing de l'annexe III.1), comme dit plus haut.

IV.3.2.1. MODIFICATION DE L'ECHELLE DES TEMPERATURES

Les températures enregistrées au cours de l'analyse Rock Eval doivent être modifiées car la température réelle de l'échantillon dans le four de pyrolyse est de 10 à 40°C plus élevée que la température lue au Rock Eval (Espitalié & al., 1985b). Ce phénomène est dû au fait que la mesure de température n'est pas effectuée à l'intérieur de la nacelle, en même temps que l'analyse d'un échantillon. La prise de température est normalement faite à l'aide d'une sonde thermique, juste sous la nacelle (chap.II, fig.II.2). Ce problème n'est pas grave pour la méthode de pyrolyse elle-même car c'est une méthode qui est utilisée dans des conditions normalisées, et donc toujours comparables entre elles. Ce problème devient cependant important dans le cas de l'étude cinétique. En effet, la détermination des paramètres cinétiques est partiellement dépendante du gradient thermique.

Un étalonnage de l'échelle des températures est réalisé en effectuant un cycle d'analyse avec une sonde thermique introduite dans la nacelle. On trouve ainsi un gradient thermique moyen de 30.2°C/mn, alors que les données ont été enregistrées avec un gradient thermique de 26.5°C/mn (tabl.IV.3.1). Il est donc nécessaire d'effectuer une conversion des données de température de manière à travailler avec les températures réelles.

La montée de température n'est cependant pas strictement linéaire. Au début de l'analyse, l'inertie thermique de la nacelle et de l'échantillon provoque un retard dans la montée de température, par rapport au gradient thermique appliqué au four. Dans la gamme de température des réactions de pyrolyse (350-500°C), la montée de température de la nacelle se rapproche malgré tout d'un gradient linéaire de 30.2°C.

Pour l'échantillon AAB 2487, les données de pyrolyse comparative de l'annexe III.1 ont été modifiées en fonction du gradient thermique de 30.2°C/mn (annexe IV.1.1).

IV.3.2.2. SEPARATION DES COURBES S2 ET S2'

Après avoir réalisé les corrections de température, il faut encore extraire les données des pyrolysats S2 et S2' à partir du tableau général (annexe IV.1.1).

Le courbe de pyrolyse de la roche extraite représente le pyrolysat S2 du kérogène. Cette courbe comporte cependant souvent un petit pic S1 en dessous de 280°C, qui correspondrait à du solvant adsorbé par l'échantillon. Il convient d'éliminer ce pic et de ne considérer que les hydrocarbures provenant de la pyrolyse proprement dite. La coupure est effectuée dans la vallée précédant le pic S2 (296°C pour l'échantillon AAB 2487: annexe IV.1.2a & b).

Le pyrolysat S2' des résines & asphaltènes est représenté par la courbe située au-dessus de la ligne de base tracée à partir de la vallée entre les deux pics de la courbe du bitume (annexe IV.1.3a & b).

IV.3.3. METHODE DE CALCUL CINETIQUE POUR LE PYROLYSAT S2 DU KEROGENE

La démonstration qui suit est tout d'abord réalisée pour le pic S2 de la roche extraite AAB 2487 (pyrolysat du kérogène). Toutes les données et résultats intermédiaires concernant les calculs cinétiques sont donnés à l'annexe IV.1.2.

IV.3.2.1. APPLICATION DE LA METHODE DE *FREEMAN & CARROLL*

Au cours de l'analyse Rock-Eval, les intégrateurs - calculateurs reliés aux détecteurs spécifiques donnent un *nombre de coups* proportionnel à la quantité d'hydrocarbures détectés. L'image numérique des courbes de pyrolyse est obtenue par intégration en *tranches* correspondant à un intervalle de température dT de 5.74°C (fig.IV.3.1). Les résultats s'expriment en nombre de coups détectés, pour un intervalle de 5.74°C (variable C/Tr : Coups/tranche, annexe IV.1.2c).

A: Tableau de *Freeman & Carroll*

La variable dZ représente le nombre de coup par tranche, normalisé par rapport à la quantité totale d'hydrocarbures représentée par la courbe de pyrolyse. Elle s'exprime en % HC, par tranche de 5.74°C (annexe IV.1.2b).

La variable dZ/dT est obtenue en divisant la variable dZ par 5.74°C (%HC/°C).

La quantité totale d'hydrocarbures produits à la température T est représentée par la variable Z (% cumulé d'HC produits, annexe IV.I.2b).

Le potentiel pétrolier résiduel du kérogène à la température T est $1-Z$ (100-Z%) (% HC résiduels, annexe IV.1.2b).

Les expressions $\Delta (1/T)$, $\Delta \ln(1-Z)$ et $\Delta \ln(dZ/dT)$ sont les termes des variables X et Y de l'équation de *Freeman & Carroll* (11):

$$Y = -(E/R) X + n$$

avec:

$$X = \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln(1-Z)} \quad \text{et} \quad Y = \frac{\Delta \ln(dZ/dT)}{\Delta \ln(1-Z)}$$

n = ordre de réaction

E = énergie d'activation (cal/mole)

R = 1.987 cal/mole

Pour illustrer les calculs, prenons par exemple les tranches 51 et 52 du *tableau de Freeman & Carroll* (annexe IV.1.2a). Ces tranches d'intégration correspondent aux températures de 537.0 - 542.7°C:

tranche	T°K	$\Delta (1/T)$
51	810.0	$\frac{1}{810.0} - \frac{1}{815.7} = 0.87 \times 10^{-5} \quad (*)$
52	815.7	

tranche	1-Z	$\Delta \ln(1-Z)$
51	7.02	$\ln(7.02) - \ln(6.27) = 0.1138 \quad (*)$
52	6.27	

tranche	dZ	dZ/dT	$\Delta \ln(dZ/dT)$
51	0.990	0.172	$\ln(0.172) - \ln(0.132) = 0.2700 \quad (*)$
52	0.756	0.132	

(*): valeurs calculées par ordinateur, avec plus de décimales que celles indiquées dans l'exemple.

Pour l'intervalle 537.0 - 542.7°C, les paramètres X et Y prennent donc les valeurs:

$$X = 7.64 \times 10^{-5} \quad \text{et} \quad Y = 2.37$$

B. Diagramme de *Freeman & Carroll*

Les valeurs de X et Y sont reportées sur le *diagramme de Freeman & Carroll* (fig.IV.3.2a). Les faibles valeurs de X et Y (pour les tranches en dessous de 388°C) débordent de ce diagramme mais elles peuvent être négligées car elles ne concernent que les 3 premiers pourcents de réaction et ne sont donc pas significatives de la réaction globale.

Les points (X,Y) du *diagramme de Freeman & Carroll* sont relativement bien alignés. La détermination de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction se fait à partir de ce diagramme, en calculant la droite de régression linéaire passant par ces points (X,Y) . On remarque cependant que les points (X,Y) ne sont pas disposés idéalement selon un segment de droite unique, mais plutôt sur une ligne générale légèrement courbe, et plus précisément sur un ensemble de plusieurs segments de droite (fig.IV.3.2a).

C. Choix de l'intervalle de linéarité

L'intervalle de température sélectionné pour le calcul de E et n est appelé *intervalle de linéarité*. L'examen des points du *diagramme de Freeman & Carroll* permet de sélectionner plusieurs intervalles de linéarité possibles (fig.IV.3.2b):

Intervalle (°C)	Energie E(Kcal)	Ordre n	Coéf.Corrélation r
388 - 428	27.35	-2.53	0.9896
428 - 474	41.43	1.17	0.9961
445 - 480	48.73	1.65	0.9986
445 - 485	48.99	1.67	0.9975
445 - 491	49.90	1.74	0.9982
445 - 503	51.62	1.88	0.9963
457 - 480	47.05	1.56	0.9971

Le problème principal rencontré à cette étape consiste à déterminer les limites inférieures et supérieures de l'intervalle de linéarité, pour obtenir une énergie et un ordre représentatifs de la réaction globale. On pourrait sélectionner les valeurs sur la base du coefficient de corrélation r , mais l'expérience a montré que ce paramètre est insuffisant. Dans le cas présent, on hésiterait entre les cinq intervalles compris entre 445 et 503°C, ce qui donne un écart type de 3.4% pour E et de 7.0% pour n .

L'imprécision des résultats citée par Sharp & Wentworth (1969) comme principal inconvénient de la méthode de *Freeman & Carroll*, provient donc essentiellement de la difficulté de choisir de manière objective les limites de l'intervalle de linéarité pour le calcul de E et n .

IV.3.2.1. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE DE *FREEMAN & CARROLL*

La méthode de travail exposée ci-dessous est le fruit de l'expérience acquise au cours de nombreux essais réalisés à partir de roches à kérogène de différentes origines. Chaque échantillon étant pratiquement un cas particulier, nous avons cherché quelles étaient les caractéristiques communes des intervalles de linéarité représentatifs. La validité des paramètres cinétiques obtenus a été chaque fois vérifiée par simulation de la courbe de réaction théorique et son ajustement à la courbe de pyrolyse expérimentale.

La méthode de traitement des données cinétiques comprend plusieurs étapes successives. Suite au nombre important de calculs nécessaires, toutes les opérations ont été informatisées. Au début du traitement, l'ordinateur examine un grand nombre d'intervalles de linéarité possibles. Par la suite, le nombre d'intervalles conservé est progressivement réduit en une série d'étapes successives, jusqu'au choix final d'une solution unique.

A. Evolution des paramètres E et n avec la température

Le premier traitement consiste à effectuer le calcul systématique des valeurs de E et n pour tous les intervalles compris entre 2 et 3 tranches d'intégration successives: de I à $(I+1)$ et de $(I-1)$ à $(I+1)$, I étant le numéro des tranches dZ (annexe IV.1.2c).

Des diagrammes de distribution de E et n en fonction de la température sont construits à partir des résultats obtenus pour les intervalles $[I-(I+1)]$ (annexe IV.1.2d). Ces diagrammes permettent de visualiser l'évolution de E et n en fonction de la température et de détecter d'éventuels paliers d'énergie ou d'ordre relativement constants.

Dans l'exemple présent, on distingue un premier palier d'énergie entre 388 et 428°C, correspondant à 27.35 Kcal et un second palier entre 445 et 458°C, correspondant à 48.99 Kcal. Pour l'ordre de réaction, on distingue un palier entre 445 et 485°C ($n=1.67$), pouvant aller jusque 503°C ($n=1.88$).

Ces paliers correspondent d'assez près aux intervalles de linéarité reconnus précédemment sur le diagramme de *Freeman & Carroll* (fig.IV.3.2b).

B. Calcul de E et n pour tous les intervalles de linéarité

La seconde étape du traitement consiste à calculer les valeurs de E et n pour tous les intervalles de 22.96 à 91.87°C pour l'exemple considéré, compris entre un nombre de 5 à 17 tranches d'intégration successives (annexe IV.1.2e). Parmi les 155 résultats obtenus, une première sélection permet d'éliminer directement les intervalles non significatifs: ceux pour lesquels

- $E < 10$ Kcal/mole et $E > 90$ Kcal/mole
- $n < 0.45$ (pyrolysats des kérogènes)
- $n < 0.65$ (pyrolysats des résines & asphaltènes)
- $r > 0.900$ (coefficient de corrélation linéaire)

De plus, on considère que l'intervalle de linéarité doit correspondre à plus de 25% de la réaction totale, pour pouvoir représenter valablement la réaction globale. D'autre part, la limite inférieure des intervalles ne peut dépasser la température de genèse maximale d'hydrocarbures (TMax du pic S2 ou S2'). L'intervalle de linéarité doit donc correspondre au moins à une partie de la courbe ascendante de pyrolyse et éventuellement à une partie de la courbe descendante.

Pour les pyrolysats des kérogènes uniquement, les intervalles commençant avant la limite de 13% de réaction cumulée sont éliminés d'office (dans le cas présent: les intervalles commençant avant 428°C). Cette dernière condition est justifiée par le fait que c'est au début de la pyrolyse du kérogène que sont libérés les composés oxygénés, par rupture de liaisons

de faible énergie. Au début de la pyrolyse du kérogène, ces réactions viennent interférer avec les réactions plus énergétiques de la genèse principale d'hydrocarbures, de telle manière que les énergies d'activation déterminées pour les premiers 13% de réaction sont anormalement faibles. Pour les résines & asphaltènes, on considère l'entièreté des courbes de pyrolyse S2', car ces composés sont pratiquement dépourvus de liaisons oxygénées de faible énergie.

Après cette première sélection, il ne subsiste plus que 20 intervalles de linéarité (annexe IV.1.2f).

C. Ecart types $s(E)$ & $s(n)$ et *Test de la Dérivée Seconde*

Afin de détecter les paliers d'énergie et d'ordre du diagramme de distribution, on considère à nouveau les valeurs de E et n calculées pour les intervalles $[I-(I+1)]$ et $[(I-1)-(I+1)]$ (annexe.IV.1.2c). Les écarts types $s(E)$ et $s(n)$ de ces valeurs sont calculés pour chaque intervalle de linéarité, de la manière suivante:

Par exemple, pour l'intervalle compris entre 457 et 503°C (entre les tranches 37 et 45), les écarts types des valeurs de E et n des intervalles $[I-(I+1)]$ et $[(I-1)-(I+1)]$ sont respectivement de 28.81 Kcal pour $s(E)$ et de 0.91 pour $s(n)$. Les résultats pour tous les intervalles sont repris à l'annexe IV.1.2f).

Ces écarts types considérés en valeur absolue sont une expression de la linéarité de l'intervalle; les plus faibles valeurs correspondant aux paliers d'énergie et d'ordre sur les diagrammes de distribution (annexe IV.1.2d).

La représentativité cinétique des intervalles par rapport à la réaction globale est estimée par le *Test de la dérivée Seconde* (§IV.2.4.2c). On calcule pour chaque intervalle, une nouvelle valeur d'énergie E_m , par la méthode de *Friedman* (éq.22). On compare alors cette valeur, avec l'énergie d'activation E déterminée par l'équation de *Freeman & Carroll*, en calculant l'écart dE entre E_m et E (éq.23):

Pour l'exemple de l'échantillon AAB 2487, on calcule tout d'abord un coefficient C_m reprenant tous les termes de l'équation 22, sauf l'ordre de réaction:

$$\begin{aligned} C_m &= [(-dZ/dT)_m \quad x \quad (RT_m^2) \quad] / (1-Z)_m \\ &= [(6.80/5.74) \quad x \quad (1.987 \quad x \quad (473.86+273)^2) \quad] / 48.12 \\ &= 27286 \quad (27273 \text{ par ordinateur, sans arrondis}) \end{aligned}$$

En multipliant ce coefficient par les valeurs de n calculées par l'équation de *Freeman & Carrol* pour chaque intervalle de linéarité on obtient les valeurs de E_m (annexe IV.1.2f).

Pour l'intervalle 457-503°C, dont $E=54.54$ Kcal et $n=1.98$, E_m prend la valeur de 54.00 Kcal/mole (27.273×1.98) et l'écart dE est de 0.54 Kcal/mole. Ce calcul est effectué pour chaque intervalle.

Avec les valeurs des écarts types, une nouvelle sélection permet d'éliminer les intervalles pour lesquels l'écart type $s(E)$ est supérieur à la valeur de E donnée par *Freeman & Carroll* et également les intervalles pour lesquels $s(n)$ est supérieur à 5.

Les valeurs de dE sont utilisées ci-après.

D. Classement des intervalles de linéarité

A ce stade, les 12 intervalles de linéarité restants sont classés par ordre croissant des valeurs de l'écart dE (annexe IV.1.2g) et un paramètre de linéarité est calculé pour chaque intervalle par la formulation:

$$\text{Paramètre de Linéarité} = (1-r) \times 1000 \times s(E) \times s(n)$$

A partir des valeurs de dE et du *Paramètre de Linéarité*, on ne retient plus que 5 intervalles pour la suite des opérations. Cette nouvelle sélection est effectuée de manière à garder les intervalles qui sont les plus représentatifs de la cinétique globale de la réaction (valeur minimale pour dE) et qui ont en même temps les meilleures linéarités (valeur minimale pour le *Paramètre de Linéarité*).

Afin de tenir compte de ces deux exigences, les valeurs de dE et du *Paramètre de Linéarité* (annexe IV.1.2g) sont comparées dans l'ordre, avec la grille des valeurs reprise ci-dessous. Cette grille comporte une série de niveaux caractérisés par des valeurs limites de dE et du *Paramètre de Linéarité*. Il faut repérer le premier niveau pour lequel un minimum de cinq intervalles de linéarité ont en même temps des valeurs de dE et du *Paramètre de Linéarité* inférieures à celle donnée par la grille:

NIVEAU	VALEURS DE REFERENCE	
	Ecart dE	Paramètre de Linéarité
1	2	0.5
2	4	3
3	6	18
4	8	108
5	10	648
6	15	1148
7	20	1648
8	25	2148
9	30	2648
10	35	3148
.	.	.
.	.	.
20	85	8148

Dans l'exemple présent, au premier niveau de la grille, il n'y a que 3 intervalles de linéarité pour lesquels les valeurs de dE sont inférieures à 2 Kcal. Au niveau 2, huit intervalles ont une valeur de dE inférieure à 4 Kcal mais aucun intervalle n'a un *Paramètre de Linéarité* inférieur à 3. Il faut atteindre le niveau 4 de la grille pour qu'il y ait au moins cinq intervalles qui ont une valeur de dE et du *Paramètre de Linéarité* inférieures à celles de la grille (respectivement 8 Kcal et 108). A ce niveau, les cinq premiers intervalles qui satisfont à ces conditions sont sélectionnés dans l'ordre croissant de dE : les intervalles n°1, 5, 6, 7 et 8.

E. Calcul du facteur de fréquence et ajustement de courbes de réaction théoriques

Le facteur de fréquence A est calculé pour les cinq intervalles de linéarité restants, en utilisant les équations 7, 8 et 14 (annexe IV.1.2h ou tabl.III.3.2). Les équations 7 ou 8 permettent de calculer la valeur moyenne de la constante de vitesse K pour l'intervalle considéré, avec pour C_0 la valeur de $(1-Z)$ de la limite inférieure de l'intervalle et pour C la valeur de $(1-Z)$ de la limite supérieure.

Des courbes de réaction théoriques sont simulées à partir des valeurs de E , n et $\log A$ et la comparaison de celles-ci à la courbe de pyrolyse expérimentale permet de déterminer les paramètres d'ajustement e , dT_m et dE (éq.19, 20 et 23).

Un paramètre de choix est calculé à partir des valeurs de e , dT_m et du pourcentage cumulé de réaction représenté par l'intervalle de linéarité $\delta Z = (1-Z)_{\text{final}} - (1-Z)_{\text{initial}}$:

Paramètre de Choix =

$$e^2 \times dT_m^2 \times (100 - \delta Z) \quad (dT_m > 0 \text{ pour les 5 intervalles})$$

ou

$$e^3 \times (100 - \delta Z) \quad (dT_m \geq 0 \text{ pour les 5 intervalles})$$

Ce paramètre tient compte de la qualité de l'ajustement de la courbe théorique et, dans une moindre mesure, de la longueur de l'intervalle considéré. Une faible valeur de ce paramètre indique un bon ajustement de la courbe théorique et un intervalle de linéarité relativement grand. Ainsi, lorsque deux ajustements sont de qualité similaire, le *Paramètre de Choix* favorisera l'intervalle qui représente la plus grande proportion de la réaction totale.

F. Sélection finale

Au terme de ces opérations, le meilleur intervalle est considéré comme étant celui pour lequel la valeur du paramètre de choix est la plus faible.

Dans l'exemple étudié, il s'agit de l'intervalle compris entre 445 et 503°C, qui présente en même temps, le meilleur ajustement théorique ($e=0.13$ et $dT_m=5.7^\circ\text{C}$), la plus grande proportion de la réaction globale (58.04%) et le plus faible écart dE du Test de la Dérivée Seconde (0.35 Kcal). Cette solution est représentée sur le *Diagramme de Freeman & Carroll* à la figure IV.3.3).

Les paramètres cinétiques E , n et $\text{Log } A$ de cet intervalle sont donc les plus représentatifs de la cinétique de la réaction globale de pyrolyse. En effet, parmi les cinq intervalles de linéarité sélectionnés précédemment, c'est la courbe simulée pour l'intervalle 445-503°C qui paraît visuellement la mieux ajustée à la courbe de pyrolyse expérimentale (fig.IV.3.4).

G. Remarques

Cette méthode de traitement informatique est destinée à aider l'opérateur dans le choix définitif des paramètres cinétiques. La solution

sélectionnée à la fin du traitement est celle qui satisfait le mieux aux conditions imposées. Il n'est cependant pas certain qu'elle soit la meilleure possible. L'opérateur doit donc toujours contrôler les résultats et vérifier si de meilleures solutions ne peuvent être trouvées. Pour cela, il peut sélectionner manuellement d'autres intervalles de linéarité et tester à nouveau la qualité de l'ajustement théorique. Avec un système informatique suffisamment puissant et rapide, on pourrait même tester l'ajustement théorique de tous les intervalles de linéarité sélectionnés dès la seconde étape.

IV.3.3. METHODE DE CALCUL CINÉTIQUE POUR LE PYROLYSAT S2' DES RESINES & ASPHALTENES

La détermination des paramètres cinétiques à partir du pyrolysat des résines & asphaltènes s'effectue par la même méthode que pour les pyrolysats des kérogènes. Les deux seules modifications sont les suivantes:

- l'entièreté de la courbe de pyrolyse est considérée pour les calculs.
- la limite inférieure pour l'ordre de réaction est tout d'abord portée à 0.85. S'il y a moins de cinq intervalles qui satisfont à cette condition, la limite est portée à 0.65.

Le listing complet des calculs cinétiques pour les résines & asphaltènes est repris aux annexes IV.1.3a-g. Les résultats sont repris au tableau IV.3.3 et aux figures IV.3.5 & 6.

III.3.4. REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS CINÉTIQUES

Avant d'utiliser les paramètres cinétiques pour la caractérisation du kérogène et des résines & asphaltènes des roches sédimentaires, il faut vérifier la reproductibilité des mesures, afin de pouvoir estimer à quel niveau toute différence entre deux ensembles de paramètres cinétiques peut être considérée comme significative.

La reproductibilité des résultats cinétiques obtenus à la suite du traitement informatique est testée sur deux séries d'analyses (tabl. IV.3.4). La première série concerne des échantillons témoins (au stade roche brute), analysés régulièrement lors de chaque série d'analyses Rock Eval dans le cadre de ce travail (résultats détaillés: annexes IV.2.1 & 2). La seconde série concerne quatre groupes de six échantillons analysés par pyrolyse comparative (résultats détaillés à l'annexe IV.2.3).

La reproductibilité des paramètres E , n et $\text{Log } A$ est mesurée par l'écart type de l'ensemble des valeurs, pour chaque série d'analyses (tabl.IV.3.4):

- Pour le pyrolysat *S2 du kérogène des roches brutes*, les écarts types sont compris entre 4.1 et 9.6%.
- Pour le pyrolysat *S2 du kérogène des roches extraites* analysées en pyrolyse comparative, les écarts types sont compris entre 0.8 et 4.4%. Les paramètres cinétiques sont les plus reproductibles pour l'échantillon le plus riche en matière organique (AAF 3128: 0.8-1.4%), et les moins reproductibles pour l'échantillon le plus immature (AAB 1075: 2.4-4.5%).
- Pour le pyrolysat *S2' des résines & asphaltènes* analysés en pyrolyse comparative, les écarts types sont compris entre 4.6 et 11.2%;

On remarque qu'en général, les valeurs de $\text{Log } A$ sont les plus reproductibles, suivies de celles de E et ensuite de celles de n . On remarque également que la reproductibilité des paramètres cinétiques est meilleure pour les roches extraites que pour les roches brutes.

Il faut encore noter que les rapports E/n et $E/\text{Log } A$ ont une reproductibilité généralement meilleure que celle des paramètres E , n et $\text{Log } A$ pris isolément (sauf pour le kérogène de AAF 3128 et les résines & asphaltènes de AAF 3126).

IV.3.5. CONCLUSIONS PRELIMINAIRES

Ce nouveau traitement des données cinétiques de la pyrolyse apporte une amélioration certaine à la méthode de *Freeman & Carroll*. Le

choix des limites de l'intervalle de linéarité est rendu plus objectif et plus rigoureux, ce qui réduit l'imprécision des résultats dont souffrait principalement cette méthode.

La méthode de traitement a été développée pour faciliter le choix des paramètres cinétiques les plus représentatifs de la réaction globale, mais elle nécessite néanmoins une vérification critique des résultats obtenus. La reproductibilité des résultats obtenus de cette manière est très satisfaisante pour les pyrolysats du kérogène des roches extraites (0.8 - 4.5%). Elle est cependant moins bonne pour les pyrolysats du kérogène des roches brutes (4.1 - 9.6%). Pour les pyrolysats des résines & asphaltènes, la reproductibilité est à un niveau de 4.6 - 11.2%, ce qui est encore acceptable.

Il est conseillé d'effectuer l'analyse cinétique à partir des données expérimentales obtenues en pyrolyse comparative. Cette manière de travailler améliore d'une part, la reproductibilité des paramètres cinétiques de la pyrolyse du kérogène et offre d'autre part, la possibilité de calculer les paramètres cinétiques de la pyrolyse des résines & asphaltènes. Cette dernière opération n'est pas possible avec la méthode Rock Eval classique.

IV.4. CARACTERISATION CINÉTIQUE DE LA PYROLYSE DES ROCHES SEDIMENTAIRES

IV.4.1. INTRODUCTION

L'étude cinétique de la pyrolyse des roches à kérogène, des charbons et des résines & asphaltènes est réalisée à l'aide des méthodes de pyrolyse comparative et d'analyse cinétique développées précédemment. Les résultats obtenus ont une reproductibilité suffisante pour pouvoir différencier les échantillons sur la base de leurs paramètres cinétiques. La caractérisation cinétique du kérogène et des résines & asphaltènes est établie selon deux paramètres géochimiques importants: l'origine de la matière organique (type) et sa maturité due à l'enfouissement (état d'évolution).

IV.4.1.1. RESULTATS D'ETUDES PRECEDENTES

Avant de présenter et de discuter les résultats des calculs selon la méthode de *Freeman & Carroll*, il est utile de rappeler quelques résultats extraits de la littérature concernant la réaction globale de genèse d'hydrocarbures par pyrolyse de roches à kérogène disséminé et de charbons (tabl.IV.4.1 & 2).

Les énergies d'activation apparentes de la pyrolyse des roches à kérogène sont comprises entre $E=30$ Kcal et $E=60$ Kcal, avec des ordres de réaction souvent considérés comme unitaires. Les quelques valeurs d'ordre de réaction calculées par les méthodes de *Friedman* et d'*Anthony & Howard* sont comprises entre $n=1.1$ et $n=1.5$. Les facteurs de fréquence ne sont que rarement indiqués (entre $\text{Log } A=7.5 \text{ s}^{-1}$ et $\text{Log } A=15.5 \text{ s}^{-1}$); de plus, ils sont souvent tirés de publications antérieures ou de considérations théoriques.

Pour les charbons, les énergies d'activation sont comprises entre $E=13$ Kcal et $E=45$ Kcal et les facteurs de fréquence entre $\text{Log } A=4 \text{ s}^{-1}$ et $\text{Log } A=8 \text{ s}^{-1}$. Les ordres de réaction calculés par *Wen & Kobylinsky* (1983b) et *Jüntgen* (1984) sont compris entre $n=1.3$ et $n=2.9$.

Ces résultats font ressortir deux points importants:

- les ordres de réaction calculés ne sont pas nécessairement égaux à l'unité ($n=1.1$ à $n=2.9$), comme la plupart des auteurs le supposent.
- il y a de grandes différences de comportement cinétique entre d'une part, les roches à kérogène et d'autre part, les charbons (E plus faible et n plus élevé pour les charbons).

Ces données justifient l'intérêt de la formulation de *Freeman & Carroll* car elle permet précisément de calculer directement l'ordre de réaction, en même temps que l'énergie d'activation.

Wang & al. (1984) présentent des résultats de calculs cinétiques effectués à partir des données de pyrolyse Rock Eval de roches à kérogène prélevées en Chine (avec un gradient de $\pm 5^\circ\text{C}/\text{mn}$). Ces chercheurs ont tout d'abord considéré que l'ordre de réaction était unitaire et ensuite, ils ont développé une formulation leur permettant de calculer en même temps l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Afin de vérifier leurs résultats (tabl.IV.4.3), nous avons simulé des courbes de réaction à partir de leurs résultats et avec un gradient thermique identique. En comparant

les courbes simulées aux courbes expérimentales de Wang & al., les écarts dT_m sont compris entre 95 et 220°C; et les écarts e , entre 49 et 112 (tabl.IV.4.3). Leurs résultats sont par conséquent sujets à discussion.

Après avoir obtenu leurs résultats cinétiques, Wang & al. (1984) en concluent que la genèse d'hydrocarbures dans leurs échantillons peut être valablement décrite par une réaction de premier ordre. Nous avons dès lors appliqué la méthode de *Freeman & Carroll* aux données de pyrolyse de Wang & al. (tabl.IV.4.3). Les ordres de réaction n sont compris entre 0.5 et 0.97 et ils sont relativement différents de l'ordre unitaire assumé par Wang & al. (différences de $n=0.5$ à $n=0.03$). Les énergies d'activation sont relativement similaires (différences de 3 à 9 kcal/mole) et les facteurs de fréquence $\log A$ sont systématiquement plus élevés (différences de 10^4 à 10^6 s^{-1}). Les courbes théoriques simulées avec les paramètres cinétiques obtenus par la méthode de *Freeman & Carroll* sont nettement mieux ajustées aux courbes de pyrolyse expérimentales: $dT_m=8-10^\circ C$ (au lieu de 95-22 °C) et $e=1.5-15$ (au lieu de $e=49-112$).

Il semble donc que ces courbes de pyrolyse puissent être plus précisément décrites par des ordres de réaction inférieurs à l'unité. Les écarts d'énergie entre nos valeurs et les valeurs de Wang & al. s'expliquent logiquement par l'interdépendance de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction dans les équations cinétiques. Les différences observées pour le facteur de fréquence sont plus difficile à expliquer; elles proviendraient probablement de la méthode de calcul utilisée.

IV.4.1.2. CHOIX DES ECHANTILLONS DE REFERENCE

Une centaine d'échantillons de roches à kérogène ont été sélectionnés pour leur appartenance aux principaux types de matière organique: roches à kérogène finement disséminé de type I, IIa, IIb, III et IV et des lignites & charbons humiques (annexes IV.3). Ces échantillons représentent pour chacun des types, une large gamme d'états de maturité: 85 échantillons pour l'étude des pyrolysats du kérogène des roches, des lignites & des charbons et 27 échantillons pour l'étude des pyrolysats des résines & asphaltènes.

Les échantillons destinés à l'étude du kérogène ont été analysés au stade de la roche extraite (annexe IV.3.1). Ils sont caractérisés par les paramètres Rock Eval COT , IH , IO et $Tmax$ et par les Indices de Type IT , de Maturité IM et de Production Estimée IPE (voir chapitre III). Ils sont

classés par ordre croissant en fonction des valeurs de *IM*. Les valeurs de réflectance de la vitrinite R_v sont rapportées pour certains échantillons.

Les échantillons destinés à l'étude des résines & asphaltènes ont été analysés par pyrolyse comparative de manière à obtenir la courbe S2' représentant le pyrolysate des résines & asphaltènes (annexe IV.3.2). Ces échantillons ont été choisis par référence aux Indices de Type *IT*, de Maturation *IM* et de Migration *IMA* de la roche à kérogène. Pour pouvoir comparer valablement les résines & asphaltènes du bitume avec le kérogène du même échantillon, il faut sélectionner des échantillons dont le bitume a été produit in situ. Cette sélection a été réalisée sur la base de l'indice *IMA*: le bitume des échantillons dont l'indice *IMA* a une valeur négative (éventuellement positive, mais faible), a une probabilité moindre d'avoir été contaminé par de l'huile migrée. Les résines & asphaltènes sont également caractérisés par les paramètres *COT*, *IH* et *TMax*, calculés par pyrolyse comparative, à partir du pic S2'.

Les échantillons sélectionnés sont regroupés d'après le type de kérogène qu'ils représentent (par facilité, dans l'exposé qui suit, le type I à été subdivisé en genre a et b):

- *Type Ia*: - Roches à kérogène lacustre de la formation Green River du Colorado dérivé de la fraction lipide d'*algues* lacustres, de *spores* et de pollens terrestres déposés dans un milieu anoxique. Ce kérogène a probablement subi un important *remaniement bactérien* durant la diagenèse précoce (Tissot & al., 1978; Amblès & al., 1981, Sweeney & al., 1987)
- *Type Ib*: - Roches à kérogène lacustre du Crétacé Inférieur du Bas Zaïre et d'Angola, dérivé d'algues du genre *Botryococcacées* et déposé dans un milieu hautement anoxique (Boutefeu, 1980; Robert, 1985; Jacquin, 1987)
- *Type IIa*: - Roches à kérogène marin du Kimméridien, du Toartien du bassin de Paris (Tissot & al., 1974), et du Crétacé - Tertiaire d'Angola et du Bas Zaïre. Cette matière organique est d'origine essentiellement *planctonique* et elle a été déposée dans des fonds marins réducteurs (Boutefeu, 1980; Jacquin, 1987).
- *Type IIb*: - Roches à kérogène de type mixte, du Miocène d'Angola. Ce kérogène est formé d'un mélange de matière organique d'origine *marine* et de matière organique d'origine *terrestre* (sondage de

référence AAB, étudié par Espitalié & al., 1977 et Solli & al., 1984).

- *Type III*: - Roches à kérogène terrestre, formé de débris de *végétaux supérieurs* déposés dans un milieu de sédimentation de type deltaïque (Références Labofina).
- *Type IV*: - Roches à kérogène terrestre fort évolué (IH < 60 mg HC/g Corg.), dérivant de débris de végétaux supérieurs (Références étudiées par Leplat & al., 1985).
- *Lignites et Charbons Humiques*: dérivés de débris de *végétaux supérieurs*: échantillons de différents niveaux de maturation (Références étudiées par Leplat & al., 1985).

IV.4.2. RELATIONS ENTRE LA FORME DES COURBES DE PYROLYSE ET LEURS CARACTÉRISTIQUES CINÉTIQUES

Avant d'étudier en détail les résultats cinétiques de tous les échantillons, nous avons sélectionné huit roches à kérogène pour examiner les relations entre la forme des courbes de pyrolyse et leurs caractéristiques cinétiques, en fonction du type de matière organique (fig.IV.4.1 et tabl.IV.4.4). Ces échantillons ont un niveau de maturité situé généralement entre la fin de la Zone Immature et le milieu de la Zone à Huile (sauf pour l'échantillon de type IV).

Un premier examen visuel permet de constater une nette évolution de la forme des courbes de pyrolyse en fonction du type de matière organique (fig.IV.4.1): étroites et effilées pour les roches à kérogène de type I, elles deviennent progressivement plus larges et aplaties pour le type IV. Cette évolution va de pair avec une augmentation progressive de l'ordre de réaction n et une diminution du rapport E/n (tabl.IV.4.4).

La forme des courbes de pyrolyse peut être représentée par les paramètres RT_m : pourcentage cumulé de la réaction de genèse d'hydrocarbures au sommet du pic $(1-Z)_m$ et IL : largeur du pic à mi-hauteur, exprimé en °C (tabl.IV.4.4):

- Le paramètre RT_m est une mesure de l'asymétrie de la courbe de réaction. Le sommet des courbes dont la partie descendante est plus raide que la partie montante (type I) correspond à une pro-

duction cumulée en hydrocarbures de plus de 65% du potentiel initial. Les courbes d'aspect symétrique ont entre 65 et 50% de production cumulée à leur sommet. Les courbes dont la partie montante est plus raide que la partie descendante (type III et IV) ont moins de 50% de production cumulée à leur sommet.

- Le rapport RT_m/IL exprime directement le caractère effilé ou aplati de la courbe de réaction.

En comparant les paramètres de forme avec les paramètres cinétiques, on constate que les valeurs de E et n reflètent la forme des courbes de pyrolyse:

- L'*Indice de symétrie* RT_m diminue de manière inversement proportionnelle à l'ordre n (fig.IV.4.2a): $RT_m > 70\%$ pour $n < 0.6$, $RT_m = 65-50\%$ pour $n = 1.2-1.8$ et $RT_m < 42\%$ pour $n > 2.5$.
- L'*Indice de largeur* IL diminue de manière inversement proportionnelle à l'énergie E , excepté pour les deux extrêmes: type Ia et type IV (fig.IV.4.2b).
- Le rapport RT_m/IL augmente de manière pratiquement linéaire avec le rapport E/n , sauf pour le type Ia (fig.IV.4.2c).

Toutes ces caractéristiques montrent qu'il y a une relation étroite, d'une part, entre les valeurs des paramètres cinétiques E et n et la forme des courbes de pyrolyse, et d'autre part, entre le rapport E/n et son caractère effilé ou aplati. Pour les huit échantillons sélectionnés, la forme des courbes de pyrolyse dépend directement du type de kérogène et, par conséquent, leurs paramètres cinétiques sont caractéristiques du type de kérogène.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Roche (1974) en ce qui concerne l'ordre de réaction. En effectuant diverses simulations numériques, il montre que le pourcentage cumulé de réaction au sommet de la courbe différentielle est proportionnel à l'ordre de réaction, pour des valeurs d'énergie d'activation et de facteur de fréquence identiques. Des conclusions similaires peuvent également être tirées des simulations présentées à la figure IV.2.7. Concernant l'énergie d'activation, ces résultats ne sont plus cohérents avec ceux des simulations numériques (Roche, 1974 et fig.IV.2.7): la largeur des courbes de pyrolyse à mi-hauteur diminue de manière inversement proportionnelle à l'énergie

d'activation, alors que pour les courbes simulées avec des valeurs constantes de n et A , c'est la situation exactement inverse. Cette différence s'explique en considérant simultanément l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Ces deux paramètres ont des effets opposés qui ont tendance à se compenser; pour les courbes de pyrolyse, ils ont tendance à évoluer de manière proportionnelle.

A partir d'un simple examen de la forme des courbes de pyrolyse, il est par conséquent déjà possible d'estimer le type de matière organique, pour des roches à kérogène d'un niveau d'évolution équivalent, proche de celui de la Zone à Huile.

Par la suite, nous allons étudier systématiquement l'évolution des paramètres cinétiques E , n et $\text{Log } A$ en fonction du type et de l'état d'évolution de la matière organique, pour les pyrolysats des kérogènes d'une part et pour les pyrolysats des résines & asphaltènes d'autre part.

IV.4.3. CARACTERISATION CINÉTIQUE DES ROCHES A KEROGENE ET DES CHARBONS

Les échantillons sélectionnés pour l'étude du pyrolysats du kérogène sont tout d'abord caractérisés de manière classique dans des diagrammes $IH-T_{Max}$ et $IH-IO$. Certains échantillons extraits ont été analysés de manière plus détaillée par pyro-chromatographie en phase gazeuse (méthode de Solli & al., 1984), ce qui a permis de les caractériser par le *Paraffin Index PI* (Larter & Senftle, 1985). Cet indice exprime la teneur en paraffine du kérogène; il correspond à la teneur en hydrocarbures normaux (% alcanes+alcènes) dans le pyrolysats, normalisée par rapport à l'Indice d'Hydrogène:

$$PI = [\sum (nC_{9-30} HC) \times IH] / 1000$$

Des valeurs élevées du Paraffin Index PI et de l'Indice d'Hydrogène IH sont caractéristiques d'un pyrolysats riche en hydrocarbures paraffiniques, et inversement, des faibles valeurs de PI et IH sont caractéristiques d'un pyrolysats riche en hydrocarbures aromatiques.

Sur le diagramme $IH-T_{Max}$ (fig.IV.4.3a), les points représentatifs des échantillons se répartissent selon les principaux chemins d'évolution. Les échantillons de chaque type se répartissent dans les différentes zones

de maturité soulignées par les lignes d'iso-réfectance de la vitrinite correspondantes aux indices de maturité $IM=1.5$ à $IM=4.5$.

Sur le diagramme *IH-IO* (fig.IV.4.3b), les points représentatifs se répartissent également selon les principaux chemins d'évolution, mais avec cependant une distribution plus grande que sur le diagramme *IH-TMax*. Cela est dû à une relative imprécision des valeurs de l'Indice d'Oxygène, bien que celles-ci aient été mesurées sur roche décarbonatée, en réalisant le piégeage du CO_2 jusque $450^\circ C$.

Sur le diagramme *PI-IH* (fig.IV.4.3c), les quelques échantillons étudiés en pyro-chromatographie se répartissent dans les secteurs correspondants aux types I_P Paraffinique (Ia algale, du genre Green River); I_{PN} Paraffinique-Naphténique (Ib algale), II_{PN} Paraffinique-Naphténique (IIa lacustre), II/III_P Paraffinique (IIb mixte), III_{PP} Phénolique-Paraffinique et III_{AP} Aromatique-Phénolique (III terrestre).

Les diagrammes *IH-TMax* et *IH-IO* appellent cependant une remarque importante: les chemins d'évolution des types I et II convergent dès le milieu de la Zone à Huile (*tronc commun*), surtout pour le diagramme *IH-IO*. Pour un Indice de Maturation *IM* proche de 3.5, la distinction entre les kérogènes évolués de type I, IIa et IIb devient délicate, sinon impossible. De plus, certains charbons sont représentés sur le diagramme *IH-TMax*, par des points qui peuvent être confondus avec les points des roches à kérogène de type I à IIb.

IV.4.3.1. RELATIONS ENTRE LES PARAMÈTRES GEOCHIMIQUES ET CINÉTIQUES DU KÉROGÈNE

Les valeurs apparentes de l'énergie d'activation *E* et de l'ordre de réaction *n* sont étudiées en fonction des indices *IH*, *IO*, *PI* et *TMax*, pour établir les relations de base entre les paramètres cinétiques et la composition du kérogène ainsi que son état d'évolution (fig.IV.4.4-7; données des annexes IV.3a et IV.4).

A. Relations entre *E* & *n* et l'Indice d'Hydrogène *IH*

Le diagramme *IH-E* (fig.IV.4.4a) montre que l'énergie d'activation augmente assez fortement avec la maturation, à partir des valeurs de 18-30 Kcal/mole, jusque 55-80 Kcal/mole selon le type de matière organique. Du type IIb au type Ib, les valeurs maximales sont de plus en plus élevées (55, 65 et 75 Kcal/mole). Pour les kérogènes de type III et les charbons,

l'énergie d'activation peut atteindre 70 Kcal/mole et même exceptionnellement 80 Kcal/mole. Les chemins d'évolution de chaque type de matière organique sont bien individualisés dans la Zone Immature, mais dans la Zone à Huile, il y a un chevauchement entre les chemins d'évolution des kérogènes de type I et IIa.

Le diagramme *IH-n* (fig.IV.4.4b) montre que l'ordre de réaction a tendance à augmenter en fonction inverse de la teneur en hydrocarbures, dans un champ relativement large. De manière plus détaillée, on peut tracer approximativement les limites des champs des différents types de kérogènes, mais il y a cependant un mélange des points des kérogènes type I et de type IIa pour les valeurs de *IH* inférieures à 600 HC/g Corg. Les roches à kérogène de type I & II ont des ordres compris entre 0.5 et 1.7. Les échantillons du genre Green River (type Ia) ont des ordres systématiquement plus faibles ($n < 0.95$), que ceux des kérogènes de type Ib ($n > 0.95$). Les roches à kérogène de type III et les charbons se distinguent par un ordre de réaction nettement plus élevé (n généralement supérieur à 1.8).

B. Relations entre *E* & *n* et l'Indice d'Oxygène *IO*

Le diagramme *E-IO* (fig.IV.4.5a) illustre la dépendance relative de l'énergie d'activation apparente, à la teneur en fonctions oxygénées dans le kérogène. Pour les valeurs de *IO* supérieures à 50 mg CO₂/g Corg., l'énergie d'activation est comprise entre 18 et 40 Kcal/mole; tandis pour les valeurs inférieures à 20 mg CO₂/g Corg., l'énergie d'activation est comprise entre 40 et 80 Kcal/mole. Les quelques points dépassant la limite supérieure de la zone délimitant la tendance générale ont probablement des valeurs erronées de *E* ou *IO*.

Le diagramme *n-IO* (fig.IV.4.5b) montre que l'ordre de réaction apparent ne dépend que partiellement de la teneur en oxygène. Il a tendance à augmenter avec la maturation, parallèlement à la diminution de *IH* mais cette évolution est différente pour chaque type de kérogène. La situation initiale au stade immature est telle que la teneur en oxygène est, à ordre n équivalent, de plus en plus élevée du type I au type III. D'autre part, l'ordre de réaction des roches à kérogène et charbons de type III augmente fortement dans la Zone à Huile, alors que *IO* reste stationnaire, aux environs de 40 mg CO₂/g Corg.

C. Relations entre n et le Paraffin Index PI

Le diagramme $PI-n$ (fig.IV.4.6) met en évidence une relation inversement proportionnelle entre le logarithme du Paraffin Index PI et l'ordre de réaction apparent n . L'ordre augmente donc avec la diminution de la teneur en hydrocarbures paraffiniques et avec l'augmentation de la teneur en hydrocarbures aromatiques. Cette corrélation est assez bonne, comme le montre la dispersion relativement faible des valeurs $PI-n$.

D. Relations entre E & n et le paramètre $TMax$

Les diagrammes $E-TMax$ montrent l'évolution de l'énergie d'activation avec la maturation, exprimée par le paramètre $TMax$. Les kérogènes de type II (fig.IV.4.7a) et de type III (fig.IV.4.7b) ont une énergie d'activation très faible au début de la zone immature (20-25 Kcal/mole) et celle-ci augmente fortement jusqu'au début de la Zone à Huile, pour atteindre 40 à 70 Kcal selon le type. Les kérogènes de types Ib ne montrent pas une tendance aussi prononcée, n'ayant pas de valeurs d'énergie d'activation inférieures à 45 à 80 Kcal/mole. Exception faite pour les kérogènes de type Ia (genre Green River), les données de tous les kérogènes du type Ib au type III se répartissent dans le même chemin d'évolution. A l'intérieur de celui-ci, l'énergie d'activation des kérogènes de type IIa a tendance à être plus élevée que celle des kérogènes de type IIb et III, pour des $TMax$ équivalents. Les kérogènes de type Ia ont une énergie d'activation anormalement faible par rapport à tous les autres types de kérogène.

Pour les kérogènes de type III et les charbons, on dispose de données allant de la Zone Immature, jusqu'à la Zone à Gaz (fig.IV.4.7b). Il apparaît que les roches à kérogène disséminé de type III ont une énergie d'activation qui atteint un maximum vers le milieu de la Zone à Huile (entre 45 et 60 Kcal/mole) et qui décroît ensuite progressivement dans la Zone à Gaz (jusque 35-40 Kcal/mole). Les charbons semblent atteindre un palier d'énergie à partir de la Zone à Huile, mais la dispersion des mesures y est assez forte (40-70 Kcal/mole).

Le diagramme $n-TMax$ (fig.IV.4.7.c) montre que l'ordre de réaction a tendance à augmenter avec la maturation. Pour les types Ia et Ib, l'influence de la maturation sur l'ordre est peu marquée; pour les types IIa et IIb, elle est relativement bien marquée et, pour les types III, elle est assez forte, bien que la dispersion des valeurs soit à nouveau importante.

IV.4.3.2. INTERPRÉTATION DU MÉCANISME CINÉTIQUE GLOBAL DE LA PYROLYSE

Les diagrammes étudiés mettent en évidence les relations entre l'évolution de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction en fonction de la composition du kérogène et de son état d'évolution. Ces relations sont suffisamment marquées pour pouvoir en tirer des conclusions sur les mécanismes de réaction impliqués.

A. Influence de la composition du kérogène sur le mécanisme cinétique

On peut résumer les observations précédentes comme suit:

- L'énergie d'activation apparente dépend en bonne partie du type de matière organique mais elle est fortement influencée par la teneur en oxygène (IO).
- L'ordre apparent de réaction dépend directement des teneurs respectives en paraffines (IP) et en aromatiques et indirectement des teneurs en hydrogène (IH) et en oxygène (IO).
- La maturation de la matière organique provoque l'augmentation de l'énergie d'activation, jusqu'à un niveau maximal à partir du milieu de la zone à huile et l'augmentation continue de l'ordre de réaction, jusque dans la zone à huile.

Ces observations peuvent être expliquées en considérant que la cinétique globale des réactions de décomposition thermique est influencée de manière déterminante par certaines réactions partielles. Dans le cas de la pyrolyse des roches à kérogène et des charbons, il existerait trois ensembles de réactions partielles dominantes, correspondant respectivement à des kérogènes riches en hydrocarbures aliphatiques, des kérogènes riches en hydrocarbures aromatiques et des kérogènes riches en fonctions oxygénées. Ces trois ensembles de réactions partielles interviendraient dans la réaction globale, proportionnellement aux concentrations de ces trois groupes de composés.

Pour les kérogènes *riches en hydrocarbures aliphatiques* (Types I et IIa matures), le mécanisme de la réaction globale est dominé par la rupture des liaisons C-C des chaînes aliphatiques. Ces ruptures se produisent

avec un ordre unitaire et avec une énergie d'activation variant de 57 à 85 Kcal/mole, selon la longueur de la chaîne (tabl.IV.2.1).

Pour les échantillons *riches en hydrocarbures aromatiques* (Type III mature et type IV), le mécanisme de la réaction globale serait apparenté à celui de la pyrolyse des charbons. En étudiant la décomposition thermique des charbons, Jüntgen (1984) trouve des ordres apparents de réaction compris entre $n=1.3$ et $n=2.0$. Il propose deux voies d'interprétation pour expliquer ces observations:

- En considérant que la rupture des liaisons C-C est l'étape déterminante, le mécanisme correspondrait à un ensemble de réactions d'ordre $n=1$ et avec une large distribution d'énergie d'activation et de facteurs de fréquence des liaisons C-C dans une structure moléculaire aromatique. En effet, suite à l'interaction des liaisons C-C avec les groupements voisins dans les molécules aromatiques, leur énergie de rupture est comprise entre 50 et 115 Kcal/mole (tabl.IV.2.1).

- Il est également possible que les réactions chimiques se produisent selon des ordres $n=2$ (3 ou 4), avec des valeurs bien définies pour E et $\text{Log } A$. Elles sont alors interprétées par un mécanisme de réaction en deux étapes. Au cours de la première étape, des radicaux libres sont produits par craquage des chaînes ou cycles aromatiques (principalement CH_2^\bullet des liaisons C-C et O^\bullet des liaisons éther). Dans la seconde étape, ces radicaux libres se recombinent pour former des hydrocarbures légers (C_1 , C_2 et C_3) et de l'eau. Dans ce cas, ce sont les interactions entre des radicaux qui constituent l'étape déterminante.

Pour les échantillons *riches en fonctions oxygénées* (types II et III très immatures), l'étape déterminante serait la rupture des liaisons oxygène de faible énergie. Pour comprendre ce mécanisme, il faut reprendre le schéma classique de la genèse d'hydrocarbures à partir du kérogène:

Braun & Rothman (1974) montrent que pour un Green River Shale, la dégradation du kérogène à température isotherme commence par la formation de résines & asphaltènes suite à la perte en fonctions oxygénées (10.65 Kcal/mole) et elle se poursuit par la rupture des liaisons C-C des résines & asphaltènes, avec libération d'hydrocarbures (42.44 Kcal/mole).

Dans le cas de la pyrolyse Rock Eval d'échantillons immatures, ces deux étapes sont pratiquement simultanées car la montée de température est relativement rapide (30°C/mn). La première étape a cependant une influence déterminante sur la production d'hydrocarbures car elle détermine le taux d'apparition des résines & asphaltènes, qui se dégradent aussitôt en hydrocarbures. Ce mécanisme expliquerait les faibles énergies d'activation apparentes obtenues pour les échantillons fort immatures (18-25 Kcal/mole).

B. Mécanisme cinétique de la pyrolyse des différents types de kérogène

Pour les kérogènes de *type Ib algair*e (Crétacé d'Angola & Bas Zaïre) très riches en hydrocarbures (IH>700 mg HC/g Corg.) et pauvres en oxygène (IO<21 mg CO₂/g Corg.), les valeurs de l'ordre apparent sont proches de l'unité (n=0.98-1.4) et les énergies d'activation sont comprises entre 49 et 74 Kcal/mole. Cela correspondrait au mécanisme de craquage thermique par rupture des liaisons aliphatiques C-C. Les écarts de l'ordre de réaction par rapport à l'unité s'expliqueraient par une distribution d'énergies d'activation et de facteurs de fréquence qui proviendrait de la dépendance de l'énergie de rupture à la longueur de la chaîne.

Dans le cas des kérogènes de *type Ia algair*e ayant subi un *remaniement bactérien précoce* (genre Green River Shale), le même mécanisme peut être également invoqué mais celui-ci ne serait plus l'étape dominante à cause de la richesse relative de ces échantillons en oxygène (35-50 mg CO₂/g Corg., au lieu des 4-10 mg CO₂/g Corg. pour les types Ib). En effet, les ordres de réaction sont inférieurs à l'unité (n=0.5-0.95) et les énergies d'activation sont anormalement faibles (E=29-45 Kcal/mole). Ces dernières sont interprétées comme étant le résultat de l'influence déterminante de la rupture de liaisons oxygénées moins énergétiques, sur le mécanisme global de réaction. Il est probable que les effets du soufre associé à la matière organique puissent être également invoqués pour expliquer ces faibles énergies (nous n'avons malheureusement pas assez de données pour pouvoir vérifier cette hypothèse).

Les kérogènes de *type IIa marin* ont des ordres de réaction apparents compris entre n=0.8 et n=1.65, ceux-ci ont tendance à augmenter avec la maturation. Les énergies d'activation apparentes augmentent rapidement avec la perte en oxygène, atteignant 55-65 Kcal/mole pour les échantillons matures. Cette évolution cinétique peut être expliquée par la prise en relais de deux mécanismes de réaction extrêmes: dans les échantillons immatures riches en oxygène, le mécanisme de la réaction globale est dominé par la rupture des liaisons oxygène d'énergie relativement faible. Dans les échantillons matures, pauvres en oxygène et en soufre, l'effet dominant serait celui de la rupture des liaisons aliphatiques C-C, avec une distribution d'énergies d'activation et d'ordres de réaction relativement large pour expliquer les ordres de 1.3 à 1.65.

Les kérogènes de *type IIb mixte* ont des ordres de réaction apparents compris entre n=0.95 et n=1.57, ceux-ci ont également tendance à aug-

menter avec la maturation. Les énergies d'activation apparentes n'augmentent que jusque 54 Kcal/mole (contre 65 Kcal/mole pour les types IIa). Le mécanisme de réaction serait le résultat de l'influence d'un mécanisme de réaction propre à celui d'un kérogène aliphatique de type IIa et d'un mécanisme propre à celui d'un kérogène aromatique de type III (voir ci-après). Les échantillons immatures de type IIb subissent également l'influence des composés oxygénés faiblement liés.

Les kérogènes de *type III terrestre* ont des ordres de réaction et des énergies d'activation apparents qui augmentent avec la maturation, de $n=1.3$ à $n=3.9$ et de $E=20$ à $E=80$ Kcal/mole. Cette rapide évolution cinétique est à mettre en relation dans la Zone Immature, avec la perte en oxygène et dans les Zones à Huile et à Gaz, avec l'aromatisation progressive du noyau carboné. Il y aurait une interaction entre deux mécanismes de réaction différents: le premier, avec des énergies de 20 à 40 Kcal/mole et des ordres inférieurs à 1.5 correspondrait principalement à la libération des composés oxygénés; le second, avec des énergies de 50 à 80 Kcal/mole et des ordres supérieurs à 1.8, correspondrait à la rupture des chaînes hydrocarbonées reliant les noyaux aromatiques entre eux.

De cette manière, on peut relier l'évolution de l'ordre de réaction et de l'énergie d'activation dans les kérogènes de type III et les charbons, à la prise en relais de deux mécanismes dominants: la perte en composés oxygénés et soufrés faiblement liés et l'aromatisation progressive du squelette carboné. On peut encore citer l'influence éventuelle du craquage des quelques chaînes aliphatiques résiduelles au stade correspondant à la Zone à Huile.

IV.4.3.3. CARACTERISATION CINÉTIQUE DE L'ORIGINE ET DE L'ÉTAT D'ÉVOLUTION DU KÉROGÈNE

Ayant étudié les différents paramètres cinétiques en fonction de IH , IO et $TMax$, nous avons cherché à construire des diagrammes de référence permettant de caractériser cinétiquement les roches à kérogène en fonction de leur origine (type de matière organique) et de leur état d'évolution. Après plusieurs essais, les diagrammes suivants ont été retenus.

A. Diagramme $n-E$

Les roches à kérogène peuvent être caractérisées par un diagramme $n-E$ (fig.IV.4.8a). Les données des échantillons à différents états d'évolution se répartissent dans des chemins d'évolution bien séparés pour

les types I, II et III. Des lignes d'iso-maturité ($IM=1.5, 2.5$ et 3.5) ont été tracées d'après les valeurs de l'indice IM de chaque échantillon, pour permettre l'appréciation de l'état d'évolution.

La distinction entre les types Ia et Ib est bien marquée. Les échantillons de type Ia ont des énergies et des ordres inférieurs à $E=45$ Kcal/mole et à $n=0.96$ tandis que les échantillons de type Ib ont des énergies supérieures à $E=48$ Kcal/mole et des ordres supérieurs à $n=0.98$. Ces différences pourraient être mises en rapport avec leur niveau de maturité (les types Ia sont immatures et les types Ib sont à proximité ou dans la Zone à Huile), mais nous pensons cependant qu'elles sont à rapporter au fait que le kérogène des échantillons du genre Green River Shale (type Ia) a subi une biodégradation bactérienne intense au cours de la diagenèse précoce. Du soufre aurait été incorporé à la matière organique, par réaction entre les composés précurseurs du kérogène et les sulfures gazeux ($H_2S...$) produits par la réduction des sulfates SO_4^- de l'eau de mer, suite à l'activité de bactéries sulfato-réductrices (Berner, 1985). Un contenu élevé en soufre organique implique une énergie d'activation apparente plus faible, car les liaisons soufre-carbone sont moins énergétiques que les liaisons carbone-carbone. Un tel phénomène a déjà été rapporté par Lewan (1985), pour des kérogènes de type IIa. Nous n'avons cependant pas pu vérifier cette hypothèse pour les Green River Shales.

Concernant les kérogènes de type II, la distinction entre les types IIa et IIb n'est pas possible dans la Zone Immature. Dans la Zone à Huile, elle se marque par des ordres plus faibles et des énergies plus élevées pour les types IIa, par rapport aux types IIb.

On obtient ainsi une évolution continue des caractéristiques cinétiques, depuis les roches à kérogène de type I au type III: type I lacustre algaire, type IIa marin planctonique, type IIb mixte marin-terrestre et type III terrestre (lignites & charbons et ensuite kérogène disséminé).

B. Diagramme $IH-(E/n)$

Une autre manière de tenir compte de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction est de considérer le rapport E/n . Bien que ce rapport n'ait pas de signification physique, il a été montré (fig.IV.4.2c) qu'il représente assez fidèlement la forme des courbes de pyrolyse. En étudiant ce rapport avec l'Indice d'Hydrogène dans un diagramme $IH-(E/n)$ (fig.IV.4.8b), on obtient également des chemins d'évolution pour les différents types de kérogène. Ceux-ci sont en général bien distincts dans les

Zones Immature et à Huile; sauf entre les kérogènes de type Ia et Ib. Les kérogènes de type IIa et IIb sont bien séparés sur ce diagramme et il n'y a pas de *tronc commun* pour les kérogènes de type I et II, comme dans les diagrammes *IH-TMax* et *IH-IO*.

Les lignes d'iso-maturation permettent à nouveau d'estimer l'état d'évolution du kérogène. L'appréciation de la maturité dans le diagramme *IH-(E/n)* est cependant meilleure pour les kérogènes de type I que dans le diagramme précédent, car pour le type I, la maturation se marque surtout par une diminution de l'indice d'hydrogène. Pour les types III, le niveau de maturité est mieux exprimé dans le diagramme n-E.

C. Diagramme (E/n) -*TMax*

Le diagramme (E/n) -*TMax* (fig.IV.4.9a) montre que le rapport E/n peut différencier les types de kérogène à partir du début de la Zone à Huile. Dans la Zone Immature, l'influence des fonctions oxygénées faiblement liées fait que les chemins d'évolution des kérogènes de type II et III sont confondus. Pour les roches à kérogène, ce paramètre n'est donc pas suffisant pour caractériser le type de kérogène de tous les échantillons.

D. Diagramme $(E/\text{Log } A)$ -*TMax*

Le facteur de fréquence n'a pas été considéré précédemment car il varie d'une manière relativement proportionnelle à l'énergie d'activation et il n'apporte pas d'informations complémentaires sur les comportements cinétiques. Nous considérons ici le rapport $E/\text{Log } A$ car celui-ci semble dépendre de la position de la courbe de réaction sur l'échelle des températures. Il faut donc étudier ce rapport avec la température *TMax* du sommet de la courbe de pyrolyse (fig.IV.4.9b). Sur cette figure, les données des kérogènes de type Ia ont été omises afin de faire ressortir les corrélations:

- Pour les kérogènes disséminés de *type III*, le rapport $E/\text{Log } A$ montre une bonne corrélation avec la température *TMax*, depuis la Zone Immature jusque dans la Zone à Gaz (excepté pour l'échantillon AAT 1190).
- Les points des kérogènes de *type Ib, IIa et IIb* dessinent grossièrement deux zones parallèles au champ des types III.

- Pour les lignites et charbons, la corrélation est nettement moins bonne que celle des kérogènes disséminés de type III.

Le rapport $E/\text{Log } A$ des roches à kérogène disséminé de type III constitue donc une échelle cinétique du niveau de maturité organique, corrélable dans une certaine mesure à la réflectance de la vitrinite.

E. Conclusions préliminaires

Les quatre derniers diagrammes étudiés permettent de tirer des conclusions sur l'intérêt des paramètres cinétiques pour la caractérisation géochimique. La première constatation est que l'utilisation d'un seul paramètre cinétique est insuffisant pour pouvoir préciser le type et l'état d'évolution du kérogène. Il semble que la combinaison de deux paramètres cinétiques dans un même diagramme, ou la combinaison d'un rapport de deux paramètres cinétiques avec un paramètre Rock Eval classique puisse apporter des précisions sur le type de kérogène et son état d'évolution.

Les diagrammes $n-E$ et $IH-(E/n)$ paraissent les plus intéressants pour la caractérisation du type et de l'état d'évolution du kérogène. Ils sont cependant complémentaires car le diagramme n/E donne plus de détails concernant les kérogènes disséminés de type III et les charbons tandis que le diagramme $IH-(E/n)$ caractérise plus précisément le niveau de maturité des kérogènes de type I et permet d'effectuer une meilleure distinction entre les kérogènes de type IIa et IIb.

Les rapports cinétiques n'ont pas de signification physique mais il a été montré que le rapport E/n dépend assez étroitement du type de kérogène pour les échantillons matures et le rapport $E/\text{Log } A$, de son état d'évolution.

Le diagramme $(E/n)-T_{\text{Max}}$ convient pour la différenciation des types de kérogène, uniquement dans la Zone Mature. Le rapport E/n est malgré tout intéressant pour la caractérisation du kérogène. En effet, dans les diagrammes classiques $IH-T_{\text{Max}}$ et $IH-IO$, il existe un *tronc commun* entre les types I et II, dès le début de la Zone à Huile pour le diagramme $IH-IO$ et un peu plus tard pour le diagramme $IH-T_{\text{Max}}$. Dans ce *tronc commun*, la distinction entre les kérogènes de type I et II devient délicate. Cette question est cependant d'une grande importance pour l'estimation quantitative de la production du pétrole au cours de l'enfouissement de la roche mère et de l'expulsion de celui-ci vers les roches réservoirs (voir

chap.III). Le paramètre E/n constituerait donc un moyen alternatif pour contrôler les caractérisations réalisées par la méthode classique.

Le diagramme $(E/\text{Log } A)-T_{\text{Max}}$ convient à l'étude de la maturité des roches à kérogène disséminé de type III. Le rapport $E/\text{Log } A$ constitue un indice cinétique du niveau d'évolution thermique des kérogènes de type III. Ce rapport n'apporte cependant pas plus d'informations que le T_{Max} , car le calcul des paramètres cinétiques est nécessairement effectué sur une courbe de pyrolyse expérimentale et dès lors la valeur de T_{Max} est directement disponible.

De ces quatre diagrammes, nous retenons essentiellement les deux premiers pour la caractérisation cinétique du kérogène. En effet, les diagrammes $n-E$ et $IH-(E/n)$ permettent d'obtenir le même genre d'informations que les diagrammes $IH-T_{\text{Max}}$ et $IH-IO$ (parfois de manière plus précise, dans le tronc commun). Les résultats obtenus par la méthode classique pourront donc être comparés à ceux de la méthode cinétique, ce qui permettra de vérifier mutuellement les résultats de ces deux méthodes.

Avant de présenter des abaques de référence pour la réalisation pratique de la caractérisation cinétique, nous contrôlons encore le bien fondé de l'évolution cinétique naturelle observée dans l'ensemble des échantillons, par l'étude de quelques échantillons de roche à kérogène vieillis artificiellement.

IV.4.3.4. SIMULATION EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION CINÉTIQUE NATURELLE

Les données cinétiques des échantillons de différents types et états d'évolution ont permis de représenter l'évolution cinétique naturelle des roches à kérogène par des chemins d'évolution caractéristiques sur différents diagrammes, dont les diagrammes $n-E$ et $IH-(E/n)$. Le vieillissement artificiel a permis dans une certaine mesure de simuler expérimentalement les chemins d'évolution cinétique naturels. Il a été réalisé selon deux méthodes différentes:

- le vieillissement par pyrolyse sèche en température isotherme au Rock Eval (voir chapitre II).
- le vieillissement par hydropyrolyse en température isotherme, en milieu fermé et en présence d'eau (voir chapitre II).

A. Cinétique de roches vieilles par pyrolyse sèche

Un échantillon immature de chaque type de matière organique a été vieilli par pyrolyse sèche. Ces échantillons représentent les roches à kérogène de type Ia (Green River Shale), Ib (Crétacé d'Angola), IIa (Toarcien du bassin de Paris), IIb (Miocène d'Angola) et III (Lignite). Le vieillissement a été effectué de manière à obtenir pour chaque échantillon, une série d'états de maturation artificielle, jusqu'à la dégradation presque totale de la matière organique. Les échantillons vieillis ont été ensuite analysés par pyrolyse Rock Eval selon la méthode classique et les courbes de pyrolyse ont été soumises au traitement cinétique. Les résultats Rock Eval et les paramètres cinétiques sont repris à l'annexe IV.5.1).

Sur le diagramme *IH-TMax* (fig.IV.4.10a), les chemins d'évolution simulés sont comparables dans les grandes lignes aux chemins d'évolution naturels repris en pointillé. Avec la maturation artificielle, les paramètres *IH* et *TMax* convergent tous vers la zone caractéristique des types III et IV. Les valeurs de *TMax* augmentent cependant plus faiblement avec la maturation artificielle, par rapport aux échantillons qui ont subi la maturation naturelle.

Sur le diagramme *IH-E* (fig.IV.4.10b), l'énergie d'activation apparente *E* évolue avec l'Indice d'Hydrogène *IH* de manière relativement similaire à la maturation naturelle: l'énergie d'activation augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de plus en plus élevée, du type III au type I. L'échantillon de type Ia fait cependant exception à cette règle. A un niveau d'évolution très avancé, tous les chemins de maturation artificielle convergent vers des valeurs de *E* comprises entre 47 et 57 Kcal/mole).

L'évolution artificielle de *n* en fonction de *E* (fig.IV.4.11a) reflète assez bien l'évolution naturelle, pour les roches à kérogène de type II et III. Pour l'échantillon de type Ib, l'ordre de réaction augmente plus rapidement de sorte que son chemin d'évolution artificiel recoupe celui du type IIa. Pour le type Ia, les paramètres cinétiques évoluent très peu avec la maturation artificielle, sauf pour les deux stades les plus évolués, dont les points représentatifs rejoignent ceux du type III (ces deux stades présentent un niveau de dégradation très avancé où il ne reste plus que 5% du potentiel pétrolier initial).

Sur le diagramme *IH-(E/n)* (fig.IV.4.11b), les différents types de roches à kérogène suivent d'assez près les chemins d'évolution naturels, à l'exception du type Ib. Avec la maturation artificielle, les

caractéristiques cinétique de l'échantillon de type Ib se rapprochent progressivement de celles des kérogènes de type III. Ce comportement indiquerait que le kérogène de cet échantillon s'enrichit relativement en composés aromatiques, suite au départ des composés aliphatiques. Mais il se peut également que celui-ci contient en faible proportion, de la matière organique de type III d'origine terrestre (débris de végétaux supérieurs), qui prend progressivement le contrôle de la cinétique de la dégradation thermique.

B. Cinétique de roches vieilles par hydro-pyrolyse

Un échantillon de roche à kérogène de type Ib a été vieilli par hydro-pyrolyse. Le kérogène résiduel de l'échantillon a été étudié par pyrolyse Rock Eval et analyse cinétique.

Sur le diagramme *IH-TMax* (fig.IV.4.12a), les données suivent parfaitement le chemin d'évolution du kérogène de type I. Sur le diagramme *IH-E* (fig.IV.4.12b), on constate que l'énergie d'activation est élevée pour les trois premiers stades (entre 60 et 70 Kcal/mole), mais qu'elle chute assez brutalement au dernier stade (55 Kcal/mole), se rapprochant ainsi du chemin d'évolution des kérogènes de type IIb.

Du stade initial au stade 3, l'ordre de réaction augmente de $n=1.1$ à $n=1.7$. Les points sur le diagramme *E-n* (fig.IV.4.12c) restent dans le domaine des types I pour les trois premiers stades, mais le point du dernier stade est dans la zone des types IIb. Sur le diagramme *IH-(E/n)* (fig.IV.4.12d), on observe la même tendance à se rapprocher progressivement vers la zone des kérogènes de type III.

L'évolution des paramètres cinétiques avec la maturation est assez similaire à l'évolution observée pour le kérogène de type I vieilli en pyrolyse sèche (fig.IV.4.10 & 11).

Il est intéressant d'examiner également les effets du vieillissement par hydro-pyrolyse sur le diagramme *PI-IH* (fig.IV.4.13). Les points représentatifs des stades d'évolution successifs se répartissent exactement dans la zone des kérogènes de composition progressivement plus aromatique, en passant par les zones des kérogènes de type IIa, IIb et III. On ne peut donc plus distinguer les échantillons de type I vieillis aux stades 3 et 4, des roches à kérogène immatures de type IIa (II_{FN}) et de type III (III_{FF}).

Cette situation paraît devoir restreindre l'utilisation de ce type de diagramme à des roches à kérogène immatures.

C. Conclusions préliminaires

La simulation expérimentale de la maturation artificielle en milieu sec ou en présence d'eau permet de reproduire dans une certaine mesure les chemins d'évolution cinétique naturels des kérogènes de type I à III. Il en ressort surtout que l'ordre de réaction augmente avec la maturation, pour tous les types de matière organique, mais avec une vitesse différente selon le type. Pour le type III, l'ordre augmente dès les premières étapes du vieillissement, tandis que pour le type Ia, l'ordre n'augmente significativement que pour les tous derniers stades du vieillissement.

Les différences observées entre les chemins d'évolution naturels et artificiels pourraient provenir en partie de la méthode de vieillissement. Au cours de ces expériences, le vieillissement du kérogène est accéléré considérablement (en 10^9 à 10^{11} fois moins de temps !), en appliquant des températures 3 à 5 fois plus élevées que lors de la maturation naturelle. Dans les conditions artificielles, la restructuration du noyau carboné, suite à l'expulsion des hydrocarbures et autres gaz de pyrolyse, ne peut être exactement identique à celle qui s'est produite naturellement en plusieurs dizaines de millions d'années. Des différences entre le mode de restructuration du squelette carboné pourraient être à l'origine de ces différences de comportement cinétique.

Il faut cependant relever le comportement identique des échantillons de type I vieillis par les deux méthodes. Aux derniers stades de la dégradation thermique, l'énergie d'activation diminue assez brutalement, ce qui provoque une diminution du rapport E/n . A un stade avancé du vieillissement (perte de près 95% du potentiel pétrolier initial), le mécanisme cinétique évolue progressivement de celui d'un type I à celui d'un type III. Ce comportement tend à montrer qu'avec le vieillissement, les kérogènes de type I s'enrichissent en composés aromatiques d'une manière relative, par perte de la majeure partie de leurs composés paraffiniques. Ce comportement n'a pu être vérifiée sur des échantillons naturels d'un niveau d'évolution suffisamment élevé, mais il est bien connu que la composition de la matière organique résiduelle d'un kérogène de type I ou II très évolué ressemble à celle d'un kérogène de type III. Ce phénomène amène certaines réserves sur l'utilisation de la méthode cinétique pour caractériser des échantillons très évolués de type I ou II.

La méthode de caractérisation cinétique des roches à kérogène paraît être d'un champ d'application plus général que la méthode utilisant le *Paraffin Index PI*. En effet, cette dernière semblerait ne pouvoir être appliquée valablement qu'à des échantillons immatures. Pour ce type d'échantillons uniquement, la méthode du *Paraffin Index* donnerait des résultats aussi précis ou même plus précis que la méthode cinétique (surtout pour des échantillons très immatures).

IV.4.3.5. ABAQUES POUR LA CARACTERISATION CINÉTIQUE DU KÉROGÈNE

Au terme de l'étude des résultats cinétiques, deux diagrammes sont proposés comme référence pour la caractérisation du kérogène des roches sédimentaires: les diagrammes $n-E$ et $IH-(E/n)$ qui sont relativement complémentaires (fig.IV.4.14).

L'utilisation du diagramme $n-E$ (fig.IV.4.14a) repose sur les principes suivants: la composition chimique de la matière organique disséminée au stade immature dépend essentiellement de son milieu de dépôt. Elle évolue entre deux extrêmes correspondant d'une part, au kérogène de type I d'origine algaire, riche en chaînes aliphatiques et d'autre part, au kérogène de type III dérivant de plantes d'origine terrestre, riches en noyaux polyaromatiques et en groupements oxygénés.

L'étude cinétique a montré que les valeurs des paramètres E et n sont à mettre en relation avec les concentrations relatives en chaînes aliphatiques, en groupements oxygénés et en noyaux polyaromatiques. Comme ces concentrations relatives dépendent du type de matière organique et qu'elles évoluent avec la maturation, le diagramme $n-E$ reflète donc ces deux paramètres géologiques (fig.IV.4.14a). L'étude des résultats cinétiques dans ce diagramme permet d'estimer la composition globale et l'origine probable de la matière organique, en référence aux chemins d'évolution des trois principaux types de kérogène.

Etant donné que de nombreux kérogènes sont constitués d'un mélange de matières organiques marines d'origine planctonique et de matières organiques terrestres dérivant de végétaux supérieurs, la limite entre les kérogènes de type II et III constitue une zone de transition, depuis une composition essentiellement marine, jusqu'à une composition essentiellement terrestre. La zone mentionnée *M.O. Mixte* correspond aux résultats cinétiques des échantillons du sondage *AAB* du Miocène d'Angola, choisi comme référence.

La zone mentionnée *Remaniement bactérien possible* correspond aux échantillons du genre Green River Shale (type Ia), qui ont subi un remaniement bactérien au cours du stade de la diagenèse précoce.

Les lignes d'iso-maturité donnent une appréciation du niveau de maturité (meilleure pour les types III que pour les types I).

Le diagramme $IH-(E/n)$ (fig.IV.14b) est basé sur les mêmes principes que le diagramme $n-E$, mais en relation avec la teneur en hydrogène. Ce diagramme permet de confirmer les conclusions obtenues sur le diagramme précédent, en précisant toutefois le niveau de maturité des kérogènes de type I et surtout en différenciant les kérogènes mixtes de type Ib des kérogènes marins de type IIa.

Ces deux diagrammes sont destinés essentiellement à la caractérisation de l'origine de la matière organique et du type de kérogène. Ils doivent néanmoins être utilisés en parallèle avec le diagramme $IH-TMax$, pour obtenir une détermination de l'état d'évolution.

La méthode cinétique de caractérisation du kérogène apparaît comme étant complémentaire à la méthode classique utilisant les diagrammes $IH-IO$ et $IH-TMax$ et à la récente méthode du *Paraffin Index*. Dans l'optique du développement de ce travail sur la pyrolyse, l'approche cinétique s'inscrit dans le schéma suivant: dans un premier temps, les Indices de Type IT et de Maturité IM sont déterminés à partir des paramètres IH et $TMax$ obtenus par pyrolyse comparative. Par la suite, les paramètres cinétiques E et n permettent de vérifier ces premières déterminations et de préciser, entre autres, l'importance de la contribution de la matière organique d'origine terrestre dans les roches à kérogène de type II et III et l'influence éventuelle d'un remaniement bactérien précoce dans les kérogènes de type I. L'application de la méthode cinétique ne nécessite pas d'analyses complémentaires par d'autres méthodes, car les calculs sont effectués à partir des données d'intégration des courbes de pyrolyse. La méthode cinétique permet donc de vérifier et de compléter à peu de frais les résultats classiques de pyrolyse, en exploitant plus complètement les données expérimentales.

Ces principes sont appliqués au chapitre V, lors de l'étude géochimique du secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola.

IV.4.4. CARACTERISATION CINÉTIQUE DES RESINES & ASPHALTENES

Les résines & asphaltènes sont présents dans la fraction organique soluble des roches à kérogène ou des roches réservoirs. Ils s'y trouvent en proportion variable selon les échantillons. Grâce à la pyrolyse

comparative, il est à présent possible d'obtenir aisément des courbes de pyrolyse représentant uniquement le pyrolysats des résines & asphaltènes (pic S2'). La pyrolyse comparative permet en outre d'obtenir les paramètres *IH* et *TMax* des résines & asphaltènes. Le *TMax* du pic S2' est un indicateur du niveau de maturation des résines & asphaltènes, mais les valeurs de *IH* ne permettent pas de caractériser le type de kérogène dont ils sont issus. Après avoir étudié le comportement cinétique du kérogène, il est intéressant d'étudier la cinétique de la pyrolyse des résines & asphaltènes, dans l'espoir d'y découvrir des analogies de comportement avec le kérogène dont ils sont issus.

Le calcul des paramètres cinétiques de la pyrolyse des résines & asphaltènes a donc été réalisé à partir des courbes S2' obtenues en pyrolyse comparative. Les échantillons ayant été sélectionnés pour éviter toute contamination du bitume en place par du bitume migré, on considère que le bitume en place a été produit in situ au cours de l'enfouissement et que les résines & asphaltènes sont hérités directement du kérogène.

IV.4.4.1. ORIGINE ET ETAT D'EVOLUTION DES RESINES & ASPHALTENES

A. Considérations théoriques

La caractérisation cinétique des résines & asphaltènes est effectuée selon les mêmes principes que la caractérisation cinétique des kérogènes. Les résines & asphaltènes sont les premiers produits de la dégradation thermique du kérogène et ils ont une composition et une structure chimique apparentée à celle du kérogène dont ils sont issus (Moschopedis & al., 1978; Rubinstein & al., 1979; Tissot, 1984b; Béhar & Pelet, 1985; Pelet & al., 1985; Béhar & Vandenbroucke, 1986). Ils s'en distinguent essentiellement par leur solubilité dans les solvants organiques, et par une composition plus riche en hydrogène et plus pauvre en oxygène faiblement lié. Les asphaltènes sont constitués d'un ensemble macromoléculaire formé de noyaux polyaromatiques contenant des chaînes latérales aliphatiques de différentes longueurs et parfois des fonctions hétéroatomiques (OH...). Ces ensembles sont reliés entre eux par des ponts méthylène ou hétéroatomiques (fonctions oxygénées acides et cétones). Les résines ont une structure proche de celle des asphaltènes, mais avec un poids moléculaire plus faible. Les résines & asphaltènes se distinguent encore du kérogène par l'absence ou la pauvreté de chaînes hydrocarbonées latérales faiblement liées au squelette carboné par l'intermédiaire de groupements

oxygénés. C'est en effet la libération de ces chaînes latérales par rupture des liaisons oxygénées de faible énergie qui est responsable de la genèse des résines & asphaltènes à partir du kérogène et de leur solubilisation dans les hydrocarbures nouvellement formés. Par conséquent, pour un niveau d'évolution très immature, l'énergie d'activation apparente des résines & asphaltènes devrait être plus élevée que celle du kérogène du même niveau.

En étudiant les énergies d'activation des résines & asphaltènes et des kérogènes en fonction de l'Indice de Maturité IM , (fig.IV.4.15), on observe que les résines & asphaltènes ont un niveau d'énergie constant depuis la Zone Immature, jusque dans la Zone à Huile. Par contre, les kérogènes de type IIa et IIb ont une énergie d'activation apparente faible au début de la Zone Immature ($E < 25$ Kcal/mole pour $IM < 1.3$) et qui augmente rapidement à partir de $IM = 1.4$, jusqu'à l'entrée de la Zone à Huile ($IM = 2.5$; $E = 50-60$ Kcal/mole). Pour les résines & asphaltènes de type III, nous ne disposons que de trois données d'échantillons très immatures.

B. Diagrammes $n-E$ et $(E/n)-T_{Max}$

Les résines & asphaltènes sont caractérisés, dans un diagramme $n-E$, de la même manière que les roches à kérogène (fig.IV.4.16a). Les résines & asphaltènes issus des kérogènes de différents types y sont bien différenciés et les points représentatifs sont relativement bien groupés. Cette disposition montre que les caractéristiques cinétiques de la genèse d'hydrocarbures sont conservées lors de la transformation du kérogène en résines & asphaltènes, ce qui est cohérent avec les résultats rappelés précédemment. On peut en déduire également que les ordres les plus faibles ($n < 1.0$) et les énergies les plus élevées ($E > 50$ Kcal/mole) sont le reflet d'une composition riche en chaînes aliphatiques (type I) et que d'autre part, les ordres élevés ($n > 1.5-2$) et les énergies plus faibles ($E < 45$ Kcal/mole) sont le reflet d'une composition riche en groupements oxygénés fortement liés (ether) et en groupements aromatiques (type III). Les résines & asphaltènes de type IIa et IIb représentent les situations intermédiaires entre ces deux extrêmes.

Par ailleurs, on n'observe pas d'évolution des paramètres cinétiques avec la maturation, comme dans le cas du kérogène et le diagramme $n-E$ s'en trouve simplifié (disposition des points dans un champ assez étroit, fig.IV.4.16a). En effet, les résines & asphaltènes contiennent peu d'oxygène faiblement lié au stade immature. Cette caractéristique exclut toute

estimation du degré de maturation des résines & asphaltènes à l'aide des seuls paramètres E et n .

Pour obtenir sur un même diagramme, une estimation du type et de l'état d'évolution des résines & asphaltènes, il suffit de reporter le rapport E/n en fonction de la température T_{Max} du pic $S2'$ (fig.IV.4.17b). Le rapport E/n reflète en effet le type de résines & asphaltènes et le T_{Max} , leur état d'évolution. Les valeurs de $E/n = 25, 37.5$ et 47.5 délimitent les champs des types III, IIb, IIa et I, tandis que la valeur de $T_{Max}=435^{\circ}C$ représente la limite entre les Zones Immature et à Huile. Ce diagramme est relativement similaire au diagramme $(E/n)-T_{Max}$ obtenu pour les roches à kérogène de la Zone à Huile (fig.IV.4.9a: valeurs limites de $E/n = 25, 36$ et 42). Par contre, dans la Zone Immature, les rapports E/n des roches à kérogène est fortement influencé par les groupements oxygénés faiblement liés.

IV.4.4.2. ABAQUES POUR LA CARACTERISATION CINÉTIQUE DES RESINES & ASPHALTENES

Le diagramme $(E/n)-T_{Max}$ peut servir d'abaque pour comparer les résultats obtenus pour les résines & asphaltènes du bitume des roches à kérogène aussi bien que de l'huile des réservoirs. L'exactitude des valeurs limites du rapport E/n , devrait être cependant vérifiée à l'aide d'un plus grand nombre de données.

Cette méthode cinétique de caractérisation des résines & asphaltènes présente un intérêt certain, car il n'existait actuellement aucune méthode géochimique permettant d'obtenir ces précisions sans devoir mettre en oeuvre une procédure analytique longue et coûteuse. D'autre part, la méthode Rock Eval classique ne donnait aucune information concernant les résines & asphaltènes. L'étude cinétique des résines & asphaltènes nécessite l'utilisation de la méthode de pyrolyse comparative pour pouvoir obtenir la courbe globale de leur pyrolysats (pic $S2'$). La combinaison de ces deux nouvelles méthodes offre donc d'intéressantes possibilités pour l'étude du bitume des roches mères ou de l'huile des roches réservoirs.

IV.5. RESUME ET CONCLUSIONS

Sur la base de l'étude cinétique des roches à kérogène avec l'utilisation combinée des méthodes de pyrolyse comparative et de détermination des paramètres cinétiques à partir des équations de *Freeman & Carroll*, nous avons pu élaborer une méthode de caractérisation cinétique de l'origine et de l'état d'évolution du kérogène et des résines & asphaltènes des roches sédimentaires. Les principales observations et conclusions peuvent être résumées comme suit.

Pour pouvoir caractériser cinétiquement la pyrolyse de la matière organique sédimentaire, il convient tout d'abord d'utiliser une méthode d'analyse normalisée telle que la méthode Rock Eval. Ensuite, il faut utiliser une méthode de calcul qui permet d'obtenir directement les valeurs apparentes de l'ordre de réaction et l'énergie d'activation de la réaction globale, en considérant que l'ordre de réaction peut prendre n'importe quelle valeur entre $n=0.45$ et $n=4.0$.

L'utilisation de la méthode de pyrolyse comparative permet d'obtenir les données de base nécessaires à l'étude cinétique du pyrolysat du kérogène (pic S2 de la courbe de pyrolyse de la roche extraite) et à l'étude du pyrolysat des résines & asphaltènes (pic S2' de la courbe comparative du bitume).

La détermination des paramètres cinétiques par la méthode de *Freeman & Carroll* comporte une difficulté dans le choix de l'intervalle de linéarité pour le calcul de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction. La méthode de *Freeman & Carroll* donne effectivement plusieurs solutions possibles. L'intervalle de linéarité le plus représentatif est sélectionné à l'aide d'un système de traitement informatique des données de cinétique et de pyrolyse, développé spécialement pour cette application.

La reproductibilité des résultats cinétiques obtenus est meilleure pour le pyrolysat du kérogène, que pour le pyrolysat des résines & asphaltènes. Les paramètres cinétiques E et n et $\text{Log } A$ de deux échantillons sont significativement différents lorsqu'il y a plus de 5% de différence entre eux pour le kérogène des roches extraites et plus de 11% de différence pour les résines & asphaltènes. Les rapports E/n et $E/\text{Log } A$ ont une meilleure reproductibilité que les paramètres cinétiques pris isolément (respectivement 4 et 16%).

La représentativité des paramètres cinétiques est mesurée par l'ajustement d'une courbe théorique à la courbe de pyrolyse expérimentale (écarts e & dT_m) et par le Test de la Dérivée Seconde (écart dE).

Les résultats cinétiques publiés dans la littérature font état d'ordres de réaction compris entre 1.0 et 2.9. Ces différences sont apparemment significatives de l'origine de la matière organique mais aucune étude systématique de la cinétique de pyrolyse n'avait encore été réalisée jusqu'à présent sur des roches à kérogène de différents types et niveaux de maturité.

L'étude effectuée sur plus de 100 échantillons a permis d'obtenir un ensemble relativement complet de données cinétiques concernant le kérogène (85 données) et les résines & asphaltènes (27 données) des roches sédimentaires. Ces données ont en outre été complétées par des résultats cinétiques obtenus sur des échantillons vieilliss artificiellement par pyrolyse sèche et par hydro-pyrolyse.

Les premières données obtenues montrent que la forme des courbes de pyrolyse évolue en fonction du type de matière organique. D'autre part, les paramètres cinétiques E et n diffèrent en fonction de la forme des courbes de pyrolyse et par conséquent, du type de matière organique. L'ordre de réaction est compris entre $n=0.5$ (type Ia) et $n=3.4$ (type IV); et l'énergie d'activation, entre 73 Kcal/mole (Type I) et 45 Kcal/mole (Type III).

L'analyse d'un grand nombre d'échantillons de roches à kérogène de différents types et états d'évolution a montré qu'il existe des relations assez étroites entre les valeurs des paramètres cinétiques E & n et la composition et l'état d'évolution de la matière organique:

L'énergie d'activation E varie :

- en sens inverse de l'Indice d'Oxygène IO .
- avec l'Indice d'Hydrogène IH (les valeurs maximales de E sont de plus en plus élevées, du type I au type III).
- dans le même sens que la température T_{Max} , jusqu'au milieu de la Zone à Huile et reste ensuite à une valeur relativement constante.

L'ordre de réaction n varie :

- avec la concentration en hydrocarbures aromatiques.
- en sens inverse de la concentration en hydrocarbures aliphatiques.
- dans le même sens que la température T_{Max} .

L'explication de ces caractéristiques est proposée en faisant appel à l'interaction de trois principaux mécanismes de réaction :

- Craquage des liaisons aliphatiques C-C avec un ordre $n=1$ et une énergie E comprise entre 55 et 85 Kcal/mole pour la matière organique composée essentiellement d'hydrocarbures aliphatiques.
- Craquage des liaisons C-C entre les noyaux aromatiques ou à l'intérieur de ceux-ci, avec un ordre $n=2$ à 4 et une énergie E comprise entre 45 et 85 Kcal/mole, pour la matière organique composée essentiellement d'hydrocarbures aromatiques.
- Rupture de liaisons oxygénées de faible énergie avec un ordre $n=1$ et une énergie inférieure à 25 Kcal/mole, pour la matière organique riche en fonctions oxygénées faiblement liées (cétones et acides).

Le comportement cinétique du kérogène peut être expliqué par une interaction entre ces trois mécanismes, dont les influences respectives dépendent des concentrations en hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et en fonctions oxygénées dans le kérogène.

Les résines & asphaltènes contiennent peu ou pas de fonctions oxygénées faiblement liées, de sorte qu'ils ont un comportement cinétique plus simple que celui du kérogène. Leur cinétique de pyrolyse est le résultat de l'interaction entre les deux mécanismes dépendant respectivement des concentrations en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

Le rapport $E/\log A$ des roches à kérogène disséminé de type III est un indicateur du niveau de maturité et peut être corrélé avec l'échelle des températures T_{Max} . Il reflète la position des courbes de pyrolyse sur l'échelle des températures.

La méthode de caractérisation cinétique du kérogène et des résines & asphaltènes des roches sédimentaires est basée sur l'évolution des paramètres cinétiques en fonction du type de matière organique et de son état d'évolution. Le kérogène est caractérisé par deux diagrammes complémentaires qui permettent de préciser l'origine (le type) et l'état d'évolution en fonction des paramètres E , n et IH . Les résines & asphaltènes sont caractérisés de même, en fonction des paramètres E , n et T_{Max} (de la courbe S2').

L'utilisation de la méthode de caractérisation cinétique associée à la méthode de pyrolyse comparative présente de nombreux avantages par rapport à la méthode de caractérisation basée sur l'utilisation des paramètres Rock Eval classiques.

Pour les kérogènes, il s'agit d'une méthode complémentaire à celle qui fait appel aux diagrammes *IH-TMax* et *IH-IO*. Elle permet en outre d'étudier plus précisément les kérogènes de type mixte, constitués de mélanges de matières organiques d'origine marine et terrestre et elle permet de déceler les kérogènes de type I qui ont subi un important remaniement bactérien au cours de la diagenèse précoce. De manière plus générale, la méthode cinétique permet de préciser les résultats obtenus à l'aide des diagrammes *IH-TMax* et *IH-IO*. D'autre part, comme les valeurs de l'énergie d'activation dépendent en partie du contenu en oxygène, elles constituent un contrôle indirect des valeurs de l'Indice d'Oxygène.

Pour les résines & asphaltènes, la combinaison des méthodes de pyrolyse comparative et d'analyse cinétique permet de caractériser leur type et leur état d'évolution. Cette opération était impossible auparavant, avec les résultats de la seule méthode Rock Eval classique. L'étude des résines & asphaltènes devait être réalisée par d'autres méthodes plus longues et plus coûteuses. La pyrolyse comparative et l'analyse cinétique rendent possible l'étude des résines & asphaltènes de grandes séries d'échantillons, et ces méthodes peuvent être appliquées à l'analyse en routine et au suivi de l'évolution des forages pétroliers.

-+oOo+-

C H A P I T R E V

CHAPITRE V : ETUDE GEOCHIMIQUE DU
SECTEUR PETROLIER DU
BAS ZAIRE - ANGOLA

PLAN

V.1. <u>CONTEXTE GEOLOGIQUE DU SECTEUR BAS ZAIRE - ANGOLA.</u>	<u>148</u>
V.1.1. HISTOIRE GEOTECTONIQUE	149
V.1.2. STRUCTURE TECTONIQUE	150
V.1.3. LITHOSTRATIGRAPHIE ET FACIES	150
1. Groupe Infrasalifère (Crétacé Inférieur)	
2. Groupe Salifère (Crétacé Inférieur)	
3. Groupe Suprasalifère (Crétacé Inférieur - Tertiaire)	
V.1.4. HISTOIRE GEOTHERMIQUE	154
V.1.5. RESSOURCES PETROLIERES	155
V.2. <u>ETUDE GEOCHIMIQUE DES KEROGENES ET DES BITUMES PAR PYROLYSE . . .</u>	<u>156</u>
V.2.1. CARACTERISATION DU KEROGENE	157
1. Quantité de matière organique	157
A. Carbone Organique Total	
B. Potentiel Pétrolier Résiduel	
2. Type et état d'évolution du kérogène	159
A. Diagrammes <i>IH-IO</i> et <i>IH-TMax</i>	
B. Indices de Type <i>IT</i>	
C. Indices de Maturité <i>IM</i>	
3. Caractérisation du kérogène par pyro-chromatographie	162
A. Type de kérogène	
B. Etat d'évolution du kérogène	
4. Caractérisation cinétique du kérogène	164
A. Le faciès Organic Zone du Bucomazi	
B. Le faciès gréseux du Bucomazi	
C. Les Black Shales du Iabe	
D. Autres formations	

5. Synthèse et conclusions préliminaires	167
A. Aspects pétroliers	
B. Aspects paléogéographiques	
C. Aspects méthodologiques	
V.2.2. CARACTERISATION DU BITUME ET DES RESINES & ASPHALTENES	170
1. Courbes de pyrolyse comparative	
2. Quantité et proportion de bitume	
3. Qualité du bitume (Indices <i>IAH</i> et <i>IQH</i>)	
4. Distribution des hydrocarbures par pyro-chromatographie	
5. Caractérisation des résines & asphaltènes	174
A. Paramètre <i>TMax</i> du pyrolysats S2'	
B. Caractérisation par les paramètres cinétiques	
C. Caractérisation par pyro-chromatographie	
6. Synthèse et conclusions préliminaires	177
V.3. <u>PRODUCTION ET MIGRATION DU PETROLE</u>	<u>179</u>
V.3.1. PRINCIPE DE L'ETUDE QUANTITATIVE DES MIGRATIONS	179
V.3.2. BILAN GLOBAL DE LA PRODUCTION, EXPULSION ET ACCUMULATION DU PETROLE	180
1. Principes	
2. Production pétrolière des formations de roches mères	
V.3.3. DETAIL DE LA PRODUCTION, EXPULSION ET ACCUMULATION DU PETROLE	184
1. Principes	
2. Etude détaillée de la production et migration du pétrole dans les formations du Bas Zaïre - Angola	
3. Classification des formations d'après leurs caractéris- tiques pétrolières	
4. Efficacité de la migration primaire	
V.3.4. SYNTHESE ET CONCLUSIONS PRELIMINAIRES	189
V.4. <u>CORRELATIONS GEOCHIMIQUES</u>	<u>191</u>
V.4.1. RAPPEL DES RELATIONS OBSERVEES ENTRE LES ECHANTILLONS	191
V.4.2. ESSAI DE CORRELATION PAR UN INDICE DE DIFFERENCE <i>ID</i>	192
1. Corrélations Bitume-Bitume	
2. Corrélations Bitume-Kérogène	
V.4.3. SYNTHESE ET CONCLUSIONS PRELIMINAIRES	194

V.5. <u>RESUME ET CONCLUSIONS</u>	195
V.5.1. GEOCHIMIE DU SECTEUR BAS ZAIRE - ANGOLA	195
1. Caractérisation des niveaux de roches mères	
2. Caractérisation des niveaux de roches réservoirs	
3. Origine de l'huile présente dans les réservoirs	
V.5.2. NOUVELLES METHODES DE CARACTERISATION GEOCHIMIQUE	197
1. Synthèse de la démarche analytique	
2. Apports des nouveaux paramètres à la Géochimie Organique	
A. Caractérisation géochimique du kérogène	
B. Caractérisation géochimique du bitume	
C. Caractérisation géochimique des résines & asphaltènes	
D. Caractérisation quantitative de la production et de l'expulsion du pétrole	
E. Méthodes annexes	
3. Domaines d'application des nouvelles méthodes	

--oOo--

Après avoir développé aux chapitres précédents, les méthodes de caractérisation géochimique et cinétique des roches à kérogène et des bitumes par pyrolyse Rock Eval Comparative, nous avons appliqué ces techniques à l'étude géochimique d'une partie du bassin du *Bas Congo - Gabon*: le *secteur Bas Zaïre - Angola*. Le but de ce travail est d'offrir une nouvelle contribution à la connaissance géochimique de ce secteur en appliquant les nouvelles méthodes d'analyse. Ce travail permettra entre autres de tester les possibilités d'utilisation de ces techniques originales à l'étude géochimique d'une zone pétrolière.

L'intérêt pétrolier du bassin du Bas Congo - Gabon a été reconnu dès les années 1950. Depuis lors, un grand nombre de puits y ont été forés, donnant lieu à plusieurs découvertes de gisements d'intérêt économique (Armstrong, 1985). Grâce à l'obligeance de Pétrofina, nous avons pu obtenir des renseignements sur les zones zaïroises et angolaises de ce bassin. Nous avons pu également étudier de nombreux échantillons de plusieurs forages situés dans des zones productives et non-productives.

L'étude est fondée sur les données de plus de 220 échantillons provenant de 9 sondages réalisés par Pétrofina au Bas Zaïre et en Angola au cours de plusieurs programmes d'exploration et de développement. La majorité des échantillons prélevés proviennent de cuttings (déblais de forage), mais certains échantillons des horizons les plus intéressants de roches mères et de roches réservoirs proviennent de carottes de forage.

V.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE DU SECTEUR BAS ZAIRE - ANGOLA

Le secteur Bas Zaïre - Angola fait partie du vaste bassin sédimentaire du Bas Congo - Gabon situé en marge continentale de l'Afrique de l'Ouest (fig.V.1.1). Il s'étend sur plus de 1000 km le long de la côte

Atlantique, du Rio Muni au Nord (Gabon), jusqu'à n'Zeto au Sud (Angola), où il est séparé du bassin de Cuanza par un *seuil*, ou remontée du socle granito-gneissique (Reyre, 1984). C'est un bassin de type *marge continentale passive* à profil dissymétrique et présentant trois grands cycles sédimentaires reliés aux stades principaux de l'ouverture océanique de l'Atlantique Sud (Francheteau & Le Pichon, 1972; Emery & al., 1975; Perrodon, 1980; Tissot & al., 1980; Reyre, 1984; Castro, 1987).

V.1.1. HISTOIRE GEOTECTONIQUE

Le Bassin du Bas Congo - Gabon apparaît au début de l'ouverture océanique de l'Atlantique Sud, en position *intra-continentele*. Le début de l'ouverture océanique est marqué par le *stade rift*. Du Néocomien au Barrémien (Crétacé Inférieur), un fossé d'effondrement se développe suite à une subsidence active provoquée par l'extension de la croûte continentale (fig.V.1.2a). A cette époque, les mouvements tectoniques sont essentiellement verticaux et la sédimentation est très variée. Des faciès argileux ou sableux se développent respectivement dans des milieux lacustres ou fluviaux (*séries infrasalifères*).

L'Albien (Crétacé Inférieur) est marqué par la fin du stade Rift: la séparation Afrique-Amérique du Sud est complète et l'amincissement crustal cesse en même temps que l'activité tectonique (fig.V.1.2b). Les liaisons avec l'océan ouvert sont encore barrées par les rides de Guinée au Nord et de Walvis au Sud (fig.V.1.3). Dans ce milieu confiné, la sédimentation est essentiellement évaporitique (*séries salifères*).

Après l'ouverture totale de l'océan (Aptien Supérieur - Tertiaire), le bassin initial est subdivisé en deux bassins de marge continentale (*stade margino-océanique*, fig.V.1.2c). Les barrières des rides de Guinée et de Walvis sont progressivement rompues (fig.V.1.3). Dans cette mer au départ semi-ouverte, les dépôts redeviennent terrigènes et ils s'organisent autour des prismes d'accrétion des grands fleuves côtiers (*séries suprasalifères*).

V.1.2. STRUCTURE TECTONIQUE

Pendant la période infrasalifère, la sédimentation est contrôlée par une *tectonique de socle* en *horst* et *graben* qui correspond au stade initial extensif du bassin de rift. Les failles normales qui délimitent les horsts et les grabens sont contemporaines de la sédimentation. Elles sont actives jusqu'au début de l'Aptien et elles ont donné naissance à des fossés sédimentaires (paléo-vallées) parallèles à l'axe du rift et de plus en plus profonds vers le large (les fossés sont parallèles à la bordure continentale actuelle). Cette situation a permis le développement de pièges stratigraphiques (biseaux de transgression) et structuraux (failles et anticlinaux) dans les séries infrasalifères.

La couverture du système salifère est assurée par une épaisse couche de sel d'âge Aptien (originellement de 700 à 1000 m). Cet horizon a joué un rôle moteur dans les déformations des séries suprasalifères (tectonique salifère). Les actions combinées du poids des sédiments et de l'inclinaison vers le large de l'Infrasalifère aurait provoqué une déformation de la couche de sel (Pautot & al., 1973). Ces déformations se sont répercutées dans les séries suprasalifères par des failles synsédimentaires qui ont guidé le développement de pièges structuraux (ondulations, diapirs et failles injectées). La couche de sel qui était originellement continue a été ainsi morcelée. Au large des côtes du Zaïre et de l'Angola, la couche de sel est presque continue, tout en étant ondulée et entrecoupée de failles.

V.1.3. LITHOSTRATIGRAPHIE ET FACIES

Les séries sédimentaires du Crétacé et du Tertiaire du bassin du Bas Congo - Gabon sont regroupées en trois ensembles: l'*Infrasalifère*, le *Salifère* et le *Suprasalifère*. Le Crétacé Inférieur surmonte le *socle précambrien* formé de micaschistes et de gneiss du cycle Kibarien (fig.V.1.4). La classification reprise ci-dessus est celle qui a été proposée pour la zone Bas Zaïre - Angola par Meijer (1975, 1975 & 1979); Boutefeu (1980) et Cornet (1983).

V.1.3.1. GROUPE INFRASALIFERE (Crétacé Inférieur)

Le *ZENZE* (Néocomien, 0-800 m) repose directement sur le socle Kibarien. Il est constitué de grès et de sables feldspathiques grossiers et rougeâtres, de brèches et de conglomérats à éléments gneissiques du socle et d'intercalations d'argilite carbonatée. Cette formation qui est appelée également *Grès Rouges de Base*, se rencontre dans les paléovallées du stade initial (rift) de l'ouverture océanique.

Le *LUCULA* (Néocomien, 0-500 m) est constitué de grès friables et de sables fins à grossiers, avec des feldspaths, des grenats, de la pyrite et du kaolin. Ils contiennent des intercalations d'argilite silto-sableuse micacée, de grès micacé et de dolomie. Les grès de Lucula sont considérés comme des roches réservoirs car leur porosité est généralement élevée. La sédimentation des grès de Lucula s'est produite dans les fossés qui résultent de l'approfondissement des paléovallées, à un stade plus avancé de l'ouverture océanique.

Le *BUCOMAZI* (Néocomien - Barrémien, 0-800 m). Dans la région du Bas Zaïre - Angola, le Bucomazi est limité essentiellement au Bucomazi Moyen. Il représente le stade final du comblement des grands fossés de l'Infrasalifère. Le Bucomazi est caractérisé par trois faciès dont les développements dépendent de leur éloignement paléogéographique vis à vis des apports terrigènes continentaux, provenant du démantèlement du socle précambrien (fig.V.1.4 & 5):

- le faciès *gréso-argileux* (0-780 m) est constitué de grès argileux avec des intercalations d'argilite de plus en plus fréquentes vers l'Ouest. Il contient de la matière organique en proportion et en qualité très variable.
- le faciès *Organic Zone* (0-440 m) est constitué d'argilites micacées pyrobitumineuses, noirâtres à brunâtres, avec des intercalations de grès micacé, de sable et de dolomie. La majeure partie de cette série a un caractère lacustre, marqué par une matière organique abondante et riche en algues *Botryococcacées* (Robert, 1985). Elle s'est déposée dans un milieu anoxique (Jaquin, 1987). L'Organic Zone du Bucomazi est considérée comme étant la roche mère principale de l'Infrasalifère (Boutefeu, 1980).

- le faciès *Toca* (0-120 m) se développe à l'aplomb des hauts-fonds du socle (horst). C'est un faciès carbonaté (craies, calcaires et dolomies) contenant à la base, des oolites, des cherts, des grès et des calcaires silicifiés. Ce faciès est presque totalement dépourvu de matière organique.

Ces trois faciès sont les équivalents latéraux d'une même formation. Le faciès gréseux est le mieux développé dans les fossés les plus orientaux, les plus proches des zones d'affleurement du socle précambrien (fig.V.1.5). D'Est en Ouest, le Bucomazi est tout d'abord grés-conglomératique (fossé n°1), ensuite, les grès deviennent plus fins et des intercalations d'argilite noire apparaissent (faciès gréseux, fossé n°2), et finalement, les grès sont réduits à de minces intercalations et les argilites deviennent généralisées (faciès Organic Zone, fossé n°3). Les carbonates du faciès Toca sont plus fortement développés vers l'Ouest, à l'abri des apports terrigènes.

Le *CHELA* (base de l'Aptien, 10-30 m) est constitué de grès et conglomérats à la base (Chéla Inférieur) et d'argilites anhydritiques au sommet (Chéla supérieur). Il est continu d'un fossé à l'autre, par dessus les hauts-fonds, représentant ainsi la fin de l'épisode de comblement des fossés Infrasalifères. Il a pu jouer le rôle de drain ou de réservoir infrasalifère.

V.1.3.2. GROUPE SALIFERE (Crétacé Inférieur)

Le faciès salifère de l'Aptien s'étend sur la bordure ouest du continent africain, entre la ride de Guinée au Nord et celle de Walvis au Sud (fig.V.1.1 et 1.3).

Le *LOEME* (Aptien, 300-600 m) est formé d'épais dépôts salifères constitués principalement de halite massive avec de minces passées d'argile noire, de dolomies, d'anhydrite et de carnalite (sel potassique). Ces dépôts évaporitiques correspondent à une accentuation de l'ouverture de l'Océan Atlantique Sud et au confinement du bassin entre les rides de Guinée et de Walvis (Pautot & al., 1973).

V.1.3.3. GROUPE SUPRASALIFERE (Crétacé Inférieur - Tertiaire)

De l'Aptien Supérieur au Cénomaniens (Crétacé Supérieur), la sédimentation est caractérisée par une évolution systématique des faciès de l'Est (bordure continentale) vers l'Ouest (mer ouverte). Un faciès gréseux se développe en bordure continentale; il est pris en relais par un faciès calcaro-dolomitique et ensuite par un faciès calcaire marin franc. Le secteur étudié est situé à la limite des faciès gréseux et calcaro-dolomitiques. En cet endroit, ces couches sont généralement pauvres en matière organique et constituent les réservoirs du Suprasalifère. Plus à l'Est, les calcaires de l'équivalent latéral peuvent constituer des roches mères.

Le **MAVUMA** (Aptien Supérieur, 30-60 m) est le faciès dolomitique de l'Aptien supérieur.

Le **VERMELHA** (Albien, 200-500 m) est un faciès sableux avec des argiles et de la dolomie. Le Vermelha est surmonté par le **PINDA**, qui est le faciès calcaro-argileux de l'Albien. Vers l'est, le Pinda remplace totalement le Vermelha.

Le **KINKASI** (Cénomaniens, 150-650 m) est un faciès terrigène (marnes et silts) avec des dépôts carbonatés (calcaires et dolomies).

L'**IABE CRETACE** (Turonien - Sénonien, 250-400 m) et l'**IABE TERTIAIRE** (Paléocène - Eocène, 20-200 m) constituent ensemble une épaisse série d'argilites et de marnes silteuses, riches en matière organique. Cette série est connue sous le nom de **Black Shales** dans tous les bassins situés en bordure Atlantique (Tissot & al., 1980); elle forme le principal horizon de roches mères du Suprasalifère. Au milieu du Turonien, les grès de l'horizon **LIAWENDA** (30-40 m) marquent une récurrence du faciès sableux du Vermelha.

La matière organique des Black Shales contient des algues *Tasmanacées* et elle est légèrement plus riche en matières humiques que l'Organic Zone du Bucomazi (Robert, 1985). Son origine est essentiellement planctonique et elle s'est déposée dans les fonds réducteurs des mers encore semi-fermées de l'Atlantique (Timofeev & Bogolyubova, 1981; Busson & Cornée, 1986; Jacquin, 1987).

Au sommet de la colonne sédimentaire, les Black Sales sont surmontés par les grès des formations **MALEMBO** (Oligocène - Miocène, 200-500 m) et **CIRQUES** (Pleistocène, 80-100 m).

V.1.4. HISTOIRE GEOTHERMIQUE

L'augmentation de la température T ($^{\circ}\text{C}$) avec la profondeur p (km) est fonction du gradient géothermique G :

$$G = \frac{dT}{dp \text{ (km)}} \quad ({}^{\circ}\text{C}/\text{km})$$

Le taux d'enfouissement r d'un échantillon s'exprime par la variation de profondeur dp (m) par unité de temps dt (million d'année ou Ma):

$$r = \frac{dp}{dt} \quad (\text{m}/\text{Ma})$$

L'histoire thermique Gr d'un échantillon dépend des conditions de temps et de température, elles mêmes reliées à la profondeur d'enfouissement :

$$Gr = \left(\frac{dT}{dt} \right) / 1000 \quad ({}^{\circ}\text{C}/\text{Ma})$$

Le gradient géothermique G est fonction du flux de chaleur Φ et de la conductivité thermique $1/\Gamma$:

$$G = \Phi / \Gamma \quad ({}^{\circ}\text{C}/\text{km})$$

La conductivité thermique varie avec la composition des roches; elle est plus élevée dans les couches de sel que dans les autres roches. De plus, le flux de chaleur dépend de la situation géotectonique du bassin. Il est faible pour les domaines orogéniques anciens mais il est élevé dans les bassins syn-orogéniques. Dans les bassins formés dans le cadre d'un système océanique en expansion, les premiers sédiments déposés sur le socle sont d'abord soumis à un gradient géothermique élevé durant le stade rift ($40\text{--}50^{\circ}\text{C}/\text{km}$). Après l'ouverture océanique, le gradient géothermique diminue progressivement avec l'éloignement de la ride océanique ($30\text{--}15^{\circ}\text{C}/\text{km}$) (Perrodon, 1980; Tissot & Welte, 1984).

Pour le secteur du Bas Zaïre - Angola, les gradients géothermiques actuels sont de l'ordre de $15\text{--}20^{\circ}\text{C}/\text{km}$ pour les fossés les plus proches du continent (fig.V.1.5, n°1 & 2) et de $25\text{--}30^{\circ}\text{C}/\text{km}$ dans le fossé situé le plus à l'Ouest (fig.V.1.5, n°3). Les gradients sont en général plus faibles de

1 à 5°C/km dans la couche de sel, par rapport aux séries encaissantes. Le taux d'enfouissement moyen pour toute la colonne sédimentaire est de 20 à 25 m/Ma mais il varie assez fortement d'une série à l'autre: 30-40 m/Ma pour les séries infrasalifères, 100-150 m/Ma pour la période salifère, 30-80 m/Ma pour l'horizon Vermelha et 10-20 m/Ma pour le Kinkasi et les Black Shales du Iabe.

L'histoire thermique des échantillons de l'Infrasalifère est difficile à reconstituer avec précision à cause des variations du taux d'enfouissement et de l'évolution du gradient géothermique avec l'histoire du bassin. Dans le secteur Bas Zaïre - Angola, on a relevé des gradients géothermiques moyens allant de 15°C/km (Est), à 28°C/km (Ouest) et des taux d'enfouissement moyens allant de 10 à 26 m/Ma (sauf pour le fossé n°2: 56 m/Ma).

Plus au Nord, dans le fossé de Pointe Noire (Congo-Cabinda, fig.V.1.1), Robert (1985) relève un gradient géothermique actuel moyen de 27°C/km. Dans la zone axiale de ce fossé, les séries anté-Chéla présentent une forte accentuation locale du niveau de maturité organique. Celle-ci aurait été provoquée par un flux thermique anormalement élevé lors de la subsidence rapide du centre du fossé, pendant le stade initial de l'ouverture océanique. Cet effet, qui semble assez général pour les fossés de l'Infrasalifère, disparaît à la fin de la période de tectonique en horst et graben du stade Rift.

V.1.5. RESSOURCES PETROLIERES

Les gisements de pétrole s'étendent dans la bordure continentale du bassin (on-shore) et dans la plateforme continentale large de 100 km (off-shore). Ils sont concentrés dans l'énorme prisme d'accrétion formé des apports clastiques du grand réseau fluvial du Congo (Zaïre), ainsi que dans les dépôts des nombreux autres fleuves côtiers de moindre importance, dont l'Ogooué au Gabon (Emery & al., 1975; Cornet, 1983; Reyre, 1984). Ces gisements sont liés à une subsidence importante due à la surcharge provoquée par l'accumulation des sédiments dans les cônes deltaïques.

On considère généralement que l'huile des gisements du Congo-Cabinda est d'origine essentiellement infrasalifère et qu'elle a été produite par les sédiments lacustres Néocomiens et Barrémiens de la formation Bucomazi (Reyre, 1984). L'huile se rencontre d'une part, dans les réservoirs infrasalifères du Lucula et du Chéla et d'autre part, dans les réservoirs

voirs suprasalifères du Vermelha et du Kinkasi. L'origine précise de l'huile de ces deux types de réservoirs n'est cependant pas encore clairement démontrée dans tous les cas. Des travaux récents de corrélations géochimiques (inédits) ont montré que l'huile des réservoirs pouvait provenir de trois roches mères différentes. Les deux principaux horizons de roches mères sont l'*Organic Zone* du Bucomazi (Infrasalifère) et les *Black Shales* du Iabe (Suprasalifère). Le faciès calcaro-argileux *Pinda* de l'Albien (équivalent latéral des grès du Vermelha) est également une roche mère potentielle non négligeable.

Un des principaux problèmes posés aux géologues pétroliers est la reconnaissance des roches mères d'hydrocarbures et l'évaluation de leurs caractéristiques. Cette étape est indispensable à toute tentative de reconstitution des chemins de migration préférentiels et à toute recherche des pièges et des réservoirs les plus propices aux accumulations de pétrole et de gaz. C'est précisément l'objet du chapitre suivant.

V.2. ETUDE GEOCHIMIQUE DES KEROGENES ET DES BITUMES PAR PYROLYSE

Divers sondages ont été sélectionnés dans le secteur du Bas Zaire Angola. Le profil E-W du bassin est représenté par trois coupes: A-A', B-B' et C-C' (fig.V.2.1). La coupe A-A' reprend les sondages AAE, AAF et AAP qui ont atteint le faciès Organic Zone du Bucomazi dans le fossé n°3 et les sondages AKA et ALA qui ont été arrêtés dans les grès du Kinkasi. La coupe B-B' comporte le sondage AAG qui a rencontré le faciès gréseux du Bucomazi dans le fossé n°2 et l'Organic Zone du Bucomazi dans le fossé n°3. La coupe C-C' reprend également le sondage AAG, qui est positionné entre les coupes B-B' et C-C'. Cette coupe a été dressée surtout pour la modélisation cinétique de la genèse du pétrole (chap.VI). Le sondage AAA a été foré plus au Sud, dans le bassin de Cuanza, dans l'équivalent du fossé n°2 (fig.V.2.1). Il y a rencontré également le faciès gréseux du Bucomazi.

Un échantillonnage relativement complet de toutes les formations a été réalisé par le sondage AAE, depuis le Iabe Tertiaire jusqu'au Bucomazi Organic Zone (lacune du Pinda par faille). Seules les formations Iabe (Black Shales), Kinkasi, Chéla et Bucomazi ont été échantillonnées dans les autres sondages. Les échantillons ont été analysés systématiquement par pyrolyse comparative (§ III.2). L'analyse du CO₂ organique a été réalisée sur des échantillons extraits et décarbonatés, avec le piégeage du CO₂ jusque 450°C (§ III.3). L'étude cinétique des courbes de pyrolyse du

kérogène et des résines & asphaltènes a été réalisée pour tous les échantillons (chap.IV). Les résultats Rock Eval et géochimiques détaillés des échantillons sont donnés aux annexes V.1.1, V.1.2 et V.1.3. Les résultats cinétiques sont donnés à l'annexe V.1.4. Les principaux résultats géochimiques et cinétiques sont par ailleurs repris à l'annexe V.1.5. et illustrés par les logs géochimiques de l'annexe V.2. Les tableaux de l'annexe V.3 résument les principales caractéristiques géologiques et donnent les valeurs moyennes des paramètres géochimiques, pour les différentes formations. Quelques courbes de pyrolyse comparative sont illustrées à l'annexe V.4 et les données de pyrolyse comparative sont reprises à l'annexe V.5. Pour la facilité de la lecture, les principales caractéristiques géochimiques des formations du Bas Zaïre - Angola sont reprises dans l'intercalaire II, en même temps que certaines appréciations tirées de l'analyse qui suit.

Les échantillons sont identifiés par leur code de sondage (3 lettres), suivi de leur profondeur (4 chiffres, en mètre) et éventuellement de deux autres chiffres (code interne). Toutes les profondeurs sont exprimées par rapport à la cote foreur *KB* (profondeur 0 = début du forage).

V.2.1. CARACTERISATION DU KEROGENE

La quantité de matière organique insoluble, sa qualité et son état d'évolution sont trois paramètres indispensables pour pouvoir caractériser géochimiquement le kérogène des formations sédimentaires. Ce premier paramètre est mesuré par le *COT* (Carbone Organique Total). La qualité et l'état d'évolution du kérogène sont donnés classiquement par les paramètres *IH* (Indice d'Hydrogène), *IO* (Indice d'Oxygène) et *TMax*, dans des diagrammes *IH-IO* et *IH-TMax*. Cependant, ces deux caractéristiques peuvent être exprimées avec plus de précision par les Indices de Type *IT* et de Maturité *IM*. Ces indices sont calculés et définis à partir des valeurs de *IH* et de *TMax* (§ III.4.1). L'analyse détaillée des composés libérés par la pyrolyse est obtenue par pyrochromatographie en phase gazeuse. Les paramètres cinétiques *E* et *n* des courbes de pyrolyse S2 sont utilisés pour la caractérisation cinétique du kérogène.

V.2.1.1. QUANTITE DE MATIERE ORGANIQUE

L'étude quantitative de la matière organique comporte deux aspects: la mesure de la teneur totale en matière organique *COT* et la mesure du potentiel pétrolier résiduel *S₂*. Ces deux paramètres ont des significations différentes mais leurs évolutions relatives avec la profondeur dans les sondages sont généralement comparables.

A. Carbone Organique Total

Les teneurs moyennes en matière organique des sédiments varient assez fortement d'une formation à l'autre (annexe V.3.2). Sur la base des valeurs de *COT*, il est possible de distinguer les principaux horizons de roches mères potentielles: les formations Iabe Tertiaire et Crétacé (3-7%), et le Bucomazi Organic Zone (3-10%). Le faciès gréseux du Bucomazi est généralement moins riche en carbone organique (0.8-4.5%); le Vermelha en contient 1.4% et le Liawenda, 0.9%. Les formations Kinkasi, Mavuma, Chéla et Bucomazi faciès Toca n'en contiennent que de très faibles quantités (0.01-0.46%).

B. Potentiel Pétrolier Résiduel

Les valeurs moyennes du potentiel pétrolier résiduel des roches à kérogène *S₂* reflètent assez fidèlement les variations du *COT* (annexe V.3.3). Les horizons qui présentent les potentiels les plus élevés sont le faciès Organic Zone du Bucomazi (sondages AAE, AAF et AAO), les Black Shales de l'Iabe (sondage AAE) et certains niveaux du faciès gréseux du Bucomazi (sondages AAA et AAG).

Le faciès Toca du Bucomazi, le Mavuma et le Kinkasi ont un potentiel pétrolier quasi inexistant.

Le Chéla, Vermelha et Liawenda ont un potentiel pétrolier faible mais non négligeable. Quelques niveaux limités en puissance présentent cependant des potentiels élevés dans le Vermelha (1922-1949 m, 2006-2030 m).

V.2.1.2. TYPE ET ETAT D'EVOLUTION DU KEROGENE

A. Diagrammes *IH-IO* et *IH-TMax*

La caractérisation du type et de l'état d'évolution du kérogène des principaux horizons du Bas Zaïre - Angola est effectuée tout d'abord à l'aide des diagrammes *IH-IO* et *IH-TMax* (fig.V.2.2a-b).

D'après le report des données dans les diagrammes *IH-IO* et *IH-TMax*, le kérogène du faciès Organic Zone du Bucomazi est principalement de type I-IIa dans les sondages AAE et AAF et de type I-IIb dans le sondage AAO. Le diagramme *IH-TMax* (fig.V.2.b) montre que le Bucomazi Organic Zone est situé à limite inférieure de la Zone à Huile (AAE et AAF) ou dans la Zone à Huile franche (AAO).

Le faciès gréseux du Bucomazi des sondages AAG et AAA contient trois groupes de kérogène de composition différente. Il est de type I pour les parties profondes du sondage AAG (2268-2344 m) et pour certains échantillons du sondage AAA compris d'une part entre 2006 et 2023 m et d'autre part, entre 3063 et 3064 m. Il est de type IIa-IIb pour les autres échantillons des parties moyennes et supérieures. Le troisième groupe comprend les échantillons très pauvres en matière organique (moins de 0.25% COT). Leur pauvreté en matière organique (seuil significatif à 0.20% COT) ne permet généralement pas de tenir compte de leurs valeurs de *IH* et *IO*; mais ces kérogènes seraient de type III à IV. Dans ce faciès gréseux, des niveaux relativement riches en matière organique de bonne qualité alternent avec des niveaux contenant du kérogène de qualité médiocre et avec des niveaux pratiquement dépourvus de matière organique. Le kérogène du faciès gréseux du Bucomazi est donc très hétérogène, en comparaison avec le faciès Organic Zone.

Dans les deux sondages AAA et AAG, l'état d'évolution du kérogène est relativement faible pour les types I (Zone Immature) et il est plus évolué pour les types IIa-IIb (Zone à Huile). Ces derniers ont cependant été enfouis à une profondeur moindre que les premiers. Le niveau de maturation acquis par le kérogène est donc influencé par le type de matière organique (ce problème sera revu par la suite).

Le kérogène du Chéla est de type IIb dans le sondage AAE et de type I dans le sondage AAP. Le Vermelha (AAE) contient une matière organique localement de type IIa-IIb mais plus fréquemment de type IIb-III et même de type IV, partiellement mature. Les formations Kinkasi et Mavuma (AAE) ne contiennent que du kérogène de type III et IV, généralement imma-

ture. Les Black Shales du Iabe (AAE-AAP) contiennent un kérogène de type IIa-IIb, mais encore très peu évolué.

Les deux diagrammes utilisés donnent des résultats relativement cohérents, mais le diagramme *IH-TMax* est d'un intérêt supérieur au diagramme *IH-IO*, car il permet de caractériser avec plus de précision le type de kérogène, et surtout son état d'évolution. De plus, certains échantillons paraissent avoir un Indice *IO* trop élevé (Bucomazi du sondage AAE), ce qui remet à nouveau en question la précision des teneurs en CO₂, bien que son analyse ait été réalisée sur des roches décarbonatées.

B. Indices de Type *IT*

L'Indice de Type *IT* de chaque échantillon est déterminé à partir du diagramme *IH-TMax*, selon la méthode décrite au § III.4.1. L'utilisation de cet indice apporte un aspect quantitatif à la caractérisation du type de kérogène. Ainsi, il devient possible de représenter la qualité moyenne du kérogène d'une formation par un indice IT_m moyen et l'homogénéité de sa composition au sein de la formation, par l'écart type $s_{(IT)}$ de l'ensemble des valeurs de *IT* de chaque échantillon. Les valeurs de *IT* sont reprises à l'annexe V.1.5 et les valeurs moyennes par formations, à l'annexe V.3.2 (voir aussi l'intercalaire II).

Les valeurs de IT_m montrent que le kérogène du faciès Organic Zone du Bucomazi a une composition globale intermédiaire entre celle des types I et IIa (entre $IT_m=1.3$ et $IT_m=1.8$). La composition est très homogène dans le sondage AAE ($s_{(IT)}=0.2$) mais elle l'est moins dans les sondages AAF et AAO ($s_{(IT)}=0.5$). Le faciès gréseux du Bucomazi contient une matière organique en général assez hétérogène, de type I à IIb (IV, en considérant les échantillons dont le *COT* est inférieur à 0.20). Les valeurs de IT_m sont comprises entre $IT_m=1.1$ et $IT_m=2.4$, avec des écarts types compris entre $s_{(IT)}=0$ et $s_{(IT)}=2.1$ (non compris les échantillons dont le *COT* est inférieur à 0.20). Dans les parties profondes des sondages AAG et AAA, la matière organique est de type I (respectivement: $IT_m=1.21$ et $IT_m=1.10$).

Dans le sondage AAE (fossé n°3), les sables du Chéla, du Vermelha et du Liawenda contiennent un kérogène de type IIb à III ($IT_m=2.5-2.7$). Les dolomies de Mavuma et les marnes de Kinkasi contiennent de faibles quantités de kérogène de type III ($IT_m=2.9-3.0$).

Dans les sondages AAA (fossé n°2), AAE et AAP (fossé n°3), les Balck Shales du Iabe sont riches en kérogène de type IIa ($IT_m=2.0-2.3$), de composition fort homogène ($s_{(IT)}=0.2$).

C. Indices de Maturité IM

De la même manière que l'indice IT pour la caractérisation du type de kérogène, l'Indice de Maturité IM permet de préciser et de quantifier l'état d'évolution du kérogène. Il est calculé pour chaque échantillon, selon la méthode développée au § III.4.1. Les valeurs moyennes IM_m donnent l'état d'évolution global de chaque formation. Les valeurs IM des échantillons individuels sont reprises à l'annexe V.1.5 et les valeurs moyennes par formations, à l'annexe V.3.2 (voir aussi l'intercalaire II).

Les valeurs de IM_m montrent que l'état moyen d'évolution augmente progressivement depuis la formation Iabe (très immature, $IM_m=0.44$) jusqu'à la formation Bucomazi (Zone Huile, $IM_m=3.2$). Les Black Shales de la formation Iabe des sondages AAE et AAP sont très immatures ($IM_m<1.0$). Ceux du sondage AAA sont déjà plus évolués, mais toujours immatures ($IM_m=1.6$). Les formations Liawenda, Kinkasi et Vermelha (sondage AAE) se situent à la fin de la Zone Immature ($IM_m=1.6-2.2$). La formation Mavuma (sondage AAE) est déjà dans la Zone à Huile ($IM_m=2.97$).

Pour les formations de l'Infrasalifère, le Chéla du sondage AAE est dans la partie inférieure de la Zone Immature ($IM_m=2.30$). Le Bucomasi Organic Zone est proche de la limite supérieure de la Zone à Huile pour les sondages AAE et AAF ($IM_m=2.44$ et $IM_m=2.47$) et il est nettement dans la Zone à Huile pour le sondage AAO ($IM_m=2.99$). Le Bucomazi gréseux est à la limite des Zones Immature et à Huile, pour l'ensemble du sondage AAG ($IM_m=2.14-2.63$) et pour la partie supérieure du sondage AAA ($IM_m=2.48$).

Ces résultats montrent que le niveau moyen de maturité a une nette tendance à augmenter avec la profondeur. Cette évolution n'est cependant pas systématique, les valeurs moyennes de IM_m paraissant être influencées dans une certaine mesure par le type de matière organique.

Dans le sondage AAE, par exemple, les roches à kérogène de type III du Mavuma (2064-2115 m) sont déjà dans la Zone à Huile ($IM_m=2.97$), alors que les échantillons de type IIb du Chéla (2660-2704 m), sont seulement à la fin de la Zone Immature ($IM_m=2.30$). Cette différence est d'autant plus marquante qu'entre ces deux formations, il y a les 545 m d'évaporites du Loême.

Un autre exemple est fourni par le sondage AAG, où l'intervalle 2150-2268 m qui contient du kérogène de type IIa-IIb ($IT_m=2.3$) est situé au

début de la Zone à Huile ($IM_m=2.64$), alors que l'intervalle 2268-2344 qui contient du kérogène de type I ($IT_m=1.21$), est encore dans la Zone Immature ($IM=2.14$).

D'autres exemples sont donnés par les logs détaillés des valeurs de IT et IM du sondage AAE (annexe V.2.1): les échantillons de la partie supérieure du Bucomazi (2724-2752 m, $IT=1.3-1.7$) sont nettement dans la Zone à Huile ($IM=2.6-2.8$), tandis que les échantillons de la partie inférieure (2758-2789 m) sont juste à la limite entre la Zone Immature et la Zone à Huile ($IM=1.9-2.6$).

En résumé, les sauts de maturité apparaissent aux transitions entre des types différents de kérogène, dans le sens où les roches à kérogène de type plus sapropélique (valeurs de IT plus faibles) ont un niveau de maturité moindre que celui de roches à kérogène de composition plus humique (valeurs de IT plus élevés). Il apparaît donc que, sous des conditions géothermiques équivalentes, la maturation des kérogènes ne se produit pas à la même vitesse pour tous les types de kérogène (ces remarques seront reconsidérées par après, au chapitre VI).

V.2.1.3. CARACTERISATION DU KEROGENE PAR PYRO-CHROMATOGRAPHIE

L'analyse détaillée des constituants des pyrolysats de quelques roches à kérogène extraites a été réalisée par pyro-chromatographie en phase gazeuse, selon la méthode de Solli & al. (1984). Les pics de certains composés présents dans les pyro-chromatogrammes permettent de différencier les roches à kérogène en fonction de leur type et de leur état d'évolution.

Les pyro-chromatogrammes S2 du kérogène de quelques échantillons des sondages AAE, AAF et AAA ont été obtenus par cette méthode (fig.V.2.3 et tabl.V.2.1).

A. Type de kérogène

Le type de kérogène peut être déterminé à partir des résultats de pyro-chromatographie, en calculant le *Paraffin Index PI* et en utilisant le diagramme *Paraffin Index PI - Indice d'Hydrogène IH* de Larter et Senftle (1985) (tabl.V.2.1; fig.V.2.4).

Les kérogènes du Bucomazi Organic Zone (AAE 2736-2770 et AAF 3128) sont définis dans le diagramme $IP-IH$, comme type I_{PN} (Paraffinique-Naphté-

nique), du genre *Tasmanite*, riche en Alginite (dérivé d'algues). Le kérogène du faciès gréseux du Bucomazi (AAA 20153) et les grès du Vermelha (AAE 1928-2022) sont de type mixte II/III_P (Paraffinique). Le kérogène des Black Shales (AAE 680) correspond à un type II_{PN} (Paraffinique-Naphténique) dérivé d'une matière organique marine

Ces déterminations correspondent aux indices de type *IT* définis sur le diagramme *IH-TMax*: *IT*=1.1-1.3 pour les échantillons de l'Organic Zone, *IT*=2.4-2.8 pour l'échantillon AAA 2015 et AAE 1928 et *IT*=2.2 pour l'échantillon AAE 680.

B. Etat d'évolution du kérogène

Les résultats de pyro-chromatographie peuvent être utilisés pour effectuer des comparaisons relatives entre les états d'évolution des roches à kérogène. Van Graas & al. (1981) et Solli & al. (1984) ont montré que des changements caractéristiques dans les pyro-chromatogrammes S2 du kérogène des roches se produisent avec la maturation: l'abondance d'hydrocarbures aromatiques diminue, la proportion d'n-alcanes par rapport aux n-alcènes augmente et le rapport pristène-(1+2)/nC₁₇s (alcanes+alcènes) diminue.

Pour les échantillons étudiés, ces rapports montrent que le Bucomazi Organic Zone est plus évolué que les Black Shales, aussi bien dans l'Organic Zone que dans le faciès gréseux (annexe V.5a; fig.V.2.5a). Le kérogène du Vermelha AAE 1928 serait d'un niveau de maturité intermédiaire entre celui des Black Shales et de l'Organic Zone. L'échantillon AAE 2022 doit cependant être considéré à part, pour une raison expliquée par la suite.

Le pyro-chromatogramme de l'échantillon du Vermelha AAB 1918 se distingue de ceux du Iabe et du Bucomazi, par une proportion nettement plus élevée d'hydrocarbures légers (nC₁₀₋₂₀/nC₂₀₋₃₀) et d'aromatiques dans les pyrolysats ainsi que par les rapports pristène-(1+2)/nC₁₇ et ipC₁₈/nC₁₆ plus faibles (annexe V.5a; fig.V.2.5b).

Ces caractéristiques sont cohérentes avec les valeurs des indices *IM* de ces mêmes échantillons: *IM*=2.6 pour les échantillons du Bucomazi gréseux, *IM*=1.5 pour l'échantillon AAE 1928 du Vermelha et *IM*=0.7 pour l'échantillon des Black Shales.

V.2.1.4. CARACTERISATION CINETIQUE DU KEROGENE

Il a été montré au chapitre IV, que les paramètres cinétiques E et n et le rapport E/n des courbes de pyrolyse des roches à kérogènes permettent de préciser l'origine de la matière organique dans des diagrammes $n-E$ et $IH-(E/n)$ (fig.V.2.6).

Les valeurs des paramètres cinétiques E et n , ainsi que les rapports E/n ont été calculés à partir des courbes de pyrolyse comparative des échantillons du secteur Bas Zaïre - Angola (annexe V.1.4). Tous les échantillons n'ont cependant pas donné de résultats, car la concentration en matière organique n'est pas toujours suffisante pour obtenir une courbe de pyrolyse à partir de laquelle il peut être possible d'effectuer les calculs cinétiques (une concentration en COT de 0.5% paraît être un minimum). Des ajustements de courbes théoriques aux courbes de pyrolyse expérimentales sont illustrées pour quelques échantillons représentatifs (annexe V.4.).

La caractérisation de l'origine et de l'état d'évolution du kérogène est réalisée par rapport aux lignes d'iso-valeurs de l'Indice IM et aux chemins d'évolution des principaux types de kérogène (fig.V.2.7a-d).

A. Le faciès Organic Zone du Bucomazi

Le faciès Organic Zone du Bucomazi (sondages AAE, AAF et AAO, fig.V.2.7a & b) présente une matière organique dont la composition varie entre celle d'un type I ($IT=1.0$) et celle d'un type IIb ($IT=2.5$). Les échantillons de l'Organic Zone appartiennent généralement dans la Zone à Huile ou à la fin de la Zone Immature (de part et d'autre de la ligne $IM=2.5$). Dans le sondage AAE (fig.V.2.7a), les roches à kérogène sont essentiellement de type I d'origine lacustre (algaire); et leur composition ainsi que leurs paramètres cinétiques sont relativement constants. Dans le sondage AAF (fig.V.2.7b), il y a un mélange de roches à kérogène de type I lacustre et de type II marin. Dans le sondage AAO (fig.V.2.7b), l'hétérogénéité est plus grande et on y relève des roches à kérogène de type I lacustre, de type IIa marin et de type IIb mixte. Pour ce dernier groupe, les échantillons AAO 3533 et 3581 ont une influence marine franche, bien que leur indice IM soit de 2.4.

Les diagrammes $n-E$ indiquent que les kérogènes lacustres de la formation Bucomazi (Organic Zone et faciès gréseux, fig V.2.7a-d) sont de type Ib et qu'ils n'ont pas subi de remaniement bactérien précoce important, comme les kérogènes des échantillons des Green River Shales.

Pour l'ensemble du Bucomazi Organic Zone, les origines de la matière organique déterminées à partir du diagramme *E-n* sont généralement cohérentes avec les conclusions déduites des valeurs des diagrammes *IH-TMax* et de l'Indice de Type *IT* (fig.V.2.2b et Intercalaire II).

B. Le faciès gréseux du Bucomazi

Dans le sondage AAG, les résultats géochimiques montrent que le faciès gréseux du Bucomazi est généralement de type IIa à IIb, et localement de type I. Les paramètres cinétiques *E* et *n* (fig.V.2.7c) confirment ces déterminations en montrant que le kérogène a généralement une origine mixte marine-terrestre avec des apports terrestres plus ou moins importants selon les niveaux (surtout entre 2150 et 2268 m). Le kérogène de type IIa du niveau compris entre 1870 et 2040 aurait subi une certaine biodégradation bactérienne au cours de la diagenèse précoce (faibles valeurs de *n* et *E* sur le diagramme *n-E*, et valeurs de *IH* inférieurs à 400 mg HC/g Corg., fig.V.2.7c). Dans la partie profonde du sondage AAG entre 2268 et 2344 m, la matière organique a une origine lacustre à marine (algale-planctonique), marquant ainsi une première apparition du faciès Organic Zone.

Pour le sondage AAA, dans l'intervalle 1896-2075 m (fig. V.2.7d), il existe un groupe de roches à kérogène de type IIa-IIb avec diverses proportions de matière organique d'origine marine et terrestre et un groupe de roches de type I d'origine lacustre (entre 2006 et 2023 m). Dans l'intervalle 3063-3064 m, la caractérisation cinétique donne à la matière organique, une origine marine avec une faible influence terrestre (IIa), bien que les Indices de Type *IT* soient 1.1 (annexe V.1.5). Il faut donc considérer avec prudence les valeurs de l'indice IPE car celles-ci sont de 0.63 à 0.69 pour un indice *IT*=1.1 et de 0.58 à 0.62 pour un Indice *IT*=2.0.

C. Les Black Shales du Iabe

Les Black Shales du Iabe ont été échantillonnés dans les sondages AAE, AAP et AAA (fig.V.2.7a, b & d). Ils contiennent une matière organique de composition intermédiaire entre celle du type IIa et celle du type IIb. Elle est fort immature dans les sondages AAE et AAP mais elle approche de la Zone à Huile dans le sondage AAA. Il s'agit d'une matière organique d'origine marine (planctonique), avec des apports terrestres plus ou moins importants selon les niveaux.

Les apports terrestres sont relativement importants dans les échantillons AAP 830, 850 et 870 (tabl.V.2.2; fig.V.2.8). Ils se marquent par des valeurs de *IH* proches de celles du type Iib (377-410 mg HC/g Corg. pour AAP 0850 et 0870), et par des ordres de réaction élevés ($n=1.8-2.1$) caractéristiques d'une matière organique d'origine terrestre. En analysant de manière détaillée la cinétique de leur courbe de pyrolyse, on obtient entre 12 et 50% de réaction, des paramètres cinétiques typiques d'une matière organique de type III d'origine terrestre ($n=1.8-2.11$), et entre 40 et 90% de réaction, des paramètres cinétiques d'un type Iia d'origine marine ($n=0.9-1.0$). Cependant, les paramètres cinétiques calculés pour la première partie de la réaction sont ceux qui représentent le mieux la courbe de pyrolyse globale, de sorte que sur le diagramme *n-E*, ces kérogènes apparaissent comme étant de type III (fig.V.2.8).

Cette situation est illustrée par l'échantillon AAP 0870 (fig.V.2.9). Pour celui-ci, l'ajustement de la courbe théorique à la courbe expérimentale est meilleur avec les paramètres cinétiques calculés pour la première partie de la réaction (fig.V.2.9a). Cependant, la portion descendante de la courbe de pyrolyse s'ajuste mieux à la courbe théorique calculée pour la seconde partie de la réaction (fig.V.2.9b). Cela montre que la cinétique globale de la réaction de pyrolyse est influencée par deux mécanismes différents, résultant de la présence de deux types de matière organique: du kérogène d'origine terrestre (débris de végétaux supérieurs) et du kérogène d'origine marine (planctonique). Il s'agit donc d'une roche à kérogène de type mixte Iib.

Juste au niveau inférieur à ce échantillon, la courbe de pyrolyse globale de l'échantillon AAP 0870.1 est représentée de manière satisfaisante et dans son entièreté, par un seul ensemble de paramètres cinétiques avec un ordre $n=0.92$ (fig.V.2.9c). Cela montre que cette matière organique est d'origine essentiellement marine et que l'influence terrestre ne s'y est pas fait sentir.

D. Autres formations

Parmi les autres formations, le Chéla a été rencontré dans les sondages AAE et AAP. Il contient une matière organique d'origine essentiellement terrestre, avec un apport marin relativement faible pour le sondage AAE et plus important pour le sondage AAP. L'indice *IT* moyen des échantillons du Chéla dans le sondage AAE ($IT_m=2.53$) appuie ces caractérisations, mais l'indice *IT* de l'échantillon AAP 2546 les infirme ($IT=1.0$). Une troisième méthode de caractérisation devrait être appliquée pour pouvoir préciser ces données. En fonction de la situation paléogéographique de la formation Chéla, la probabilité est plus grande que

l'échantillon AAP contiennent un kérogène mixte marin-terrestre, plutôt qu'un kérogène lacustre.

Les formations Vermelha, Mavuma, Kinkasi et Liawenda du sondage AAE contiennent une matière organique de type mixte. L'apport terrestre est cependant plus important dans les formations Kinkasi et Liawenda.

V.2.1.5. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS PRÉLIMINAIRES

A ce niveau, une première série de remarques peuvent être exprimées, d'un point de vue pétrolier, paléogéographique et méthodologique.

A. Aspects Pétroliers

Etant donné la quantité et la qualité de la matière organique, deux horizons de roches mères se distinguent, avec un potentiel pétrolier élevé: d'une part l'*Organic Zone* du Bucomazi, et d'autre part les *Black Shales* du Iabe. Le Bucomazi est situé à proximité de la limite inférieure de la Zone Immature pour les sondages AAE et AAF, tandis qu'il est situé entièrement dans la Zone à Huile pour le sondage AAO. Le Bucomazi Organic Zone contient une matière organique d'origine mixte lacustre et marine (algale-planctonique), avec apports terrestres localisés (dans le sondage AAO). Les Black Shales sont composés d'une matière organique d'origine marine (planctonique), avec également des apports terrestres localisés, mais sans influences lacustres.

Le faciès gréseux du Bucomazi contient des roches mères de moins bonne qualité. Elles ont un potentiel pétrolier plus faible que celui de l'*Organic Zone* et elles sont situées dans la Zone Immature (sondage AAG) ou au début de la Zone à Huile (sondage AAA). Elles ont une origine généralement mixte marine-terrestre mais certains niveaux ont un faciès similaire à celui des argilites du faciès *Organic Zone*, avec une matière organique d'origine exclusivement lacustre.

Les autres formations ne présentent pas de potentiel pétrolier appréciable, excepté certains niveaux limités du Vermelha, d'un niveau d'évolution proche de la fin de la Zone Immature et contenant une matière organique de type mixte.

B. Aspects paléogéographiques

Le type de kérogène présent dans la formation Bucomazi est dépendant du faciès sédimentaire et de la situation paléogéographique du milieu de dépôt vis-à-vis de la bordure continentale. Le Bucomazi présent dans les fossés n°2 (sondages AAG et AAA) contient des grès argileux avec localement, des intercalations d'argilite. Les passées d'argilites deviennent de plus en plus fréquentes vers l'Ouest, pour devenir généralisées dans les fossés n°3 (faciès Organic Zone des sondages AAE, AAF et AAG).

Le kérogène du faciès gréseux des fossés n°2 est constitué d'un mélange de matière organique planctonique (origine marine) et de débris de végétaux supérieurs (origine terrestre) apportés par les courants côtiers. L'apport terrestre a été plus ou moins important selon les niveaux, de sorte que la composition du kérogène du faciès gréseux oscille entre celle d'un type IIa (marin uniquement) et celle d'un type IIb (apports terrestres importants). L'alternance des niveaux riches et pauvres en matière organique indique que la sédimentation des grès s'est effectuée dans un milieu alternativement réducteur et oxydant; la matière organique étant préservée dans les sédiments réducteurs et détruite dans les milieux oxydants. Les niveaux d'argilites noires sont riches en kérogène algaire, comme dans le faciès Organic Zone. Dans les fossés n°2, la sédimentation a donc été très hétérogène, ce qui met en évidence le caractère instable de la sédimentation dans les fossés proches de la bordure continentale.

Le faciès Organic Zone du Bucomazi présent dans les sondages AAE, AAF et AAO (fossés n°3) a connu une sédimentation nettement plus homogène, dans un milieu très réducteur. La matière organique est d'origine uniquement algaire dans le sondage AAE, algaire avec apports planctoniques dans le sondage AAF et algaire avec apports planctoniques et terrestres dans le sondage AAO. Les sédiments de l'Organic Zone se seraient déposés dans un lagon réducteur, qui devait subir épisodiquement une influence marine ou même terrestre dans ses eaux superficielles. Les fossés n°3 étaient donc relativement bien protégés de l'influence continentale, probablement par le haut-fond que devaient constituer les horst, qui les séparaient des fossés n°2. Parmi les trois sondages ayant rencontré ce faciès, on peut interpréter les échantillons du sondage AAE comme appartenant au milieu le plus confiné, ceux du sondage AAO, comme étant les plus proches d'une voie de communication continentale et ceux du sondage AAF, comme étant dans une situation intermédiaire.

C. Aspects méthodologiques

D'un point de vue méthodologique, cette étude montre que la caractérisation cinétique des roches à kérogène apporte un complément d'informations sur l'origine et le type de la matière organique. Les conclusions tirées de l'analyse des paramètres cinétiques dans des diagrammes $n-E$ et $IH-(E/n)$ sont généralement cohérentes avec celles obtenues par l'étude du diagramme $IH-TMax$ et des indices IT et IM . L'étude des diagrammes $n-E$ et $IH-(E/n)$ permet de préciser l'importance respective de la contribution des principales sources de matière organique: algaire, marine ou terrestre.

La caractérisation cinétique est particulièrement intéressante dans le cas de kérogènes mixtes, formés de mélanges de matières organiques d'origine terrestre et d'origine marine. Par exemple, dans le cas de l'échantillon des Black Shales AAP 0870, l'Indice d'Hydrogène prend une valeur intermédiaire entre celle d'un kérogène de type II et celle d'un kérogène de type III ($IH=410$ mg HC/g Corg.). L'ordre de réaction élevé ($n=2.1$) met en évidence la forte concentration en structures aromatiques et donc, l'importance de l'apport de matières organiques d'origine terrestre.

La caractérisation cinétique est également fort utile pour des roches à kérogène d'un stade d'évolution relativement avancé, équivalent ou supérieur à celui de la genèse maximale d'hydrocarbures ($R_o \geq 1.0\%$ ou $IM \geq 3.5$). Pour ces échantillons, la différenciation entre les matières organiques de type I, IIa ou IIb devient impossible sur le diagramme $IH-IO$ et délicate sur le diagramme $IH-TMax$. La méthode cinétique apporte alors une solution alternative intéressante. Les études de vieillissement artificiel par pyrolyse sèche et par hydroyrolyse ont montré que pour les échantillons de type I fort évolués, la qualité du kérogène a tendance à être sur-estimée en utilisant le diagramme $IH-TMax$ et sous-estimée par la méthode cinétique. Pour ces échantillons, l'estimation correcte du type de kérogène serait comprise entre celle donnée par le diagramme $IH-TMax$ et celle donnée par la méthode cinétique. Par exemple, l'échantillon AAP 2546 ($IM=3.7$) est considéré d'après le diagramme $IH-TMax$, comme étant de type I ($IT=1.0$), mais son ordre de réaction relativement élevé ($n=1.54$) et son énergie d'activation relativement faible ($E=42.6$ Kcal/mole) sont caractéristiques d'une matière organique d'origine mixte, avec un apport terrestre important (Type IIb). Compte tenu du contexte sédimentaire de cet échantillon, le caractère mixte de ce kérogène semble le plus probable.

Pour les quelques échantillons étudiés par pyro-chromatographie en phase gazeuse, les conclusions obtenues en utilisant le Paraffin Index sont

similaires à celles obtenues par la caractérisation cinétique. Il faut cependant être prudent en utilisant la méthode du Paraffin Index, car nous avons montré (§ IV.4.3.4) que celui-ci est influencé par l'état de maturité du kérogène et qu'il faut comparer les données de roches à kérogène de même niveau d'évolution.

En conclusion, l'étude cinétique des roches à kérogène apparaît comme une méthode complémentaire aux méthodes classiques de caractérisation du kérogène (diagrammes *IH-IO* et *IH-TMax*) et à celle du *Paraffin Index* (diagramme *PI-IH*). Les paramètres cinétiques permettent de préciser l'origine de la matière organique, pour tous les types de kérogène et indépendamment de leur état d'évolution. De ce point de vue, la méthode cinétique est plus intéressante que celle du Paraffin Index, car cette dernière ne peut être utilisée que pour étudier des échantillons immatures.

Un autre avantage non négligeable de la méthode cinétique est sa facilité de mise en oeuvre: toutes les données nécessaires sont acquises directement au cours de l'analyse Rock Eval et il suffit d'un système informatique adéquat pour pouvoir déterminer les valeurs des paramètres cinétiques sur de grandes séries d'échantillons. Il ne faut donc pas effectuer d'analyses complémentaires sur des échantillons sélectionnés, comme dans le cas de la pyro-chromatographie.

La méthode cinétique présente ainsi de grands avantages par rapport à la méthode de caractérisation par le Paraffin Index. Elle devrait être appliquée systématiquement sur les données de tous les échantillons suffisamment riches en kérogène ($COT > 0.2\%$), car elle permet de contrôler et de préciser les résultats obtenus à l'aide des diagrammes *IH-IO* et *IH-TMax*.

V.2.2. CARACTERISATION DU BITUME ET DES RESINES & ASPHALTENES

Le bitume des roches mères et des réservoirs est étudié par pyrolyse comparative et par pyro-chromatographie en phase gazeuse. Les résines & asphaltènes sont caractérisés, entre autres, par les paramètres cinétiques calculés à partir de la courbe obtenue par pyrolyse comparative.

V.2.2.1. COURBES DE PYROLYSE COMPARATIVE

Le caractère de roche mère ou de roche réservoir peut être étudié qualitativement par l'observation des courbes de pyrolyse comparative (fig.V.2.10). Les courbes de pyrolyse du faciès Organic Zone du Bucomazi sont généralement caractéristiques de roches mères en cours de production, dont le bitume formé a quitté la roche (faible proportion de composés solubles). Cette situation est celle de tous les échantillons du sondage AAE (2736, 2770 et 2778) et d'une partie seulement des échantillons du sondage AAF (3128). En effet, d'une part, l'échantillon AAF 3126 se comporte à la fois comme roche mère et comme roche réservoir car le bitume formé au cours de l'enfouissement est resté confiné dans la roche mère et d'autre part, l'échantillon AAF 3128 se comporte essentiellement comme une roche réservoir car il contient du bitume en très forte proportion.

Les échantillons du Vermelha se comportent soit comme des roches réservoirs (AAE 2022), soit comme des roches mères en cours de production (AAE 1928). Les grès de Kinkasi peuvent être des roches réservoirs imprégnées (AKA 1162) ou des roches à kérogène de type III (AAE 1723).

Les Black Shales du Iabe sont des roches mères potentielles (AAP 680) présentant par endroits de faibles accumulations d'huile très immature (AAP 592).

V.2.2.1. QUANTITE ET PROPORTION DE BITUME

Les teneurs en bitume des échantillons de roche peuvent être mesurées directement par pyrolyse comparative. En utilisant cette méthode, la teneur en matière organique extraite au dichlorométhane est en effet représentée de manière satisfaisante par la somme des fractions S1 (hydrocarbures légers C₁₋₂₅), S1' (hydrocarbures lourds C₂₀₋₄₀) et S2' (résines & asphaltènes) déterminées par pyrolyse comparative (§ III.2.3). Le détail des valeurs de l'indice *IKB* (proportion de bitume en place) est illustré par les logs géochimiques (annexes V.2) tandis que les valeurs moyennes des teneurs en bitume en place sont données dans les tableaux des annexes V.3.3 (kg/Tonne roche) et V.3.4 (10⁶ T/km²).

Les teneurs moyennes en bitume sont très élevées dans le Bucomazi Organic Zone (10-15 kg/T roche), dans la partie profonde du sondage AAG (Bucomazi gréseux: 7 kg/T) et dans les grès de Kinkasi des sondages AKA et ALA (9.5-13 kg/T). Les teneurs en bitume sont par contre nettement plus faibles pour les Black Shales du Iabe (1-4 kg/T), pour la majeure partie du

faciès gréseux du Bucomazi (0-1.6 kg/T) et pour les formations Chéla et Mavuma (1 Kg/T).

En étudiant les teneurs absolues et relatives du bitume en place, par rapport à la matière organique totale (annexes V.3.3 & 6), on distingue rapidement les principaux horizons de roches réservoirs. La formation Kinkasi apparaît comme étant formée essentiellement de roches réservoirs imprégnées, dans les sondages AKA et ALA (99% de bitume et potentiel pétrolier négligeable: $S_2 < 0.20$ kg/T roche). Les formations Vermelha et Mavuma apparaissent comme étant partiellement des roches réservoirs (59 à 76% de bitume). Dans l'Infrasalifère, le Chéla contient 39% de bitume et les carbonates du faciès Toca, de 17 à 50%. Cependant dans ces formations, les quantités de bitume en place sont très faible (1.11 kg/T pour le Chéla et 0.01-0.06 kg/T pour le Toca), de sorte qu'elles n'ont aucun intérêt pétrolier. Les faciès Organic Zone et gréseux du Bucomazi contiennent jusqu'à 50% de bitume, par rapport à la matière organique totale; mais leur potentiel pétrolier résiduel est élevé (42-112 kg/T pour le faciès Organic Zone et 3-50 kg/T pour le faciès gréseux). Le Bucomazi serait donc constitué de roches mères en cours de production. Cette conclusion sera précisée par après.

Le détail des imprégnations en bitume est fourni par les valeurs de l'indice *IKB* (logs géochimiques, annexe V.2.2). On remarque que dans le Vermelha, il existe deux niveaux imprégnés contenant de 50 à 90% de bitume: les intervalles 1922-1942m et 2008-2022 m. Cependant les niveaux 1922-1928 et 2022-2041 m ont un potentiel pétrolier résiduel non négligeable ($S_2 = 1-60$ kg/T roche). La formation Vermelha contient donc des horizons de roches réservoirs et des horizons de roches mères.

V.2.2.3. QUALITE DU BITUME (Indices *IAH* ET *IQH*)

Les indices *IAH* et *IQH* représentent respectivement la proportion d'hydrocarbures dans le bitume et la proportion d'hydrocarbures légers dans l'ensemble des hydrocarbures. Leurs valeurs moyennes IAH_m et IQH_m ont été calculées pour les différentes formations du Bas Zaïre - Angola (annexe V.3.2 et fig.V.2.11).

Dans le Bucomazi Organic Zone, le bitume en place est riche en hydrocarbures légers ($IQH_m = 0.79-0.90$) et relativement pauvre en résines & asphaltènes ($IAH_m = 0.5-0.6$). Dans le faciès gréseux du Bucomazi, le bitume du sondage AAG est plus riche en hydrocarbures lourds ($IQH_m = 0.55-0.7$) et en résines & asphaltènes ($IAH_m = 0.21-0.37$), tandis que le bitume du sondage AAA

a une composition relativement proche de celle de l'Organic Zone ($IQH_m=0.83$ et $IAH_m=0.47-0.59$)

Le bitume des Black Shales du Iabe, y compris l'horizon Liawenda, est pauvre en hydrocarbures légers ($IQH_m=0.44-0.52$) et riche en résines & asphaltènes ($IAH_m=0.19-0.53$). Cette situation est caractéristique d'un bitume de roche à kérogène immature (Tissot & Welte, 1984).

L'huile des roches réservoirs du Mavuma, du Vermelha et du Kinkasi (sondages AKA et ALA) est caractérisée par des valeurs élevées des indices IAH_m et IQH_m (> 0.75). Ces huiles sont plus pauvres en résines & asphaltènes que le bitume des formations de roches mères du Bucomazi. D'autre part, elles sont nettement plus riches en hydrocarbures légers que le bitume des Black Shales. En supposant que la majorité de cette huile provient du Bucomazi ou des Black Shales, ces différences de composition ne doivent pas nous étonner. Il est en effet bien connu que, lors des migrations, les hydrocarbures légers sont mobilisés le plus facilement et que les composés polaires (résines & asphaltènes) sont adsorbés sélectivement par les argiles. Il en résulte une séparation chromatographique naturelle lors de l'expulsion du bitume de la roche mère, ce qui provoque un appauvrissement en résines & asphaltènes et un enrichissement relatif en hydrocarbures (Mackenzie & al., 1983; Leythaeuser & al., 1984; Tissot & Welte, 1984).

Le bitume de la formation Chéla est relativement riche en résines & asphaltènes et sa composition se rapproche ainsi de celle du bitume de l'Organic Zone (sondage AAE). Cette formation est considérée comme roche réservoir servant de drain pour le bitume produit dans le Bucomazi.

V.2.2.4. DISTRIBUTION DES HYDROCARBURES PAR PYRO-CHROMATOGRAPHIE

La distribution de l'ensemble des hydrocarbures du bitume est obtenue par pyro-chromatographie en phase gazeuse, selon la méthode décrite au § III.1.2. Les pyro-chromatogrammes *S1+S2 du bitume* représentent la distribution des hydrocarbures libres ou adsorbés de C_{10} à C_{35} , superposés aux produits de pyrolyse des résines & asphaltènes. Le bitume de 7 échantillons des sondages AAE et ALA a été étudié de manière détaillée par cette méthode (fig.V.2.12). Les produits de pyrolyse des résines & asphaltènes perturbent généralement peu la distribution de l'ensemble des hydrocarbures libres ou adsorbés, sauf pour l'échantillon AAE 680 des Black Shales, qui est très pauvre en hydrocarbures libres ou adsorbés. Les données concernant ces analyses sont reprises à l'annexe V.5.

Le bitume du Bucomazi Organic Zone (AAE 2736-2770) contient une forte proportion d'hydrocarbures légers (entre C_{13} et C_{20}) et est riche en isoprénoïdes (ipC_{13-20}). Le rapport Pristane/Phytane (ipC_{19}/ipC_{20}) est très élevé (3-5); ce qui pourrait indiquer que ces kérogènes sont assez évolués (Tissot & Welte, 1984), bien que ce paramètre puisse dépendre d'autres facteurs (Leythaeuser & al., 1984). Les valeurs du *CPI* (Carbon Preference Index) sont proches de l'unité (pas de préférence pair-impair). La richesse en isoprénoïdes (52-56% du total des hydrocarbures) est également caractéristique de roches à kérogène de type I-IIa (Burnham & al., 1982).

Le Chéla (AAE 2674), situé juste sous le Loême salifère, contient un bitume relativement riche en hydrocarbures de C_{25} à C_{35} , avec un rapport phytane/ nC_{18} proche de ceux des hydrocarbures du Bucomazi.

Le bitume de l'échantillon AAE 1928 du Vermelha montre une distribution d'hydrocarbures bimodale. Il contient tout d'abord des alcanes normaux et des isoprénoïdes, en C_{11-15} , en concentration importante. Ce premier groupement semble superposé à une série d'alcanes allant jusque C_{33} , en concentration individuelle plus faible. Ce bitume pourrait avoir deux origines différentes; la première partie (C_{15-}) provenant directement du kérogène de l'échantillon (production in situ) et l'autre (C_{15+}) ayant été apportée par migration. En effet cette huile a une distribution des nC_{15+} similaire à celle de l'huile de la roche réservoir AAE 2022. Les rapports pristane/ nC_{17} et phytane/ nC_{18} sont également proches de ceux relevés à 2022 m (fig.V.2.13).

Dans le réservoir du Kinkasi, on détecte une distribution nettement bimodale des alcanes, avec absence d'alcanes en C_{16} et C_{17} . La signification de cette distribution n'est pas claire.

Le bitume du Iabe Tertiaire ne contient pratiquement pas d'hydrocarbures libres. Les produits analysés correspondent principalement au pyrolysate des résines & asphaltènes car ils sont constitués de paires alcanes-alcènes (les alcènes sont absents dans les huiles naturelles).

V.2.2.5. CARACTERISATION DES RESINES & ASPHALTENES

La caractérisation du type des résines & asphaltènes par le paramètre *IH* calculé pour le pyrolysate S2' est délicate, car les valeurs de *IH* sont peu reproductibles (§ III.2.5.1). Par contre, cette caractérisation

est possible à l'aide des paramètres cinétiques E et n de la courbe de pyrolyse S2' obtenue en pyrolyse comparative (§ IV.4.4). L'état d'évolution des résines & asphaltènes est donné par le paramètre T_{Max} du pyrolysats S2'. Les pyro-chromatogrammes S2 du bitume donnent également des informations complémentaires.

A. Paramètre T_{Max} du pyrolysats S2'

Les valeurs du T_{Max} des résines & asphaltènes présentent une certaine corrélation avec les T_{Max} des kérogènes dont ils sont issus (fig.V.2.14). Les échantillons dont le bitume formé au cours de la maturation du kérogène n'a pas été contaminé par des accumulations d'huile de provenance extérieure (Indice de Migration $IMA < +0.05$), montrent en général une différence relativement faible entre les valeurs de T_{Max} du kérogène et des résines & asphaltènes (inférieure à $10^{\circ}C$). De cette manière, l'évolution de la maturité des résines & asphaltènes avec la profondeur est relativement similaire à celle du kérogène.

B. Caractérisation par les paramètres cinétiques

La caractérisation cinétique des résines & asphaltènes est réalisée par l'étude des données cinétiques dans les diagrammes $n-E$ et $(E/n)-T_{Max}$ (le paramètre T_{Max} peut être considéré comme un paramètre cinétique). Le type et l'état de maturité des résines & asphaltènes des échantillons du Bas Zaïre - Angola sont étudiés dans ce type de diagramme (fig.V.15a-c). Les valeurs des paramètres cinétiques sont reprises aux annexes V.1.5. Les ajustements de quelques courbes théoriques aux courbes de pyrolyse expérimentales des résines & asphaltènes sont illustrés à l'annexe V.4.

En considérant les résines & asphaltènes du faciès Organic Zone du Bucomazi, on constate que leur type dépend assez étroitement du type de kérogène en place (fig.V.2.15a). Dans le sondage AAE, ils sont franchement de type I lacustre (Indice IT du kérogène: 1.0-1.3). Dans le sondage AAF, ils sont d'un type intermédiaire I lacustre - IIa marin (AAF 3126-3127, IT=2.0-1.1), ou de type IIb mixte (AAF 3130, IT=2.1). Dans le sondage AAO, ils sont en moyenne, de type IIa marin (I-IIa pour IT=1-1.4, IIa pour IT=1.9-2.2 et IIa-IIb pour IT=2.4-2.5). Leur état d'évolution est immature pour le sondage AAF et mature pour une partie des échantillons du sondage AAO. Les échantillons du sondage AAE ont donné au total trois valeurs de

TMax pour le pic S2', qui correspondent toutes à la Zone à Huile (annexe V.1.5).

Pour le Bucomazi gréseux (fig.V.2.15b), les quelques résultats obtenus concernent des résines & asphaltènes de type I (partie profonde du sondage AAG entre 2268 et 2344 m, IT=1.0-1.3) et de type IIa pour les autres échantillons des sondages AAA et AAG (IT=2.4-2.0, fig.V.2.15b). Ils sont relativement immatures au dessus de 2100 m et ils approchent de la limite inférieure de la Zone à Huile à partir de 2250 m.

Les Black Shales du Iabe n'ont donné que quelques résultats cinétiques pour les résines & asphaltènes (fig.V.2.15a). Dans le sondage AAP, l'échantillon prélevé à 630 m contient des résines & asphaltènes de type IIa (IT=2.3 pour le kérogène), tandis que l'échantillon prélevé à 850 m en contient de type III (IT=2.6, mais kérogène de type III d'un point de vue cinétique). Les échantillons des Black Shales du sondage AAA (fig.V.2.15b) contiennent des résines & asphaltènes de type IIa (IT=2.4-2.5, mais kérogène de type IIa d'un point de vue cinétique). Les résines & asphaltènes des Black Shales sont immatures dans les trois sondages (AAA, AAE et AAP) et pour tous les échantillons qui ont donné une valeur au paramètre *TMax* du pyrolysats S2' (*TMax* compris entre 401 et 431°C).

Dans les niveaux de roches réservoirs (fig.V.2.15c), les résines & asphaltènes de l'huile des formations Mavuma, Vermelha et Kinkasi sont généralement de type IIa, à la limite inférieure de la Zone Immature pour le Kinkasi (AKA, ALA) et dans la Zone à Huile pour le Vermelha (AAE 1931-1942). Le Vermelha doit cependant faire l'objet d'une considération particulière car il comporte deux groupes de résines & asphaltènes de type et de niveau de maturité différent (fig.V.2.15c). L'intervalle 1922-1928 m contient des résines & asphaltènes de type IIb immature, tandis ceux de l'intervalle 1931-1942 m sont de type IIa mature (équivalent de la Zone à Huile).

Dans l'Infrasalifère, le Chéla contient des résines & asphaltènes de type intermédiaire IIa-IIb mature.

C. Caractérisation par pyro-chromatographie

Les pyro-chromatogrammes des résines & asphaltènes (fraction S2 du bitume) sont obtenus comme décrit au chapitre III.3.2., à partir du bitume extrait au dichlorométhane (fig.V.2.16; annexe V.5). Excepté pour l'échantillon AAE 680, les pyro-chromatogrammes contiennent tous les pics

d'alcanes en $nC_{18}+$, caractéristiques des hydrocarbures lourds non complètement désorbés lors de l'extraction thermique à 360°C. Les produits de pyrolyse des résines & asphaltènes ne sont donc indentifiables que jusque nC_{18} (paires alcane+alcène).

Les résines & asphaltènes du Bucomazi Organic Zone (AAE 2736-2770) contiennent une proportion relativement importante d'isoprénoïdes (5.5-8.8%), de même que ceux des Black Shales du Iabe (AAE 680). Ils s'en différencient cependant par un niveau de maturité plus élevé comme le montre la concentration plus faible en aromatiques et les rapports alcènes/alcanes et pristène-(1+2)/ nC_{17s} ($s = \Sigma$ alcanes + alcènes) également plus faibles (fig.V.2.17a & b). Ces relations sont assez similaires à celles qui existent entre les pyrolysats des kérogènes de ces deux niveaux de roches mères.

Les résines & asphaltènes des formations Kinkasi et Vermelha sont caractérisés par une concentration très faible en isoprénoïdes et en aromatiques (fig.V.2.17a). Les résines & asphaltènes des échantillons ALA 1272 et AAE 2022 seraient relativement matures (concentration en aromatiques et rapport pristène-(1+2)/ nC_{17s} faibles, fig.V.2.17a & b). Les résines & asphaltènes de l'échantillon AAE 1928 se distinguent des précédents par des rapports ip/n (alcanes+alcènes) plus élevés (ipC_{18s}/nC_{16s} , ipC_{16s}/nC_{15s} ...) (annexe V.5.C).

V.2.2.6. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS PRELIMINAIRES

Parmi l'ensemble des niveaux contenant de la matière organique, il est possible de distinguer plusieurs horizons de roches mères et de roches réservoirs:

- Les faciès Organic Zone et gréseux du Bucomazi sont des roches mères en phase de production d'huile ou au début de celle-ci.
- Les Black Shales du Iabe sont des roches mères potentielles qui ne sont pas encore entrées dans la phase de production.
- Dans le Vermelha du sondage AAE, il existe encore deux niveaux très limités de roches mères en cours de production (1922-1931 m et 2022-2030 m). Le reste de la formation Vermelha est constitué de niveaux de roches réservoirs imprégnées.
- Dans les sondages AKA et ALA, la formation Kinkasi est constituée essentiellement de roches réservoirs imprégnées. Dans le sondage AAE, les grès de Kinkasi ne sont pratiquement pas imprégnés.

Les indices *IAH* et *IQH* permettent de distinguer l'huile des roches réservoirs du bitume des roches mères, d'après leurs teneurs respectives en hydrocarbures légers et en résines & asphaltènes.

L'étude de la distribution des hydrocarbures montre que le bitume des roches mères du Bucomazi présente toutes les caractéristiques des bitumes matures. Dans le Vermelha, l'huile des réservoirs a deux origines différentes: la première source serait le niveau de roche mère interne à 1922-1931 m et la seconde serait une roche mère externe, dont l'huile a été apportée par migration.

La caractérisation du type et de l'état d'évolution des résines & asphaltènes a été réalisée par la combinaison des méthodes de pyrolyse comparative et d'analyse cinétique développées aux chapitres III & IV et par l'étude détaillée de quelques pyrolysats. Le *T_{Max}* du pic S2', les paramètres cinétiques *E* et *n* et la composition des pyrolysats montrent que les résines & asphaltènes des roches à kérogène sont généralement de type similaire et d'un état d'évolution équivalent à celui des kérogènes dont ils sont issus. L'huile des réservoirs du Kinkasi et une partie de l'huile du Vermelha semble avoir été produite à partir de roches mères de type IIa. Le niveau 1928 m dans le Vermelha contient une huile dont les résines & asphaltènes sont de type IIb. Elle aurait été produite sur place car ce même niveau est riche en kérogène de type IIb.

Les méthodes de pyrolyse comparative et d'analyse cinétique du pyrolysat des résines & asphaltènes ont été appliquées ici pour la première fois dans la cadre d'une étude géochimique d'échantillons de forages pétroliers. Ces méthodes originales ont permis d'obtenir rapidement de nombreuses données concernant la composition, l'origine et l'état d'évolution du bitume. Avant le développement de ces méthodes, il était impossible d'obtenir ces informations, uniquement par pyrolyse Rock Eval. Par les méthodes classiques, ces mêmes résultats auraient demandé de longues et délicates opérations d'extraction, de séparation et d'analyse, avec un appareillage relativement complexe. Grâce à la méthode de pyrolyse comparative, ces données peuvent actuellement être obtenues de manière presque routinière, en effectuant deux analyses pour chaque échantillon et en effectuant le traitement cinétique des données de pyrolyse. Ces avantages de rapidité et de facilité font que ces nouvelles méthodes de pyrolyse comparative et d'analyse cinétique constituent un apport important à l'étude du bitume des roches à kérogène et de l'huile des roches réservoir.

V.3. PRODUCTION ET MIGRATION DU PETROLE

L'étude quantitative de la production de bitume par la roche mère et de la migration de l'huile vers les roches réservoirs est d'une importance capitale pour la recherche pétrolière. La pyrolyse comparative et la méthode d'estimation quantitative de la production de bitume par le kérogène à partir du calcul de l'Indice de Production Estimée *IPE* sont des outils qui permettent d'estimer l'importance et l'efficacité de la migration primaire des produits pétroliers depuis les roches mères, jusqu'aux roches réservoirs (§ III.4).

V.3.1. PRINCIPE DE L'ETUDE QUANTITATIVE DES MIGRATIONS

La proportion de bitume en place dans une roche mère est représentée par l'indice *IKB*. En l'absence de migration, cet indice représente la production réelle de bitume par le kérogène ou *Production Observée*. Dans la majorité des roches mères qui ont atteint le niveau de maturité du début de la Zone à Huile, l'indice *IKB* ne représente plus la production réelle du bitume, car celui-ci a tendance à migrer vers des roches plus poreuses; une proportion importante des produits de décomposition du kérogène est libérée sous forme de gaz qui ne peut être analysé en routine au moyen de la méthode Rock Eval. La production théorique du bitume (huile+gaz) est estimée par le calcul de l'*Indice de Production Estimée IPE* (§ III.4.2) ou du *Taux de Transformation* (Pelet, 1985). Le calcul de l'indice *IPE* s'est cependant avéré plus précis et d'une application plus générale que le calcul du *Taux de Transformation*. En comparant l'Indice de Production Estimée *IPE* avec l'indice du bitume en place *IKB*, on détermine pour chaque échantillon, l'*Indice de Migration IMA* ($IMA=IKB-IPE$; § III.4.3). L'indice *IMA* prend des valeurs négatives lorsque le bitume formé par le kérogène a été expulsé de la roche mère et des valeurs positives lorsque de l'huile s'est accumulée dans une roche, sans y avoir été produite par le kérogène de celle-ci. Lorsque le bitume produit est resté en place, l'indice *IMA* est faible ou nul. L'indice *IPE* peut également servir à déterminer si un niveau est déjà entré en phase de production: la limite des 35-50% de production théorique constitue l'équivalent du début de la Zone à Huile, selon le type de kérogène (tabl.III.4.3). Les valeurs détaillées de ces indices sont reprises à l'annexe V.1.3, et illustrées par les logs de

l'annexe V.2.2. Les valeurs moyennes IPE_m par formation sont reprises à l'annexe V.3.2.

Les potentiels pétroliers initiaux et produits peuvent être calculés à partir de l'indice IPE et du potentiel pétrolier résiduel S_2 mesuré au Rock Eval. Par différence entre les quantités de bitumes produites par le kérogène et les quantités de bitume en place dans la roche, on obtient pour chaque échantillon, les quantités de bitume drainé ou accumulé (kg/Tonne de roche). Les valeurs détaillées du potentiel pétrolier initial, résiduel, produit et migré sont données à l'annexe V.1.3 et illustrées aux logs de l'annexe V.2.3. Leurs valeurs moyennes par formation sont reprises à l'annexe V.3.3.

Pour estimer les quantités totales d'huile produite dans une formation ou accumulée dans celle-ci, les valeurs moyennes des potentiels pétroliers sont exprimées en $10^6 T/km^2$ (annexe V.3.4). Dans ce cas, on considère un volume cylindrique de $1 km^2$ de surface et dont la hauteur correspond à l'épaisseur de la formation à l'endroit considéré (la densité moyenne des roches sédimentaires étant de 2.65 à 2.80, annexe V.3.1). Les valeurs obtenues dépendent de la bonne représentativité de l'échantillonnage (intervalles aussi réguliers que possible entre les échantillons).

V.3.2. BILAN GLOBAL DE LA PRODUCTION, EXPULSION ET ACCUMULATION DU PETROLE

V.3.2.1. PRINCIPES

En considérant globalement les formations pétrolières, il est intéressant de pouvoir calculer d'une part, les quantités de bitume produits par le kérogène des roches mères et expulsé migré vers des roches plus poreuses et d'autre part, les quantités d'huile accumulée dans les roches réservoirs. Pour cela, on dispose des données de pyrolyse comparative et de l'estimation quantitative de la production. Les données de base sont le potentiel pétrolier résiduel $S_{2_{rea}}$ et les teneurs en *bitume en place*, mesurées par pyrolyse comparative. Le potentiel pétrolier initial S_{2_0} est calculé par la méthode de la Production Estimée. Le potentiel pétrolier produit $S_{2_{pr}}$ est calculé par différence:

$$S_{2_{pr}} = S_{2_0} - S_{2_{rea}}$$

Par comparaison avec la teneur en bitume en place, on calcule le bilan de l'ensemble des phénomènes de production et migration:

$$\begin{aligned} S2_{Pr} - \text{Bitume en Place} &= S2_{\text{accumulé}} \quad (\text{valeurs positives}) \\ &= S2_{\text{expulsé}} \quad (\text{valeurs négatives}) \end{aligned}$$

Le potentiel $S2_{exp}$ représente la production utile du pétrole: celui qui a pu migrer vers les roches réservoirs, pour constituer éventuellement des gisements pétroliers. Le potentiel $S2_{acc}$ représente la quantité de bitume qui a été apportée dans une formation de roches réservoirs, par migration.

L'importance relative de la genèse du pétrole dans une formation sédimentaire peut être exprimée de deux manières:

- L'Indice moyen de Production Estimée IPE_m qui donne l'état d'évolution moyen de la réaction de transformation du kérogène en pétrole, pour tous les échantillons d'une même formation (annexe V.3.2).
- Le *Taux de Production* qui donne l'importance de la genèse du pétrole dans une formation de roches mères:

$$\text{Taux de Production} = (S2_{Pr} / S2_o) \times 100 \quad (\%)$$

Celui-ci est à rapprocher de l'indice PGI (Petroleum Generation Index) de Cooles & al. (1985).

Ces deux expressions de la genèse du pétrole dans les roches mères ne sont pas exactement équivalentes. L'Indice IPE_m représente la moyenne du rapport (*potentiel produit / potentiel initial*), de tous les échantillons de la formation considérée, mais il ne tient pas compte d'éventuelles différences quantitatives de production entre les échantillons. Le *Taux de Production* considère la production pétrolière globale de l'ensemble de la formation, en intégrant les différentes valeurs du potentiel produit $S2_{Pr}$.

L'efficacité de la migration primaire est mesurée par le *Taux d'Expulsion* du pétrole formé dans la roche mère:

$$\text{Taux d'Expulsion} = (S2_{Exp} / S2_{Pr}) \times 100 \quad (\%)$$

Cette expression est équivalente à l'indice *PEE* (Petroleum Expulsion Efficiency) de Cooles & al. (1985).

Lorsque les quantités de bitume en place sont supérieures aux quantités produites in situ, il convient de calculer un *Taux d'Accumulation* du pétrole:

$$\text{Taux d'Accumulation} = (S2_{acc} / \text{Bitume en place}) \times 100 \quad (\%)$$

V.3.2.2. PRODUCTION PETROLIERE DES FORMATIONS DE ROCHES MERES

L'étude de l'indice moyen *IPE_m* montre que le faciès Organic Zone du Bucomazi est déjà entré en phase de production, et tout spécialement dans le sondage AAO (*IPE_m* = 0.36 pour AAE, 0.33 pour AAF et 0.57 pour AAO). Le faciès gréseux du Bucomazi a eu une production légèrement moindre (*IPE_m*=0.17-0.41) mais on peut considérer qu'il est au début de la phase de production. D'autre part, les Black Shales du Iabe ont des indices *IPE_m* beaucoup plus faibles (0-0.12); on peut considérer qu'ils ne sont pas encore entrés dans la phase de production.

Les valeurs des potentiels pétroliers initiaux *S2_o*, résiduels *S2_{rés}*, produits *S2_{pr}*, expulsés *S2_{exp}* et accumulés *S2_{acc}* ainsi que les teneurs du bitume en place sont données pour chaque formations, en Kg/T roche (annexe V.3.3) et 10⁶T/Km² (annexe V.3.4). Les proportions relatives du bitume en place ainsi que les Taux de Production, d'Expulsion et d'Accumulation sont donnés à l'annexe V.3.6 et illustrés à la fig.V.3.2. Les autres paramètres contenus dans ces annexes et figures sont discutés par la suite.

Les potentiels pétroliers résiduels, produits et migrés des formations du secteur Bas Zaïre - Angola dans les différents sondages étudiés sont tout d'abord illustrés à la figure V.3.1. La quantité totale de bitume en place dans une formation comprend le bitume produit par le kérogène du niveau considéré (production in situ) mais qui est resté en place, ainsi que les accumulations d'huile migrée (produite à l'extérieur du système considéré). En présentant les résultats du secteur Bas Zaïre - Angola de cette manière, on met à nouveau en évidence les deux principaux niveaux de roches mères (Bucomazi, et Black Shales), le niveau secondaire

de production (Vermelha) et les niveaux de roches réservoirs (Vermelha dans le sondage AAE et Kinkasi dans les sondages AKA et ALA.).

De même, les proportions de bitume en place et les taux de Production et d'Expulsion mettent en évidence les principales zones de production et d'expulsion du pétrole: Les Taux d'Expulsion varient selon les formations, entre 40 et 100% pour le Bucomazi et entre 0 et 39% pour les deux subdivisions des Black Shales du Iabe, mais entre 0 et 0.72% pour l'ensemble des Black Shales (annexe V.3.6). Les Taux d'Accumulation supérieurs à 95% indiquent les formations de roches réservoirs: le Kinkasi des sondages AKA et ALA, le Vermelha et le faciès Toca du Bucomazi. Les Black Shales du sondage AAP entre 592 et 890 m de profondeur ont également un Taux d'Accumulation très élevé.

L'étude du bilan des productions et migrations permettent de classer les formations d'après l'importance de leur production utile (celle qui a quitté la formation de roches mères: $S_{2_{exp}}$):

- le niveau dont la production utile a été la plus importante est le faciès Organic Zone du Bucomazi, avec une quantité totale de bitume expulsé $S_{2_{exp}}$, respectivement de 5.56, 9.44 et 10.45 $10^6 T/Km^2$ pour les sondages AAE, AAF et AAO (annexe V.3.4).
- Le faciès Organic Zone a eu une production utile plus faible : $S_{2_{exp}} = 0.38$ à 3.19 $10^6 T/Km^2$ selon les niveaux.
- Les Black Shales du Iabe ont déjà produit une huile immature en quantité non négligeable, mais il n'y a qu'une faible proportion de celle-ci qui a quitté l'ensemble de la formation. Dans le sondage AAP, la quantité d'huile drainée dans l'intervalle AAP 890-1234 m (2.67 $10^6 T/km^2$) est presque équivalente à celle qui se trouve en accumulation dans l'intervalle AAP 592-890 m (3.19 $10^6 T/km^2$., fig V.3.1; annexe V.3.4). Le bilan global pour l'ensemble des Black Shales dans le sondage AAP est même légèrement négatif: la quantité d'huile en place est supérieure de 0.53 $10^6 T/Km^2$ à celle qui a été produite par le kérogène lors de son enfouissement. Pour le sondage AAE, le bilan est très légèrement positif ($S_{2_{exp}} = 0.02$ $10^6 T/Km^2$).

D'autre part, l'huile des Black Shales est dans l'ensemble pauvre en hydrocarbures légers et riche en résines & asphaltènes (indices IAH et IQH < 0.55, fig.V.2.11). Elle a la même composition globale dans l'intervalle 890-1234 m que dans l'intervalle 592-890 m. L'huile accumulée entre 592 et 890 m dans le sondage AAP n'a par

conséquent pas subi d'enrichissement en hydrocarbures légers ni d'appauvrissement en résines & asphaltènes, comme c'est le cas pour l'huile des réservoirs du Vermelha et du Kinkasi (indices IAH et IQH > 0.70, fig.V.2.11). Elle ne peut donc provenir de la même source que cette dernière.

- Les grès du Vermelha se comportent à la fois comme roche mère et comme roche réservoir dans le sondage AAE: Ils ont un potentiel pétrolier résiduel non négligeable ($S_2 = 2.38 \cdot 10^6 T/Km^2$) et leur production en bitume est significative, bien que faible ($S_{2_{Pr}} = 0.45 \cdot 10^6 T/Km^2$). Le bitume produit est resté en place, en se mélangeant à l'huile migrée.

V.3.3. DETAIL DE LA PRODUCTION, EXPULSION ET ACCUMULATION DU PETROLE

V.3.3.1. PRINCIPES

Dans une formation de roches mères en cours de production, tous les niveaux n'ont pas nécessairement les mêmes caractéristiques pétrographiques. Certains niveaux limités peuvent avoir un potentiel pétrolier plus faible et une porosité plus élevée, jouant ainsi le rôle de drains pour les roches mères avoisinantes. Si ces drains ne sont pas en communication avec l'extérieur, ils constituent alors des réservoirs internes qui peuvent absorber une proportion importante du bitume produit à proximité: *Bitume "Transfert Interne"*. De plus, il se peut qu'une proportion importante du bitume produit par un échantillon de roche n'ait pas été expulsé et s'est accumulée sur place: *Bitume non Mobilisé*.

Pour pouvoir calculer les quantités de bitume non mobilisés ou transférés à l'intérieur de la formation, on dispose d'une part des données globales du bilan de la migration pour l'ensemble des formations: $S_{2_{acc}}$ et $S_{2_{exp}}$ et d'autre part, des données détaillées de la somme des teneurs en bitume expulsé: *Total Expulsé* (ensemble des échantillons dont les valeurs de l'Incice IMA sont négatives) et de la somme des teneurs en bitume accumulé: *Total Accumulé* (ensemble des échantillons dont les valeurs de l'Indice IMA sont positives).

Les teneurs en bitume non mobilisé correspondent aux teneurs en bitumes en place, diminuées de la somme des teneurs en bitume accumulé:

$$\text{Bitume non mobilisé} = \text{Bitume en place} - \text{Total accumulé}$$

La différence entre le bilan global du bitume expulsé et la somme des teneurs en bitume expulsé correspond au bitume qui a été transféré de niveaux de roches mères vers des niveaux de roches réservoirs à l'intérieur de la formation considérée:

$$\text{Transfert Interne} = \text{Total expulsé} - \text{Bilan expulsé} (S2_{acc})$$

Pour pouvoir déterminer l'importance relative de ces phénomènes de transfert interne et d'immobilisation du bitume produit dans une roche mère, nous proposons de définir deux nouveaux indices de migration:

$$\text{Taux de Transfert} = (\text{Bitume "transfert interne"} / S2_{pr}) \times 100 \quad (\%)$$

$$\text{Taux d'Immobilisation} = (\text{Bitume non mobilisé} / S2_{pr}) \times 100 \quad (\%)$$

La somme des Taux d'Expulsion, de Transfert et d'Immobilisation doit être égale à 100%. Il faut cependant remarquer que ces taux constituent des indices de migration qui expriment uniquement le bilan final de l'ensemble des mouvements du bitume. Ils ne permettent pas de tenir compte des éventuels mouvements latéraux du bitume au sein même de la formation. Par exemple, pour une roche à kérogène mature montrant une absence d'expulsion, il ne peut être exclu que le bitume produit en place ait bien été expulsé et qu'il ait été remplacé en proportion équivalente, par du bitume produit à faible distance. Cette situation a en effet déjà été mise en évidence à proximité de l'interface entre une roche mère et un corps gréseux pouvant servir de drain (Leythaeuser & al., 1984).

V.3.3.2. ETUDE DETAILLEE DE LA PRODUCTION ET MIGRATION DU PETROLE DANS LES FORMATIONS DU BAS ZAIRE - ANGOLA

Le détail des teneurs en bitume accumulé, non mobilisé, transféré et expulsé des formations du bas Zaïre - Angola sont données à l'annexe V.3.5. Les valeurs des Taux de Transfert et d'Immobilisation sont données à l'annexe V.3.3.

Le diagramme en barre des Taux d'Expulsion, de Transfert et d'Immobilisation (fig.V.3.2) illustre les différentes caractéristiques des formations du Bas Zaïre - Angola. Celles-ci sont discutées en référence à

une série de six modèles (fig.V.3.3), qui permettent de visualiser la destination du bitume produit dans les formations de roches mères et la provenance du bitume dans les roches réservoirs.

Le faciès Organic Zone du Bucomazi est constitué de roches mères actives, dont une fraction importante du bitume produit a été expulsé. Le Taux d'Expulsion est plus élevé dans le sondage AAE (75%), que dans les sondages AAF et AAO (40 et 42%). Cette différence s'explique par le fait que dans les sondages AAF et AAO, une partie du bitume expulsé des niveaux de roches mères s'est accumulé dans des niveaux gréseux ayant joué le rôle de réservoirs internes (taux de transfert = 22-16%; modèle A₂, fig.V.3.3). Dans le sondage AAE par contre, la présence de passées gréseuses dans les argilites aurait favorisé le drainage du bitume car le Taux de Transfert est nul et le Taux d'Immobilisation (25%) est plus faible que dans les deux autres sondages (34-42%; modèle A₁, fig.V.3.3).

On peut donc supposer que dans le sondage AAE, les passées gréseuses étaient ouvertes et connectées à des niveaux perméables qui ont assuré le transport de l'huile vers d'autres formations. Dans les sondages AAF et AAO, ces passées gréseuses seraient moins nombreuses, lenticulaires ou peu poreuses.

Le faciès gréseux du Bucomazi présente peu ce phénomène de transfert dans des réservoirs internes: les Taux de Transfert sont au maximum de 6% (modèles A₁ - A₂). Les Taux d'Immobilisation sont du même ordre de grandeur que celui du faciès Organic Zone (19-41%), avec cependant un Taux d'Immobilisation nul dans la partie profonde du sondage AAA. Il en résulte que les Taux d'Expulsion sont compris entre 55 et 99.9%, avec une valeur moyenne de 72%. La lithologie (argilites, grès et carbonates) a été plus favorable au drainage des produits pétroliers que dans les argilites de l'Organic Zone. Dans la partie profonde du sondage AAA, l'efficacité exceptionnelle de la migration primaire correspond à un niveau d'argilites de 2-3 m d'épaisseur, enclavé dans des grès.

Dans les Black Shales, il n'y a qu'une faible proportion du bitume produit qui a réellement quitté la formation. En considérant l'ensemble des Black Shales (Iabe Tertiaire et Crétacé avec l'horizon Liawenda), on calcule un Taux d'Accumulation de 7.89% pour le sondage AAP et un Taux d'Expulsion de 0.72% pour le sondage AAE. La majeure partie du bitume qui a pu être mobilisé, s'est accumulé à proximité de son lieu de production, sans quitter la formation. Ce transfert interne assure ainsi une sorte d'équilibre de concentration au sein des Black Shales (modèle B₂). Cet équilibrage se serait effectué par migration en phase huile (saturation des

pores en huile et mouvement de la phase huileuse) car on n'observe pas de changements importants de composition entre les bitumes des différents niveaux des Black Shales. Ce mécanisme est similaire au mécanisme d'expulsion proposé par Leythaeuser & al. (1988), pour des roches mères du Kimméridgien, contenant une matière organique d'origine marine (type IIa). Une expulsion en solution dans l'eau intersticielle aurait provoqué une séparation chromatographique des constituants de l'huile (Leythaeuser & al. 1984).

L'expulsion de l'huile dans les Black Shales n'a pas été suffisante pour provoquer sa migration vers les formations gréseuses encaissantes, probablement parce que la compaction et le degré d'évolution des Black Shales est encore trop faible.

La formation Vermelha est caractérisée par un Taux d'Accumulation de 86.73%, un Taux de Production de 15.90% et un Taux d'Immobilisation de 100%. Il s'agit donc d'une formation de roches réservoirs avec des niveaux limités de roches mères internes, dont le bitume produit est donc resté en place (modèle C₁). La formation Mavuma présente les mêmes caractéristiques.

Les grès de la formation Kinkasi se comportent comme des roches réservoirs dans les sondages AKA et ALA, avec des Taux d'Accumulation de 100% (modèle C₂).

Pour terminer, citons les formations très pauvres en matière organique et dont la somme des potentiels pétroliers initiaux et des teneurs du bitume en place sont inférieurs à 1.0 Kg/T roche: la formation Kinkasi dans le sondage AAE et les carbonates du faciès Toca du Bucomazi. Ces formations sont considérées comme stériles.

V.3.3.3. CLASSIFICATION DES FORMATIONS D'APRES LEURS CARACTERISTIQUES PETROLIERES

Afin de rendre plus rigoureuse la description des propriétés pétrolières des formations sédimentaires, nous avons construit un organigramme permettant de classer les formations en roches mères actives, roches mères potentielles, roches réservoirs ou roches stériles (Tabl.V.3.1). A partir des valeurs des Taux d'Expulsion, d'Accumulation, d'Immobilisation et de Transfert, nous donnons un indice de qualité aux formations:

A₁ = Roche mère active à expulsion forte

A₂ = Roche mère active à expulsion moyenne

B₁ = Roche mère potentielle à absence d'expulsion

B₂ = Roche mère potentielle à transfert interne

C₁ = Roche réservoir à production interne

C₂ = Roche réservoir sans production interne

D₁ = Roche à faible teneur en matière organique

D₂ = Roche stérile

Les types A, B et C sont illustrés par les modèles de la fig. V.3.3.

La classification des propriétés pétrolières des formations du Bas Zaïre - Angola est reprise selon les principes énoncés (Tabl.V.3.2). Ce tableau résume les caractéristiques énoncées précédemment.

V.3.3.4. EFFICACITE DE LA MIGRATION PRIMAIRE

Les Taux d'Expulsion peuvent encore être examinés par rapport à l'état d'évolution de la roche mère, exprimé par le Taux de Production (tabl.V.3.3). La fig.V.3.4 montre que le Taux d'Expulsion a tendance à augmenter avec le niveau de maturation de la roche mère (exprimé par l'Indice IM_m) et le Taux de Production du pétrole. Ce diagramme montre aussi que le Taux d'Expulsion dépend du faciès lithologique: l'augmentation du Taux d'Expulsion avec la maturation est nettement plus rapide pour les séries interstratifiées d'argilites et de grès (Bucomazi gréseux et Horizon Liawenda), que pour les séries composées principalement d'argilites (Black Shales et Bucomazi Organic Zone des sondages AAF et AAO). Le Bucomazi Organic Zone du sondage AAE se comporte comme les séries grès + argilites, sans doute grâce à une meilleure perméabilité des niveaux gréseux interstratifiés dans les argilites. La formation Kinkasi dans le sondage AAE (marnes et calcaires) et l'intervalle 2840-2946 m dans le sondage AAA (grès argileux) ont un Taux d'Expulsion intermédiaire, probablement à cause de

leur teneur initiale en matière organique relativement faible ou à cause d'une perméabilité inférieure à celle de la série grès + argilites.

Les valeurs du Taux d'Expulsion obtenues pour les formations de roches mères situées dans ou à proximité de la Zone à Huile sont comprises entre 40 et 100%. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées par Cooles & al. (1985), pour des roches mères matures de bonne qualité ($S_2 > 5\text{kg/T}$: Taux d'Expulsion = 60-90%). Elles sont par contre très supérieures aux valeurs généralement citées dans la littérature, pour des études utilisant la méthode du "Geochemical Mass Balance". Les valeurs compilées par Cooles & al. (1985) sont comprises entre 5 et 40%. Goff (1983) calcule pour le Kimméridgien de la Mer du Nord, des Taux d'Expulsion de 20 à 30%, tout en considérant ces valeurs comme minimales.

V.3.4. SYNTHESE ET CONCLUSIONS PRELIMINAIRES

L'application de la technique de pyrolyse comparative et de calcul de la production estimée par l'indice *IPE* permet de faire une approche quantitative des phénomènes de production, de migration et d'accumulation du pétrole. En travaillant d'une part sur les résultats de chaque échantillon individuel et d'autre part, sur les moyennes calculées pour l'ensemble de la formation, il est possible d'obtenir une image détaillée de l'importance de la production en bitume par les roches mères et de sa migration vers les roches réservoirs.

Dans le secteur Bas Zaire - Angola, on a pu montrer que c'est la formation Bucomazi qui a la production utile la plus importante de toute la colonne sédimentaire du Crétacé-Tertiaire. En effet, sa productivité est généralement élevée et l'efficacité de la migration primaire y est nettement supérieure à celle des autres formations. Le Vermelha n'a produit qu'une petite quantité de bitume et celui-ci est resté en place, en se mélangeant aux accumulations d'huile migrée. Les Black Shales du Iabe ont déjà eu une production non négligeable, mais ce bitume n'a pas été drainé efficacement vers les roches réservoirs et n'a donc pas quitté la formation Iabe.

D'un point de vue méthodologique, l'étude des échantillons de sondage par pyrolyse comparative et l'estimation de la production des roches mères par le calcul de l'Indice de Production Estimée sont des outils efficaces pour déterminer de manière quantitative la production utile d'une roche mère (pétrole produit in situ et qui a été expulsé). Cette détermi-

nation est indispensable pour évaluer entièrement l'intérêt pétrolier des horizons de roches mères. En effet, pour qu'un niveau de roches à kérogène, à potentiel pétrolier appréciable, puisse être considéré comme roche mère active, il faut non seulement que ce niveau ait produit des quantités significatives de pétrole au cours de son enfouissement, mais encore qu'une proportion suffisante de celui-ci ait été expulsé. Jusqu'ici il n'existait que deux méthodes qui permettaient de calculer les quantités de pétrole produit et expulsé des roches mères : la méthode du *Taux de Transformation* de Pelet et *l'algorithme* de Cooles & al. Ces deux méthodes sont cependant difficiles à utiliser en analyse de routine, car elles nécessitent toutes deux des données d'échantillons immatures. La méthode de l'Indice de Production Estimée apparaît donc comme une nouvelle méthode, qui est plus proche des données géochimiques des échantillons car elle permet d'exprimer la production pétrolière d'échantillons isolés, indépendamment de leur contexte (sans référence à des échantillons immatures).

Les Taux de Production et d'Expulsion du pétrole dans les roches mères matures du Bas Zaïre - Angola sont dans l'ensemble similaires à ceux donnés par Cooles & al. pour différentes formations de roches mères. D'autre part, notre méthode ainsi que celle de Cooles & al. donnent des Taux d'Expulsion supérieurs à ceux trouvés par le "Geochemical Mass Balance". La plupart des estimations de l'efficacité de la migration reportées dans la littérature n'ont pas de bases quantitatives réelle et elles correspondraient à des valeurs minimales possibles empirique.

La pyrolyse comparative et le calcul de l'Indice *IPE* permettent la mesure directe et quantitative de la genèse et de l'expulsion du pétrole. Cette méthode peut être appliquée sur une grande variété de roches mères. Elle présente en outre une grande facilité de mise en oeuvre car elle est utilisable directement à partir des données de la pyrolyse comparative, moyennant un traitement informatique adéquat.

Notre méthode permet également l'étude détaillée de la destination du pétrole produit par le kérogène et de la provenance du bitume accumulé, en précisant de manière quantitative les teneurs en bitume produit, accumulé, expulsé, non mobilisé et transféré à l'intérieur de la formation considérée. Sur la base de ces paramètres, une nouvelle classification des qualités pétrolières des formations sédimentaires est proposée: les formations sont caractérisées comme roches mères actives, roches mères potentielles, roches réservoirs et roches inertes.

V.4. CORRELATIONS GEOCHIMIQUES

Il est possible d'effectuer des corrélations relativement sommaires entre les huiles des réservoirs, les bitumes des roches mères et leurs kérogènes, en étudiant les similarités de composition entre les pyrolysats des kérogènes et des résines & asphaltènes.

Les principaux éléments considérés pour les corrélations sont la distribution des hydrocarbures normaux en C₇₋₃₅ et des isoprénoïdes en C₁₂₋₁₉.

V.4.1. RAPPEL DES RELATIONS OBSERVEES ENTRE LES ECHANTILLONS

Les conclusions qui ont pu être déduites de l'étude détaillée du kérogène et du bitume des roches mères et des roches réservoirs par pyrochromatographie en phase gazeuse sont rappelées ici.

La distribution des hydrocarbures (fraction S1+S1') des bitumes de l'Organic Zone du Bucomazi et des Black Shales du Iabe a permis de différencier les échantillons d'après leur origine et leur état d'évolution (§ V.2.2.4; fig.V.2.13). Le bitume du Chéla présente certaines similitudes avec le bitume du Bucomazi. Dans le Vermelha, on observe que l'huile de l'échantillon AAE 1928 provient de deux origines différentes, l'une en place et l'autre migrée.

Les pyrolysats des résines & asphaltènes (fraction S2') permettent également de différencier les bitumes en fonction de leur origine et de leur état d'évolution (§ V.2.2.5c; fig.V.2.17). Les deux échantillons du Bucomazi ont des résines & asphaltènes très semblables entre eux et l'huile du Chéla présente une affinité avec ces derniers. Les résines & asphaltènes du Iabe Tertiaire sont nettement différents de ceux du Bucomazi et du Chéla. Les résines & asphaltènes de la formation Kinkasi sont d'une part, fort similaires entre les échantillons AKA et ALA et d'autre part, très différents de ceux du Iabe Tertiaire. Ils présentent également des différences avec ceux du Vermelha.

La caractérisation cinétique des résines & asphaltènes (fig. V.2.15c) a montré que les résines & asphaltènes de l'huile de la formation Kinkasi et d'une partie de l'huile de la formation Vermelha proviennent

d'une roche à kérogène de type IIa, d'origine marine. Entre les profondeurs de 1922 et 1928 m dans le sondage AAE, les résines & asphaltènes proviendraient d'une roche à kérogène de type IIb, d'origine mixte marine-terrestre (fig.V.2.15c). Les résines & asphaltènes de l'intervalle AAE 1922-1928 m pourraient de ce fait provenir du kérogène présent dans le même niveau (type IIb également).

V.4.2. ESSAI DE CORRELATION PAR UN INDICE DE DIFFERENCE *ID*

Les relations rappelées ci-dessus sont basées sur des comparaisons semi-quantitatives entre la distribution des hydrocarbures, dans les chromatogrammes du bitume et les pyro-chromatogrammes des résines & asphaltènes. Il est cependant possible d'établir des corrélations plus quantitatives en calculant un *Indice de différence ID* entre les compositions relatives des pyrolysats des kérogènes et des résines & asphaltènes. Les corrélations huile-huile et huile-kérogène sont basées sur le fait que les résines & asphaltènes des huiles et des bitumes ont une structure chimique très similaire à celle du kérogène dont ils sont issus. Ceci se reflète dans la distribution des produits de dégradation thermique, par une ressemblance des pyro-chromatogrammes des résines & asphaltènes et de ceux des kérogènes (Moschodpedis & al., 1978; Rubinstein & al., 1979; Tissot, 1984b; Béhar & Pelet, 1985).

Les composés les plus caractéristiques des pyrolysats sont les isoprénoïdes (biomarqueurs dérivés en majeure partie ou partiellement de la chlorophylle). Burnham & al. (1982) ont montré que les rapports des hydrocarbures $ipCs/nCs$ ($s=alcane+alcène$) sont indépendants du gradient de température de pyrolyse et peuvent être utilisés pour les corrélations. Les rapports ipC_{19S}/nC_{17S} , ipC_{18S}/nC_{16S} , ipC_{16S}/nC_{15S} , ipC_{15S}/nC_{14S} , ipC_{14S}/nC_{13S} et ipC_{13S}/nC_{12S} dépendraient de l'origine des échantillons. D'autre part, le rapport Pristène-(1+2)/ nC_{17S} dépendrait du niveau de maturité des échantillons (Van de Meent, 1980; Solli & al., 1984).

Pour 7 échantillons de roches à kérogène et de roches réservoirs des sondages AAE et ALA, nous proposons de calculer l'Indice de Différence *ID* à partir de ces rapports caractéristiques. Les paramètres de différence utilisés sont les moyennes des carrés des écarts entre les valeurs des différents rapports de deux échantillons. Ces écarts sont calculés d'une part, pour les six rapports $ipCs/nCs$ pris ensemble (colonne A des annexes V.5a & c) et d'autre part, pour le rapport pristène-(1+2)/ nC_{17S} pris isolément (colonne B des mêmes annexes). Les écarts de la colonne A représenteraient plutôt les différences d'origine entre les échantillons et les

écarts de la colonne *B*, les différences de maturité. Ce travail a été réalisé tout d'abord, en comparant, les pyrolysats des résines & asphaltènes et du kérogène entre eux et ensuite, en comparant les pyrolysats des résines & asphaltènes avec ceux du kérogène (tabl.V.4.1). Les écarts calculés aux colonnes *A* et *B* sont additionnés et l'Indice de Différence *ID* est attribué aux résultats, pour quantifier le niveau de différence entre ces paramètres (tabl.V.4.1 & 2).

V.4.2.1. CORRELATIONS BITUME-BITUME

Les corrélations bitume-bitume sont réalisées en comparant entre eux, les pyro-chromatogrammes des résines & asphaltènes (tabl.V.2.4). Les Indices de Différence obtenus montrent que l'huile du Kinkasi ALA 1272 est très similaire à celle du Vermelha AAE 2022 (ID=1) et que ces deux huiles sont assez différentes de celle du Vermelha AAE 1928 (ID=5). Les trois huiles du Vermelha et du Kinkasi sont par contre très différentes du bitume présent dans le Iabe 680 (ID=9-10) mais elles sont plus proches du bitume du Bucomazi 2736-2770 (ID=3-6). L'huile du Chela 2674 a une assez grande affinité pour le bitume du Bucomazi (ID=3-4) mais une moins bonne affinité pour le bitume du Iabe (ID=6). Les deux bitumes du Bucomazi ont des résines & asphaltènes de composition relativement similaire (ID=4).

V.4.2.2. CORRELATIONS BITUME-KEROGENE

Les corrélations bitume-kérogène et huile-kérogène sont réalisées en comparant les pyro-chromatogrammes des résines & asphaltènes à ceux des kérogènes (tabl.V.1.2).

Les relations entre le kérogène des roches mères et les résines & asphaltènes du bitume en place sont considérées en premier lieu. La fraction insoluble de l'échantillon AAE 2022 du Vermelha présente une très grande similarité avec les résines & asphaltènes de l'huile du même niveau (ID=1). Cette très bonne corrélation semble assez contradictoire, car il s'agit essentiellement d'une roche réservoir et l'huile n'a pu être produite en place. la fraction insoluble pourrait bien ne pas être réellement du kérogène, mais des composés NSO (résines & asphaltènes ou asphalte) incomplètement extraits par le dichlorométhane (voir à ce sujet: Monin & al., 1978). Dans le Iabe AAE 680, les résines & asphaltènes sont fort similaires au kérogène de la roche mère (ID=3); le bitume ne s'est pas fortement différencié du kérogène car le niveau d'évolution est encore très

immature. Dans le Bucomazi, la maturation a provoqué une plus grande différenciation des résines & asphaltènes par rapport au kérogène (ID=5-6). Dans le Vermelha 1928, les résines & asphaltènes sont assez différents du kérogène en place (ID=7).

En second lieu, les résines & asphaltènes des réservoirs sont corrélés avec les kérogènes des différents niveaux de roches mères. On observe que l'huile du Chela 2674 présente le même degré de différence avec le kérogène du Bucomazi qu'avec celui du Iabe (ID=4), bien que sa filiation avec les Black Shales soit peu probable. Les huiles du Kinasi 1272 et du Vermelha 2022 ont peu de similitudes avec le kérogène du Iabe 680 (ID=9), mais elles paraissent avoir plus d'affinités avec le kérogène du Bucomazi AAE 2770 (ID=5) ou AAE 2736 (ID=6-7). Elles ont par contre une bonne affinité avec le kérogène du Vermelha 1928 (ID=4).

V.4.3. SYNTHESE ET CONCLUSIONS PRELIMINAIRES

Grâce à l'étude des produits de pyrolyse des résines & asphaltènes et des kérogènes, il est possible d'établir des corrélations sommaires entre les huiles, les bitumes et les kérogènes sur la base de quelques rapports caractéristiques impliquant les isoprénoïdes et en calculant un Indice de Différence *ID*. En appliquant cette méthode sur les échantillons des sondages AAE et ALA du Bas Zaire, on en déduit les relations suivantes: dans l'infrasalifère, l'huile présente dans le Chéla proviendrait de la roche mère du Bucomazi Organic Zone; dans les séries suprasalifères, l'huile des réservoirs du Kinkasi et du Vermelha aurait deux origines différentes: la source principale serait le Bucomazi Organic Zone et la source secondaire serait constituée par certains niveaux du Vermelha, relativement riches en kérogène (1922-1931 m et 2022-2030 m pour le sondage AAE). L'affinité des huiles du Kinkasi et du Vermelha pour les Black Shales du Iabe est faible.

Ces relations ne peuvent être considérées comme définitives. Elles constituent les premiers résultats d'une nouvelle approche des corrélations géochimiques. D'autres méthodes plus sophistiquées devront être appliquées avant de pouvoir en tirer des conclusions plus précises.

V.5. RESUME ET CONCLUSIONS

Les conclusions générales de l'étude géochimique du secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola par les nouvelles techniques de pyrolyse comparative, d'analyse cinétique et d'estimation quantitative de la production et de la migration du pétrole comportent deux volets principaux: les conclusions de l'étude géochimique du Bas Zaïre - Angola et les conclusions d'ordre méthodologique.

V.5.1. GEOCHIMIE DU SECTEUR BAS ZAIRE - ANGOLA

Les principaux résultats de l'étude géochimique du secteur pétrolier du Bas Zaïre-Angola peuvent être résumés en quelques points.

V.5.1.1. CARACTERISATION DES NIVEAUX DE ROCHES MÈRES

Dans la colonne sédimentaire du Crétacé au Tertiaire, il existe plusieurs horizons de roches mères potentielles ou en cours de production:

Dans l'*Infrasalifère*:

- le *faciès Organic Zone du Bucomazi* (sondages AAE, AAF, AAO et AAP) a un kérogène algaire à planctonique (type I-IIa). Son potentiel pétrolier résiduel est très élevé et il est situé à proximité de ou dans la Zone à Huile. Les productions utiles de l'Organic Zone (bitume produit et expulsé) sont les plus élevées de toute la séquence du Crétacé-Tertiaire. Malgré cela, une partie du bitume produit dans les argilites de l'Organic Zone est resté piégé dans des passées gréseuses lenticulaires formant réservoir interne (efficacité bonne à moyenne de la migration primaire).
- Le *faciès gréseux du Bucomazi* (sondages AAA et AAG) est constitué principalement de niveaux contenant du kérogène planctonique à terrestre (type IIa-III) et de niveaux pratiquement dépourvus de matière organique ou contenant du kérogène inerte (type IV). Il contient également quelques niveaux d'argilites riches en kérogène

algaire (type I, récurrence du faciès Organic Zone). Son potentiel pétrolier est dans l'ensemble relativement faible et son état d'évolution va de la Zone Immature au début de la Zone à Huile. L'efficacité de la migration primaire est généralement très élevée, suite à la bonne perméabilité des grès.

Dans le *Suprasalifère*:

- les *grès de Vermelha* (sondage AAE) comprennent deux niveaux de 25-30 m d'épaisseur contenant un kérogène de type IIb-III. Ceux-ci sont à la fin de la Zone Immature mais le bitume a été produit en faible quantité et s'est accumulé sur place.
- Les *Black Shales* du Iabe représentent le niveau de roches mères le plus important du *Suprasalifère*. Ils contiennent un kérogène essentiellement planctonique de type IIa et très immature. Leur potentiel pétrolier résiduel est très important et les parties inférieures de la formation ont déjà eu une production significative, mais le Taux d'Expulsion de l'ensemble de la formation est nul ou très faible.

V.5.1.2. CARACTERISATION DES NIVEAUX DE ROCHES RESERVOIRS

Il existe plusieurs niveaux de roches réservoirs qui présentent des accumulations significatives d'huile:

Dans l'*Infrasalifère*:

- Le *Chéla* a pu jouer le rôle de drain pour l'huile formée dans l'Organic Zone du Bucomazi (sondage AAE).

Dans le *Suprasalifère*:

- Le *Vermelha* du sondage AAE contient des accumulations significatives d'huile à plusieurs niveaux, qui se superposent parfois aux niveaux de roches à kérogène.
- Le *Kinkasi* contient dans les sondages AKA et ALA, de fortes accumulations d'huile, dont les roches mères seraient de type IIa.

V.5.1.3. ORIGINE DE L'HUILE PRESENTE DANS LES RESERVOIRS

D'après les caractéristiques des formations de roches mères potentielles ou en cours de production et d'après les corrélations géochimiques effectuées, on peut proposer trois origines probables pour l'huile des réservoirs du Suprasalifère. Par ordre d'importance:

- Le *Bucomazi* qui a eu de loin la production utile la plus importante, surtout pour le faciès Organic Zone. L'huile formée aurait été drainée sous la couche de sel par le Chéla. Elle aurait traversé le Loême salifère à la faveur de discontinuités tectoniques de la couche de sel.
- Le *Vermelha*, dont la production représente seulement une petite proportion de l'huile présente dans ce niveau.
- Les *Black Shales* du Iabe, dont la contribution n'a pu être que très faible car l'huile produite n'a pas été expulsée.

V.5.2. NOUVELLES METHODES DE CARACTERISATION GEOCHIMIQUE

L'application des nouvelles méthodes géochimiques à l'étude du secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola a apporté des données géochimiques nouvelles, permettant la caractérisation quantitative des principales propriétés pétrolières des formations sédimentaires. Le but de cette application était avant tout de tester les nouvelles techniques de pyrolyse comparative, d'analyse cinétique et d'étude quantitative de la production - expulsion du pétrole, afin de juger de leurs capacités à apporter des éléments de réponse aux principaux problèmes géologiques de l'origine du pétrole trouvé dans les réservoirs.

V.5.2.1. SYNTHESE DE LA DEMARCHE ANALYTIQUE

Toute la démarche analytique proposée repose sur l'analyse de la matière organique sédimentaire par pyrolyse comparative. La pyro-chromato-

graphie en phase gazeuse a été utilisée accessoirement pour étudier de manière plus détaillée certains échantillons.

Les données de pyrolyse comparative ont tout d'abord été retraitées afin de calculer les différents Indices *IT* (Type), *IM* (Maturité), *IKB* (teneur en bitume ou production observée), *IAH* et *IQH* (qualité et composition globale du bitume). A partir de ces résultats, la caractérisation géochimique est d'abord focalisée sur le détail des paramètres de chaque échantillon, et ensuite sur l'ensemble des échantillons d'une même formation. On obtient ainsi pour un secteur donné, des conclusions générales assorties de remarques plus détaillées.

La caractérisation cinétique du kérogène et des résines & asphaltènes est effectuée à partir des courbes de pyrolyse comparative du pyrolysate du kérogène (fraction *S2*) et du pyrolysate des résines & asphaltènes (fraction *S2'*). L'étude des résultats dans les abaques construits lors de l'étude cinétique fondamentale (chap. IV) permet de préciser l'origine et le type de la matière organique, tant pour le kérogène des roches que pour les résines & asphaltènes. Ces informations viennent compléter les données obtenues suite à l'analyse des diagrammes *IH-TMax* et *IH-IO*.

L'estimation de la production pétrolière d'une roche à kérogène est effectuée à partir des valeurs de *IH* et *TMax* et *S2* mesurées pour chaque échantillon, en remontant aux valeurs initiales grâce à la méthode de calcul de l'Indice de Production Estimée *IPE*. En comparant l'Indice *IPE* avec l'Indice de Production Observée *IKB* obtenu en pyrolyse comparative, on détermine l'Indice de Migration *IMA*. Cette manière de travailler permet d'estimer de manière quantitative le *Taux de Production* du pétrole par la roche mère et le *Taux d'Expulsion* de celui-ci vers les roches réservoirs. Avec les Indices de Type *IT* et de Maturité *IM*, ces derniers paramètres complètent les données nécessaires à l'évaluation quantitative des principaux facteurs caractéristiques des roches mères: la quantité, la qualité, l'état d'évolution du kérogène et la quantité de pétrole produit et expulsé ou accumulé.

Les corrélations entre les pyro-chromatogrammes des kérogènes et des résines & asphaltènes sont effectuées en calculant l'Indice de Différence *ID*. Cette méthode est relativement sommaire mais elle donne néanmoins des résultats cohérents avec ceux de l'étude géochimique.

V.5.2.2. APPORTS DES NOUVEAUX PARAMETRES A LA GEOCHIMIE ORGANIQUE

Lors de l'étude géochimique du secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola, les nouvelles méthodes développées dans le cadre de ce travail se sont avérées très utiles pour l'analyse géochimique des bassins pétroliers.

A. Caractérisation géochimique du kérogène

Les indices *IT* et *IM* permettent d'approcher de manière plus quantitative, la caractérisation du type de kérogène et de son état d'évolution. L'utilisation de ces indices permet le traitement statistique d'un grand nombre de données, comme la moyenne et l'écart type des valeurs pour une formation donnée. L'écart type des valeurs de *IT* exprime le degré d'hétérogénéité de la qualité du kérogène dans l'ensemble d'une formation.

La caractérisation cinétique du kérogène apporte un complément d'informations sur l'origine de la matière organique, en précisant les conclusions données par les Indices de Type *IT*. Elle permet en outre d'apprécier l'importance respective des principales sources de matière organique dans les kérogènes: algaires, planctoniques et terrestres. Pour les kérogènes fort évolués ($R_o > 1.0\%$ ou $IM > 3.5$), la caractérisation du type de kérogène dans le diagramme *IH-TMax* est délicate (tronc commun), et la méthode cinétique peut être utile pour préciser le type de matière organique.

La caractérisation cinétique du type de kérogène est également importante pour l'estimation quantitative de la production et de l'expulsion du pétrole dans les roches mères. Le calcul du Taux de Production et d'Expulsion du pétrole repose directement sur la détermination des Indices de Type *IT* et de Maturité *IM* dans le diagramme *IH-TMax*. La fiabilité de la caractérisation du type de kérogène dans ce diagramme n'est cependant pas absolue, surtout dans des conditions avancées de maturation (Zone à Huile). La détermination des valeurs de l'Indice de Production Estimée *IPE* dépend de l'état d'évolution du kérogène, mais aussi du type de kérogène. Pour un état d'évolution avancé, les valeurs de *IPE* sont très différentes selon le type de kérogène. Il est dès lors indispensable de pouvoir contrôler les valeurs de *IT*, en les confrontant avec les résultats d'une ou de plusieurs autres méthodes complémentaires à la méthode classique utilisant le diagramme *IH-TMax*.

B. Caractérisation géochimique du bitume

C'est dans le domaine de la caractérisation du bitume que l'apport de la pyrolyse comparative est le plus important.

Les courbes de pyrolyse comparative permettent de visualiser rapidement la répartition des différentes fractions de la matière organique sédimentaire, ce qui facilite l'examen critique des résultats chiffrés.

La pyrolyse comparative donne les teneurs totales en bitume des roches. L'indice *IKB* qui exprime la proportion de bitume par rapport au kérogène permet la détection aisée des niveaux de production, de drainage et d'accumulation d'huile.

Les indices *IAH* et *IQH* constituent une appréciation rapide de la composition du bitume (teneurs en hydrocarbures légers C_{25-} , en hydrocarbures lourds C_{25+} et en résines & asphaltènes). Ils permettent en outre de faire la distinction entre les huiles des réservoirs, le bitume des roches à kérogène immatures et le bitume de roches à kérogène matures.

La pyrolyse comparative fournit les données de base nécessaires à l'étude cinétique des résine & asphaltènes.

C. Caractérisation géochimique des résines & asphaltènes

La caractérisation géochimique de résines & asphaltènes est impossible avec la méthode de pyrolyse classique. Il fallait en effet passer par une extraction au solvant organique, suivie d'une séparation MPLC, de la précipitation des asphaltènes et de l'analyse de ces composés par pyrolyse. Ces opérations laborieuses ne sont actuellement plus nécessaires grâce à l'utilisation conjointe de la pyrolyse comparative et de la méthode cinétique. Les paramètres *TMax* et *E/n* de la courbe de pyrolyse S2' donnent respectivement l'état d'évolution et le type des résines & asphaltènes, qui sont très utiles pour l'étude des roches réservoirs. Ils permettent de préciser l'origine et le type de kérogène qui a produit les résines & asphaltènes présents dans l'huile des réservoirs. Après avoir étudié les différentes roches mères potentielles, il est ainsi possible de faire une première estimation de l'origine de l'huile des réservoirs, en précisant le type de kérogène dont sont issus les résines & asphaltènes.

D. Caractérisation quantitative de la production et de l'expulsion du pétrole

L'estimation quantitative de la production du pétrole vient compléter la caractérisation géochimique des niveaux de roches mères. En considérant les formations globalement, on calcule le *Taux de Production* du pétrole par le kérogène et son *Taux d'Expulsion* vers les roches réservoirs. Cette méthode est très précieuse pour déterminer de manière quantitative la *Production Utile* des formations de roche mère. On peut encore calculer les *Taux d'Accumulation*, d'*Immobilisation* et de *Transfert Interne* pour préciser la destination du pétrole produit dans les roches mères et l'accumulation de celui-ci dans les niveaux de roches réservoirs. Une nouvelle classification des formations sédimentaires est proposée, pour permettre la caractérisation quantitative de leurs propriétés de roches mères ou de roches réservoirs. Il devient ainsi possible de classer les différents horizons de roches mères en fonction de l'importance de leur contribution probable à l'huile des roches réservoirs.

E. Méthodes annexes

Les teneurs en CO₂ organique mesurées sur les échantillons décarbonatés, en effectuant le piégeage jusque 450°C sont en général acceptables. Seules quelques valeurs paraissent anormalement élevées. Les conclusions tirées des diagrammes *IH-IO* doivent impérativement être vérifiées et précisées à l'aide du diagramme *IH-TMax* ou de la méthode cinétique.

En pyro-chromatographie en phase gazeuse, la fraction *S1+S2* du bitume donne une image relativement complète de la distribution de l'ensemble des hydrocarbures du bitume, qui peut être utilisée pour étudier sa composition détaillée. La fraction *S2* du bitume qui représente le pyrolysat des résines & asphaltènes peut être utilisée pour effectuer des corrélations sommaires avec le pyrolysat des kérogènes.

V.5.2.3. DOMAINES D'APPLICATION DES NOUVELLES METHODES

Comme nous l'avons déjà mentionné au cours de ce chapitre, les conclusions obtenues lors de cette étude montrent la complémentarité des trois nouvelles méthodes: la *pyrolyse comparative*, la *caractérisation cinétique* des roches à kérogène et des résines & asphaltènes et la *caractérisation quantitative* du type et de l'état d'évolution du kérogène et ainsi

que de la production et de l'expulsion du pétrole. Les domaines d'application de ces méthodes sont vastes: de l'étude détaillée des horizons de roches mères ou de roches réservoirs, à la synthèse géochimique d'un secteur pétrolier avec l'évaluation quantitative de la production et de la migration du pétrole, et la caractérisation de l'origine des résines & asphaltènes des huiles. L'utilisation conjointe de ces trois méthodes donne des résultats plus complets et plus précis que ceux qu'il était possible d'obtenir par la méthode Rock Eval classique. La méthode de pyrolyse comparative est une amélioration de la méthode de pyrolyse classique et elle fournit les données nécessaires à l'étude cinétique et à la caractérisation quantitative des roches mères. L'ensemble de ces méthodes est destiné à l'étude plus complète d'échantillons sélectionnés par la procédure classique, ou même à l'étude systématique de tous les échantillons recueillis. Le protocole analytique nécessite deux analyses pour chaque échantillon mais tous les traitements ultérieurs sont entièrement informatisés. Compte tenu de la qualité et de la quantité d'informations nouvelles qu'elles permettent d'obtenir, l'ensemble de ces méthodes améliorent nettement le rendement, l'efficacité et l'étendue des domaines d'application de la méthode Rock Eval.

--oOo--

C H A P I T R E V I

CHAPITRE VI : MODELISATION CINETIQUE
DE LA GENESE DU PETROLE DANS LES
SEDIMENTS

PLAN

VI.1. <u>INTRODUCTION</u>	205
VI.1.1. PRINCIPAUX MODELES DE MATURATION THERMIQUE	206
1. Modèles empiriques basés sur l'Indice <i>TTI</i>	
2. Modèles basés sur les données géologiques	
3. Modèles basés sur la pyrolyse expérimentale	
VI.1.2. COMPARAISON ENTRE LES MODELES CINETIQUES GEOLOGIQUES ET EXPERIMENTAUX	210
VI.2. <u>ESSAI DE MODELISATION CINETIQUE PAR LA METHODE DE <i>FREEMAN &</i></u> <u><i>CARROLL</i></u>	211
VI.2.1. MODELE CINETIQUE GEOLOGIQUE DU SONDRAGE AAB	212
1. Etablissement de la courbe de Production Estimée	
2. Détermination des paramètres cinétiques géologiques	
VI.2.2. MODELE CINETIQUE EXPERIMENTAL DU SONDRAGE AAB	213
VI.2.3. DISCUSSION	214
VI.3. <u>MODELES CINETIQUES POUR DIFFERENTS TYPES DE MATIERE ORGANIQUE</u> . . .	216
VI.3.1. ELABORATION DES MODELES A PARTIR DES DONNEES DE PYROLYSE	216
VI.3.2. DISCUSSION	216

VI.4. <u>SIMULATION DE LA GENESE DU PETROLE DANS LE SECTEUR</u>	<u>219</u>
<u>BAS ZAIRE - ANGOLA</u>	
VI.4.1. ELABORATION DES MODELES GEOLOGIQUES	220
1. Etablissement des courbes de Production Estimée	
2. Détermination des paramètres cinétiques géologiques	
VI.4.2. CALCUL DES LIGNES D'ISO-POURCENTAGE DE REACTION	221
1. Etude du secteur Bas Zaïre - Angola en coupes E-W	
2. Discussion	
VI.5. <u>RESUME ET CONCLUSIONS</u>	<u>225</u>

--+oOo+--

VI.1. INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, de nombreux modèles mathématiques ont été élaborés dans le but d'augmenter les chances de découvertes commerciales d'huile et de gaz en exploration pétrolière (revus par Chénet & al., 1983; Tissot & Welte, 1984; Yukler & Kokesh, 1984; Waples, 1984; Wood, 1988). Ces modèles sont destinés à orienter la recherche des zones les plus favorables à la genèse du pétrole dans les sédiments et à faciliter les estimations quantitatives et qualitatives des réserves pétrolières des bassins. La représentation cinétique des réactions de genèse du pétrole par dégradation du kérogène des roches mères constitue une étape importante dans l'élaboration de ces modèles, de même que la reconstitution de l'histoire thermique des horizons de roches mères.

Le niveau de maturité de la matière organique d'un sédiment dépend de l'histoire thermique à laquelle il a été soumis (Tissot, 1969; Connan, 1974; Gretener, 1981). Les différents types de matière organique n'évoluent cependant pas à la même vitesse pour des histoires thermiques similaires (Tissot et Espitalié, 1975). Des phénomènes catalytiques peuvent accélérer le processus de genèse d'hydrocarbures (Galway, 1969; Johns & Shimoyama, 1972; Horsefield & Douglas, 1980; Goldstein, 1983), mais les principaux facteurs responsables de la maturation sont la température et le temps (Waples, 1980; Gretener & Curtis, 1982; Connan, 1974; Pigott, 1985). La maturation provoquée par l'exposition d'un sédiment à l'effet thermique est reliée exponentiellement à la température et linéairement au temps (Lopatin, 1971). D'autre part, la maturation évolue de manière non linéaire avec la profondeur (Zhijun, 1983). La pression ne joue qu'un rôle accessoire dans ces réactions et elle est rarement prise en considération dans les modélisations (Burnham & Singleton, 1983; Sweeney & al., 1987).

Depuis près de 30 ans, les géologues ont tenté d'établir des échelles de maturité thermique basées sur des modèles mathématiques qui incorporent les données de temps et de température de l'histoire thermique des sédiments considérés. Ces échelles sont calibrées à l'aide de données empiriques de maturité basées sur la composition élémentaire du kérogène, sur la quantité et la composition du bitume, sur la réflectance de la vitrinite.... (Lopatin, 1971; Hood, 1975; Waples, 1980). Des approches plus théoriques de la genèse du pétrole ont été abordées en utilisant des relations cinétiques dérivées de l'équation d'*Arrhénius*. Les premiers modèles de ce type ont été constitués à partir des données géologiques (Tissot, 1969; Connan, 1974) et les plus récents sont basés sur les données de la pyrolyse expérimentale de roches à kérogène de différents types (Tissot & Espitalié, 1975, Ungerer & al., 1986; Tissot & al., 1987; Ungerer & Pelet, 1987). Ces deux grandes catégories de modèles sont basées sur des indices de maturité calculés d'une part, selon la méthode de *Lopatin* et d'autre part, avec l'équation d'*Arrhénius*. Ils ont fait récemment fait l'objet d'une étude comparative (Wood, 1988).

VI.1.1. PRINCIPAUX MODELES DE MATURATION THERMIQUE

Les principaux modèles destinés à établir les relations entre l'histoire thermique des sédiments et la genèse de pétrole sont basés sur l'une ou l'autre des relations empiriques ou théoriques développées ci-après.

VI.1.1.1. MODELES EMPIRIQUES BASES SUR L'INDICE *TTI*

Les premières tentatives de modélisation de la genèse d'huile dans les sédiments font appel à des relations empiriques. En 1971, Lopatin a proposé une règle selon laquelle la constante de vitesse double pour chaque augmentation de température de 10°C. Cette règle très simple a été largement utilisée pour étudier l'effet des paramètres temps et température sur le degré de maturation de la matière organique (Connan, 1974 & 1976; Hood & al., 1975; Waples, 1976 & 1980). Elle implique que la transformation du kérogène en hydrocarbures augmente de façon exponentielle avec la température et de façon linéaire avec le temps. Cette approximation équivaut à une réaction qui se produirait avec une énergie d'activation de 10 à 20

Kcal/mole. Après avoir reconstitué l'histoire thermique des sédiments, la méthode de Lopatin permet le calcul d'un indice *TTI* (Time-Temperature Index), par sommation des effets du temps et de la température, pour une suite d'isothermes se succédant avec un intervalle de 10°C. L'indice *TTI* est corrélé dans certaines limites à la réflectance de la vitrinite, mais cette corrélation est discutée dans certains cas (Waples, 1981 & 1982; Cohen, 1981; Katz & al., 1982). Récemment, cette corrélation a été revue d'un point de vue cinétique (Wood, 1988).

Greteiner (1981) et Greteiner & Curtis (1982) proposent un nouveau modèle de reconstitution de l'histoire thermique, en développant celui de Lopatin (1971). Ils montrent que des histoires thermiques complexes peuvent être évaluées par une série de segments temps-température linéaires et que le degré de maturité est donné par la sommation des effets de ces segments. Ils montrent également que le degré de maturité évolue le plus vite dans les segments correspondants aux plus hautes températures. Ainsi, une erreur de quelques degrés sur l'estimation de la température finale peut modifier le degré théorique de maturité de près de 40%. La reconstitution de l'histoire thermique des sédiments joue donc un rôle fort important dans les prévisions de l'état de maturation de la matière organique.

VI.1.1.2. MODELES BASES SUR LES DONNEES GEOLOGIQUES

Pour les premiers modèles géologiques, Connan (1974), Zhijun (1983) et Pigott (1985) utilisent le début de la genèse intense d'hydrocarbures dans plusieurs sondages de différents bassins pétroliers, afin d'établir une relation entre l'effet du temps et de la température sur la maturation organique. Ils ont observé que le début de la genèse principale d'hydrocarbures se situe à des températures d'autant plus élevées que l'horizon de roches mères est plus jeune. En comparant les données de bassins d'âge différent, Connan (1974) montre que la température correspondant au début de la genèse principale d'hydrocarbures est reliée à l'âge des sédiments par la relation d'Arrhénius, avec une énergie d'activation de 14 Kcal/mole et un ordre de réaction unitaire. Zhijun (1983) et Pigott (1985) décrivent des relations linéaires entre la température et le logarithme du temps, mais ne faisant pas intervenir l'équation d'Arrhénius.

Tissot (1969) utilise le taux d'apparition des hydrocarbures et des résines & asphaltènes dans le bitume des échantillons de sondage. Il trouve que le taux de genèse de ces composés suit la relation d'Arrhénius

avec une énergie d'activation de 14 à 20 Kcal/mole et un ordre de réaction unitaire.

Certaines réactions spécifiques de la diagenèse organique sont également utilisées pour la modélisation cinétique (Abott & al., 1985; Mackenzie & al., 1985).

Tous ces modèles sont basés sur des réactions de conversion du kérogène dans des conditions géologiques de temps et de température (60-150°C, 10-150 Ma et gradient thermique de 0.1 à 10°C/Ma ou 1.9×10^{-13} à 10^{-11} °C/mn). Les approches expérimentales de la conversion du kérogène par pyrolyse donnent cependant des résultats fort différents. Les énergies d'activation déterminées à partir d'expériences de pyrolyse en laboratoire sont comprises entre 35 et 60 Kcal/mole, pour des gradients thermiques de 2 à 12°C/mn (Braun & Rothman, 1975; Campbell & al., 1978 & 1980b; Williams, 1985; Braun & Burnham, 1986). Les valeurs d'énergie calculées pour des roches à kérogène matures, à partir des courbes de pyrolyse Rock Eval (chapitre IV) tombent également dans cet intervalle.

Ce conflit entre les énergies d'activation calculées selon l'approche géologique et celles calculées selon l'approche expérimentale pose le problème de l'extrapolation géologique des résultats expérimentaux. L'extrapolation est fondée sur l'hypothèse de la linéarité de l'équation d'Arrhenius, entre le logarithme du temps t (s^{-1}) et l'inverse de la température T (°K). La linéarité de cette équation est effectivement vérifiée pour des gammes de températures relativement étroites (60-150°C pour les conditions géologiques et 300-500°C pour la pyrolyse). Il est par contre difficile de comparer les 14-20 Kcal/mole des réactions géologiques aux 35-60 Kcal/mole des réactions de pyrolyse. Snowdon (1979) montre que l'effet catalytique des minéraux argileux invoqué par Galway (1969), Johns & Shimoyama (1972) et Goldstein (1983) est insuffisant pour expliquer cette différence d'énergie d'activation. Il en déduit que l'extrapolation géologique des résultats cinétiques expérimentaux est délicate car l'énergie d'activation et le facteur de fréquence ne seraient pas réellement constants pour une gamme de température aussi large. Cette contrainte implique la nécessité d'établir soit des modèles de dégradation du kérogène, directement d'après les données géologiques, soit de calibrer les modèles cinétiques expérimentaux, sur des courbes de genèse du pétrole construites à partir des données géologiques.

VI.1.1.3. MODELES BASES SUR LA PYROLYSE EXPERIMENTALE

Les premières tentatives de simulation de la genèse du pétrole par dégradation thermique de la matière organique des sédiments ont été entreprises par Tissot et Espitalié (1975). Il s'agit d'une nouvelle version du modèle de Tissot (1969), basé sur le concept que la dégradation du kérogène correspond à la rupture successive des liaisons chimiques, en commençant par les plus labiles. Ces auteurs représentent le mécanisme réactionnel par un ensemble de réactions parallèles et/ou successives d'ordre unitaire qui se produisent dans l'ordre des énergies d'activation croissantes. Les énergies impliquées dans leurs modèles sont comprises entre 10 Kcal/mole (rupture de liaisons avec des groupements oxygénés faiblement liés), et 80 Kcal/mole (rupture des liaisons carbone-carbone), avec cependant une distribution (fréquence relative de chaque liaison) dépendante du type de matière organique. Ces modèles permettent de représenter globalement la dégradation thermique du kérogène, pour des conditions aussi différentes que celles de l'évolution naturelle à 50-150°C ou celles l'évolution artificielle à 180-250°C (expériences de longue durée), ou encore celles de la pyrolyse à 300-500°C.

Récemment, Ungerer & al. (1986) et Ungerer & Pelet (1987) proposent un modèle calibré uniquement sur les données de pyrolyse Rock Eval. En étudiant des échantillons immatures avec une large gamme de gradients de température (0.56 à 56°C/mn), ils déterminent la distribution d'un ensemble de 18 énergies d'activation, avec un espacement de l'ordre de 2 Kcal/mole entre les valeurs extrêmes de 40 et 80 Kcal/mole. L'ordre de réaction est pris comme unitaire et le facteur de fréquence est le même pour toutes les réactions. Ce modèle ne prend pas en compte les réactions secondaires de pyrolyse du kérogène et de craquage de l'huile en gaz, mais il permet de reproduire de manière satisfaisante l'évolution du potentiel pétrolier à partir de l'histoire thermique.

Une seconde approche se situe dans la lignée du modèle cinétique de la pyrolyse des charbons développé par Anthony et Howard (1976). L'évolution des produits de pyrolyse est décrite par une série de réactions parallèles en nombre suffisamment important pour pouvoir représenter la réaction globale par une fonction statistique de distribution de Gauss, avec une énergie d'activation moyenne et une déviation standard. Cette approche a été utilisée avec succès pour l'étude de la pyrolyse des roches à kérogène et des charbons (Campbell & al., 1978, 1980a, 1980b; Ekstrom & al., 1983; Nuttal & al., 1983). Elle a récemment débouché sur l'élaboration d'un modèle cinétique général des réactions de pyrolyse des roches à kérogène de type I de la formation Green River du bassin de Uinta

en Utah (Burnham & Braun, 1985; Sweeney & al., 1987). Les réactions de dégradation du kérogène et des résines & asphaltènes y sont décrites par des équations de premier ordre avec une énergie d'activation unique de 52.44 Kcal/mole, mais avec différents facteurs de fréquence. Les réactions secondaires de pyrolyse du résidu carboné et de conversion de l'huile en gaz y sont également prises en compte. La linéarité du modèle est vérifiée par des expériences de pyrolyse incluant une large gamme de gradients thermiques (0.001 à 2°C/mn) (Burnham & Singleton, 1983; Saxby & Riley, 1984). En appliquant ce modèle cinétique à l'histoire thermique du bassin de Uinta, Sweeney & al., (1987) parviennent à prédire avec une bonne précision le niveau de maturité des roches à kérogène et les caractéristiques des huiles produites.

VI.1.2. COMPARAISON ENTRE LES MODELES CINETIQUES GEOLOGIQUES ET EXPERIMENTAUX

Le développement de modèles cinétiques à partir des données de pyrolyse et leur extrapolation géologique montrent que les réactions géologiques peuvent être valablement représentées par des énergies d'activation expérimentales de 40 à 60 Kcal/mole. Ces valeurs sont en contradiction avec les 14 à 20 Kcal/mole calculées à partir des réactions géologiques, qui correspondent à la loi du *doublement de la vitesse de réaction tous les 10°C* (Waples, 1980). Pour Sweeney & al. (1987), ces faibles énergies d'activation ne seraient pas réalistes. Elles correspondraient à des réactions contrôlées par des phénomènes de diffusion ou à une large distribution d'énergies d'activation plus élevées.

L'approche cinétique de la genèse du pétrole introduit de nouvelles inconnues, qui permettent de relier le taux de dégradation du kérogène à l'histoire thermique du sédiment (paramètres E , n , $\text{Log } A$). Ces paramètres dépendent cependant de la composition du kérogène (et donc de son type et de son état d'évolution). Chaque type de kérogène ayant un mécanisme cinétique propre, la maturité thermique de la matière organique doit être représentée par plusieurs modèles, pour couvrir au mieux l'ensemble des différents types de kérogène. Des modèles cinétiques ont été élaborés pour les trois principaux types de kérogène: I, II et III (Tissot & Espitalié, 1975), ainsi que pour quelques types intermédiaires: IIa et IIb (Tissot & al., 1987). Ces modèles sont cependant encore insuffisants pour représenter toutes les situations possibles, car des kérogènes

de même type peuvent avoir des comportements cinétiques fort différents (Lewan, 1985).

Le problème traité dans ce travail concerne tout d'abord la comparaison des deux principales approches cinétiques de la modélisation de la genèse du pétrole dans les sédiments: celle basée sur l'étude des réactions géologiques et celle basée sur la pyrolyse expérimentale. Bien que ces deux approches donnent des modèles cinétiques fort différents, nous allons montrer qu'elles permettent cependant de représenter valablement le même phénomène.

Par ailleurs, nous allons élaborer une série de modèles basés sur la pyrolyse expérimentale, pour les principaux types de matière organique étudiés dans le cadre de ce travail.

Une application géologique de la modélisation cinétique, à l'étude de la genèse du pétrole dans le secteur Bas Zaïre - Angola termine ce chapitre.

VI.2. ESSAI DE MODELISATION CINETIQUE PAR LA METHODE DE FREEMAN & CAROLL

Les quelques essais effectués au cours de cette étude ont été réalisés pour évaluer les possibilités d'utilisation des paramètres cinétiques calculés selon la méthode de *Freeman & Carroll*, pour la modélisation de la genèse de pétrole dans les sédiments.

L'application de cette méthode n'implique pas de devoir poser des contraintes préalables sur l'énergie d'activation, l'ordre de réaction ou le facteur de fréquence, comme c'est souvent le cas .

Le sondage AAB, dont les données ont été déjà utilisées à plusieurs reprises, va à nouveau être considéré. Il est utile de rappeler que ce sondage est implanté dans le bassin de Cuanza en Angola où il traverse une série d'âge Miocène entre 500 et 2500 m de profondeur. Les échantillons étudiés contiennent une matière organique d'origine mixte marine-terrestre (type IIb), en quantité relativement constante et de composition très homogène. L'analyse des argiles a montré que cette série est sous-compactée et les résultats de pyrolyse comparative ont montré que le bitume formé in situ n'a pratiquement pas été expulsé des roches mères

(chapitre III). Les sédiments ont été enfouis rapidement et régulièrement, de sorte qu'on peut considérer qu'ils ont été soumis à un gradient thermique uniforme de $2.20^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$. Le calcul des paramètres cinétiques a été réalisé selon l'approche géologique et selon l'approche expérimentale afin de confronter les résultats obtenus dans les deux directions.

VI.2.1. MODELE CINETIQUE GEOLOGIQUE DU SONDAGE AAB

VI.2.1.1. ETABLISSEMENT DE LA COURBE DE PRODUCTION ESTIMEE

Pour pouvoir élaborer des modèles cinétiques de la genèse d'huile dans un sondage, il faut utiliser un paramètre qui représente l'évolution de la concentration des produits de décomposition du kérogène (hydrocarbures et résines & asphaltènes) avec la profondeur. Cependant, la concentration mesurable de ces composés dans les échantillons de roches mères ne correspond pas nécessairement aux concentrations réellement produites. Le bitume peut en effet migrer assez facilement (chap.III). Des courbes de production théoriques doivent être construites afin de représenter la production réelle du bitume à partir des roches à kérogène. Pour établir ces courbes, il convient de calculer un indice qui représente le taux de transformation du kérogène en bitume. Cet indice peut être calculé par la méthode du Taux de Transformation développée par Pelet (1985), ou par la méthode du calcul de l'Indice de Production Estimée *IPE*, développée au chapitre III de ce travail. La première méthode a été utilisée par Espitalié & al. (1987b) pour calibrer leurs modèles cinétiques. Nous préférons cependant utiliser la seconde méthode, car l'indice *IPE* paraît plus précis et plus aisé à calculer à partir des résultats Rock Eval (§ III.4.4).

Les valeurs de l'Indice *IPE* des échantillons du sondage AAB ont été rapportées en fonction de la profondeur (fig.VI.2.1). Une courbe de Production Estimée est ajustée à ces points, et extrapolée jusqu'à 100% de réaction ($IPE=1$). Cette courbe représente la production cumulée de bitume par le kérogène (courbe intégrale). Une courbe de production différentielle est déduite à partir de cette dernière (fig.VI.2.2a).

VI.2.1.2. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES GEOLOGIQUES

La détermination des paramètres cinétiques à partir de la courbe de production différentielle est réalisée en utilisant la méthode de *Freeman & Carroll*, comme s'il s'agissait d'une courbe de pyrolyse. La seule différence réside dans le gradient thermique qui est ici de $2.20^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ ou $4.186 \times 10^{-12}^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, alors qu'il est de 20 à $30^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ dans le cas d'une courbe de pyrolyse expérimentale. La courbe géologique de Production Estimée est cependant plus complexe qu'une courbe de pyrolyse, la réaction globale faisant appel à un ensemble de trois réactions partielles successives et/ou superposées. Dans ce cas, la méthode de *Freeman & Carroll* ne donne que des résultats approchés. La réaction globale peut être représentée valablement par trois réactions partielles (fig.VI.2.a), dont les deux premières sont secondaires et la troisième est principale. Les paramètres E , n et $\text{Log } A$ ont pu être calculés avec une bonne approximation pour la réaction principale. Les paramètres des réactions secondaires ont été posés arbitrairement afin de faire correspondre la courbe théorique à la courbe expérimentale. La distribution des trois réactions partielles a ensuite été déterminée par une série d'ajustements successifs, de manière à faire correspondre au mieux la courbe globale de réaction théorique à la courbe de Production Estimée. La qualité de l'ajustement des courbes théoriques aux courbes expérimentales est vérifiée à l'aide des paramètres e et dT_m . On obtient ainsi les courbes théoriques globales différentielles et cumulées. Ces dernières sont ajustées aux courbes de Production Estimée (fig.VI.2.2a). Les paramètres E , n et $\text{log } A$ des réactions partielles ainsi que leur distribution constitue le modèle cinétique géologique du sondage AAB (tabl.VI.2.1).

La réaction globale de genèse du pétrole à partir du kérogène peut donc être valablement représentée par un ensemble de trois réactions partielles d'énergie relativement faible ($E = 5$ à 23 Kcal/mole) et dont les facteurs de fréquence sont très faibles ($\text{Log } A = -7$ à $+0.9 \text{ s}^{-1}$). Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des 14 - 20 Kcal/mole obtenus par Tissot (1969) et Connan (1974), par leurs approches géologiques.

VI.2.2. MODELE CINETIQUE EXPERIMENTAL DU SONDAGE AAB

Un modèle cinétique expérimental de la genèse du bitume dans le sondage AAB est construit à partir des paramètres cinétiques des courbes de pyrolyse d'échantillons prélevés à diverses profondeurs, selon les prin-

cipes suivants : l'énergie d'activation des roches à kérogène augmente progressivement avec l'enfouissement (et la maturation), depuis 22 Kcal/mole (500 m) et jusqu'à 54 Kcal/mole (2143 m). L'énergie calculée pour chaque échantillon représente la réaction globale apparente, à l'état de maturité correspondant. Pour représenter la réaction globale de la genèse du pétrole à partir du kérogène lors de l'enfouissement, il faut donc faire appel à un nombre suffisamment élevé de réactions d'énergie croissante, avec un écart assez faible entre chaque niveau d'énergie. Ces réactions partielles doivent être classées par ordre croissant d'énergie d'activation car celle-ci a un rôle déterminant sur la température T_{Max} du sommet des courbes de réaction à l'échelle des temps géologiques.

Un ensemble de 14 courbes de pyrolyse a été retenu pour constituer le modèle cinétique expérimental du sondage AAB. Les contributions respectives de ces réactions partielles à la réaction globale sont obtenues par approximations successives, en cherchant à ajuster au mieux la courbe théorique globale à la courbe de Production Estimée, à l'aide des paramètres d'ajustement e et dT_m (fig.VI.2.2b et tabl.VI.2.1).

La réaction globale de genèse du bitume dans le sondage AAB peut donc être également représentée par un ensemble de 14 réactions partielles représentant une large gamme d'énergies d'activation ($E = 22$ à 54 Kcal/mole) et de facteurs de fréquence ($\text{Log } A = 7$ à 15 s^{-1}).

VI.2.3. DISCUSSIONS

Ces résultats montrent que les approches géologiques et expérimentales permettent toutes les deux d'obtenir une courbe de réaction théorique correctement ajustée à la courbe de Production Estimée. Le modèle géologique est constitué de 3 réactions partielles ne dépassant pas 24 Kcal/mole tandis que le modèle expérimental est constitué de 14 réactions partielles comprises entre 22 et 54 Kcal/mole. Ces deux modèles apparemment fort différents représentent cependant le même phénomène. Pour expliquer ces résultats convergents, il n'est pas nécessaire de faire appel à des phénomènes dus à l'effet catalytique des argiles (Galway, 1969; Goldstein, 1983), ni à un défaut de linéarité de l'équation d'Arrhénius (Snowdon, 1979), ni encore à des réactions contrôlées par des phénomènes de diffusion (Sweeney & al., 1987). Des essais précédents, on peut conclure que les faibles valeurs d'énergie calculées selon l'approche géologique correspon-

dent à des énergies d'activation apparentes qui représentent une large distribution de réactions partielles d'énergie plus élevée.

Cette suggestion a été récemment proposée par Sweeney & al. (1987), sans toutefois être démontrée.

La comparaison des modèles cinétiques expérimentaux avec les modèles géologiques permet de confirmer cette hypothèse. En passant des conditions de pyrolyse aux conditions géologiques, on observe que les courbes de réaction partielle subissent un étalement sur l'échelle des températures (annexe VI.1.1d). En effet, les températures *T_{Max}* des courbes de pyrolyse Rock Eval des échantillons retenus pour l'élaboration du modèle expérimental du sondage AAB sont comprises entre 446 et 469°C. En simulant ces réactions dans des conditions géologiques, ces températures limites sont réduites respectivement à 28 et 142°C. La dispersion des valeurs de *T_{Max}*, qui était de 23°C aux conditions de pyrolyse (gradient réel de 30.2°C/mn), devient de 142°C aux conditions géologiques (4.2 x 10⁻¹²°C/mn). Cet étalement des réactions partielles correspond à la distribution relativement large d'énergie d'activation partielle dans le modèle considéré. En calculant les paramètres cinétiques de la courbe de réaction géologique par la méthode de *Freeman & Carroll* (gradient thermique de 4.2 x 10⁻¹²°C/mn), l'énergie de la réaction partielle la plus fréquente est de 24 Kcal/mole, ce qui est nettement plus faible que l'énergie de la réaction partielle la plus fréquente du modèle expérimental (46.08 Kcal/mole). Cette énergie de 24 Kcal correspond à une grande partie de la réaction globale (78%). On démontre ainsi que les faibles énergies calculées selon l'approche géologique sont équivalentes à la large distribution de réactions partielles d'énergie plus élevée obtenues par l'approche expérimentale.

Il faut retenir de cette double approche que, lorsqu'on dispose d'une série homogène de référence, l'élaboration d'un modèle cinétique peut être réalisé soit par l'approche géologique, soit par l'approche expérimentale. L'approche géologique est plus empirique, car elle est basée sur des énergies d'activation fictives. L'approche expérimentale est plus réaliste, car elle est basée sur des énergies d'activation théoriques qui correspondent aux énergies globales de rupture des liaisons chimiques du kérogène.

VI.3. MODELES CINETIQUES POUR DIFFERENTS TYPES DE MATIERE ORGANIQUE

Les travaux exposés au chapitre IV ont montré que le comportement cinétique du kérogène est fonction de la composition et du type de matière organique. Il est par conséquent nécessaire d'élaborer plusieurs modèles cinétiques pour pouvoir représenter l'évolution thermique des différents types de kérogène, du type I au type III. Ce travail a été réalisé par l'approche expérimentale, à partir des données cinétiques de la pyrolyse d'échantillons de roche à kérogène de types Ia, Ib, IIa, IIb et III. L'approche géologique n'a pu être abordée que pour les kérogènes de type IIb, et ceci par manque de séries sédimentaires de référence.

VI.3.1. ELABORATION DES MODELES A PARTIR DES DONNEES DE PYROLYSE

Les modèles cinétiques ont été établis à partir des données de pyrolyse des roches à kérogène et des résines & asphaltènes des échantillons appartenant aux différentes lignées évolutives, depuis la Zone Immature, jusqu'à la Zone à Huile ou à Gaz (annexes VI.1.1 & 2). Pour chaque type de matière organique, les réactions sont classées par énergie croissante. L'Indice de Production Estimée *IPE* permet de préciser l'état d'évolution correspondant. Les distributions des réactions partielles sont déterminées de manière à obtenir des modèles cohérents. Les modèles proposés sont illustrés par les courbes de réactions partielles et globales, pour le gradient thermique du sondage AAB: 2.20°C/Ma (fig.VI.3.1, 2 & 3).

VI.3.2. DISCUSSION

Les modèles cinétiques de la dégradation du kérogène et des résines & asphaltènes dépendent du type de matière organique. De plus, il y a une certaine similitude entre le modèle des résines & asphaltènes et le modèle des kérogènes, pour le même type de matière organique. D'une manière générale, du type I au type III, la gamme de température des réactions partielles augmente et le *TMax* des réactions globales diminue (tabl.VI.3.1). Ces évolutions sont valables tant pour les roches à kérogènes que pour les résines & asphaltènes, avec cependant une exception pour

le modèle des roches à kérogène de type Ia (genre Green River Shale; problème abordé plus loin).

Ces aspects des modèles basés sur la pyrolyse rejoignent ceux des modèles développés par Tissot & Espitalié (1975); Ungerer (1984); Ungerer & al. (1980); Tissot & al. (1987). Leurs modèles sont construits à partir d'un ensemble de plusieurs réactions parallèles qui rendent compte de la distribution des liaisons chimiques dans le kérogène. Avec un ensemble de réactions partielles d'énergie d'activation comprise entre 40 et 80 Kcal/mole et d'ordre unitaire, ils parviennent à représenter les différents types de matière organique, en déterminant la distribution des réactions partielles pour chaque type de kérogène. La réaction globale du kérogène de type I est représentée par une distribution très étroite, centrée sur $E=55-57$ Kcal/mole, correspondant essentiellement à la rupture des liaisons aliphatiques C-C. La distribution est plus large pour le kérogène de type II ($E=52-55$ Kcal/mole) à cause de la rupture d'une plus grande variété de liaisons chimiques. Elle est très large pour le type III ($E=45-65$ Kcal/mole), suite à la structure complexe de ce type de kérogène. Le niveau d'énergie de la réaction la plus fréquente décroît légèrement du type I au type III: 55-57 Kcal/mole pour le type I et 53-55 Kcal/mole pour les types II et III.

En comparant nos modèles avec ceux décrits par Tissot & Espitalié (1974), on constate le même élargissement de la distribution des énergies d'activation, qui est responsable de l'élargissement progressif des courbes de réaction globale, du type I au type III. Les valeurs de T_{Max} diminuent également du type I au type III, car elles dépendent principalement du niveau d'énergie de la réaction partielle la plus fréquente. Les mêmes principes sont également valables pour les courbes de pyrolyse expérimentale d'échantillons de type I à III. Nous avons montré en effet que les courbes de pyrolyse des kérogènes de type I sont hautes et effilées et qu'elles deviennent progressivement plus aplaties et plus larges lorsque la composition du kérogène évolue vers celle d'un type III ou IV (fig.IV.4.1).

La différence principale entre les modèles cinétiques des résines & asphaltènes et les modèles des roches à kérogène réside dans l'absence ou la faible proportion de réactions partielles de faible énergie pour les résines & asphaltènes. Ce comportement est à rapprocher du fait que les résines & asphaltènes sont les premiers produits de dégradation du kérogène et qu'ils contiennent nettement moins de groupements fonctionnels oxygénés de faible énergie de liaison, que le kérogène.

Rappelons que d'un point de vue géologique, la genèse principale d'hydrocarbures se produit selon le schéma réactionnel général suivant:



Cela signifie que l'apparition d'hydrocarbures dans l'huile formée à partir du kérogène ne se produit qu'à partir du moment où les résines & asphaltènes commencent à se dégrader. Ces résines & asphaltènes proviennent essentiellement de la dégradation du kérogène, mais une faible proportion de ceux-ci peuvent être hérités directement de la matière organique vivante. La genèse des différents constituants du pétrole est donc un phénomène relativement complexe qui est influencé par plusieurs mécanismes évoluant avec leur cinétique propre.

Le modèle cinétique des roches à kérogène de type Ia (genre Green River Shale) implique que la dégradation du kérogène se produit à des températures nettement plus faibles (64-94°C) que pour le type Ib (124-196°C). Ceci paraît singulier car ces deux types de roches à kérogène ont des contenus en hydrogène similaires (Indices *IH* comparables). Les énergies d'activation des kérogènes du genre Green River sont anormalement faibles, compte tenu de l'énergie de craquage des liaisons aliphatiques C-C (57-85 Kcal/mole). Le principal élément d'explication qui permet de rendre compte de ces différences serait le contenu en oxygène systématiquement plus élevé pour les échantillons de Green River ($I_O=35-79$ mg CO₂/g Corg.), par rapport aux échantillons du Crétacé d'Angola ($I_O=12-21$ mg CO₂/g Corg.). Ce fait ne peut être attribué à une différence de maturité car les niveaux d'évolution sont comparables ($I_M=1.3-2.3$ pour le type Ia et $I_M=1.3-2.8$ pour le type Ib).

Des différences similaires de comportement cinétique ont été également observées par Lewan (1985) entre deux roches à kérogène de type IIa. Celui-ci les explique en invoquant l'incorporation du soufre au kérogène par des réactions diagénétiques précoces entre le proto-kérogène et les sulfures gazeux (H₂S...). Ces derniers sont produits par la réduction des sulfates suite à l'activité bactérienne en milieu réducteur (Berner, 1985). Un contenu élevé en soufre organique implique une énergie d'activation moindre pour la genèse d'hydrocarbures, car les liaisons carbone-soufre sont moins énergétiques que les liaisons carbone-carbone (Lewan, 1985). Un tel phénomène pourrait également avoir une influence dans le cas présent car les kérogènes de la formation Green River ont subi également un remaniement bactérien au cours de la diagenèse précoce (Tissot & al., 1978).

Pour nos échantillons de Green River Shales, on pourrait de même invoquer une influence des composés soufrés sur les valeurs des paramètres cinétiques calculés à partir des courbes de genèse d'hydrocarbures par pyrolyse. En effet, la genèse des composés soufrés au cours de la pyrolyse de ces échantillons a donné des énergies d'activation comprises entre 20 et 30 Kcal/mole et des ordres de réactions compris entre $n=0.55$ et $n=1.24$. Dans ce cas, les valeurs calculées pour les paramètres cinétiques des roches à kérogène du genre Green River pourraient n'être que des valeurs apparentes; les valeurs réelles de l'énergie d'activation, de l'ordre de réaction et du facteur de fréquence seraient plus élevées.

VI.4. SIMULATION DE LA GENESE DU PETROLE DANS LE SECTEUR BAS ZAIRE - ANGOLA

Après avoir montré l'équivalence des approches géologiques et expérimentales de la modélisation de la genèse du pétrole dans le sondage de référence AAB, nous allons chercher à modéliser la transformation du kérogène en bitume dans le secteur Bas Zaïre - Angola.

L'objet de cette partie du travail est, dans un premier temps, d'élaborer des modèles cinétiques de la genèse du pétrole pour le secteur Bas Zaïre - Angola étudié au chapitre V. Ces modèles sont calibrés selon l'approche géologique, à partir des Indices *IPE* des échantillons de trois forages de référence (modèles pour les kérogènes de type Ib, IIa et IIb). Des lignes d'iso-pourcentages du Taux de Production théorique du pétrole par le kérogène sont ensuite calculées à partir de ces modèles et d'après les données du gradient géothermique et du taux d'enfouissement en différents points des trois coupes E-W étudiées au chapitre V. Le but final est d'essayer de prévoir les zones les plus favorables à la production de pétrole et de les comparer avec la situation géologique des principaux gisements actuellement exploités.

VI.4.1. ELABORATION DES MODELES CINETIQUES GEOLOGIQUES

VI.4.1.1. ETABLISSEMENT DES COURBES DE PRODUCTION ESTIMEE

Les trois sondages AAE, AAF & AAO ont été utilisés pour établir des courbes de Production Estimée, en fonction du type de matière organique. Les sédiments rencontrés dans ces sondages étant actuellement soumis à des gradients géothermiques relativement similaires, les valeurs des indices *IFE* des échantillons ont pu être reportées sur le même diagramme. Les types de matière organique Ib, IIa et IIb sont bien représentés de 500 à 3600 m, de sorte qu'il est possible d'y ajuster des courbes de Production Estimée (fig.VI.4.1). Celles-ci représentent de 50 à 80% de la réaction totale, selon le type de matière organique. Pour les parties plus profondes, les courbes de réaction ont été extrapolées car le socle précambrien est rencontré dans le sondage AAO à une profondeur de \pm 3700 m.

Les courbes de Production Estimée représentent l'évolution de la réaction de transformation du kérogène en pétrole, en fonction de la profondeur. Elles diffèrent assez fortement d'un type de matière organique à l'autre. Par exemple, la limite des 10% de réaction est rencontrée à moindre profondeur pour les roches à kérogènes de type IIb que pour les types Ib et IIa; tandis que la limite des 75% de réaction serait de plus en plus profonde, du type Ib au type IIb (fig.VI.4.2). La dégradation du kérogène de type Ib commence donc assez tardivement mais elle s'accélère partir de 30-40% de réaction (3300 m), pour se terminer vers 4000 m. Par contre, la dégradation du kérogène de type IIb commence plus précocement, mais elle se terminerait à plus grande profondeur (\pm 5000 m). Ces différences de comportement thermique reflètent les sauts brutaux du degré de maturité des roches à kérogène, observés dans les différents sondages du Bas Zaïre - Angola, aux niveaux de changement brutal de type de matière organique (logs des Indices *IM*, annexe V.2.1). Ces caractéristiques rejoignent les observations réalisées par Tissot (1969) et Espitalié (1986) pour des sondages représentant les types de matière organique I, II et III. Ils sont, de plus, cohérents avec les résultats des simulations de la genèse du pétrole effectuées par Tissot & al. (1987), pour différents types de matière organique. L'explication de ce phénomène doit être recherchée dans le mécanisme cinétique des réactions de dégradation thermique du kérogène.

VI.4.1.2. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES GEOLOGIQUES

La détermination des paramètres cinétiques à partir des courbes de Production Estimée est réalisée en appliquant la méthode de *Freeman & Carroll*, de la même manière que dans le cas du sondage AAB (voir § VI.2.1.2). L'histoire thermique est considérée comme étant le résultat d'un gradient géothermique moyen de 25.84°C/km et d'un taux d'enfouissement moyen de 19.94 m/Ma, avec une température initiale en surface de 25°C.

Les modèles cinétiques des trois types de kérogène sont obtenus par approximations successives, en cherchant à minimiser les écarts e et dT_m entre les courbes théoriques et les courbes de Production Estimée (fig.VI.4.3 et tabl.VI.4.1).

VI.4.2. CALCUL DES LIGNES D'ISO-POURCENTAGES DE REACTION

Le profil du secteur étudié est représenté par trois coupes E-W qui mettent en évidence une série de fossés infrasalifères, de plus en plus profonds vers d'Océan Atlantique (fig.VI.4.4a-c, et fig.V.2.1, pour la localisation des coupes). Nous possédons, pour un certain nombre de sondages, les valeurs du gradient géothermique et du taux d'enfouissement moyen. A partir de ces données, et des modèles cinétiques géologiques, les courbes théoriques de la genèse du pétrole dans les roches à kérogène sont calculées pour les types de matière organique Ib, IIa et IIb. Les résultats sont présentés sous forme de lignes d'iso-pourcentages du Taux de Production théorique du pétrole par le kérogène (le Taux de Production théorique simule l'évolution avec la profondeur, de l'indice IPE multiplié par 100). Le début de la Zone à Huile (IM=2.5, $R_o=0.5\%$) correspond à 35% de production pour le type IIb, 50% pour le type IIa et 45% pour le type Ib. La genèse maximale d'hydrocarbures (IM=3.5, $R_o=1.0$) correspond à 75% de réaction pour le type IIb, 85% pour le type IIa et 80% pour le type Ib (tabl.VI.4.2.).

VI.4.2.1. ETUDE DU SECTEUR BAS ZAIRE - ANGOLA EN COUPES E-W

Pour la coupe A-A', nous disposons des données de trois sondages qui ont atteint le socle (fig.VI.4.4). Les Black Shales du Iabe (type IIa) sont entièrement dans la Zone Immature, sous la limite des 10% du Taux de

Production. La formation Vermelha (type I Ib-III) est comprise dans l'intervalle de 10 à 20% de production et est donc toujours dans la Zone Immature. Le Bucomazi Organic Zone des sondages AAF et AAE (type Ib-IIa) est à la fin de la Zone Immature et au début de la Zone à Huile, entre les lignes d'iso-production de 25 à 75% selon le type de matière organique. La différence d'état d'évolution est relativement importante entre le type Ib (le moins évolué: 25-40%) et le type IIa (le plus évolué: 40-75%). Ces résultats reflètent bien les données expérimentales:

- pour les *Black Shales*, l'Indice de Maturité *IM* est de 0.3 à 1.1 et le Taux de Production observé est de 0.34 à 13.6%.
- pour le *Vermelha*, $IM=1.5-1.9$ le Taux de Production observé est de 15.90%.
- pour le *Bucomazi*, $IM=1.9-2.6$ pour les types Ib et $IM=2.3-2.9$ pour les types IIa et les Taux de Productions observés sont de 37.7% (sondage AAE), 36.0% (sondage AAF).

La coupe B-B' représente très complètement l'évolution de la réaction de genèse d'hydrocarbures d'Est en Ouest (fig.VI.4.4). Les Black Shales atteignent moins de 10% de production du côté Est, mais 15 à 20% vers l'Ouest, en direction de l'Océan Atlantique. La Formation Vermelha (I Ib-III) est très immature du côté Est (5-10%), mais elle se rapproche progressivement de la Zone à Huile vers l'Ouest, en l'atteignant dans la fosse n°3 au niveau du sondage AAO (25-40%).

L'Infrasalifère a fait l'objet d'une considération spéciale dans le sondage AAG (fossé n°2), car son épaisseur y est importante et son taux moyen d'enfouissement de (56.6 m/M.A.) y est fort différent de celui des couches du Suprasalifère (16.7 m/M.A.). L'histoire thermique des échantillons de l'Infrasalifère est représentée par deux gradients linéaires de température: 0.34°C/Ma jusque 1870 m, suivi de 1.14°C/Ma. Les calculs de simulation effectués en tenant compte de cette histoire thermique plus complexe montrent que le faciès gréseux du Bucomazi dans le fossé n°2 (type I-IIb) n'aurait pas encore franchi la limite inférieure de la Zone à Huile, car il est au-dessus de la ligne d'iso-production de 25% pour tous les types de matière organique.

Dans le fossé n°3, le faciès Organic Zone du Bucomazi est représenté par le sondage AAO. L'histoire thermique y est à nouveau simple car l'épaisseur de l'Infrasalifère est proportionnellement peu importante, par rapport aux autres formations. Dans ce sondage, la formation Bucomazi, dont le kérogène est de type I-IIb, est entre les lignes d'iso-production de 25 et 75%. Elle est par conséquent partiellement dans la Zone à Huile pour la moitié supérieure de la formation et entièrement dans la Zone à

Huile pour la moitié inférieure. Ceci reflète également la réalité car les indices *IM* calculés pour les échantillons du sondage AAO entre 3406 et 3581 m de profondeur sont compris entre 2.6 et 3.3 et le Taux de Production moyen observé est de 60.89%.

La coupe C-C' illustre les mêmes tendances E-W que la coupe B-B', avec cependant un état d'évolution de l'Infrasalifère plus avancé pour le fossé n°3 (40 à 85% de production, fig.VI.4.4; mais nous ne disposons pas d'échantillons de forage pour cette zone, pour pouvoir vérifier ces données).

VI.4.2.2. DISCUSSION

Une caractéristique importante du gradient thermique des bassins de marge continentale passive est illustrée par la coupe B-B': le gradient géothermique augmente progressivement depuis le forage le plus continental (15.5°C/km), jusqu'au sondage le plus océanique (27.3°C/km). Cette évolution va de pair avec une augmentation du taux d'enfouissement moyen (10.6 à 24.6 m/Ma). Le gradient thermique moyen de l'ensemble Crétacé-Tertiaire augmente donc d'Est en Ouest, de 0.16°C/Ma à 0.67°C/Ma, ce qui provoque un léger approfondissement vers l'Ouest de la ligne d'iso-production de 5% et un net relèvement des lignes d'iso-production de 20 à 50%. Par exemple, pour le kérogène de type IIa dans la coupe B-B', la ligne de 40% de production est atteinte vers 3320 m de profondeur dans le sondage AAG (fossé n°2) et vers 3090 m dans le sondage AAO (fossé n°3), tandis que la ligne de 5% s'approfondit de 810 m à 1020 m.

L'ensemble des caractéristiques géologiques et géochimiques des formations du Crétacé et du Tertiaire du secteur étudié montre que les Zones les plus favorables à la prospection d'hydrocarbures se situent à l'Ouest de la province pétrolière étudiée, aux environs immédiats du rivage atlantique actuel. D'Est en Ouest, le faciès des sédiments de l'Infrasalifère passe progressivement des grès grossiers très pauvres en matière organique (milieu oxydant), aux schistes noirs riches en matière organique (milieu très réducteur). La composition de la matière organique évolue parallèlement aux variations du faciès: de terrestre à mixte dans le fossé n°2, elle devient marine à algaire dans le fossé n°3. L'épaisseur des sédiments du Suprasalifère augmente assez fortement d'Est en Ouest, ainsi que le gradient géothermique auquel ils sont soumis. La simulation de la genèse du pétrole à l'aide des modèles cinétiques montre que ces deux

dernières caractéristiques provoquent une augmentation du degré d'évolution de la matière organique d'Est en Ouest.

Pour la formation Bucomazi, les caractéristiques principales de la matière organique (quantité, qualité et état d'évolution) sont donc contrôlées par un ensemble de paramètres géologiques (faciès des sédiments, milieu de dépôt, taux d'enfouissement et gradient géothermique), qui évoluent d'Est en Ouest de sorte qu'ils deviennent de plus en plus favorables d'un point de vue pétrolier. Il en résulte une augmentation marquée de la quantité, de la qualité et de l'état d'évolution de la matière organique de la cette formation.

Il faut en conclure que, dans le secteur étudié, la production pétrolière de la formation Bucomazi a été la plus importante dans le faciès Organic Zone des fossés infrasalifères n°3, allongés parallèlement au rivage et à l'aplomb de celui-ci. La production aurait été nettement moins importante dans le faciès gréseux du Bucomazi des fossés n°2 plus continentaux. Ces conclusions rejoignent les données quantitatives obtenues au chapitre précédent, où il a été montré que l'Organic Zone du Bucomazi a eu une production quantitative nettement plus importante que celle du faciès gréseux.

Les résultats pétroliers des campagnes de forages d'exploration sont concordants avec ces conclusions (Armstrong, 1985 et fig.V.2.1). Le sondage AAG n'a rencontré que quelques rares indices d'huile tandis que de nombreuses accumulations commercialement exploitables ont été découvertes à proximité du rivage, dans la partie occidentale. Entre autres, le niveau Kinkasi a été mis en production dans les forages AKA et ALA et le niveau Vermelha, dans le sondage AAE).

Concernant l'origine probable du pétrole présent dans les réservoirs du Vermelha et du Kinkasi, il semble clair qu'une partie importante de celui-ci proviendrait du Bucomazi de l'Infrasalifère, et cela, malgré la présence de la couche de sel qui se présente comme une barrière à la migration. Les Black Shales du Iabe, qui sont situés au-dessus de la formation Kinkasi, n'ont pu contribuer que très faiblement à la genèse des hydrocarbures présents dans les réservoirs car ils sont encore trop immatures. Une troisième contribution a pu être fournie par la formation Vermelha qui a dépassé la limite inférieure de la Zone à Huile dans la partie occidentale du secteur étudié.

Cette tentative de modélisation de la genèse d'hydrocarbures dans les sédiments à partir des données cinétiques géologiques donne des résul-

tats préliminaires satisfaisants lorsqu'on dispose d'au moins un sondage dans la zone étudiée, pour pouvoir calibrer les courbes de Production Estimée. Cette méthode ne peut par conséquent être utilisée dans des régions encore vierges de toute étude géochimique.

VI.5. RESUME ET CONCLUSIONS

Cette approche de la modélisation de la genèse du pétrole dans les sédiments, à partir des paramètres cinétiques calculés selon la méthode de *Freeman & Carroll*, amène tout d'abord plusieurs conclusions d'aspect théorique.

Lors de l'élaboration du modèle cinétique de la genèse du pétrole dans le sondage AAB, les approches géologique et expérimentale ont permis chacune de représenter valablement la genèse du pétrole en fonction de la profondeur. Ces deux modèles décrivent tous deux le même phénomène mais le modèle géologique est constitué de trois réactions partielles avec des énergies d'activation apparentes comprises entre 5 et 24 Kcal/mole, tandis que le modèle expérimental est constitué d'un ensemble de 14 réactions de 22 à 54 Kcal/mole. Les faibles énergies calculées selon l'approche géologique sont interprétées comme étant le résultat d'une large distribution d'un grand nombre de réactions partielles d'énergie plus élevée. Ces énergies apparentes sont anormalement faibles par rapport aux énergies de rupture des principales liaisons chimiques contenues dans le kérogène. Les modèles expérimentaux sont donc plus proches de l'aspect théorique de la dégradation du kérogène, que les modèles géologiques.

On a montré également que lorsque le gradient thermique diminue, l'étalement des réactions partielles sur l'échelle des températures augmente. Ce phénomène permet d'expliquer que la distribution des réactions partielles est plus large dans les conditions géologiques, que dans les conditions expérimentales de pyrolyse.

Des modèles cinétiques théoriques peuvent être élaborés pour différents types de kérogène, à partir des données de pyrolyse expérimentale. Des modèles cinétiques pour les résines & asphaltènes ont également été élaborés. En considérant les résines & asphaltènes comme produits intermédiaires de la transformation du kérogène en hydrocarbures, ces modèles

impliquent que la genèse des résines & asphaltènes d'une part et d'hydrocarbures d'autre part, sont deux réactions successives qui évoluent avec leur cinétique propre. Ces deux réactions s'influencent cependant car, selon ce modèle, la genèse des hydrocarbures dépend de la présence des résines & asphaltènes (produits au cours de la première étape).

Les échantillons du Green River Shale (type Ia) ont une énergie d'activation apparente nettement trop faible pour un kérogène de type I. Ce pourrait être la conséquence d'un remaniement bactérien durant la diagenèse précoce qui aurait modifié la structure du kérogène, et notamment ses rapports avec les groupements oxygénés et soufrés.

L'application de la modélisation cinétique au secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola montre l'intérêt de la modélisation cinétique de la genèse du pétrole dans l'estimation de l'intérêt pétrolier d'un bassin. Elle permet en effet d'étendre à l'ensemble du secteur étudié, les données géochimiques de maturation obtenues par l'analyse des échantillons de quelques sondages et de représenter sous forme de cartes ou de coupes, l'intensité de la production du pétrole dans les différents niveaux de roches mères.

Les résultats obtenus ont permis d'expliquer la concentration des gisements pétroliers à l'aplomb des fossés infrasalifères contenant l'Organic Zone. C'est en effet dans ces fossés que les conditions ont été les plus favorables à la genèse du pétrole. De plus, ils confirment l'idée que la roche mère principale de l'huile de cette région est le faciès Organic Zone du Bucomazi et que le Vermelha pourrait être une roche mère secondaire, mais que les Black Shales du Iabe sont encore trop immatures.

Cette approche de la modélisation est relativement sommaire mais elle présente néanmoins une grande utilité pratique car les moyens à mettre en oeuvre pour simuler la genèse du pétrole sont fortement réduits (tant informatiques qu'analytiques). Cette méthode nécessite cependant le calibrage des modèles sur un ou plusieurs sondages de référence. Elle peut être utilisée dans des secteurs en cours d'exploration, dès que les premiers résultats géochimiques sont disponibles. Elle permet alors de donner rapidement les premières indications pour repérer les zones les plus favorables à la poursuite de l'exploration pétrolière.

-+oOo+-

C H A P I T R E V I I

CHAPITRE VII : CONCLUSIONS GENERALES

PLAN

VII.1. <u>DEVELOPPEMENT DES METHODES DE PYROLYSE - PYROLYSE COMPARATIVE.</u>	229
VII.2. <u>ASPECTS QUANTITATIFS DE LA PYROLYSE</u>	232
VII.3. <u>CARACTERISATION CINETIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE PAR PYROLYSE</u>	233
VII.4. <u>GEOCHIMIE DU SECTEUR PETROLIER DU BAS ZAIRE - ANGOLA</u>	235
VII.5. <u>MODELISATION DE LA GENESE DU PETROLE DANS LES SEDIMENTS</u>	237
VII.6. <u>CONCLUSIONS FINALES</u>	237

--oOo+--

Les méthodes d'analyse et de traitement des résultats, élaborées lors de ce travail, apportent diverses contributions aux huit questions fondamentales posées initialement. Nous avons cherché principalement à développer la méthode de caractérisation de la matière organique sédimentaire par pyrolyse Rock Eval. La méthode Rock Eval classique permet d'obtenir différents paramètres qui sont d'une grande utilité pour la détermination du type de kérogène, de son état d'évolution et de son potentiel pétrolier (Espitalié & al., 1977), mais cette méthode présente cependant plusieurs insuffisances qui en limitent les possibilités d'application :

- La matrice minérale influence, de manière parfois importante, les teneurs en hydrocarbures et en CO₂ libérés par le kérogène lors de la pyrolyse.
- Les composés lourds du bitume sont analysés en même temps que les hydrocarbures issus de la pyrolyse du kérogène.
- L'interprétation des résultats Rock Eval ne donne qu'une caractérisation qualitative du type de kérogène et de son état d'évolution mais elle ne donne aucune indication quantitative sur l'importance de la production et de la migration du pétrole.
- Les paramètres Rock Eval obtenus ne permettent pas de décrire la forme des courbes de pyrolyse, alors que celle-ci peut apporter des informations sur le mécanisme cinétique de la pyrolyse.

Les deux premiers points suscitent de sérieuses réserves sur la représentativité des résultats obtenus selon la méthode Rock Eval classique. Ces diverses insuffisances n'enlèvent toutefois rien à l'intérêt de la méthode Rock Eval pour l'analyse de la matière organique sédimentaire.

Au début de ce travail, nous nous étions proposés de reconsidérer les principes d'utilisation de la méthode Rock Eval, pour tenter d'en améliorer la précision analytique et d'en élargir les domaines d'application. Il s'agissait de développer la méthode de pyrolyse classique, tout en conservant ses avantages de normalisation, de rapidité d'analyse et de facilité de mise en oeuvre. Pour cela, nous avons travaillé principalement selon deux voies initialement très différentes, mais qui sont rapidement devenues complémentaires: l'analyse sélective des différentes fractions organiques des roches sédimentaires par *pyrolyse comparative* et l'étude *cinétique de la pyrolyse* du kérogène et des résines & asphaltènes.

Deux autres sujets accessoires ont été également abordés: l'analyse détaillée du bitume par pyro-chromatographie en phase gazeuse et l'étude des contributions en CO₂ minéral, au cours des expériences de pyrolyse, aux températures de libération du CO₂ organique par le kérogène.

Quant au traitement des résultats Rock Eval, nous avons proposé l'utilisation de différents indices qui permettent de qualifier de manière plus quantitative le type et l'état d'évolution du kérogène et de quantifier l'importance de la production du pétrole par le kérogène dans la roche mère et de son expulsion vers les roches réservoirs: les Indices de Type *IT*, de Maturité *IM*, de Production Estimée *IPE*, et de Migration *IMA*.

Toutes ces nouvelles méthodes d'analyse et de traitement des résultats ont été appliquées à l'étude du secteur pétrolier de Bas Zaïre - Angola. Cette étude nous a permis, d'une part, de tester les nouvelles méthodes géochimiques et de juger de leurs domaines d'application et de leur intérêt pour l'exploration pétrolière et d'autre part, d'apporter une nouvelle contribution à la connaissance géochimique de ce secteur.

Nous avons terminé par un essai de modélisation cinétique de la genèse du pétrole dans le secteur Bas Zaïre - Angola.

VII.1. DEVELOPPEMENT DES METHODES DE PYROLYSE - PYROLYSE COMPARATIVE

Examinons à présent les principales contributions apportées dans le domaine de l'analyse géochimique par pyrolyse.

La pyro-chromatographie n'a été abordée que très succinctement. Les domaines d'application de la méthode de pyro-chromatographie en phase gazeuse de Solli & al. (1984) ont été étendus à l'analyse détaillée de l'ensemble des hydrocarbures libres ou adsorbés et des résines & asphaltènes du bitume. On a pu montrer ainsi que les hydrocarbures lourds du

bitume (C_{20+}) et les produits de pyrolyse des résines & asphaltènes sont analysés en même temps que les produits de pyrolyse du kérogène, au cours de l'analyse Rock Eval d'échantillons de roche à kérogène. Pour les roches réservoirs, les produits lourds du bitume sont considérés comme étant du kérogène, alors que les échantillons extraits au dichlorométhane ne contiennent pratiquement plus de matière organique

Ces premiers résultats nous ont amenés à reconsidérer le problème de l'analyse de la matière organique des échantillons de roche sédimentaire. La proposition faite par certains auteurs d'extraire au solvant organique les échantillons apparemment riches en bitume n'est pas satisfaisante car, de cette manière, on perd toute information sur la fraction organique soluble. La méthode de *Pyrolyse Comparative* que nous avons développée permet de contourner ces difficultés. Son principe de base en est l'analyse de chaque échantillon, une première fois au stade Roche Brute et une seconde fois, sur la roche extraite préalablement au dichlorométhane. La comparaison quantitative des deux courbes expérimentales donne une nouvelle courbe, qui représente le bitume en place. L'étude de la courbe comparative du bitume par différentes méthodes nous a amené à subdiviser celle-ci en trois fractions correspondant respectivement aux hydrocarbures libres thermovaporisables (*fraction S1, HC légers en C_{1-25}*), aux hydrocarbures libres ou adsorbés non thermovaporisables (*fraction S1', HC lourds en C_{20-40}*) et aux hydrocarbures du pyrolysat des résines & asphaltènes (*fraction S2', résines & asphaltènes*). La *fraction S2* ne comporte dès lors plus que les produits de pyrolyse du kérogène. Ces nouvelles définitions ne changent pas la signification des paramètres S1 et S2 de la méthode classique mais elles en précisent les définitions: la fraction S1 est restreinte aux seuls hydrocarbures thermovaporisables (C_{1-25}) et le fraction S2, aux seuls hydrocarbures de pyrolysat du kérogène.

Cette nouvelle conception de la méthodologie Rock Eval est appelée *Pyrolyse Comparative*. En travaillant de cette manière, les teneurs en bitume analysées par pyrolyse comparative ($S1+S1'+S2'$) sont corrélées de manière très satisfaisantes avec les teneurs en bitume extrait au dichlorométhane. Cette corrélation a été fortement améliorée par rapport à la méthode classique selon la quelle la teneur en bitume était mesurée par la teneur en hydrocarbures thermovaporisables uniquement (fraction S1). Les corrélations entre les teneurs représentées par les fractions S1, S1' et S2' et les fractions hydrocarbures et résines & asphaltènes obtenues après séparation MPLC sont par contre moins nettes.

La meilleure séparation des différentes fractions organiques en pyrolyse comparative, nous a amené à définir de nouveaux indices de production: Les indices *IKB* (proportion de bitume par rapport à la matière organique totale), *IAH* (proportion d'hydrocarbures par rapport à l'ensemble du bitume) et *IQH* (proportion d'hydrocarbures légers par rapport à l'ensemble des hydrocarbures). D'autre part, il est possible d'obtenir des paramètres *IH* et *TMax* pour les résines & asphaltènes, ce qui permet de les caractériser géochimiquement au même titre que le kérogène.

L'analyse critique des résultats de pyrolyse comparative fait ressortir que la reproductibilité des nouveaux paramètres est généralement comparable à celle des paramètres de la méthode classique. Plus précisément, les teneurs en bitume mesurées en pyrolyse comparative ont une reproductibilité presque aussi bonne et parfois même meilleure que celle des teneurs en bitume extrait au dichlorométhane. Les paramètres qui décrivent les concentrations en différentes fractions du bitume ont une bonne reproductibilité lorsque l'échantillon est suffisamment riche en matière organique soluble (plus de 3-4 mg de bitume /g roche et une proportion de bitume par rapport au kérogène de plus de 15-20%).

Plusieurs auteurs ont obtenu des valeurs anormalement élevées pour l'Indice d'Oxygène des roches à kérogène. Ils admettent dès lors que lors de la pyrolyse, du CO₂ est libéré par la matrice minérale aux températures de dégradation du kérogène. Plusieurs mécanismes possibles sont invoqués pour expliquer ces contaminations. Le même problème a été rencontré en analysant une série de shales carbonatés du Miocène d'Angola. Nous avons dès lors recherché l'origine de ces anomalies en étudiant différents échantillons par pyrolyse, en effectuant l'analyse du CO₂ et des composés soufrés en continu, à l'aide de détecteurs spécifiques couplés au Rock Eval.

Il est tout d'abord apparu que l'origine du CO₂ d'origine minérale ne pouvait être entièrement expliqué par les mécanismes invoqués dans la littérature. Des analyses de carbonates purs, de roches carbonatées et de mélanges calcite-pyrite ont montré d'une part, que les carbonates de faible cristallinité se décomposent déjà de manière non négligeable en dessous de 390°C (température de fin du piégeage du CO₂ au cours d'un cycle d'analyse Rock Eval). D'autre part, ces analyses ont montré que les gaz soufrés formés au cours de la pyrolyse du kérogène (H₂S,...) réagissent avec les carbonates de la matrice minérale en produisant du CO₂ en quantité parfois importante (vers 300-450°C). Cet effet diminue avec l'état d'évolution du kérogène. A plus haute température, le H₂S provenant de la décomposition de

la pyrite réagit également avec les carbonates en produisant du CO₂ (vers 450-530°C). Il s'agit de la première mise en évidence d'une telle interaction entre les composés soufrés et les carbonates au cours de la pyrolyse de roches à kérogène.

Ayant ainsi démontré l'influence de la matrice minérale sur l'analyse du CO₂ organique, nous proposons d'effectuer les analyses du CO₂ organique sur des échantillons décarbonatés et en effectuant le piégeage jusque 450°C, pour obtenir des teneurs en CO₂ plus représentatives.

VII.2. ASPECTS QUANTITATIFS DE LA PYROLYSE

Les problèmes rencontrés lors de l'analyse du CO₂ organique par pyrolyse limitent l'utilisation de l'Indice d'Oxygène obtenu sur les roches non décarbonatées, pour la caractérisation géochimique du kérogène. La caractérisation du type et de l'état d'évolution du kérogène ne peut dès lors être effectuée que dans un diagramme *IH-TMax*. Les conclusions tirées de l'analyse de ce diagramme sont cependant de nature qualitative. Pour exprimer ces notions de manière plus quantitative, nous proposons d'utiliser des *Indices de Type IT* et de *Maturité IM*, déterminés à partir des valeurs de *IH* et *TMax*. Ces indices conviennent mieux au traitement statistique et informatique des données géochimiques.

Les résultats Rock Eval permettent pas de calculer directement les quantités de pétrole produites par le kérogène au cours de son enfouissement, ni les quantités de pétrole expulsées de la roche mère vers les roches réservoirs. Or ces données sont d'un grand intérêt pour le Géologue pétrolier. A partir des données Rock Eval classiques (*S2*, *IH* et *TMax*), nous avons développé une formulation permettant de calculer la proportion de pétrole produit par le kérogène (*Indice de Production Estimée IPE*) et donc d'estimer son potentiel pétrolier initial (*S2_o*). En utilisant l'Indice *IKB* déterminé par pyrolyse comparative (proportion de bitume en place), il devient possible d'estimer les quantités de pétrole expulsé ou accumulé (*Indice de Migration IMA*). L'application de ces indices à un sondage de référence dans le Miocène d'Angola montre l'efficacité de cette méthode de calcul.

Les indices *IPE* et *IMA* caractérisent la production et la migration du pétrole dans les échantillons isolés. La production et l'expulsion du pétrole dans une formation de roches mères sont encore exprimées par les indices moyens *IPE_m* et *IMA_m* ou par les *Taux de Production* et *d'Expulsion*.

Ces deux derniers paramètres permettent de calculer la production utile des roches mères; c'est à dire, la quantité de bitume produit par la roche mère et qui a été expulsé de celle-ci vers les roches plus poreuses.

VII.3. ETUDE CINETIQUE DE LA PYROLYSE

L'étude cinétique de la pyrolyse a été entreprise dans le but de développer une nouvelle méthode de caractérisation de la matière organique sédimentaire. Suite aux problèmes posés par l'analyse du CO₂ organique, la caractérisation du kérogène ne peut être effectuée qu'à l'aide du diagramme IH-TMax. Cette méthode n'est cependant pas suffisamment précise pour des échantillons de type I et II relativement évolués (tronc commun à partir du milieu de la zone à huile) et il est préférable de pouvoir en comparer les conclusions avec les résultats d'une autre méthode. En ce qui concerne les résines & asphaltènes, les paramètres *IH* et *TMax* calculés pour le pyrolysats S2' en pyrolyse comparative ne permettent pas leur caractérisation complète. En effet, seul le *TMax* des résines & asphaltènes donne des indications sur leur état d'évolution, mais le paramètre *IH* ne peut en donner le type.

Nous avons par conséquent cherché à obtenir des informations géochimiques complémentaires sur le type et l'état d'évolution du kérogène et des résines & asphaltènes. L'exploitation de la forme des courbes de pyrolyse pour la détermination des paramètres cinétiques est apparue comme étant une méthode alternative qui peut apporter un complément d'information sur la matière organique. Les données nécessaires à l'étude du mécanisme cinétique de pyrolyse du kérogène et des résines & asphaltènes sont obtenues grâce à l'enregistrement numérique des courbes de pyrolyse et en effectuant l'analyse des échantillons par pyrolyse comparative.

Le calcul des paramètres cinétiques des courbes de pyrolyse est effectué par la méthode de Freeman & Carroll (1958). Cette méthode permet de calculer directement l'ordre apparent de la réaction globale ainsi que son énergie d'activation. Elle ne demande pas d'hypothèses préalables sur l'ordre de réaction préalablement au calcul de l'énergie d'activation comme c'est le cas dans beaucoup d'autres méthodes. La méthode de *Freeman & Carroll* est aisée à mettre en oeuvre, mais elle donne plusieurs résultats possibles. Il a fallu développer un système de traitement informatisé des données cinétiques, afin de faciliter la choix des résultats les plus représentatifs de la cinétique de la réaction globale.

La reproductibilité des paramètres cinétiques obtenus est de 5 à 11%, ce qui est suffisant pour pouvoir différencier les échantillons sur la base de leurs paramètres cinétiques.

L'étude d'une série de pyrolysats de kérogènes et de résines & asphaltènes a montré qu'il existe des relations relativement simples entre les paramètres cinétiques E , n et $\text{Log } A$ et la composition chimique de la matière organique ainsi que son état d'évolution. L'évolution des paramètres cinétiques en fonction du type de matière organique et de son état d'évolution a pu être expliquée sur la base du mécanisme cinétique de la pyrolyse. Il est possible d'expliquer le comportement cinétique de tous les kérogènes, quels que soient leur origine et leur état d'évolution, en faisant appel à trois mécanismes cinétiques extrêmes, correspondant à des compositions respectivement riches en hydrocarbures aliphatiques, en groupements oxygénés faiblement liés et en noyaux aromatiques. Pour les résines & asphaltènes, ce schéma se trouve simplifié car ces derniers ne contiennent peu (ou pas) de groupements oxygénés faiblement liés au stade immature.

Ayant montré que les caractéristiques cinétiques des pyrolysats dépendent de la composition et de la structure chimique de la matière organique, les paramètres E , n et $\text{Log } A$ peuvent être utilisés pour déterminer le type et l'état d'évolution de la matière organique. Les kérogènes sont caractérisés dans deux diagrammes complémentaires: $n-E$ et $IH-(E/n)$. Les résines & asphaltènes sont caractérisés dans des diagrammes $n-E$ et $(E/n)-T_{\text{Max}}$.

L'utilisation successive de la méthode de pyrolyse comparative et de la méthode de caractérisation cinétique du kérogène et des résines & asphaltènes présente un grand intérêt en exploration pétrolière car elle offre de nouvelles possibilités par rapport à la méthode Rock Eval classique:

- elle est complémentaire à la méthode de caractérisation du kérogène dans le diagramme $IH-T_{\text{Max}}$. A partir des mêmes données expérimentales, elle offre un autre moyen de caractérisation du type de kérogène. Les conclusions obtenues par ces deux méthodes peuvent ainsi être comparées entre elles, ce qui en augmente la fiabilité.
- elle apporte de nouvelles précisions sur l'origine du kérogène, et particulièrement dans le cas de mélanges de matières organiques de diverses origines.

- elle permet de déterminer le type de résines & asphaltènes et leur état d'évolution, ce qui ne pouvait pas être réalisé à partir des résultats de la pyrolyse classique (la caractérisation des résines & asphaltènes présente un grand intérêt pour l'étude de l'huile des roches réservoirs car elle permet de préciser le type du kérogène dont ils sont issus).
- elle est aisément applicable à partir de l'intégration numérique des courbes de pyrolyse. Elle ne nécessite donc pas d'analyse complémentaire mais uniquement un traitement informatique approprié.

De cette manière, la combinaison de la pyrolyse comparative et de la méthode cinétique permet l'exploitation maximale de données de pyrolyse expérimentale.

VII.4. GEOCHIMIE DU SECTEUR PETROLIER DU BAS ZAIRE - ANGOLA

L'étude géochimique du secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola nous a permis d'appliquer les nouvelles méthodes développées dans le cadre de ce travail. Ce secteur possède des roches mères en cours de production, des roches mères immatures, des roches réservoirs imprégnées et des roches stériles. Des échantillons provenant de plusieurs sondages ont été analysés par pyrolyse comparative, analyse cinétique et estimation quantitative de la production et de la migration du pétrole. L'utilisation des différents indices quantitatifs a rendu possible l'analyse des résultats à plusieurs échelles d'observation: depuis celle des échantillons individuels, jusqu'à celle des formations prises dans leur entièreté.

L'apport de la pyrolyse comparative par rapport à la méthode classique concerne essentiellement l'étude de la fraction organique soluble (bitume des roches mères et huile des roches réservoirs). Entre autres, on a pu voir de cette manière, des différences de composition systématiques entre des bitumes et des huiles de différents niveaux et repérer facilement les principales zones d'accumulation d'huile.

Les Indices de Type et de Maturité ont permis de déterminer la composition et l'état d'évolution moyens de la matière organique pour les différentes formations. Les Indices de Production et de Migration ont permis de déterminer la productivité globale des horizons de roches mères par surface unitaire, ainsi que les quantités totales d'huile produite et

expulsée. D'autre part, dans un horizon qui s'est comporté à la fois comme roche mère et comme roche réservoir, on a pu calculer la quantité d'huile produite in situ et la quantité d'huile migrée. Sur la base des valeurs des différents indices de production et de migration, nous avons élaboré un nouveau principe de classification de l'intérêt pétrolier des formations sédimentaires. Celui-ci permet de caractériser la qualité des roches mères ou des roches réservoirs du point de vue de la genèse, expulsion et accumulation du pétrole.

La caractérisation cinétique du kérogène a permis de préciser l'origine et le type de matière organique présente dans les sédiments, tant pour les roches à kérogène que pour les résines & asphaltènes. Grâce à l'étude de ces derniers, on a pu donner une origine probable à l'huile des roches réservoirs.

Cette étude a montré que l'utilisation conjointe de la pyrolyse comparative, de l'analyse cinétique et de la méthode quantitative constitue un instrument d'investigation géochimique très puissant et d'application aisée. L'application de ces méthodes à l'étude géochimique du Bas Zaïre - Angola a donné un ensemble relativement complet de résultats permettant la reconnaissance des roches mères, des roches réservoirs et de l'origine probable de l'huile présente dans ceux-ci.

Les conclusions géochimiques concernant le secteur pétrolier du Bas Zaïre - Angola sont de plusieurs ordres. Dans les bassins sédimentaires côtiers, il existe quatre types de niveaux de roches mères. Par ordre d'importance, on trouve la classification suivante (en fonction de la production utile par unité de surface):

- le faciès Organic Zone de la formation Bucomazi (fossés n°3)
- le faciès gréseux de la formation Bucomazi (fossés n°2)
- les grès de la formation Vermelha
- les Black Shales de la formation Iabe

Les principaux niveaux de roches réservoirs ont été rencontrés à l'aplomb des fossés n°3. Ce sont les grès et calcaires des formations Vermelha (sondage AAE) et Kinkasi (sondages AKA et ALA).

L'huile de ces réservoirs a pu provenir de trois différentes sources. Par ordre d'importance: la formation Bucomazi Organic Zone (apport majeur), la formation Vermelha (apport localisé) et la formation des Black Shales du Iabe (apport mineur).

VII.5. MODELISATION DE LA GENESE DU PETROLE DANS LES SEDIMENTS

La modélisation de la genèse du pétrole dans les sédiments a tout d'abord été abordée d'un point de vue théorique. Deux types de modèles cinétiques ont été calibrés sur les données des Indices de Production Estimée *IKB* des échantillons d'un sondage de référence. Le modèle géologique (basé la cinétique de la genèse du pétrole à l'échelle géologique) ainsi que le modèle expérimental (basé sur la cinétique de pyrolyse) permettent tous les deux de représenter valablement la courbe de Production Estimée. Le modèle expérimental est cependant plus proche du mécanisme théorique de la dégradation du kérogène, que le modèle géologique.

Des modèles cinétiques géologiques ont été calibrés à un ensemble de sondages du Bas Zaire - Angola, pour trois différents types de matière organique. Ces modèles ont ensuite été appliqués à la simulation de la genèse du pétrole selon trois transversales E-W dans le secteur Bas Zaire - Angola. Les niveaux d'évolution théorique obtenus par simulation confirment les conclusions de l'étude géochimique des échantillons de forage, concernant le degré d'évolution de la réaction de transformation du kérogène en pétrole. Le faciès Organic Zone du Bucomazi présent dans les fossés n°3 est nettement en cours de production (Zone à Huile). Le faciès gréseux des fossés n°2 est à un niveau d'évolution moindre. Le Vermelha est déjà entré en phase de production et les Black Shales du Iabe ne sont qu'au tout début de la phase de production. Ces conclusions sont en accord avec la répartition des gisements de pétrole exploités dans la région.

A partir des modèles cinétiques calibrés sur les données ponctuelles de quelques sondages, la simulation de la genèse du pétrole permet donc assez rapidement d'étendre les données de maturation à l'ensemble du secteur étudié.

VII.6. CONCLUSIONS FINALES

La pyrolyse comparative, l'étude cinétique et la quantification de la production et de la migration du pétrole dans les roches sédimentaires constituent un ensemble analytique plus élaboré et plus puissant que la méthode de pyrolyse Rock Eval classique. Ces nouvelles techniques permettent la caractérisation géochimique qualitative et quantitative du kérogène, du bitume et des résines & asphaltènes des échantillons de roche sédimentaire. De plus, elles réalisent une exploitation maximale des données de pyrolyse disponibles. Ces méthodes apportent de nouvelles

données pour l'étude des mouvements du pétrole dans les sédiments et elles contribuent à l'étude de la migration primaire et de l'expulsion du pétrole vers les roches réservoirs.

--+oOo+--

B I B L I O G R A P H I E

BIBLIOGRAPHIE

- ABOTT, G.D., C.A. LEWIS & J.R. MAXWELL - 1985
The kinetics of specific organic reactions in the zone of catagenesis.
Phil. Trans. R. Soc. Lond., A 315, 107-122
- ALLRED, V.D. - 1966
Kinetics of oil shale pyrolysis.
Chem. Eng. Progr., 62, 55-60
- ALPERN, B. - 1980
Pétrographie du kérogène.
In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 339-371
- ALPERN, B., B. DURAND & C. DURAND-SOURON - 1978
Propriétés optiques de résidus de la pyrolyse des kérogènes.
Rev. I.F.P., 33, 867-890
- AMBLES, A., M.V. DJURICIC, L.J. DJORDJEVIC & D. VITOROVIC - 1983
Nature of kerogen from the Green River shale based on the character of the products of a forty-step alkaline permanganate oxydation.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1981. Bjoroy, M & al. (eds.). Chichester: Wiley, 554-560
- ANTHONY, D.B. & J.B. HOWARD - 1976
Coal devolatilisation and hydrogenation.
A.I.Ch.E.J., 22, 625-656
- APPELBY, W.G., W.H. AVERY & W.K. MEERBOTT - 1947
Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of n-heptane.
J. Am. Chem. Soc., 69, 2279-2285
- ARMSTRONG, A.C. - 1985
Oil and gas developments in Central and Southern Africa in 1984.
A.A.P.G. Bull., 69, 1680-1726
- BAILEY, N.J.L., C.R. EVANS & C.W.D. MILNER - 1974
Applying petroleum geochemistry to search for oil: Examples from Western Canada basin.
A.A.P.G. Bull., 58, 2284-294
- BARKER, C. - 1974a
Pyrolysis techniques for source rock evaluation.
A.A.P.G. Bull., 58, 2349-2361
- BARKER, C. - 1974b
Programmed temperature pyrolysis of vitrinites of various rank.
Fuel, 53, 176-177

- BARKER, C. - 1977
Aqueous solubility of petroleum as applied to its original and primary migration: Discussion.
A.A.P.G. Bull., 61, 2146-2156
- BARKER, C. - 1979
Organic geochemistry in petroleum exploration.
A.A.P.G. Education Course Note Series #10, 159p
- BEHAR, F. & R. PELET - 1985
Pyrolysis-gas chromatography applied to organic geochemistry. Structural similarity between kerogens and asphaltenes from related rock extracts and oil.
J. Anal. Appl. Pyrol., 8, 173-187
- BEHAR, F.; R. PELET & J. ROUCACHE - 1984
Geochemistry of asphaltenes.
Org. Geochem., 6, 587-595
- BEHAR, F. & M. VANDENBROUCKE - 1986
Représentation chimique de la structure des kérogènes et des asphaltènes en fonction de leur origine et de leur degré d'évolution.
Rev. I.F.P., 41, 173-188
- BERNER, R.A. - 1973
Pyrite formation in the oceans.
In: *Proc. Symp. Hydrogeochemistry and biogeochemistry*, Tokyo, 1973. Washington, DC1, 402-417
- BERNER, R.A. - 1985
Sulfate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation.
Phil. Trans. R. Soc. Lond., A 315, 25-38
- BOUDOU, J.P. - 1984
Relations between Rock-Eval Tmax and other parameters in a sedimentologically homogeneous coal series.
Fuel, 63, 430-431
- BOUTEFEU, A. - 1980
Compilation des données infrasalifères du Gabon-Cabinda.
Rapport inédit, Petrangol (Angola)
- BRAUN, R.L. & A.K. BURNHAM - 1986
Kinetics of Colorado Oil Shale pyrolysis in a fluidized-bed reactor.
Fuel, 65, 218-222
- BRAUN, R.L. & A.J. ROTHMAN - 1975
Oil-shale pyrolysis: Kinetics and mechanism of oil production.
Fuel, 54, 129-131
- BRAY, E.E. & E.D. EVANS - 1961
Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds.
Geochim. Cosmochim. Acta, 22, 2-15
- BRAY, E.E. & W.R. FOSTER - 1980
A process for primary migration of petroleum.
A.A.P.G. Bull., 64, 107-114

- BROIDO, A. - 1969
A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data.
J. Polymer Sci., A2(7), 1761-1773
- BURNHAM, A.K. & R.L. BRAUN - 1985
General kinetic model of oil shale pyrolysis.
In Situ, 9, 1-23
- BURNHAM, A.K., J.E. CLARKSON, M.F. SINGLETON, C.M. WONG & R.W. CRAWFORD - 1982
Biological markers from Green River kerogen decomposition.
Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1243-1251
- BURNHAM, A.K. & J.A. HAPPE - 1984
On the mechanism of kerogen pyrolysis.
Fuel, 63, 1353-1356
- BURNHAM, A.K. & M.F. SINGLETON - 1983
High-pressure pyrolysis of Green River oil shale.
In: *Geochemistry and chemistry of oil shale*, 1983. Micknis, F.P. (ed.), *Am. Chem. Soc. Symposium*, Series 230, Washington, DC, 335-351
- BUSSON, G. & A. CORNEE - 1986
Relations globales entre sédimentation de Black Shales océaniques et dépôts subséquents de phosphates.
Rev. I.F.P., 41, 189-215
- CAMPBELL, J.H., G.H. KOSKINAS & N.D. STOUT - 1978
Kinetics of oil generation from Colorado oil shale.
Fuel, 57, 372-376
- CAMPBELL, J.H., G.H. KOSKINAS, G. GALLEGOS & M. GREGG - 1980a
Gas evolution during oil shale pyrolysis -1° Non isothermal rate measurement.
Fuel, 59, 718-726
- CAMPBELL, J.H., G. GALLEGOS & M. GREGG - 1980b
Gas evolution during oil shale pyrolysis -2° Kinetic and stoichiometric analysis.
Fuel, 59, 727-732
- CASTEX, H. - 1979
Spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire de quelques kérogènes. Campagne Joides-Ipod.
Océanologia Acta, 2, 33-40
- CASTEX, H., R. BOULET, J. JUGUIN & A. LEPINASSE - 1984
Analyse quantitative de la fraction PI C₂₀ de pétrole par couplage d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse.
Rev. I.F.P., 39, 175-187
- CASTRO, J. - 1987
The northeastern Brazil and Gabon basins: A Double rifting system associated with multiple crustal detachment surfaces.
Tectonics, 6, 727-728
- CHENET, P.Y., F. BESSIS, P. UNGERER & E. NOGARET - 1983
Comment les modèles mathématiques en géologie peuvent réduire le risque en exploration pétrolière.
11th. World Petr. Cong. London: Special Paper, 7, 385-404

- CLAYPOOL, G.E. & P.R. REED - 1976
Thermal analysis techniques for source rock evaluation: quantitative estimate of organic richness and effect of lithologic variation.
A.A.P.G. Bull., 60, 608-626
- CLEMENTZ, D.M. - 1979
Effect of oil and bitumen saturation on source-rock pyrolysis.
A.A.P.G. Bull., 63, 2227-2232
- COATS, A.W. & J.P. REDFERN - 1964
Kinetic parameters from thermogravimetric data.
Nature, 201, 68-69
- COHEN, C.R. - 1981
Time and Temperature in Petroleum formation: Application of Lopatin's method to petroleum exploration: Discussion.
A.A.P.G. Bull., 65, 1647-1648
- COMBAZ, A. - 1980
Les kérogènes vus au microscope.
In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 55-111
- CONNAN, J. - 1974
Time-temperature relations in oil genesis.
A.A.P.G. Bull., 58, 2516-2521
- CONNAN, J. - 1976
Time-temperature relations in oil genesis: Reply.
A.A.P.G. Bull., 60, 885-887
- CONNAN, J. - 1987
Regards sur la géochimie organique pétrolière d'aujourd'hui.
Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine, 11, 181-219
- CONNAN, J. & A. RESTLE - 1984
La biodégradation des hydrocarbures dans les pétroles.
Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine, 8, 291-302
- COOLES, G.P., A.S. MACKENZIE & T.M. QUIGLEY - 1986
Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rock.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1985. *Org. Geochem.*, 10, 235-245
- CORNET, J. - 1983
Bassin du Bas-Congo, zone angolaise. Contexte géologique.
Rapport inédit, Fina Petroleos de Angola
- CORREIRA, M. - 1967
Relations possibles entre l'état de conservation des éléments figurés de la matière organique (microfossiles palynoplantologiques) et l'existence de gisements d'hydrocarbures.
Rev. I.F.P., 22, 1285-1306
- CUMMING, J.W. - 1984
Reactivity assesment of coal via a weighted mean activation energy.
Fuel, 63, 1436-1440

- DALY, A.R. & K.E. PETERS - 1982
 Continuous detection of pyrolytic carbon monoxide : A rapid method for determining sedimentary organic facies.
A.A.P.G. Bull., 66, 2672-2681
- DAVIS, J.B. & J.P. STANLEY - 1982
 Catalytic effect of smectite clays in hydrocarbon generation revealed by pyrolysis-gas chromatography.
J. Anal. Appl. Pyrol., 4, 227-240
- DEMBICKI, H.J. - 1984
 An interlaboratory comparison of source rock data.
Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 2641-2649
- DOW, W.G. - 1977
 Kerogen studies and geological interpretations.
J. Geochem. Explor., 7, 79-99
- DOWN, A.L. & G.V. HIMUS - 1941
J. Inst. Petroleum, 27, 426-
- DROR, Y., S. MARIAN & M. LEVY - 1985
 Pyrolysis/G.C. of oil shales and coals.
Fuel, 64, 406-410
- DURAND, B. - 1980
 Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen.
 In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 13-34
- DURAND, B. - 1983
 Present trends in organic geochemistry in research on migration of hydrocarbons.
 In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1981. Bjoroy, M. & al. (eds.). Chichester: Wiley, 117-128
- DURAND, B., B. ALPERN, J.L. PITTION & B. PRADIER - 1986
 Reflectance of vitrinite as a control of thermal history of sediments.
 in: *Thermal modelling in sedimentary basins*. Burrus, J. (ed.). Paris: Technip, 441-474
- DURAND, B. & J. ESPITALIE - 1973
 Etude de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments.
C.r. Acad. Sci., Paris, D 276, 2253,2256
- DURAND, B. & J.C. MONIN - 1980
 Elemental analysis of kerogens.
 In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 113-142
- DURAND-SOURON, C. - 1980
 Thermogravimetric analysis and associated techniques applied to kerogens.
 In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 143-161
- EJEDAWA, J.E. & S.J.L. COCKER - 1984
 Dynamic interpretation of organic matter maturation and evolution of oil generative window.
A.A.P.G. Bull., 68, 1024-1028
- EKSTROM, A. & G. CALLAGHAN - 1987
 The pyrolysis kinetics of some Australian oil shales.
Fuel, 66, 331-337

- EKSTROM, A., H.S. HURST & C.M. RANDALL - 1983
Aspects of the chemical and retorting properties of selected Australian shales.
Am. Chem. Soc., 20-25 March, 101-113
- EMERY, K.O., E. UCHUPI, J. PHILLIPS, C. BOWIN & J. MASCLE - 1975
Continental margin off Western Africa: Angola to Sierra Leone.
A.A.P.G. Bull., 59, 2209-2265
- EPSTEIN, A.G., J.B. EPSTEIN & L.D. HARRIS - 1977
Conodont color alteration - an index to organic metamorphism.
U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 995, 27p
- ERDMAN, J.G. & V.G. RAMSEY - 1961
Rates of oxidation of petroleum asphaltenes and others bitumens by alkaline permanganate.
Geochim. Cosmochim. Acta, 25, 175-188
- ERDMAN, J.G., V.G. RAMSEY & W.E. HANSON - 1958
The oxidative degradation of asphaltenes.
Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chim., 3, A73-A80
- ESPITALIE, J. - 1986
Use of T_{max} as a maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance.
In: *Thermal modelling in sedimentary basins*. Burrus, J. (ed.). Paris: Technip, 475-496
- ESPITALIE, J., G. DEROO & F. MARQUIS - 1985a
La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, Première partie
Rev. I.F.P., 40, 563-579
- ESPITALIE, J., G. DEROO & F. MARQUIS - 1985b
La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, Deuxième partie
Rev. I.F.P., 40, 775-784
- ESPITALIE, J., G. DEROO & F. MARQUIS - 1986
La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, Troisième partie
Rev. I.F.P., 41, 73-89
- ESPITALIE, J., B. DURAND, J.C. ROUSSEL & C. SOURON - 1973
Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du Toarcien du Bassin de Paris -II. Etudes en spectrométrie infrarouge, en analyse thermique différentielle et en analyse thermogravimétrique.
Rev. I.F.P., 28, 37-66
- ESPITALIE, J., J.L. LAPORTE, M. MADEC, F. MARQUIS, P. LEPLAT, J. PAULET & A. BOUTEFEU - 1977
Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution.
Rev. I.F.P., 32, 23-42
- ESPITALIE, J., M. MADEC & B. TISSOT - 1980
Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration
A.A.P.G. Bull., 64, 59-66
- ESPITALIE, J., F. MARQUIS, L. LESAGE & I. BARSONY - 1987
Géochimie organique du Bassin de Paris.
Rev. I.F.P., 42, 271-302

- ESPITALIE, J., K. SENGAKADI, J. TRICHET - 1984
Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis.
Org. Geochem., 6, 365-382
- FOSCOLOS, A.E., T.G. POWELL & P.R. GUNTHER - 1976
The use of clay minerals and inorganic and organic geochemical indicators for evaluating the degree of diagenesis and oil generating potential of shales.
Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 953-966
- FRANCHETEAU, J. & X. LE PICHON - 1972
Marginal fracture zones as structural framework of continental margins in South Atlantic Ocean.
A.A.P.G. Bull., 56, 991-1007
- FRANCOIS, R. - 1987
A study of sulfur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis.
Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 17-27
- FREY, M., M. TEICHMULLER, R. TEICHMULLER, J. MULLIS, B. KUNZI, A. BREIT-SCHMID, U. GRUNER & B. SCHWIZER - 1980
Very low-grade metamorphism in external parts of the Central Alps. Illite crystallinity, coal rank and fluid inclusion data.
Eclogae Geol. Helv., 73, 173-203
- FREEMAN, E.S. & B. CARROLL - 1958
The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate.
J. Phys. Chem., 62, 394-397
- FRIEDMAN, M.L. - 1965
Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics for thermogravimetry.
J. Polymer. Sci., C6, 183-195
- FUEX, A.N. - 1977
The use of stable carbon isotope in hydrocarbon exploration.
J. Geochem. Explor., 7, 155-188
- GALIMOV, E.M. - 1980
 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in Kerogen.
In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 271-299
- GALWAY, A.K. - 1969
Heterogeneous reactions in petroleum genesis and maturation.
Nature, 223, 1257-1260
- GATEHOUSE, S., D.W. RUSSEL & J.C. VAN MOORT - 1977
Sequential soil analysis in exploration geochemistry.
J. Geochem. Explor., 8, 483-494
- GIRAUD, A. - 1970
Application of pyrolysis and gas chromatography to chemical characterization of kerogen in sedimentary rocks.
A.A.P.G. Bull., 54, 439-455

- GOLDSTEIN, T.P. - 1983
 Geocatalytic reactions in formation and maturation of petroleum.
A.A.P.G. Bull., 67, 152-159
- GOFF, J.C. - 1983
 Hydrocarbon generation and migration from Jurassic source rocks in the E Shetland Basin and Viking Graben of the northern North Sea.
J. geol. Soc. Lond., 140, 445-474
- GOOSENS, H., J.W. DE LEEUW, P.A. SCHENCK & S.C.B. BRASSEL - 1984
 Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils.
Nature, 312, 440-442
- GORMLY, J.R. & P.K. MUKHOPADHYAY - 1983
 Hydrocarbon potential of kerogen types by pyrolysis - gas chromatography.
 In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1981. Bjoroy, M. & al. (eds.). Chichester: Wiley, 597-606
- GREENER, P.E. - 1981
 Geothermics: Using temperature in hydrocarbon exploration.
A.A.P.G. Education Course Note Series #17, 170p
- GREENER, P.E. & C.D. CURTIS - 1982
 Role of temperature and time on organic metamorphism.
A.A.P.G. Bull., 66, 1124-1149
- GRIMALT, J. & J. ALBAIGES - 1987
 Sources and occurrence of C₁₂-C₂₂ n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments.
Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1379-1384
- HALL, G. & S.P. HERRON - 1979
 Size characterization of petroleum asphaltenes and maltenes.
Am. Chem. Soc., sept. 9-14, 924-934
- HANABABA, V.P., H. JUNTGEN & W. PETERS - 1968
 Nicht-isotherme reaktionskinetik des kohlenpyrolyse. Teil II: Erweiterung der theorie der gasabspaltung und experimentelle bestätigung an steinkohlen.
Brennstoff-Chemie, 49, 368-376
- HERNANDEZ, J.O. & E. CHOREN - 1979
 Thermal stability of asphaltenes.
Am. Chem. Soc., sept. 9-14, 1010-1013
- HEROUX, Y., A. CHAGNON & R. BERTRAND - 1979
 Compilation and correlation of major thermal maturation indices.
A.A.P.G. Bull., 63, 2128-2144
- HOOD, A., C.C.M. GUTJAHN & R.L. LEACOCK, - 1975
 Organic metamorphism and the generation of petroleum.
A.A.P.G. Bull., 59, 986-996
- HORSFIELD, B.; H. DEMBICKI & T.Y. HO - 1983
 Some potential applications of pyrolysis to basin studies.
J. geol. Soc. Lond., 140, 431-443

- HORSFIELD, B. & A.G. DOUGLAS - 1980
The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens.
Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1119-1131
- HUBBARD, A.B. & W.E. ROBINSON - 1950
Thermal decomposition study of Colorado oil shale.
U.S. Bur. Mines Rept. Invest., 4744 (nov.), 24p
- HUC, A.Y. - 1980
Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen.
In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 445-474
- HUIZINGA, B.J., E. TANNENBAUM & I. KAPLAN - 1987
The role of minerals in the thermal alteration of organic matter. IV Generation of n-alkanes, cyclic isoprenoids and alcènes in laboratory experiments.
Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1083-1087
- HUNT, J.M. - 1979
Petroleum geochemistry and geology.
S.Francisco: Freeman, 617p
- ILLICH, H. - 1983
Pristane, phytane and lower molecular weight isoprenoid distribution in oils.
A.A.P.G. Bull., 67, 385-393
- JACQUIN, T. - 1987
Analogies et différences entre les "Black Shales" du Crétacé Inférieur et Supérieur de l'Atlantique Sud.
Bull. Soc. géol. France, 8, III, 705-713
- JOHNS, W.D. & A. SHIMOYAMA - 1972
Clays minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis.
A.A.P.G. Bull., 56, 2160-2167
- JOHNSON, W.F., D.K. WALTON, M.H. KELLER & E.S. COUCH - 1975
Quart. Colo. School Mines, 70, 237-
- JUNGERS, J.L. - 1958
Cinétique chimique appliquée.
Technip, Paris. 774 p.
- JUNTGEN, H. - 1964
Reaktionen kinetische überlegungen zur deutung von pyrolyse-reaktionen.
Erdöl und Kohle, 3, 180-186
- JUNTGEN, H. & K.H. VAN HEER - 1968
Gas release from coal as a function of the rate of heating.
Fuel, 47, 103-117
- JUNTGEN, H. - 1984
Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical constitution of coal.
Fuel, 63, 731-737
- KATZ, B.J. - 1981
Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typing organic matter.
A.A.P.G. Bull., 65, 944

- KATZ, B.J. - 1983
Limitations of Rock Eval pyrolysis for typing organic matter.
Org. Geochem., 4, 195-199
- KATZ, B.J., L.M. LIRO, J.E. LACEY & H.W. WHITE - 1982
Time and temperature in petroleum formation: Application of Lopatin's method to petroleum exploration: Discussion.
A.A.P.G. Bull., 66, 1150-1152
- KHALIFEH, Y. & M. LOUIS - 1955
Contribution à la reconnaissance des roches mères de pétrole.
Rev. I.F.P., 10, 340-344
- KHALIFEH, Y. & M. LOUIS - 1958
Etude de la matière organique dans les roches sédimentaires.
Rev. I.F.P., 13, 1247-1252
- KISCH, H.J. - 1974
Anthracite and meta-anthracite coal ranks associated with "anchimetamorphism" and "very low stage" metamorphism, I-III.
Proc. K. nederl. Akad. Wetensch., B 77, 81-118
- KOCH, V.V., H. JUNTGEN & W. PETERS - 1969
Nicht-isotherme reaktionskinetik des kohlenpyrolyse. Teil III : Zum reaktionsablauf bei hohen aufheizgeschwindigkeiten.
Brennstoff-Chemie, 50, 369-373
- KUBLER, B. - 1967
La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme.
Etages tectoniques. Colloq. Neuchâtel, 105-122
- KUBLER, B., J.L. PITTION, Y. HEROUX, J. CHAROLLAIS & M. WEIDMANN - 1979
Sur le pouvoir réflecteur de la vitrinite dans quelques roches du Jura, de la Molasse et des Nappes préalpines, helvétiques et penniques.
Eclogae Geol. Helv., 72, 347-373
- LAFARGUE, E. & C. BARKER - 1988
Effect of Water washing on crude oil composition.
A.A.P.G. Bull., 72, 263-276
- LARTER, S.R. & A.G. DOUGLAS - 1980
A pyrolysis-gas chromatographic method for kerogen typing.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1979. Douglas, A.G. & J.R. Maxwell (eds.). Oxford: Pergamon Press, 579-583
- LARTER, S.R. & J.T. SENFTLE - 1985
Improved kerogen typing for petroleum source rocks.
Nature, 318, 277-280
- LARTER, S.R., H. SOLLI, A.G. DOUGLAS, F. DE LANGE & J.W. DE LEEW - 1979
Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolysate.
Nature, 279, 405-408

- LEPLAT, P. & R. NOEL - 1972
Etude par pyrochromatographie en phase gazeuse et par réflectance, de l'évolution de quelques kérogènes.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1971. Gaertner, H.R. & H. Wehner (eds.). Oxford-Braunschweig: Pergamon Press, 567-576
- LEPLAT, P. & R. NOEL - 1974
Contribution à l'étude de l'état de diagenèse des roches à kérogène par le dosage automatique de CO₂ et du C₂H₄ libérés par pyrolyse, de 400 à 900°C.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1973. Tissot, B. & F. Bienner (eds.). Paris: Technip, 107-115
- LEPLAT, P. & J. PAULET - 1985
Study of the diagenesis, catagenesis and metagenesis of dispersed organic matter with a high temperature modified Rock-Eval.
In: *Petroleum Geochemistry of the Norwegian Shelf*. Graham et Trotman (eds.). Norwegian Petroleum Society, 319-326
- LEPLAT, P., J. PAULET & M. MELOTTE - 1983
Continuous infrared analysis of temperature programmed pyrolysis products of laboratory oxidized kerogens and borehole samples.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1981. Bjoroy, M. & al. (eds.). Chichester: Wiley, 613-619
- LEWAN, M.D. - 1983
Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford Shale.
Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1471-1479
- LEWAN, M.D. - 1985
Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation.
Phil. Trans. R. Soc. Lond., A 315, 124-134
- LEWAN, M.D., M. BJOROY & D.L. DOLCASTER - 1986
Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by hydrous pyrolysis of Phosphoria Shale.
Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1977-1987
- LEWAN, M.D., J.C. WINTERS & J.H. Mc DONALD - 1979
Generation of oil-like pyrolysate from organic-rich shales.
Science, 203, 897-899
- LEYTHAEUSER, D., A. MACKENZIE, R.G. SCHAEFER, & M. BJOROY - 1984
A novel approach for recognition and quantification of hydrocarbon migration effects in shale - sandstone sequences.
A.A.P.G. Bull., 68, 196-219
- LEYTHAEUSER, D., R.G. SCHAEFER & M. RADKE - 1988
Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area, North Sea. I: Gross composition of C₁₅+ soluble organic matter and molecular composition of C₁₅+ saturated hydrocarbons.
Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 701-713
- LEYTHAEUSER, D., R.G. SCHAEFER & A. YUKLER - 1982
Role of diffusion in primary migration of hydrocarbons.
A.A.P.G. Bull., 66, 408-429

- LOPATIN, N.V. - 1971
Temperature and geologic time as factors in coalification.
Akad. Nauk S.S.S.R. Izv. Ser. Geol., 3, 95-106 (en russe)
- LUKASZEWSKI, G.M. & J.P. REDFERN - 1962
Arsenates. Part II - Thermogravimetric, infrared and magnetic studies of some solid phases in the system Chromium (III) - Arsenic acid.
J. Chem. Soc., 4802-4809
- MACKENZIE, A.S., C. BEAUMONT, R. BOUTILIER & J. RULLKOTTER - 1985
The aromatisation and isomerisation of hydrocarbons and the thermal and subsidence history of the Nova Scotia margin.
Phil. Trans. R. Soc. Lond., A 315, 203-232
- MACKENZIE, A.S., S.C. BRASSEL, G. EGLINTON & J.R. MAXWELL - 1982
Chemical fossils: the geological fate of steroids.
Science, 217, 491-504
- MACKENZIE, A.S., D. LEYTHAEUSER, R.G. SCHAEFER & M. BJORØY - 1983
Expulsion of petroleum hydrocarbons from shale source rocks.
Nature, 301, 506-509
- MADEC, M. & J. ESPITALIE - 1985
Determination of organic sulfur in sedimentary rocks by pyrolysis.
J. Anal. Appl. Pyrol., 8, 201-219
- MAGARA, K. - 1980
Evidences of primary oil migration.
A.A.P.G. Bull., 64, 2108-2117
- MARCHAND, A. & A. CONARD - 1980
Electron paramagnetic resonance in kerogen studies.
In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 243-270
- MARTIN, S.J. - 1977
Thermally evolved hydrocarbons from the bitumen and kerogen constituent of whole rocks.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1975. Campos, R. & J. Goni (eds.). Madrid, 677-692
- MEIJER, M. - 1973
Etude biostratigraphique du Crétacé supérieur et Tertiaire du trend suprasalifère Liawenda - Kinkasi.
Rapport inédit, Labofina - Exploration
- MEIJER, M. - 1975
Le problème des formations Kinkasi, Mobta-Seca et Pinda dans le bassin du Bas-Congo.
Rapport inédit, Labofina - Exploration
- MEIJER, M. - 1979
Complementary biostratigraphic study of the subsurface Cretaceous in the Zaire coastal region.
Rapport inédit, Labofina - Exploration
- MILNER, C.W.D., M.A. ROGERS & C.R. EVANS - 1977
Petroleum transformation in reservoirs.
J. Geochem. Explor., 7, 101-153

- McNAB, J.G., P.V. SMITH, J. BETTS & R.L. BETTS - 1952
The evolution of petroleum.
Ind. Eng. Chem., 44, 2556-2563
- MONIN, J.C., B. DURAND, M. VANDENBROUCKE & A.Y. HUC - 1980
Experimental simulation of the natural transformation of kerogen.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1979. Douglas, A.G. & J.R. Maxwell (ed.). Oxford: Pergamon Press, 517-530
- MONIN, J.C., R. PELET & A. FEVRIER - 1978
Analyse géochimique de la matière organique extraite des roches sédimentaires. IV. Extraction des roches en faibles quantités.
Rev. I.F.P., 33, 223-240
- MUKHOPADHYAY, P.K., H.W. HAGEMANN & J.R. GORMLY - 1985
Characterization of kerogens as seen under the aspects of maturation and hydrocarbon generation.
Erdöl und Kohle, 38, 7-18
- NISHIMURA, M. & E.W. BAKER - 1986
Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in a recent marine sediment.
Geochim. Cosmochim. Acta., 50, 299-305
- NUTTALL, H.E., T.M. GUO, S. SCHRADER & D.S. THAKUR - 1983
The geology, geochemistry and pyrolysis kinetics of several key world oil shales. (résumé)
Am. Chem. Soc., 20-25 March., 100
- OBERLIN, A., BOULMIER, J.L. & M. VILLEY - 1980
Electron microscopic study of kerogen microtexture. Selected criteria for determining the evolution path and evolution stages of kerogen
In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 191-241
- ORR, W.L. - 1983
Comments on pyrolytic hydrocarbon yields in source-rock evaluation.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1981. Bjoroy, M. & al. (eds.). Chichester: Wiley, 775-787
- ODIN, J.L. - 1984
Thermal maturation indices in organic geochemistry.
In: *Thermal phenomena in sedimentary basins*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 117-125
- ODIN, J.L., B. DURAND & J. ESPITALIE - 1970
Analyse géochimique de la matière organique extraite des roches sédimentaires. Accroissement de la rapidité du protocole analytique par l'amélioration de l'appareillage.
Rev. I.F.P., 25, 1268-1280
- PALCIAUSKAS, V.V. & P.A. DOMENICO - 1980
Microfracture development in compacting sediments: relation to hydrocarbon maturation kinetics.
A.A.P.G. Bull., 64, 927-937
- PAULET, J. & P. LEPLAT - 1981
Contribution de la pyrolyse normalisée des charbons à l'étude de la matière organique "très évoluée" dans les sédiments.
Rapport inédit, Labofina
- PAUTOT, G., V. RENARD, J. DANIEL & J. DUPONT - 1973
Morphology, limits, origin, and age of salt layer along South Atlantic African margin.
A.A.P.G. Bull., 57, 1658-1671

- PELET, R. - 1980
Evolution géochimique de la matière organique.
In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip 475-500
- PELET, R. - 1985
Evaluation quantitative des produits formés lors de l'évolution géochimique de la matière organique.
Rev. I.F.P., 40, 551-562
- PELET, R., F. BEHAR & F.C. MONIN - 1985
Resines and asphaltenes in the generation and migration of petroleum.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1983. Schenck, P.A. (ed.). Oxford: Pergamon Press.
- PERRODON, A. - 1980
Géodynamique pétrolière. Genèse et répartition des gisements d'hydrocarbures.
Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine, Mém. 2, 381p
- PETERS, K.E. - 1986
Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis.
A.A.P.G. Bull., 70, 318-329
- PETERS, K.E., J.K. WHELAN, J.M. HUNT & M.E. TARAFI - 1983
Programmed pyrolysis of organic matter from thermally altered Cretaceous Black Shales.
A.A.P.G. Bull., 67, 2137-2146
- PHILIPPI, G.T. - 1965
On the depth, time and mechanism of petroleum generation.
Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1021-1049
- PHILIPPI, G.T. - 1974
The influence of marine and terrestrial source material on the composition of petroleum.
Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 947-966
- PHILLIPS, C.R., N.I. HAIDAR, Y.C. POON - 1985
Kinetic model for the thermal cracking of Athabasca bitumen.
Fuel, 64, 678-691
- PIGOTT, G.D. - 1985
Assessing source rock maturity in frontier basins: Importance of time, temperature and tectonics.
A.A.P.G. Bull., 69, 1269-1274
- POWELL, T.G., S. CREANEY & L.R. SNOWDON - 1982
Limitations of use of organic petrographic techniques for identification of petroleum source rocks.
A.A.P.G. Bull., 66, 430-435
- RADKE, M., H.G. SITTARD & D.H. WELTE - 1978
Removal of soluble organic matter from rock samples with a Flow-Through Extraction Cell.
Anal. Chem., 50, 4, 663-665
- RADKE, M., H. WILLISCH, & D.H. WELTE - 1980
Preparative hydrocarbon group type determination by automated Medium Pressure Liquid Chromatography.
Anal. Chem., 52, 406-411
- RAJESHWAR, K. - 1983
Thermal analysis of coals, oil shales and oil sands.
Thermochim. Acta, 63, 97-112

- REYRE, D. - 1984
Caractères pétroliers et évolution géologique d'une marge passive. Le cas du Bassin du Bas Congo - Gabon.
Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine, 8, 303-332
- ROBERT, P. - 1980
The optical evolution of kerogen and geothermal histories applied to oil and gas exploration.
In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 385-414
- ROBERT, P. - 1985
Histoire géothermique et diagenèse organique.
Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine, Mem. 8, 345p
- ROBIN, P.L. & P.G. ROUXHET - 1976
Contribution des différentes fonctions chimiques dans les bandes d'absorption infrarouge des kérogènes situées à 1710, 1630, et 3430 cm^{-1} .
Rev. I.F.P., 31, 966-977
- ROBIN, P.L., P.G. ROUXHET & B. DURAND - 1977
Caractérisation des kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infrarouge.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1975. Campos, R. & J. Goni (eds.). Madrid, 693-716
- ROCHE, R.S. - 1974
Evaluation of kinetic parameters from TVA data. A computer simulation approach.
J. Applied Polymer Sci., 18, 3555-3569
- RONOV, A.B. - 1958
Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum).
Geochemistry, 5, 510-536
- ROUXHET, P.G., P.L. ROBIN & G. NICAISE - 1980
Characterization of kerogens and of their evolution by infrared spectroscopy.
In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 163-190
- RUBINSTEIN, I., C. SPYCKERELLE & O.P. STRAUZ - 1979
Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information.
Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1-6
- SACKETT, W.M. - 1977
Use of hydrocarbon sniffing in offshore exploration.
J. Geochem. Explor., 7, 243-254
- SAINT-PAUL, C., J.C. MONIN & B. DURAND - 1980
Méthode de caractérisation rapide des hydrocarbures de C_1 à C_{35} contenus dans les roches sédimentaires et dans les huiles.
Rev. I.F.P., 35, 1065-1073
- SAJGO, C. - 1980
Hydrocarbon generation in a super-thick Neogene sequence in south-east Hungary. A study of the extractable organic matter.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1979. Douglas, A.G. & J.R. Maxwell (eds.). Oxford: Pergamon Press, 103-113
- SASSEN, R. - 1985
Basic geochemical strategies.
Oil and Gas Journal, Dec. 16, 128-132

- SAXBY, J.D. & K.W. RILEY - 1984
Petroleum generation by laboratory-scale pyrolysis over six years simulating conditions in a subsiding basin.
Nature, 308, 177-179
- SHARP, J.H. & S.A. WENTWORTH - 1969
Kinetic analysis of thermogravimetric data.
Anal. Chem., 41, 2060-2062
- SNOWDON, L.R. - 1979
Errors in extrapolation of experimental kinetic parameters to organic geochemical system.
A.A.P.G. Bull., 63, 1128-1138
- SNOWDON, L.R. - 1984
A comparison of Rock Eval pyrolysis and solvent extract result from the Collingwood and Kettle Point oil shales, Ontario.
Canad. Petr. Geol. Bull., 32, 327-334
- SOLLI, H., M. BJORROY, P. LEPLAT & K. HALL - 1984
Analysis of organic matter in small rock sample using combined thermal extraction and pyrolysis - gas chromatography.
J. Anal. Appl. Pyrol., 7, 101-119
- SOLLI, H., S.R. LARTER & A.G. DOUGLAS - 1980
The analysis of kerogens by Pyrolysis - Gas Chromatography - Mass Spectrometry using selective ion monitoring.
J. Anal. Appl. Pyrol., 1, 231-241
- SOLOMON, T.W. - 1982
Fundamentals of organic chemistry.
New-York: Wiley, 828p
- SONDAG, F. - 1981
Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in a area contaminated by old mine workings.
J. Geochem. Explor., 15, 645-651
- SPEIGHT, J.G., R.B. LONG & T.D. TROWBRIDGE - 1984
Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstock.
Fuel, 63, 616-620
- SPEIGHT, J.G., S.E. MOSCHOPEDIS - 1979
Some observations on the molecular nature of petroleum asphaltenes.
Am. Chem. Soc., sept. 9-14, 910-923
- SPEIGHT, J.G., D.L. WERNICK, K.A. GOULE, R.E. OVERFIELD, D.L. RAO & D.W. SAVAGE - 1985
Molecular weight and association of asphaltenes: a critical review.
Rev. I.F.P., 40, 51-61
- STAPLIN, F.L. - 1969
Sedimentary organic matter, organic metamorphism, and oil and gas occurrence.
Canad. Petr. Geol. Bull., 17, 47-66

- SUESS, E. - 1979
Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter.
Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 339-352
- SWAMINATHAN, V. & N.S. MADHAVAN - 1981
A generalized computer program for determining the mechanism of solid-state reactions.
J. Anal. Appl. Pyrol., 3, 131-135
- SWEENEY, J.J., A.K. BURNHAM & R.L. BRAUN - 1987
A model of hydrocarbon generation from type I kerogen: Application to Uinta Basin, Utah.
A.A.P.G. Bull., 71, 967-985
- TARAFI, M.E.; J.M. HUNT & I. ERICSSON - 1983
Effect of hydrocarbon volatility and adsorption on source-rock pyrolysis.
J. Geochem. Explor., 18, 75-85
- TEICHMULLER, M. - 1971
Anwendung kohlenpetrographischer method bei der erdöl - un erdgasprospektion.
Erdöl und Kohle, 24, 69-76
- TEICHMULLER, M. & B. DURAND, - 1983
Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals and comparison with results of the Rock Eval pyrolysis.
Int. J. Coal Geol., 2, 197-230
- TEICHMULLER, M., R. TEICHMULLER & K. WEBER - 1979
Inkohlung und illit-kristallinität vergleichende untersuchungen im Mesozoikum und Paläozoikum von Westfalen.
Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 27, 201-276
- THYRION, F.C. - 1981
Les asphaltènes: composition et propriétés.
Bull. Soc. Chim. France, 393-408
- TIMOFEEV, P.P. & L.I. BOGOLYUBOVA - 1981
Organic matter in Cretaceous "Black Shales" from the Atlantic and Pacific Oceans and their relations to the problems of oil and gas formation.
Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine, 5, 575-600
- TISSOT, B. - 1966
Problèmes géochimiques de la genèse et de la migration du pétrole.
Rev. I.F.P., 21, 1621-1671
- TISSOT, B. - 1969
Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la transformation du pétrole dans les sédiments. Application d'un schéma réactionnel sur ordinateur.
Rev. I.F.P., 24, 470-501
- TISSOT, B. - 1984a
Recent Advances in petroleum geochemistry applied to hydrocarbon exploration.
A.A.P.G. Bull., 68, 545-563
- TISSOT, B. - 1984b
Géochimie des résines et asphaltènes.
Rev. I.F.P., 39, 561-572

- TISSOT, B. & G. BESSEREAU - 1982
Géochimie des gaz naturels et origine des gisements de gaz en Europe occidentale.
Rev. I.F.P., 37, 63-77
- TISSOT, B., G. DEMAISON, P. MASSON, J.R. DELTEIL & A. CAMBRAY - 1980
Paleoenvironment and petroleum potential of Middle Cretaceous Black Shales in Atlantic basins.
A.A.P.G. Bull., 64, 2051-2063
- TISSOT, B., G. DEROD & A. HOOD - 1978
Geochemical study of the Uinta Basin: formation of petroleum from the Green River formation.
Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1469-1485
- TISSOT, B., B. DURAND, J. ESPITALIE & A. COMBAZ - 1974
Influence of the nature and diagenesis of organic matter in the formation of petroleum.
A.A.P.G. Bull., 58, 499-506
- TISSOT, B. & J. ESPITALIE - 1975
L'évolution thermique de la matière organique des sédiments: applications d'une simulation mathématique.
Rev. I.F.P., 30, 743-777
- TISSOT, B.P. & D.H. WELTE - 1978
Petroleum formation and occurrence.
Berlin: Springer-Verlag, 538p
- TISSOT, B.P. & D.W. WELTE - 1984
Petroleum formation and occurrence (2nd edition).
Berlin: Springer-Verlag, 699p
- TISSOT, B.P., R.P. PELET & P.H. UNGERER - 1987
Thermal history of sedimentary basins, maturation indices and kinetics of oil and gas generation.
A.A.P.G. Bull., 71, 1445-1446
- UNGERER, P. - 1983
Models of petroleum formation: How to take into account geology and chemical kinetics.
In: *Thermal phenomena in sedimentary basins*. Burrus, J. (ed.). Paris: Technip, 235-246
- UNGERER, P., E. BEHAR & D. DISCAMP - 1983
Temptative calculation of the overall volume expansion of organic matter during hydrocarbon genesis from geochemistry data: implications for primary migration.
In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1981. Bjoroy, M. & al. (eds.). Chichester: Wiley, 129-135
- UNGERER, P., J. ESPITALIE, F. MARQUIS & B. DURAND - 1986
Use of kinetic models of organic matter evolution for the reconstruction of paleotemperatures.
In: *Thermal modelling in sedimentary basins*. Burrus, J. (ed.). Paris: Technip, 531-546
- UNGERER, P. & R. PELET - 1987
Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins.
Nature, 327, 52-54
- VALLENTYNE, J.R. - 1964
Biochemistry of organic matter. II Thermal reaction kinetics and transformation products of amino compounds.
Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 157-188

- VANDENBROUCKE, M. - 1972
 Etude de la migration primaire: variation de composition des extraits de roche à un passage roche mère - réservoir.
 In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1971. Von Gaertner, H.R. & H. Wehner (eds.). Oxford-Braunschwig: Pergamon Press, 547-565
- VANDENBROUCKE, M. - 1980
 Structure of kerogens as seen by investigation on soluble extracts.
 In: *Kerogen*. Durand B. (ed.). Paris: Technip, 415-443
- VAN DE MEENT, D., S.C. BROWN, R.P. PHILP & B.R.T. SIMONEIT - 1980
 Pyrolysis - high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography - mass spectrometry of kerogen and kerogen precursors.
Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 999-1013
- VAN GRAAS, G., J.W. DE LEEUW & P.A. SCHENCK - 1981
 Kerogen of Toarcien shales of the Paris basin. A study of its maturation by flash pyrolysis techniques.
Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 2465-2474
- VAN KREVELEN, D.W. & J. SCUYER - 1957
Coal Science. Aspects of coal constitution.
 Amsterdam: Elsevier, 352p
- VAN KREVELEN, D.W., C. VAN HEERDEN & F.J. HUNTJENS - 1951
 Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds.
Fuel, 30, 253-259
- VAN TASSEL, J.A. & W.W. WENDLANDT - 1959
 The chemistry of the solvated metal chelates. I- Thermochemical and kinetic studies.
J. Amer. Chem. Soc., 81, 813-816
- VARHEGYI, G. - 1979
 Kinetic evaluation of non-isothermal thermoanalytical curves in the case of independant thermal reactions.
Thermochim. Acta, 28, 367-376
- VARHEGYI, G. - 1980
 A basic problem in mathematical modelling in pyrolysis: the number of unknow parameters.
J. Anal. Appl. Pyrol., 2, 1-6
- VARHEGYI, G., G. GROMA & M. LENYEL - 1979
 DSC examination of alloys.
Thermochim. Acta, 30, 311-317
- VASSOEVICH, N.B., Y.I. KORCHAGINA, N.V. LOPATIN & V.V. CHERNISCHEV - 1970
 The main stage of petroleum formation.
 Moscou: *Univ. Vestnik*, 6, 3-37 (1969) (en Russe)
 Traduction anglaise: *Int. Geol. Rev.*, 12, 1276-1296 (1970)
- VITOROVIC, D. - 1980
 Structure elucidation of kerogen by chemical method.
 In: *Kerogen*. Durand, B. (ed.). Paris: Technip, 301-338
- VOGE, H.H. & G.M. GOOD - 1949
 Thermal cracking of higher paraffins.
J. Am. Chem. Soc., 71, 593-597

- VOVELLE, C., H. MELLOOTEE & J.L. DELFAU - 1983
Kinetics of thermal degradation of wood and cellulose by T.G.A. Comparison of calculation techniques.
Am. Chem. Soc., Aug 28 - Sept 2
- WAGNER, F.J. & C.F. IGLEHART - 1974
North American drilling activity in 1973.
A.A.P.G. Bull., 58, 1475-1505
- WANG, J.Q., J.L. QUIAN & L.Y. WU - 1984
Kinetic study on hydrocarbon forming pyrolysis of Fushun and Maoming oil shales.
Am. Chem. Soc., april 8-13, 143-147
- WAPLES, D.W. - 1976
Time-temperature relation in oil genesis: discussion.
A.A.P.G. Bull., 60, 884-885
- WAPLES, D.W. - 1979
Simple method for oil source bed evolution.
A.A.P.G. Bull., 63, 269-245
- WAPLES, D.W. - 1980
Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration.
A.A.P.G. Bull., 64, 916-926
- WAPLES, D.W. - 1981
Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration:
reply.
A.A.P.G. Bull., 65, 1649
- WAPLES, D.W. - 1982
Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration:
Reply.
A.A.P.G. Bull., 66, 1152
- WAPLES, D.W. - 1984
Thermal models for oil generation.
in: *Advances in Petroleum Geochemistry*. Brooks, J. & D.H. Welte (eds.). London: Academic Press, 1, 8-67
- WARNANT, P., H. MARTIN & A.S. HERBILLON - 1981
Kinetics of the selective extraction of iron oxides in geochemical samples. Association between Fe and Cu
in acid brown soils.
J. Geochem. Explor., 15, 635-644
- WEAST, R.C. (ed.) - 1973
Handbook of chemistry and physics, 53st ed., 1972-1973
The chemical Rubber Company, Cleveland
- WEITKAMP, A.W. & L.C. GUTBERLET - 1968
Application of a micro retort to problems in shale pyrolysis .
Am. Chem. Soc., April 2-9, F71-F85
- WELTE, D.H. - 1972
Petroleum exploration and organic geochemistry.
J. Geochem. Explor., 1, 117-136

- WELTE, D.H. & A. YUKLER - 1981
Petroleum origin and accumulation in basin evaluation. A quantitative model.
A.A.P.G. Bull., 65, 1387-1396
- WEN, C.S. & T.P. KOBYLINSKI - 1983a
Low temperature oil shale conversion.
Fuel, 62, 1269-1273
- WEN, C.S. & T.P. KOBYLINSKI - 1983b
Investigation of Low-Rank coal hydrolysis.
Am. Chem. Soc. div. Fuel Chem. (Preprint), 145-159
- WHELAN, J.K., J.M. HUNT & A.Y. HUC - 1980
Applications of thermal distillation-pyrolysis to petroleum source rocks studies and marine pollution.
J. Anal. Appl. Pyrol., 2, 79-96
- WHITE, D.A. & H.M. GEHMAN - 1979
Methods of estimating oil and gas resources.
A.A.P.G. Bull., 63, 2183-2203
- WILLIAMS, P.F. - 1985
Thermogravimetry and decomposition kinetics of british kimmeridge clay oil shale.
Fuel, 64, 540-545
- WINTERS, J.C., J.A. WILLIAMS & M.D. LEWAN - 1983
A laboratory study of petroleum generation by hydrous-pyrolysis.
In: *Advances in organic geochemistry*, 1981. Bjoroy, M & al. (eds.). Chichester: Wiley, 524-532
- WONG, C.M., R.W. CRAWFORD & A.K. BURNHAM - 1984
Sources and kinetics of sulfur species in oil shale pyrolysis gas by triple quadrupole mass spectrometry.
Am. Chem. Soc., 8-10 April, 317-321
- WOOD, D.A. - 1988
Relationships between thermal maturity indices calculated using Arrhenius equation and Lopatin method:
Implications for petroleum exploration.
A.A.P.G. Bull., 72, 115-134
- YANG, H.S. & H.Y. SOHN - 1984
Kinetics of oil generation from oil shale from Liaoning province of China.
Fuel, 63, 1511-1514
- YEN, T.F. - 1974
Structure of petroleum asphaltene and its significance.
Energy Source, I 4, 447-463
- YUKLER, M.A. & F. KOKESH - 1984
A review of models used in petroleum resource estimation and organic geochemistry.
In: *Advances in Petroleum Geochemistry*. Brooks, J. & D.H. Welte (eds.). London: Academic Press, 1, 69-114
- ZHIJUN, Y. - 1983
New method of oil prediction.
A.A.P.G. Bull., 67, 2053-2056

ZIYAD, M., J.P. GARNIER & M. HALIM - 1986
Nonisothermal kinetics of H₂S and H₂ generation from Timahdit oil shale.
Fuel, 65, 715-720

-+o0o+-