



HAL
open science

Mécanismes de formation et évolution des pyrobitumes dans les réservoirs pétroliers : cas naturels et approches expérimentales.

Andrew Mort

► **To cite this version:**

Andrew Mort. Mécanismes de formation et évolution des pyrobitumes dans les réservoirs pétroliers : cas naturels et approches expérimentales.. Géochimie. Université d'Orléans, 2004. Français. NNT : . tel-00107398

HAL Id: tel-00107398

<https://theses.hal.science/tel-00107398>

Submitted on 18 Oct 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

Discipline : Sciences de l'Univers

Spécialité : Pétrologie et Géochimie pétrolières

par

Andrew MORT

**Mécanismes de formation et évolution des pyrobitumes dans les
réservoirs pétroliers : cas naturels et approches expérimentales.**

Soutenue publiquement le 23 décembre 2004

Membres du jury :

M. J. TRICHET	Professeur, Université d'Orléans	Directeur de Thèse
M. S. LARTER	Professor, University of Calgary, Canada	Rapporteur
M. L. MARTINEZ	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy	Rapporteur
M. A.-Y HUC	Directeur de Recherche Associé, IFP, Rueil-Malmaison	Examineur
M. J.-N. ROUZAUD	Directeur de Recherche CNRS, ENS, Paris	Examineur
Mme F. LAGGOUN-DEFARGE	Chargée de Recherche CNRS, ISTO, Orléans	Examineur
M. J.-M. GUET	Professeur, Université d'Orléans	Examineur

Remerciements

Il est difficile de savoir où commencer quand je considère le nombre de personnes qui m'ont aidé pendant le déroulement souvent tortueux de cette thèse. Et je voudrais commencer ces remerciements en m'excusant auprès de toutes les personnes que je n'ai pas mentionnées de façon nominative mais qui ont contribué au développement de cette thèse et, de façon significative, à ma vie au cours de ces dernières années.

La liste reste donc incomplète mais elle doit commencer par les personnes le plus étroitement impliquées dans le projet, à savoir mes encadrants. À l'université d'Orléans Fatima Laggoun-Défarge et le Professeur Jean Trichet m'ont soutenu et supporté sans défaillance, au delà de leur obligation. À l'IFP ce fut Isabelle Kowalewski qui a fait de même. Ces personnes sont, collectivement, autant responsables de la réussite de cette thèse que son auteur.

Le projet d'étude des pyrobitumes fut l'idée d'Alain-Yves Huc, qui m'a donné l'opportunité de venir étudier en France dans l'environnement privilégié de l'IFP. Cette étude faisait partie d'un projet coordonné par Bernard Carpentier, qui m'a également fourni appui et conseils durant tout mon séjour à l'IFP.

Un grand nombre de personnes dans la division de géologie et géochimie de l'IFP a apporté une contribution positive au déroulement de cette thèse, comme Françoise Behar (qui m'a initié à l'analyse des pyrolysats), Gérard Caillet (chromatographie gazeuse), Thierry Lesage (pratique de la pyrolyse en tube d'or), Ramon Martinez (préparation des kérogènes), Sonia Noirez (analyse de gaz), Fabien Waucher (fractionnement de MPLC), Caroline Magnier, Violaine Lamouroux-Var, Odile , Patrick , Valérie Beaumont, (conseillère technique en pyrolyse Rock Eval).

À l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), en plus de mes mentors déjà mentionnés, je voudrais remercier Mohammed Boussafir, Jean-Robert Disnar, Patrick Albéric, Fabrice Muller (XRD), Jean-Michel Beni (FTIR), Marielle Hatton (préparations pétrographiques), Chantal Lecoq (tâches administratives), Gabriel Badin (préparation de lames minces).

A

Au Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD) d'Orléans, je voudrais remercier Jean Noël Rouzaud (TEM) et Thomas Cacciaguerra (développement des photos).

Jacques Connan (TotalFinaElf), a négocié l'acquisition des carottes d'Angola sans lesquelles le projet aurait été sévèrement compromis. L'analyse en FTIR des bitumes normaux a été réalisée à l'invitation de Bernard Pradier, avec l'aide de Gilles Nicolas dans les laboratoires d'Atofina, à Lacq.

La durée de cette thèse a couvert une partie importante et significative de ma vie. Je voudrais rappeler aussi les personnes qui m'ont soutenu en dehors du travail, ceux que j'ai eu le privilège d'appeler mes amis. Ils sont également nombreux mais parmi les plus notoires je voudrais citer, à Orléans, le Bratpack - Yoann (el Brezhon), Hervé (el Bratster), Nicolas (el topspinster), Cyril (el Gangster), Jeremy (el Padre) et Pierre (el Bangalaster). À Paris ma seconde famille fut les piliers du bombardier. À Toulouse, ma ville adoptive en France depuis 2001, les noms sont encore trop nombreux pour être mentionnés individuellement... Les Nomaticards, les Latins à Roupettes (équipe roller), l'Airbus Mafia.

À l'extérieur de la France je salue l'ensemble des personnes sympathiques et charmant(e)s depuis le nord de la Scandinavie jusqu'aux marches orientales de la Nouvelle Europe.

Je remercie également tous les membres de ma famille qui ont été présents même durant mon passage par la vallée dont le nom est le même que le nôtre!!!

Gwen mérite une mention spéciale pour m'avoir toujours supporté.

Table des matières

	Introduction.....	6
1.	Généralités et revue bibliographique	12
1.1.	Les propriétés physico-chimiques et pétrographiques des pyrobitumes	12
1.2.	Formation des pyrobitumes.....	17
1.2.1.	Stabilité thermique des hydrocarbures.....	17
1.2.2.	Rôle de la composition du précurseur sur la formation de bitumes insolubles	19
1.2.3.	Rôle de la matrice minérale	23
1.2.4.	Formation de pyrobitume au cours de la production.....	24
1.3.	Le pyrobitume: définition géochimique.....	25
1.3.1.	Premières tentatives de classification.....	25
1.3.2.	Classification génétique	28
1.3.3.	Exemples de gisements contenant des pyrobitumes.....	32
1.4.	Objectifs de l'étude.....	34
1.4.1.	Problèmes posés par la présence de pyrobitume	34
1.5.	Approche expérimentale	37
1.5.1.	Étude de bitumes naturels	37
1.5.2.	Maturation artificielle de bitumes immatures	38
1.5.3.	Formation de résidu insoluble par traitement pyrolytique des fractions SARA d'un huile brute	39
2.	Propriétés physico-chimiques et pétrographiques des bitumes naturels	41
2.1.	Objectifs.....	42
2.2.	Choix des échantillons de carotte.....	43
2.2.1.	Géologie des bassins sédimentaires échantillonnés	44
2.2.1.1.	Les échantillons d'Angola	44
2.2.1.2.	Les échantillons d'Abu Dhabi et d'Oman	48
2.2.2.	Critères de prélèvement	49
2.2.2.2.	Maturité.....	50
2.2.2.3.	Critères analytiques.....	50
2.3.	Approche analytique	51
2.3.1.	Analyses géochimiques et pétrographiques	52
2.3.1.1.	Préparation des échantillons de bitumes insolubles de réservoir	52
2.3.1.2.	Élimination de la pyrite dans des bitumes naturels	54
2.3.1.3.	Analyse de la composition et de la structure des bitumes insolubles naturels de réservoir	55
2.3.1.3.1.	Objectifs et difficultés de l'analyse élémentaire.....	55
2.3.1.3.2.	Rock Eval VI.....	56
2.3.1.3.3.	Diffraction des rayons X (DRX).....	56
2.3.1.3.4.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	58
2.3.2.	Analyses pétrographiques	60
2.3.2.1.	Microscopie photonique.....	60
2.3.2.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
2.3.2.3.	Microscopie électronique à transmission (MET).....	64
2.4.	Résultats et interprétations	66
2.4.1.	Élimination de la pyrite des bitumes par centrifugation par densité	66
2.4.2.	Propriétés physiques et chimiques des bitumes insolubles de réservoir	69
2.4.2.1.	Solubilité et composition globale de la fraction extractible	69
2.4.2.2.	Composition de la fraction extractible dans le DCM.....	70
2.4.2.3.	Analyse élémentaire.....	72
2.4.2.4.	Pyrolyse Rock Eval 6.....	73
2.4.2.5.	Spectroscopie infrarouge.....	75
2.4.3.	Analyse pétrographique de bitume insoluble de réservoir	81
2.4.3.1.	Observations en microscopie photonique	81
2.4.3.2.	MEB: morphologie et composition des bitumes	87
2.4.3.2.1.	Bitume disséminé.....	87
2.4.3.2.2.	Bitume tapissant les parois de pores	93
2.4.3.2.3.	Bitume de remplissage de pores.....	99
2.4.3.3.	Ultrastructure du bitume insoluble de réservoir	106
2.4.3.3.1.	Ultrastructure analysée par le DRX	106
2.4.3.4.	MET: visualisation directe de l'ultrastructure.....	108

2.4.4.	Mesure de la maturité thermique des bitumes d'après celle de leur réflectance.....	116
2.5.	Discussion des résultats	119
2.5.1.	La « dépyritisation » et l'implication de la présence de la pyrite dans la reconnaissance du rôle de la sulfato-réduction thermique (TSR) dans la formation du bitume.....	119
2.5.2.	Propriétés optiques des bitumes insolubles de réservoir et corrélation entre la réflectance des bitumes et de la vitrinite.	121
2.5.3.	Chimie et structure des composants des bitumes	123
2.5.4.	Mise en place de bitume et implications pour sa formation	125
2.5.5.	Propension à la cokéfaction des bitumes de réservoir.....	127
3.	Maturation artificielle des bitumes insolubles par pyrolyse en milieu fermé.....	129
3.1.	Introduction.....	130
3.1.1.	Connaissances sur la maturation expérimentale de la matière organique	131
3.1.2.	Objectifs des pyrolyses expérimentales de maturation	133
3.2.	Méthodes expérimentales et analytiques.....	134
3.2.1.	Pyrolyse de bitumes naturels en milieu fermé	134
3.2.2.	Analyse géochimique de l'extrait de pyrolyse	136
3.2.2.1.	Gaz C ₁₋₅	136
3.2.2.2.	Fraction C ₆₋₁₄	137
3.2.2.3.	Analyse de la fraction C ₁₅₊	138
3.2.2.4.	Résidu insoluble.....	138
3.2.3.	Pétrographie du résidu insoluble de pyrolyse	138
3.3.	Résultats et interprétation.....	140
3.3.1.	Bilan massique	140
3.3.2.	Propriétés physiques et chimiques du résidu insoluble	147
3.3.3.	Analyse pétrographique du résidu pyrolytique insoluble.....	150
3.3.3.1.	Résidu de pyrolyse des bitumes d'Abu Dhabi.....	150
3.3.3.2.	Résidu de pyrolyse d'un bitume de l'Angola.....	155
3.3.4.	Corrélation entre la réflectance de bitume et de la vitrinite	158
3.3.4.1.	Série artificielle des résidus de pyrolyse des bitumes	158
3.4.	Sommaire et discussion.....	160
3.4.1.	Réponse des bitumes de réservoir à la maturation artificielle.....	160
3.4.2.	Composition des résidus pyrolytiques de bitume.....	162
3.4.3.	Caractéristiques physiques des résidus pyrolytiques de bitume.....	163
3.4.4.	Comportement de réflectance des résidus pyrolytiques de bitume	165
4.	Etude des précurseurs potentiels des bitumes solides de réservoir: le rôle de la composition d'huile brute	169
4.1.	Introduction.....	170
4.1.1.	Revue bibliographique	170
4.2.	Méthodes expérimentales et analytiques.....	173
4.2.1.	Préparation des fractions SARA	173
4.2.2.	Pyrolyse en milieu fermé des fractions SARA et de l'huile brute de Boscan.....	174
4.2.3.	Analyse géochimique des produits de pyrolyse	174
4.2.4.	Observations pétrographiques de la phase insoluble de pyrolyse	175
4.3.	Résultats et discussion	176
4.3.1.	Bilan Massique.....	176
4.3.1.1.	Résidu insoluble (carbone résiduel).....	176
4.3.1.2.	La fraction C ₁₅₊	177
4.3.1.3.	C ₆₋₁₄ hydrocarbures légers.....	180
4.3.1.4.	Phase gazeuse (C ₁₋₅).....	180
4.3.2.	Analyse géochimique du résidu insoluble des pyrolysats des fractions SARA	182
4.3.2.1.	Composition élémentaire	182
4.3.2.2.	Fonctionnalité des résidus pyrolytiques de SARA.....	185
4.3.2.3.	Analyse structurale des résidus pyrolytiques de SARA par la DRX.....	187
4.3.3.	Observations pétrographiques de la phase insoluble des pyrolysats des fractions.....	190
4.3.4.	Réflectance des résidus pyrolytiques des SARA	200
4.4.	Discussion des résultats de la pyrolyse des fractions SARA de l'huile de Boscan.....	202
4.4.1.	Bilan massique et structure chimique.	202
4.4.2.	Propriétés optiques et structurales des résidus de Boscan SARA	204

Liste des figures

Figure 1.	Diagramme de Van Krevelen montrant l'évolution compositionnelle des bitumes, des charbons et des huiles brutes.	13
Figure 2.	Analyse globale du bitume solide et de l'huile dans le puit Motoba-3, au Congo (Hwang <i>et al.</i> , 1998).....	15
Figure 3.	(i) Classification des bitumes selon leur réflectance et leur teneur en matière volatilisable (Cornelius, 1987). (ii) Les images à droite montrent les caractéristiques pétrographiques des bitumes de réservoir aux stades différentes de maturité thermique.....	16
Figure 4.	La pyrolyse expérimentale indique que la quantité de pyrobitume formé est fortement liée à la composition de l'huile brute d'origine (Huc <i>et al.</i> 2000).....	22
Figure 5.	Classification des bitumes solides selon leurs propriétés physico-chimiques, d'après Hunt (1978).	26
Figure 6.	Mise à jour de la classification des hydrocarbures solides selon leur réflectance (d'après Jacob, 1989).	27
Figure 7.	Séparation des composants des huiles brutes lourdes dans un diagramme ternaire (paraffines, naphthènes, et aromatiques + NSOs) (d'après Tissot & Welte (1984) modifié par Cornélius (1987)).....	28
Figure 9.	Bassin Inférieur du Congo, Angola en mer. Localisation des Blocs 1 à 4 (d'après Tillement, 1987).....	45
Figure 10.	Coupe stratigraphique du Bassin Inférieur du Congo, Angola en mer (Sassen & Kennicutt, 1995).....	47
Figure 11.	Log partiel de la lithostratigraphie du Bloc 3, Angola offshore, (d'après Tillement, 1987).....	47
Figure 12.	Des réservoirs de la Formation Jurassique d'Araej à Abu Dhabi offshore, au Moyen Orient.	48
Figure 13.	Schéma des méthodes analytiques appliquées à l'étude de la série de bitumes insolubles naturels.	51
Figure 14.	Protocole analytique utilisé pour l'analyse géochimique et pétrographique des bitumes solides .	53
Figure 15.	Schéma des fractions différentes de la matière organique analysées par le Rock Eval VI, ainsi que des paramètres correspondants.....	56
Figure 16.	Schéma du système de DRX utilisé pour l'analyse des paramètres structuraux des graphènes dans les bitumes insolubles du réservoir.	57
Figure 17.	Distribution spatiale des électrons émis par MEB en modes de détection d'électrons secondaires et rétrodiffusés.	62
Figure 18.	Comparaison des modes de détection des électrons secondaires et rétrodiffusés en MEB.	63
Figure 19.	Schéma du fonctionnement de la MET	64
Figure 20.	Modèle de matière carbonée peu organisée indiquant les structures correspondant au diagramme de diffraction (d'après Fortin & Rouzaud, 1993).....	65
Figure 21.	Teneur en pyrite des bitumes insolubles provenant des réservoirs d'Angola avant et après le traitement de centrifugation par densité (DGC).....	68
Figure 22.	Composition des extraits des bitumes d'Angola	70
Figure 23.	Chromatogramme en phase gazeuse de la fraction saturée de l'extrait des bitumes du réservoir angolais.	71
Figure 24.	Diagramme de Van Krevelen montrant la composition en H,O,C des bitumes naturels provenant des réservoirs	72
Figure 25.	Pyrogrammes de certains bitumes naturels des réservoirs d'Angola (pyrolyse Rock-Eval VI). ...	74
Figure 26.	Spectres FTIR de certains bitumes naturels des réservoirs d'Angola	76
Figure 32.	Diffractogrammes de RX de bitumes de la série naturelle.....	107
Figure 33.	Valeurs de la réflectance dans la série des bitumes naturels.	116
Figure 34.	Corrélation entre la réflectance des bitumes naturels (mesurée) et celle d'une vitrinite (modélisée).....	118
Figure 35.	Rapport entre la réflectance des bitumes naturels et des vitrinites ayant subi une même histoire thermique (reconstituée) comparée à des données bibliographiques.	121
Figure 36.	Agrandissement de la figure 30 montrant la réponse élevée, à l'augmentation de la température, de la réflectance des bitumes de réservoir anisotropes par rapport a celle des bitumes isotropes (Landis & Castaño, 1995).	122
Figure 38.	System de pyrolyse au milieu fermé utilisé pour les expériences de maturation artificielle.	135

Figure 39.	La ligne à vide utilisée pour l'analyse des gaz, en particulier la pompe à mercure de Toepler. ...	137
Figure 40.	Fractions de la maturation artificielle du bitume d'Abu Dhabi, normalisée par rapport au poids d'échantillon initiale	141
Figure 41.	Chromatogrammes en phase gazeuse de la fraction saturée du pyrolysats de la maturation artificielle du bitume insoluble d'Abu Dhabi.	142
Figure 42.	Fractions normalisées par rapport au poids de charge initiale des quantités d'hydrocarbures produits au cours de la maturation artificielle d'un bitume immature d'un réservoir de l'Angola.	144
Figure 43.	Chromatogrammes de gaz de pétrole ont produits par la maturation artificielle du bitume insoluble de l'Angola.....	145
Figure 44.	Diagramme de Van Krevelen montrant l'évolution compositionnelle du résidu de deux bitumes naturels soumis à la maturation artificielle.....	147
Figure 45.	Agrandissement de la figure 44, montrant l'évolution semblable de deux bitumes naturels soumis à la maturation artificielle par pyrolyse en milieu fermé.	148
Figure 46.	Évolution des courbes du pic S2, en pyrolyse Rock Eval, pour le résidu insoluble de bitume naturel.	149
Figure 47.	Réflectance des vitrinites et des bitumes soumis à une pyrolyse, de 250 à 550°C.....	158
Figure 48.	Évolution de la SHR _O en fonction de la VR _O pour la vitrinite et le bitume insoluble de réservoir (Angola) soumis à la maturation artificielle par pyrolyse en milieu fermé.	159
Figure 50.	Évolution de la réflectance de bitume et de vitrinite: dans une série pyrolytique (Angola) comparée à des données de maturation naturelle (Landis & Castaño, 1995).	166
Figure 54.	Chromatogrammes de la fraction maltène des pyrolysats produits par la pyrolyse en milieu fermé des fractions SARA de l'huile brute de Boscan.	181
Figure 55.	Bilans massiques de la pyrolyse des fractions SARA et de l'huile brute de Boscan.....	179
Figure 56.	Diagramme de Van Krevelen montrant l'évolution thermique des résidus de la pyrolyse des fractions SARA de l'huile de Boscan.	182
Figure 57.	H/C et S/C pour les résidus insolubles pyrolytiques des fractions SARA et l'huile brut de Boscan.	183
Figure 58.	Spectres FTIR des résidus extraits par le DCM produits par pyrolyse des fractions SARA de l'huile de Boscan	186
Figure 59.	Diffractogrammes des résidus insolubles pyrolytiques produits par la maturation artificielle des fractions SARA de brut de Boscan.	188
Figure 60.	Valeurs de la réflectance de résidus pyrolytiques d'huile brute de Boscan et de ses fractions SARA.....	200

Liste des tableaux

Tableau 1.	La série de bitumes naturels rassemblés pour cette étude.	44
Tableau 2.	Pics principaux identifiés dans l'analyse FTIR des bitumes insolubles (d'après Landais <i>et al.</i> , 1993).....	75
Tableau 3.	Paramètres structuraux de bitumes de réservoir d'Angola d'après leur analyse aux DRX.	107
Tableau 4.	Bilan massique, exprimé en pourcentage du poids du bitume initial, pour la pyrolyse du bitume d'Abu Dhabi, de maturité moyenne.....	140
Tableau 5.	Bilan massique de la pyrolyse d'un bitume naturel immature (Angola).....	144
Tableau 6.	Bilan massique de la pyrolyse en milieu fermé des fractions SARA et l'huile entière du brut de Boscan.....	178
Tableau 7.	Paramètres structuraux des résidus de la pyrolyse en milieu fermé des fractions SARA de l'huile brute de Boscan, calculés à partir des données de DRX.	188

Introduction Générale

L'altération thermique de la matière organique dans les roches sédimentaires est un processus fondamental de la génération des hydrocarbures. Ces hydrocarbures, ainsi formés dans les roches mères, peuvent ensuite, éventuellement, migrer et s'accumuler dans des roches réservoirs. Paradoxalement, l'altération thermique entraîne également la décomposition du pétrole. Lors de l'enfouissement d'un réservoir pétrolier, les hydrocarbures sont soumis à une augmentation de la température conduisant au craquage des chaînes des hydrocarbures. Il en résulte la formation de gaz et d'un résidu lourd, insoluble, enrichi en carbone, connu sous le nom de «pyrobitume».

Ce terme, utilisé depuis près de 50 ans, désigne des substances bitumineuses insolubles dans les solvants organiques, tel que le CS₂ et les nombreuses définitions des bitumes et pyrobitumes (Abraham, 1945, 1960; Tomkeieff, 1954; Hunt, 1978; Moore, 1984; Curiale, 1986; Cornelius, 1987; Jacob, 1989, 1993; Klubov, 1993), indiquent que ce terme devrait être réservé exclusivement pour désigner les résidus carbonés insolubles provenant d'un craquage thermique dans un réservoir pétrolier.

L'utilisation des substances bitumineuses a été décrite dans divers contextes depuis près de 6000 ans (Forbes, 1935, 1936, 1937, 1938). Les Grecs ont utilisé le bitume dans la guerre comme une arme incendiaire. A Babylone, des substances bitumeuses ont servi de ciment pour la construction de bâtiments (Bilkadi, 1994, 1996). Les Egyptiens l'ont utilisé dans les processus de momification (Connan *et al.* 1992, Nicholson & Shaw, 2000) et dans le calfatage du berceau du petit Moïse. D'autres exemples montrent également la diversité des utilisations des bitumes (Pillengen, 1674; Kirwan, 1796; Hatchett, 1798; Bousingault, 1837; Halleck & Totten, 1841; Delano, 1893; Peckham, 1909;). Abraham (1945, 1960) a donné une perspective historique complète des études sur les bitumes et a, par ailleurs, créé un système de classification applicable à l'étude scientifique en traduisant la terminologie historique commune de ces substances.

Depuis longtemps, les géologues à la recherche des gisements d'hydrocarbures se sont rendus compte de la valeur des substances bitumeuses en tant qu'indicateurs de la présence du pétrole. Récemment, les contraintes infligées par les bitumes insolubles à la qualité des réservoirs ont été les objets d'études particulières (Lomando, 1992). Le présent travail s'intéresse à la possibilité de l'utilisation des bitumes insolubles pour le calage thermique des

bassins sédimentaires, ainsi qu'à la caractérisation des bitumes par des méthodes géochimiques et pétrographiques.

Cette thèse aborde certaines des questions en suspens au sujet de la connaissance actuelle de l'évolution thermique des bitumes de réservoir. Ces questions sont abordées au long des 5 chapitres suivants:

Le chapitre 1 présente le sujet ainsi qu'une revue bibliographique se concentrant soulignant le sens des définitions de différents types de bitumes, solides et insolubles. Les différentes définitions sont basées sur les propriétés, très variables, des bitumes. Les propriétés, physiques, chimiques, optiques et structurales, caractérisant les substances couramment connues sous le nom de pyrobitumes, sont discutées en ce chapitre.

Après une revue générale, les problèmes analytiques spécifiques que posent les pyrobitumes sont décrits, puis reconsidérés dans une description de la stratégie expérimentale adoptée pour cette étude.

Le chapitre 2 présente l'étude complète d'une série de bitumes naturels prélevés dans des réservoirs pétroliers au large du rivage de l'Angola, à Abu Dhabi et en Oman. La géologie des bassins sédimentaires concernés est brièvement présentée avec la référence de prélèvement pour les carottes imprégnées de bitume. Le protocole analytique est suivi d'une courte description du principe et du détail expérimental de chaque technique analytique utilisée. Les résultats sont présentés puis discutés dans le même ordre que les méthodes expérimentales, et le seront dans les chapitres suivants. La longueur de ce chapitre, le plus long de la thèse, est due à la quantité importante de données fournies par le nombre, lui-même élevé, de techniques utilisées dans l'analyse des échantillons.

Le chapitre 3 décrit les résultats de l'application de la pyrolyse analytique à la maturation artificielle des échantillons de bitumes naturels provenant de la série de bitumes décrite dans le chapitre 2. Une discussion courte des techniques de pyrolyse inclut également un examen de la polémique entourant la stabilité thermique de l'huile dans les réservoirs, inévitable dans une étude de maturation artificielle de cette sorte.

Des résultats de bilan massique de matière sont présentés pour 2 échantillons de bitume (l'un provenant d'Abu Dhabi, l'autre d'Angola) suivis des analyses physico-chimiques, optiques et structurales des résidus pyrolytiques issus de la maturation artificielle de ces échantillons. Une recherche complémentaire sur le comportement de réflectance de la vitrinite et du bitume

pyrolytique est présentée dans la dernière partie du chapitre 3, avant une discussion des résultats de ce chapitre.

Le chapitre 4 présente la troisième et dernière partie des résultats de cette thèse. Cette partie décrit également des résultats de pyrolyse appliquée à la maturation artificielle d'un pétrole brut (brut vénézuélien de Boscan) et de ses fractions composantes. La présentation du chapitre suit ainsi sensiblement le même plan que le chapitre précédent. La méthodologie diffère légèrement à cause du caractère liquide des échantillons, mais l'ordre des analyses et, par conséquent, des résultats est essentiellement le même que dans le chapitre 3.

Le chapitre 5 enfin, réunit tous les résultats acquis et discutés séparément dans chacun des chapitres précédents. On a cherché à y dégager les traits communs aux résultats des chapitres 2 à 4 ainsi que les raisons possibles des différences et des oppositions entre ces résultats.

Chapitre 1

1. Généralités et revue bibliographique

La production d'un gisement de pétrole peut être entravée par la présence de pyrobitumes. En effet, celui-ci agit comme un ciment, réduisant la porosité et la perméabilité du réservoir, et donc limitant l'extraction des hydrocarbures liquides ou même gazeux. Les pyrobitumes peuvent être présent sous de nombreuses formes (Donnet *et al.* 1977; Riciputi *et al.* 1996; Belin *et al.* 1998). Sous la forme d'une fine couche tapissant les grains de la roche, ils peuvent dégrader le réservoir en bouchant l'entrée de pores et en changeant les propriétés de mouillabilité de la roche c'est-à-dire les interactions entre les minéraux, l'eau et le pétrole. Enfin, les pyrobitumes existent aussi sous forme de particules, ils sont portés en suspension jusqu'à un goulet ou les «fines» de bitume sont susceptibles de s'accumuler, entraînant une réduction de la porosité, nuisible à l'écoulement du pétrole.

L'exploitation des réservoirs plus profonds et plus chauds augmente la probabilité de rencontrer des pyrobitumes. Il est, par conséquent, très important de pouvoir prévenir les conditions dans lesquelles la production d'huile est susceptible d'être entravée par les effets nuisibles liés la présence de pyrobitume.

1.1. Les propriétés physico-chimiques et pétrographiques des pyrobitumes.

Le "Comprehensive Dictionary of Earth Sciences" (Moureau & Brace, 2000) donne la définition suivante pour le pyrobitume :

Pyrobitume (bitume solide): *bitume noir, infusibles, et relativement insolubles dans le disulfure de carbone, indiquant souvent le dernière stade de la maturation thermique; l'Albertite, la Wurtzilite et l'Impsonite sont des pyrobitumes.*

Le pyrobitume est similaire au kérogène dans la mesure où tous deux sont composés de matières organiques insolubles. Comme le kérogène, le pyrobitume est composé d'une matrice organique macromoléculaire très complexe, dont le poids moléculaire moyen élevé entraîne son insolubilité dans des solvants organiques. Le mode de formation précis du kérogène est depuis longtemps le sujet d'une polémique. En revanche, le mode de formation

des pyrobitumes n'a quasiment jamais été étudié. L'analyse élémentaire des pyrobitumes indique qu'ils sont appauvris en hydrogène par rapport aux huiles d'origines, montrant un rapport $H/C < 1,0$. Ceci est une conséquence des réactions de disproportionation qui sont responsables de la distribution inégale de l'hydrogène entre les deux produits stables lors du craquage thermique, méthane et pyrobitume. L'évolution de certains gisements de bitumes, ainsi que celle des charbons, est illustrée dans un diagramme de Van Krevelen (figure 1).

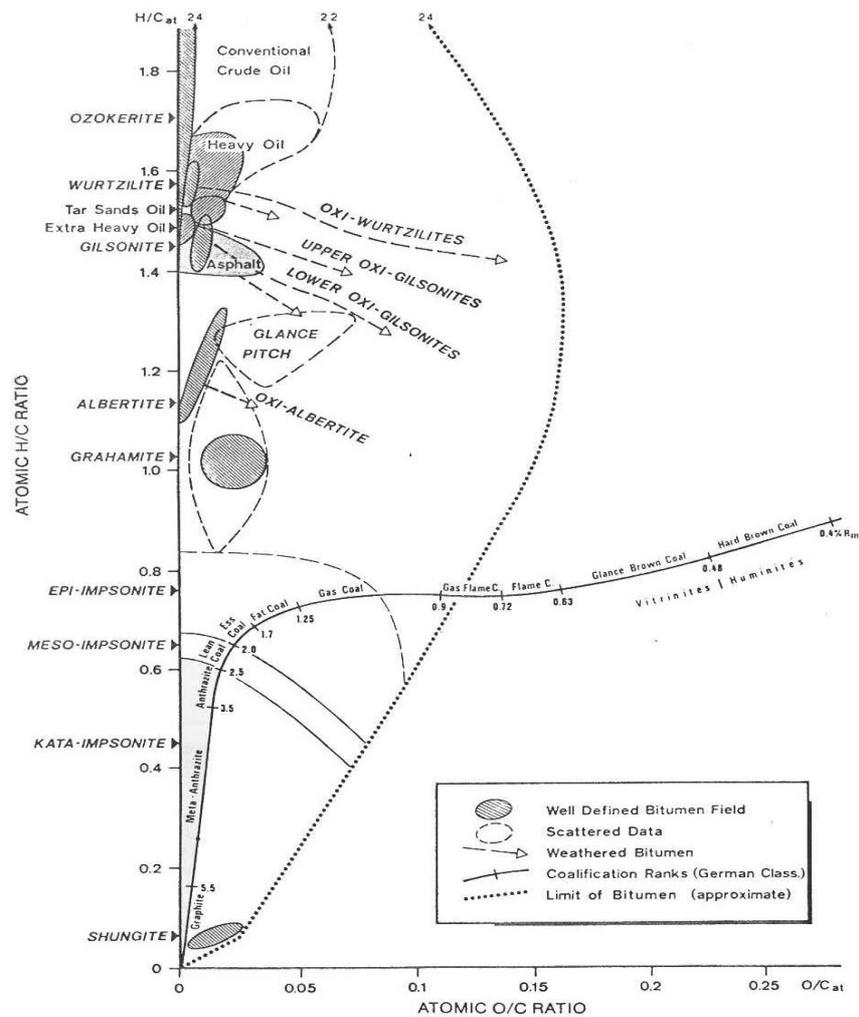


Figure 1. Diagramme de Van Krevelen montrant l'évolution compositionnelle des bitumes, des charbons et des huiles brutes.

Les bitumes sont dits insolubles et réfractaires. Cependant, ils peuvent contenir des quantités significatives d'hydrocarbures libres, possédant des chaînes aliphatiques d'une longueur considérable (Bharati, 1997). Ces hydrocarbures aliphatiques sont libérés lors d'une pyrolyse. Cependant, leurs liaisons au sein de la matrice macromoléculaire du bitume ne sont pas encore vraiment connues.

L'analyse «in situ» de cette matrice carbonée par le ^{13}C MAS RMN indique que le contenu aromatique des bitumes insolubles augmente en fonction de la maturité (Brown & Ladner, 1960; Brown *et al.* 1960; Curiale, 1986; Carr & Williamson, 1990; Wilson, 2000). L'analyse

par pyrolyse liée à une chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse a mis en évidence la libération de grandes quantités de composés aromatiques: par exemple, les C0-4 alkyle dibenzofuranes, les alkyle benzènes, et les alkyle naphtalènes (Greenwood *et al.* 2001). Bien que l'aromaticité globale (f_a) semble augmenter systématiquement en fonction de la maturité thermique, l'influence de l'aromatisation sur d'autres propriétés physiques et optiques (par exemple fusibilité, réflectance, insolubilité) des bitumes reste ambiguë (Mossman *et al.* 1993). C'est-à-dire que si l'on considère que l'aromatisation est une conséquence directe et inévitable d'une augmentation de la maturité thermique, ce n'est pas forcément le cas pour d'autres paramètres.

La teneur en oxygène des kérogènes et pyrobitumes est liée à leur origine et aux processus subis lors des processus d'enfouissement/soulèvement. Le kérogène, autochtone, subit l'insolubilisation pendant la diagenèse d'enfouissement, c'est-à-dire dans les premiers 1000 m de sédiment (Durand, 1980) où, même s'il perd de grandes quantités d'oxygène (diagenèse) il peut aussi subir des oxydations sous l'influence de solutions oxydantes ou de réactions d'oxydo-réduction microbiennes. Par contre les bitumes, allochtones, sont formés dans les gisements à haute température, au dessus la limite thermique de la dégradation bactériologique de la M.O. ($> 80^\circ\text{C}$: Head *et al.* 2003). Les kérogènes, surtout terrestres, du Type III, ont une teneur en oxygène généralement plus élevée que les bitumes (Figure 1).

Néanmoins, l'oxygène, ainsi que le soufre et l'azote (collectivement nommés NSO) présents dans ces bitumes peuvent jouer un rôle très important. L'oxygène introduit dans les bitumes solides provient principalement de deux sources. Premièrement, le soulèvement des sédiments à la surface provoque l'oxydation directe du bitume (Erdman & Ramsey, 1961), (voir Cardott, 1991; Rozkosny *et al.* 1994, par exemple). Les gisements de faible profondeur ($< 2000\text{m}$) sont susceptibles d'être soumis à l'oxydation résultant de la biodégradation provenant de l'eau météorique (Milner *et al.* 1977; Fowler *et al.* 1993; George *et al.* 1994; Huc *et al.* 2000; Wilson, 2000). Sous de fortes conditions hydrodynamiques, le lessivage peut également enrichir le gisement en produits lourds par enlèvement sélectif des hydrocarbures légers. Deuxièmement, l'enfouissement d'un réservoir peu profond peut provoquer le craquage d'un précurseur enrichi en composés NSO. Ce second processus présente un intérêt particulier en ce qui concerne la qualité du réservoir car la teneur en NSO d'une huile précurseur exerce un contrôle important sur la susceptibilité de l'huile au craquage secondaire. En plus, les zones superficielles de biodégradation où la température est $< 80^\circ\text{C}$ sont distinctes des zones de craquage thermique car ce dernier se produit aux températures $\gg 80^\circ\text{C}$.

Par conséquent, la teneur en NSO des bitumes rencontrés dans de tels réservoirs est souvent élevée par rapport à l'huile, qui est encore en phase liquide dans le gisement. Les résultats de Hwang *et al.* (1998) démontrent ce phénomène (figure 2).

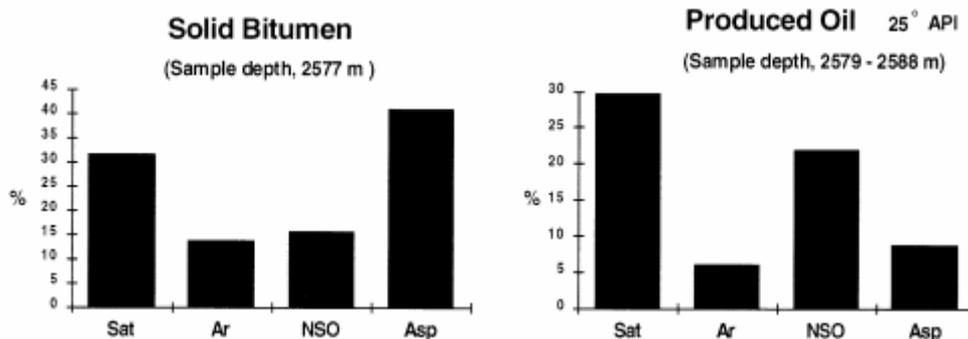


Figure 2. Analyse globale du bitume solide et de l'huile dans le puit Motoba-3, au Congo (Hwang *et al.*, 1998). Les NSO dans cette figure correspondent à la fraction résine.

La fraction NSO représente souvent une fraction importante des pyrobitumes. Il est important de préciser que cette fraction comprend généralement deux composants, les résines et les asphaltènes. Lors d'un fractionnement d'une huile brute les résines restent dissoutes dans du pentane tandis que les asphaltènes sont insolubles dans de tels solvants non polaires, à cause de leur poids moléculaire moyen plus important que celui de la fraction résine. L'altération thermique conduisant au caractère insoluble des bitumes est responsable de grandes différences des propriétés physico-chimiques entre les pyrobitumes et les bitumes solides mais solubles tels que les tar mats. Le pyrobitume est infusible, réfractaire, et relativement inerte contrairement aux tar mats composés de bitume fusible, volatile, soluble, et compressible dans la phase liquide (Wilhelms & Larter, 1995).

La réflectance de la vitrinite (VR_0), un macéral de kérogène, est une propriété fortement liée à sa maturité. La VR_0 est un des outils les plus répandus pour le calage de l'histoire thermique d'un bassin sédimentaire. La réflectance du bitume solide (aussi connu sous le nom de Solid Hydrocarbon Reflectance (SHR_0)) est potentiellement aussi importante, cependant son évolution en fonction de la maturité est moins contrainte. Cornelius (1987) a classé certains bitumes solides suivant leur réflectance et leur volatilité (figure 3). Ces gisements de bitumes ont été cités et décrits dans nombreuses études (Sadtler, 1895; Ladoo, 1920; Barb & Ball, 1944; Pfeiffer, 1950; Hunt, 1954; King, 1963; Zakar, 1971; Chilingarian & Yen, 1978; Khavari-Khorasani *et al.*, 1979; Khavari-Khorasani & Michelson, 1993; Cornelius, 1987; Ruble & Philp, 1995). Les pyrobitumes indiqués correspondent à la définition d'Abraham (1945) (insolubilité dans le CS_2). Le rang équivalent des charbons d'après le système allemand est également indiqué dans la figure 3. On remarque l'évolution indépendante des

«pyrobitumes» aux faibles valeurs de réflectance ($<0,5\%R_o$) et aux forts pourcentages de composés volatiles ($>50\%$ de bitume volatilisable à 900°C). Pour une valeur de $\sim 80\%$ de composés volatiles, la Wurtzilite, par exemple, a une réflectance de $0,05\% R_o$ tandis que la Gilsonite a une réflectance de $0,10\%R_o$.

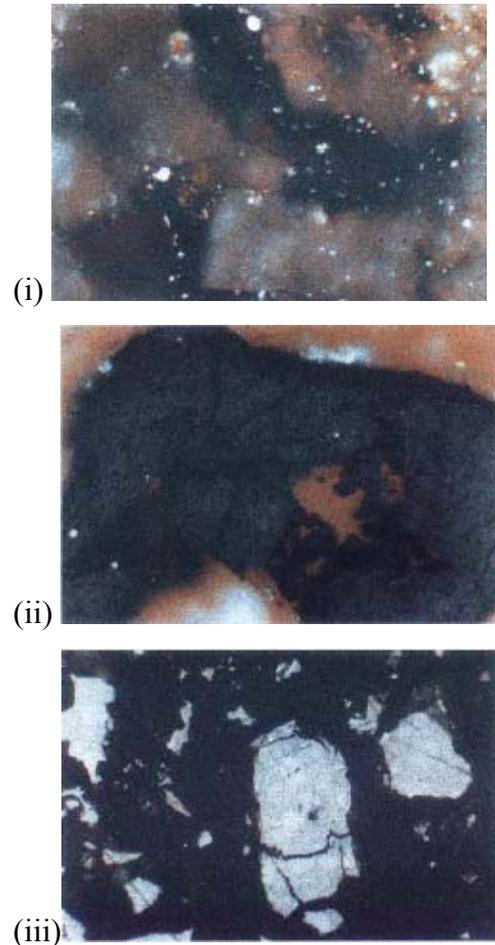
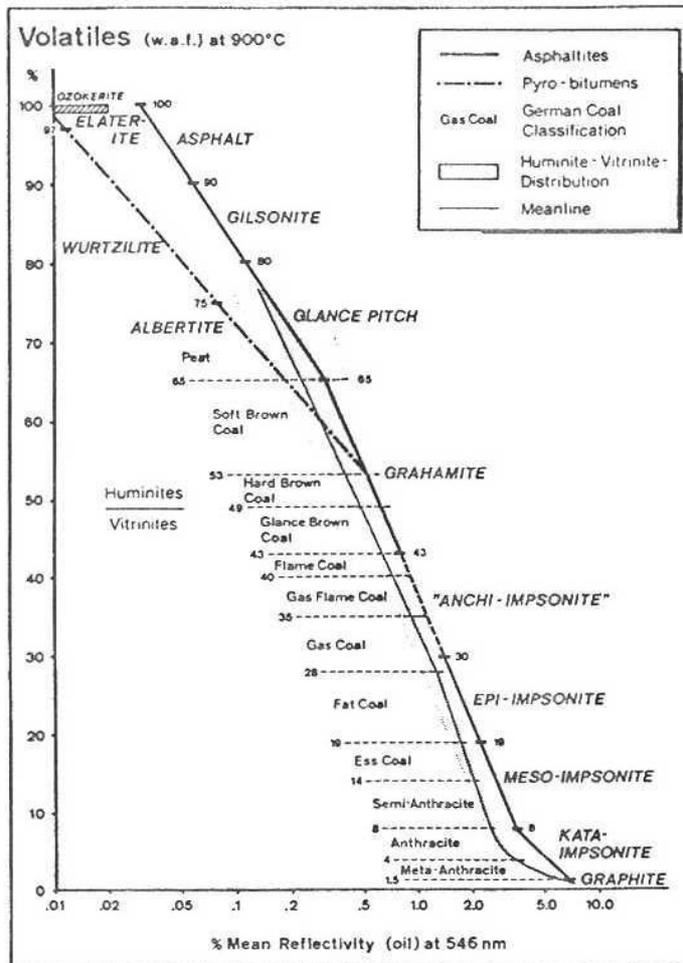


Figure 3. (i) Classification des bitumes selon leur réflectance et leur teneur en matière volatilisable (Cornelius, 1987). (ii) Les images à droite montrent les caractéristiques pétrographiques des bitumes de réservoir aux stades différents de maturité thermique. Motoba, Congo ($0.15-0.30\%R_o$), Mitsue, Canada ($0.50-0.85\%R_o$), et Tengiz, Kazakhstan ($0.85-1.2\% R_o$). Ce dernier est le seul vrai pyrobitume car les autres sont solubles dans le CS_2 .

Au début de ce chapitre, nous avons décrit le pyrobitume comme étant un produit stable résultant du craquage thermique d'un précurseur thermodynamiquement moins stable. Cependant, les «pyrobitumes» à faible maturité comme la Wurtzilite et l'Albertite (figure 3) sont thermodynamiquement instables, comme le montre le pourcentage de matière volatilisable présente dans ces bitumes. Il existe une opposition entre la définition de ces «pyrobitumes» et leurs comportements, suggérant un mécanisme uniquement thermique pour leur formation. C'est à dire que le terme pyrobitume implique intrinsèquement un altération thermique, dont du craquage et condensation menant à un produit plus thermiquement stable.

Bien que certaines substances carbonées telles que la Wurtzilite soient compatibles avec la définition analytique des pyrobitumes (dont son insolubilité dans du CS₂) il est évident que le craquage thermique n'est pas responsable de leur formation.

Hunt (1978) a défini les «vrais» pyrobitumes comme ceux ayant un rapport H/C inférieur à 1. Cette définition comprend uniquement les Impsonites (figure 3). Cette famille de bitumes est aussi connue sous le nom d'Anthracolites, analogue des Anthracites, charbons à haut rang de maturité.

La multitude de morphologies des bitumes solides a suscité de nombreuses descriptions exotiques comme le «peanut brittle», la «rosette» (Lomando 1992), ou bien encore les "carpet" bitumes (Lomando 1992). Cependant, il existe de nombreux morphotypes (Goodarzi & Stasiuk, 1991; Ricipiti *et al.* 1996; Bharati, 1997; Belin, *et al.* 1998). Landis & Castaño (1995) ont préféré séparer les bitumes solides qu'ils ont observés en deux types: homogène et hétérogène. Les bitumes montrant des propriétés optiques hétérogènes comme les semi-cokes anisotropes ou les bitumes spongieux poreux figurent dans la deuxième catégorie. Dans le but de faire des mesures de réflectance reproductible et représentative, ils ont recommandé de n'utiliser que des bitumes isotropes et homogènes, quelque soit le morphotype.

1.2. Formation des pyrobitumes

1.2.1. Stabilité thermique des hydrocarbures

La stabilité thermique des hydrocarbures au cours du temps géologique est encore sujette à interrogations. D'une part, la modélisation cinétique de la genèse des pétroles indique que le craquage thermique des chaînes d'hydrocarbures devient significatif à partir de 150°C et qu'au dessus de 200°C il ne reste que du condensât et du gaz (Behar *et al.* 1991, 1992, 1997; Horsfield *et al.* 1992; Kuo & Michael, 1994; Pepper & Dodd, 1995, Dieckmann *et al.* 1999, Tsusuki *et al.* 1999). D'autre part, Price (1993) souligne que la localisation des gisements contenant des chaînes d'hydrocarbures (jusqu'en C₂₀) est contradictoire avec les prédictions de ces modèles. Par ailleurs, la distribution des hydrocarbures légers dans les gisements n'est pas représentative d'un processus unique de craquage (Mango, 1991). La température maximum de stabilité thermique des hydrocarbures dans un gisement, calculée à partir de la cinétique des expériences de pyrolyse en laboratoire est souvent surestimée car les constantes cinétiques sont calculées selon la disparition définitive des produits d'origine. L'importance

de la modélisation cinétique pour la connaissance de la genèse et la destruction du pétrole mérite une explication brève des méthodes utilisées.

La compréhension des propriétés cinétiques du processus de transformation du précurseur est primordiale pour prévoir la formation de pyrobitumes. Des modèles prédictifs actuels utilisent des données cinétiques calculées à partir des données obtenues par la pyrolyse de ce précurseur en laboratoire. Ces modèles sont ensuite validés par leur comparaison avec des séries d'échantillons naturels de maturité croissante. Pour la modélisation simple de la genèse des hydrocarbures à partir des kérogènes ainsi que du craquage secondaire de ces huiles, les réactifs sont soumis à une pyrolyse isotherme à différentes températures. Une variante de cette méthode est la pyrolyse non isotherme qui consiste à utiliser des rampes de températures différentes. L'analyse des produits de pyrolyse permet de mesurer le taux de transformation du réactif à chaque température et donc, de calculer les paramètres cinétiques de la réaction globale. Ces modèles simples reposent sur la cinétique de la décomposition des réactifs et des produits en un nombre de composés identifiables. Cependant, la myriade de réactions conduisant à la transformation du réactif est toujours extrêmement simplifiée. Les paramètres cinétiques globaux sont calculés d'après l'équation d'Arrhenius ($ds/dt = kA^{Ea/RT}$). L'énergie d'activation est calculée sous forme d'une série de valeurs discrètes, ou d'une distribution continue. Le facteur pré-exponentiel est calculé selon le meilleur ajustement des données au cas réel. Finalement, les paramètres calculés sont calés par rapport aux données de terrain afin de permettre l'extrapolation des résultats dans un cadre de temps et de températures correspondant au modèle géologique.

Actuellement, il existe toujours un désaccord concernant la gamme de températures dans laquelle le craquage se produit à l'intérieur des réservoirs pétroliers. La plupart des études ont montré que le début du craquage se produit autour de 150°-160°C. Cependant suivant la composition des hydrocarbures le processus de dégradation thermique peut commencer dès 140°C. Les asphaltènes et d'autres composants lourds du pétrole sont thermodynamiquement moins stables que les fractions saturées et aromatiques; ils sont donc plus susceptibles de subir une altération thermique à basse température. Généralement, les modèles cinétiques du craquage secondaire dans le réservoir indiquent que la limite de résistance thermique des hydrocarbures liquides est atteinte autour de 200°C.

Cependant, ces 10 dernières années, le fait que les huiles soient thermiquement stables au delà de ces températures semble de plus en plus crédible. Le craquage secondaire ne peut pas expliquer l'occurrence de gisements d'hydrocarbures liquides et de condensats dans les réservoirs aux températures au-dessus de 200°C (Hayes, 1991; Mango, 1991; Price &

Wenger, 1992; Price, 1993; Price & Schoell, 1995; Mango & Hightower, 1997; Dahl *et al.* 1999; Dominé *et al.* 2002).

Les modèles cinétiques de craquage secondaire ont donc été mis en question, entre autres à cause de l'application des modèles dérivés à partir des résultats de la maturation artificielle aux cas réels dont les températures sont environ 200°C moins fortes que celles utilisées expérimentalement. La durée de maturation au laboratoire est également de quelques ordres de grandeurs plus petite que celle observée à l'échelle géologique. Bien que les paramètres cinétiques calculés sur un ensemble de données obtenues en laboratoire par des expériences de maturation artificielle puissent être adaptés aux cas géologiques pour la prédiction de la composition d'une huile, Dominé *et al.* (2002) ont fait remarquer que ceci est une approche scientifiquement spéculative. Plusieurs auteurs ont montré que la cinétique du craquage secondaire est fortement modifiée par de faibles variations de composition des huiles d'origine.

Mango (1990, 1997, 2001) a précisé que certains composants principaux d'huiles, à savoir les hydrocarbures légers (C₁-C₇) sont thermodynamiquement stables à des températures supérieures à celle des réservoirs profonds de pétrole. On verra que ces observations ont des implications importantes concernant la nature des précurseurs organiques susceptibles de donner naissance à des bitumes.

1.2.2. Rôle de la composition du précurseur sur la formation de bitumes insolubles

Le rôle de la composition du pétrole dans la formation de bitume insoluble est une problématique principale de cette thèse. Une revue bibliographique concernant la stabilité thermique du pétrole dans le réservoir (voir la section précédente) a mis en question le rôle de la composition du pétrole sur la cinétique du craquage secondaire (Nandi *et al.* 1978; Mazza & Cormack, 1988; Kissin, 1990, 1993, 1998; Kuo & Michael, 1994; Pepper & Dodd, 1995; Burnham *et al.* 1997; Vandenbroucke *et al.* 1999; Michels *et al.* 2000; Thompson, 2002; Hill *et al.* 2003).

Les premières études cinétiques en géochimie organique ont été effectuées sur les roches mères; avec, comme but la détermination de la fenêtre à l'huile et la quantification de la genèse des hydrocarbures. Les résultats de ces études cinétiques ont démontré que le début de la genèse des hydrocarbures et la gamme de température correspondant à la fenêtre à huile sont fortement liées à la composition chimique et structurale du kérogène (Behar *et al.* 1992).

Des expériences ultérieures effectuées pour étudier le craquage secondaire de pétrole ont également indiqué une forte dépendance à la composition de l'huile (Behar *et al.* 1991; Kuo & Michael, 1994; Pepper & Dodd, 1995; Schenk *et al.* 1997; Vandenbroucke *et al.* 1999; Schaffie & Ranjibar, 2000; Hill *et al.* 2003). Le calcul des paramètres cinétiques dans ces études est généralement effectué en fonction de la disparition des précurseurs plutôt qu'en fonction de la formation du résidu. Un examen plus complet des méthodes employées dans les études de pyrolyse est donné dans la revue bibliographique au début du chapitre 3 traitant la maturation artificielle des bitumes.

Cependant, quelques études ont également traité de la formation du résidu solide par pyrolyse. Muscio & Horsfield (1996) ont étudié la formation du carbone inerte (c'est à dire le carbone restant après un craquage thermique exhaustif, jusqu'à l'obtention d'un produit stable) dans le kérogène d'une série naturelle, le Bakken Shale dans le Bassin de Williston au Canada. Ils ont conclu que la formation du carbone inerte est également liée à la composition de la matière organique du précurseur. Muscio & Horsfield (1996) ont constaté que les huiles ayant une teneur élevée en naphthoaromatiques ainsi que des structures réticulées (observées par exemple dans la fraction asphaltène de l'huile) sont plus sensibles aux réactions d'aromatisation et de condensation que les huiles "normales", riches en structures paraffiniques. Ceci a été mis en évidence par l'anti-corrélation entre la teneur en composés aromatiques de la fraction pyrolysable du kérogène et la maturité.

Les auteurs ont supposé que ce comportement est dû au potentiel des précurseurs à former des radicaux de l'hydrogène radicalaire pour les réactions de condensation et d'aromatisation des composés polycycliques. La formation du carbone inerte dans un kérogène au cours de sa maturation pourrait être considérée comme analogue à la formation de pyrobitume du pétrole; seuls les précurseurs diffèrent. Muscio & Horsfield ont noté que les structures naphthéniques dans le kérogène sont transférées vers les fractions thermovaporisables sous l'influence de la maturation artificielle. Cette transformation n'a pas été observée pour des alkyl benzènes. Ceci semble indiquer que la fraction aromatique est impliquée dans la néoformation du carbone inerte. Il est envisageable que le pyrobitume soit formé à partir du même type de précurseur.

Cependant, contrairement à ces résultats, Rahimi *et al.* (1999) ont prouvé que la tendance des fractions de l'huile lourde vénézuélienne de Hamaca à la cokéfaction est la suivante : amphotères > bases > acides > neutres > aromatiques. L'étude de Rahimi *et al.* (1999) montre que les caractéristiques physico-chimiques du résidu solide sont fortement liées à la nature du précurseur autant qu'à la quantité de résidu produit calculé par le bilan massique. Par exemple, le début de formation de mésophase et son développement est retardé dans les fractions

neutres par rapport aux autres fractions. Ces fractions ne sont pas équivalentes aux fractions globales (dont les saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) séparées par la chromatographie liquide moyenne pression (CLMP), et la propension à la cokéfaction ou la formation de mésophase n'est pas identique à la formation de pyrobitume. La conversion du kérogène en carbone inerte ainsi que celle d'une huile en coke ne sont pas des processus identiques; néanmoins, l'étude de Rahimi *et al.* (1999) indique que l'influence de la composition chimique sur la formation de bitumes insolubles est très complexe.

Yasar *et al.* (2001) donnent un bon exemple des désavantages en utilisant des précurseurs idéaux ou des composants modèles pour déduire des paramètres cinétiques à partir d'expériences de maturation. L'énergie d'activation pour le craquage thermique d'un mélange de composés saturés purs est fortement abaissée par l'addition d'une faible quantité d'asphaltènes. La modélisation du craquage thermique de la fraction saturée sans asphaltènes, mènerait à des températures considérablement surestimées pour le craquage des saturés dans un cas géologique. Les mécanismes d'interactions entre les différentes fractions d'une huile brute ne sont toujours pas très bien compris, mais les asphaltènes ont mérité le plus d'attention à cause de leurs influences considérables sur le comportement de l'huile dans son ensemble. Cette fraction hétéroatomique lourde semble être dans un état de suspension colloïdale, stabilisée par l'interaction avec les composants les plus lourds des saturés, les aromatiques et particulièrement les résines, qui ont des propriétés tensioactives importantes au sein de la fraction des maltènes, à cause de leur polarité.

Origines de bitumes insolubles dans des réservoirs pétroliers

L'origine précise des pyrobitumes demeure jusqu'ici incertaine. Les réactions de craquage secondaire peuvent être représentées empiriquement par l'équation suivante :



La conservation du bilan d'hydrogène démontre qu'un résidu enrichi en carbone est un produit important de la réaction. La formation du carbone inerte dans la roche mère a été étudiée et des modèles ont été construits pour décrire sa formation (Behar *et al.* 1991). Cette étude, parmi d'autres, indique que la quantité et la nature du carbone inerte sont fonction de la composition de la roche mère.

Les travaux menés à l'IFP ont suggéré que le potentiel de formation de bitumes insolubles dans les roches réservoirs est également dépendant de la composition de l'huile d'origine (Carpentier *et al.* 1998; Huc *et al.* 2000) (figure 4).

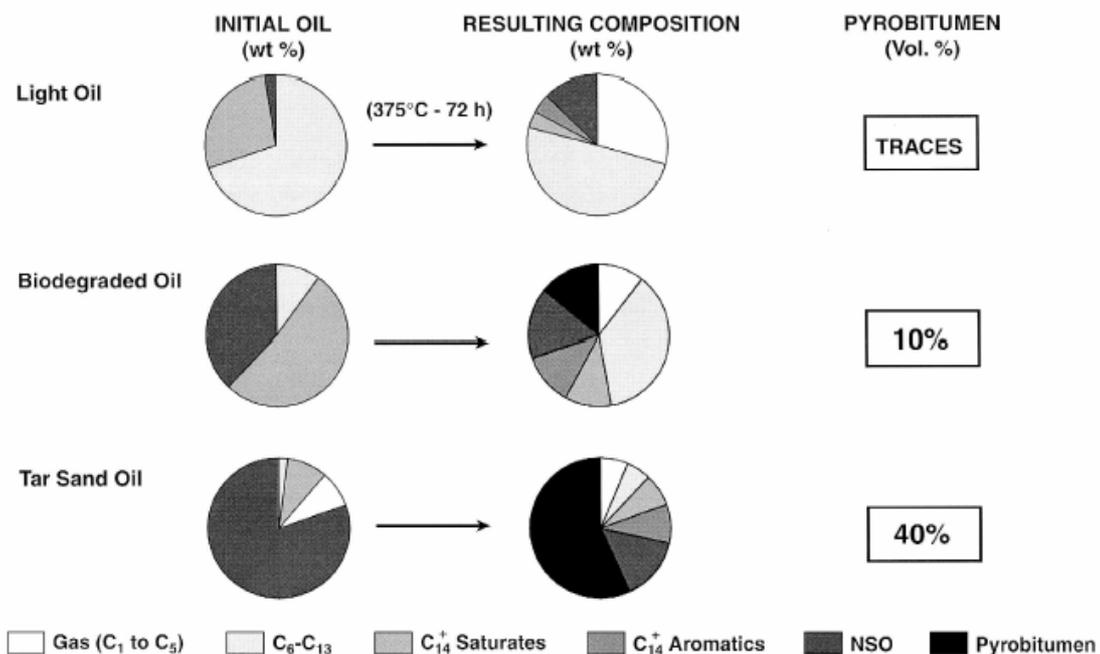


Figure 4. La pyrolyse expérimentale indique que la quantité de pyrobitume formé est fortement liée à la composition de l'huile brute d'origine (Huc *et al.* 2000).

La composition de l'huile étant un des paramètres majeurs de la formation de bitumes insolubles, il est, par conséquent, important de comprendre les processus à l'origine de cette composition.

Des modèles de genèse d'hydrocarbures sont construits selon le type de kérogène de la roche mère. Les types I, II, et III de kérogène sont formés respectivement par de la matière organique lacustre, marine, et terrestre. Lorsqu'une température suffisante pour générer des

hydrocarbures est atteinte (fenêtre à huile), le liquide qui peut être expulsé a une composition caractéristique du kérogène. Les roches mères lacustres, ayant les plus fortes valeurs d'IH, ont un plus fort potentiel pétrolier. Par contre la matière organique terrestre a plutôt tendance à produire du gaz et de petites quantités d'hydrocarbures liquides.

La composition des hydrocarbures expulsés d'une roche mère est aussi fortement liée à la maturité de la roche. Les huiles expulsées deviennent de plus en plus légères et enrichies en hydrocarbures à mesure qu'augmente la maturité de la roche mère.

Cependant, quelle que soit sa composition au moment de son expulsion, une huile peut être soumise à un grand nombre de processus (biodégradation, désasphaltage, lessivage, craquage secondaire, fractionnement de phases) lors de sa migration vers le réservoir. Ces influences secondaires sont au moins aussi importantes, sur la composition d'une huile, et en ce qui concerne son comportement face aux hausses de températures, que son origine.

1.2.3. Rôle de la matrice minérale

Étant donné que les minéraux constituent la plus grosse partie de l'ensemble huile-eau-roche, l'influence des interactions entre les hydrocarbures et la roche réservoir ne peut pas être ignorée. À l'échelle du bassin, le bitume insoluble peut exister partout dans la roche réservoir. La littérature contient des exemples indiquant que la tendance des hydrocarbures liquides à former des dépôts solides dépend dans une certaine mesure du lithofaciès du réservoir. L'influence des minéraux sur la maturation de la matière organique a été étudiée expérimentalement par de nombreuses équipes (Horsfield & Douglas, 1980; Espitalié *et al.* 1984; Tannenbaum *et al.* 1985a, 1985b; Huizinga *et al.* 1987a, 1987b; Rose *et al.* 1992; Vučelic, *et al.* 1992). Des observations pétrographiques ont également mis en évidence des interactions organo-minérales (Fowler *et al.* 1993; Collins *et al.* 1995; Parnell *et al.* 1996; Spötl *et al.* 1996; Lorenz *et al.* 1998; Wilson, 2000). Les résultats de plusieurs études de maturation expérimentales indiquent que les carbonates et les grès, qui sont les composantes majeures des roches réservoirs dans la plupart des gisements mondiaux, n'ont pas une influence significative sur la cinétique de la formation de pétrole. Ceci n'est pas nécessairement vrai pour la cinétique de formation des bitumes insolubles. Plusieurs des études citées ci-dessus ont souligné le pouvoir catalytique des argiles dans la genèse d'hydrocarbures (Espitalié *et al.* 1980, 1984; Horsfield & Douglas, 1980; Huizinga *et al.* 1987). Ces études ont montré une forte adsorption de la matière organique à la surface des

argiles par rapport à celles des carbonates dans des expériences de pyrolyse en milieu aqueux. Cette interaction conduit à une forte accélération de la formation du pétrole.

En plus des argiles, Wilson (2000) a noté l'association intime de pyrobitumes avec des sulfures dans le cas du gisement de cuivre de El Soldado au Chili.

Mango, (1990) a contesté la pertinence de l'application des modèles de craquage secondaire dans l'étude de la composition des hydrocarbures dans les réservoirs pétroliers de haute maturité. Il suggère que la distribution des n-alcanes dans les gisements ne correspond pas à leur stabilité thermodynamique. Il explique la différence entre les distributions des n-alcanes obtenus en laboratoire (par pyrolyse des huiles ou des kérogènes) et dans le cas géologique par l'action catalytique des métaux de transition fixés dans les argiles sur la matière organique au cours de sa maturation. Le rôle catalytique potentiel que joueraient les argiles est peut-être significatif dans le cas de la formation des bitumes solides. Collins *et al.* (1995) soulignent que les deux théories différentes de formation de kérogène, à savoir la préservation sélective et la géopolycondensation ne sont pas des modèles indépendants. Ils proposent à la place l'amalgamation de ces théories impliquant la conservation de la matière organique par adsorption sur les argiles. Par conséquent, l'action catalytique des argiles sert à l'abaissement de la barrière d'énergie des réactions de polymérisation, et donc à la condensation de la matière organique. Ce thème sera à nouveau discuté dans le chapitre 3.

1.2.4. Formation de pyrobitume au cours de la production

Paradoxalement, la formation du bitume insoluble nuisible à la qualité de réservoir peut être provoquée par les techniques utilisées pour augmenter le taux de récupération des hydrocarbures dans le gisement. La récupération thermique d'hydrocarbures est la méthode la plus efficace pour améliorer la production d'huile lourde (Burger *et al.* 1985). Plusieurs études ont mis en évidence les changements de composition d'huile qui interviennent lors de la récupération assistée (Monin & Audibert, 1984, 1987; Pahlavan & Rafiqul, 1995; Schaffie & Ranjbar, 2000). La formation de bitume peut être provoquée par plus d'une méthode de récupération (Monger *et al.* 1987, 1991. Hwang & Ortiz (1998) ont réalisé des simulations de l'injection de CO₂ dans un réservoir en vue d'améliorer la récupération par gas-lift (augmentation de la densité API de l'huile). Ils ont fait remarquer que l'inconvénient de ce processus est souvent la précipitation de bitumes solides qui restent dans le réservoir.

La réduction de pression due à la production de pétrole peut changer les conditions PVT dans le réservoir provoquant ainsi la précipitation du bitume solide. Pourtant, il est peu probable

que ces pratiques mènent à la formation d'un bitume insoluble en l'absence d'une thermicité suffisante. La dégradation thermique induite par des méthodes thermiques de production, comme la combustion ou l'injection de vapeur (Burger *et al.* 1985; Schaffie & Ranjbar, 2000), qui augmentent l'API (et donc la valeur économique) de l'huile brute, est susceptible de produire du pyrobitume. Ceci pose une énigme pour les ingénieurs de production: l'utilisation des méthodes de récupération assistée mène à une augmentation de la production d'huile brute à court terme mais peut, dans le même temps, réduire les réserves en place en détruisant partiellement la porosité du réservoir. Une méthode pour surmonter l'inconvénient engendré par la présence de pyrobitume a été proposée par Shaw *et al.* (1997). Elle repose sur l'injection de chlorate pour dissoudre le pyrobitume *in situ*. Cependant, la meilleure solution reste toujours de pouvoir prévenir, bien avant le commencement de la production, les conditions dans lesquelles le pyrobitume risque d'empêcher la production d'hydrocarbures. Cet objectif est l'un des buts principaux de cette thèse (voir la section 1.2).

1.3. Le pyrobitume: définition géochimique

1.3.1. Premières tentatives de classification

Une première tentative scientifique pour classer de façon détaillée les bitumes et les pyrobitumes a été faite par Abraham (1945, 1960) selon certaines propriétés physiques, comme la solubilité dans le CS₂ pour les pyrobitumes. A l'époque, cette classification des substances bitumineuses était utilisée principalement dans l'industrie des matériaux, comme en témoignent les paramètres essentiellement physiques utilisés pour distinguer les différents bitumes. Chaque macéral présent dans le bitume a été décrit par sa couleur, son éclat, sa fusibilité, sa volatilité, et sa nature (Abraham, 1945, 1960).

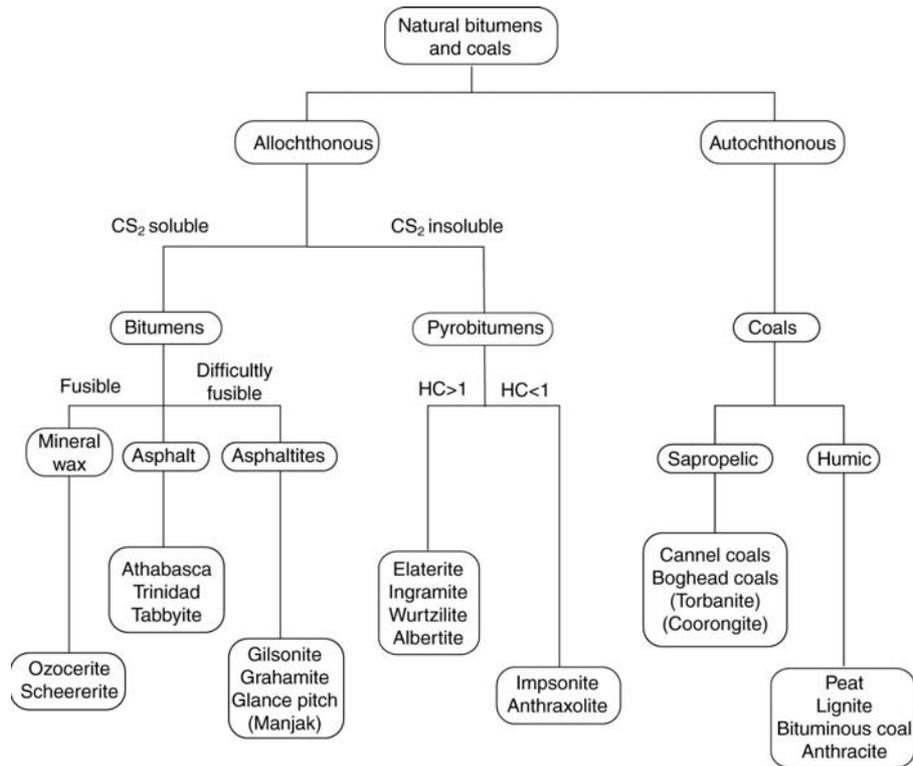


Figure 5. Classification des bitumes solides selon leurs propriétés physico-chimiques, d'après Hunt (1978). Ce schéma a été appliqué à l'exploration pétrolière à partir du classement des matériaux bitumineux et asphaltiques d'Abraham (1945).

Les publications ultérieures ont réévalué la définition et la classification des pyrobitumes et des substances bitumineuses (par exemple Tomkeieff, 1954; Cornelius, 1987). L'approche de Hunt (1978) est délibérément géochimique. Hunt utilise l'analyse élémentaire, notamment les rapports H/C et O/N+S, pour distinguer les bitumes des pyrobitumes dans le contexte de l'exploration pétrolière. Cette classification est utile pour la séparation des macéraux autochtones (ou primaires) de charbon des macéraux allochtones (ou secondaires) de bitume: la teneur en azote et en soufre est plus élevée, et la teneur en oxygène est inférieure dans les carbones issus de bitumes que dans les charbons. Ces différences dans la composition élémentaire sont des conséquences des différences d'origine entre les bitumes solides et les charbons. Les bitumes procèdent d'hydrocarbures liquides, et initialement de kérogène; qui lui-même, a hérité l'essentiel de sa matière d'organismes microbiens ou planctoniques. En revanche, les précurseurs des charbons sont des plantes supérieures dont la matière organique est riche en oxygène. (Durand, 1980; Tissot & Welte, 1984) – voir la section 1.1. Hunt déconseille l'utilisation de ce type de diagramme pour l'estimation de la maturité des bitumes sauf de manière très générale. Dans un développement des idées d'Abraham, Hunt a plutôt divisé les pyrobitumes en sous classes selon leurs structures chimiques en plus de leurs

caractéristiques physiques. La figure 5 montre l'adaptation de Hunt (1978) au schéma original d'Abraham.

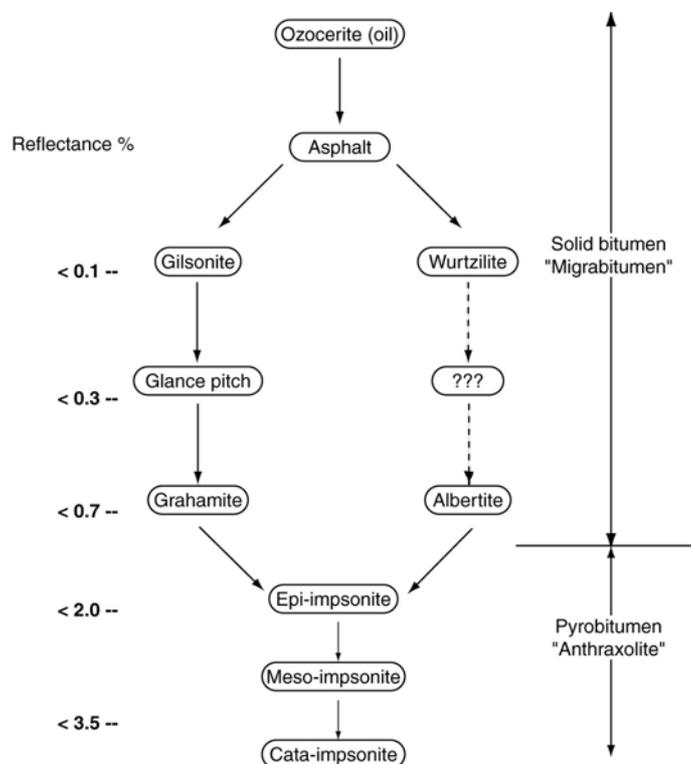


Figure 6. Mise à jour de la classification des hydrocarbures solides selon leur réflectance (d'après Jacob, 1989).

Jacob (1989) a tracé différentes familles de bitumes selon leur réflectance optique (figure 6). Ce diagramme distingue deux évolutions de maturité parallèles de "migrabitumes", respectivement pour les familles gilsonite-grahamite et wurtzilite-albertite, d'une manière semblable à Hunt (1978 ; figure 5).

Le schéma de Hunt semble mieux satisfaire nos critères de définition des pyrobitumes en tant que résidu insoluble de dégradation thermique d'origine pétrolière, sans toutefois apporter d'information sur l'origine précise de ces bitumes et pyrobitumes. Comme le fait remarquer Pittion (1983) ce schéma met en valeur le fait que la formation de pyrobitume est une conséquence de l'altération thermique de pétrole, quelle que soit la nature du précurseur (huile normale, huile lourde, bitume solide etc.). Le désasphaltage et la biodégradation de l'huile sont des exemples de processus responsables de la formation de bitumes solides mais solubles dans le réservoir à de basses maturités thermiques. Ces processus peuvent changer les propriétés de l'huile en place dans le gisement et la rendre plus sensible à l'insolubilisation; c'est-à-dire à la formation de pyrobitume.

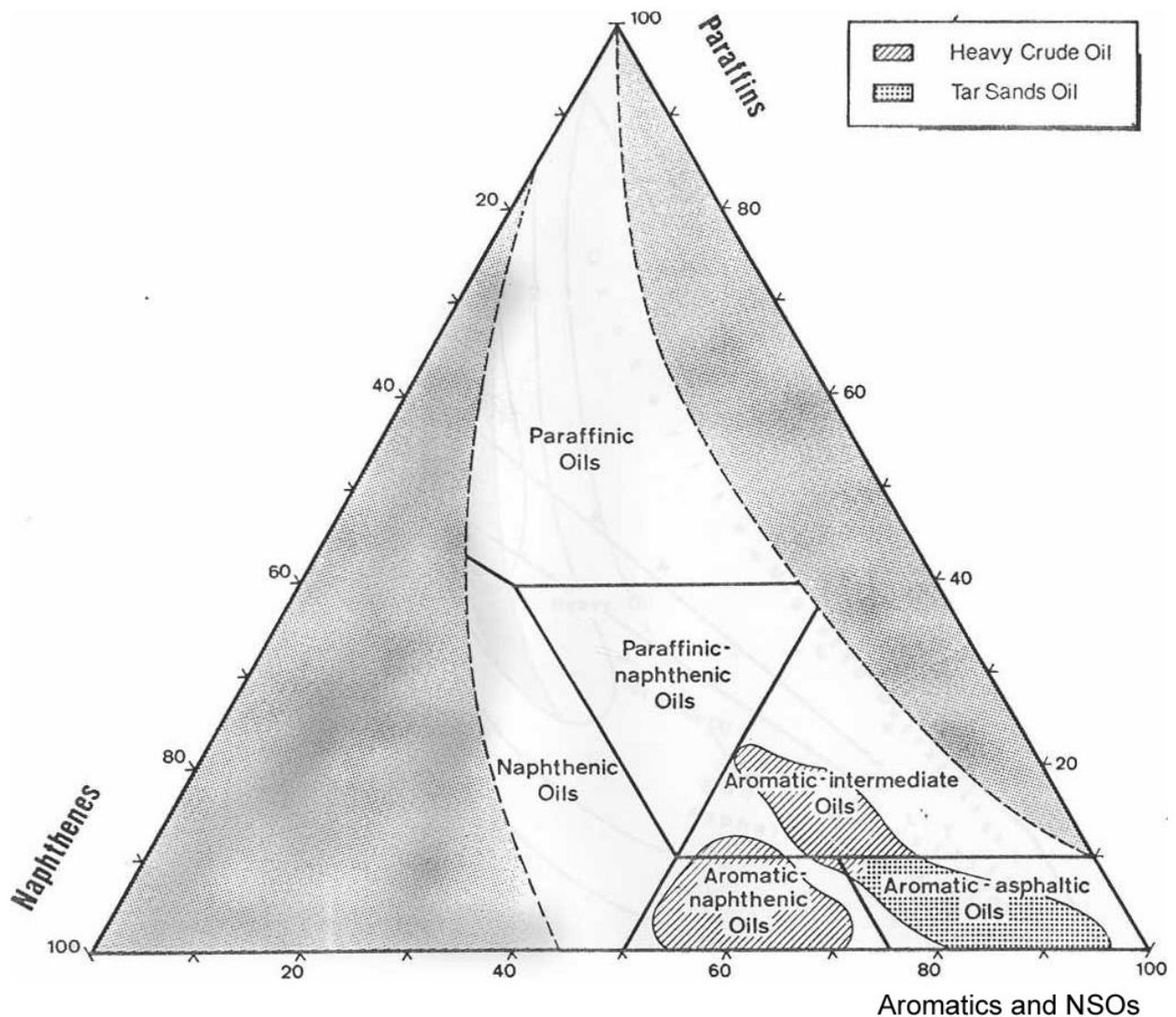


Figure 7. Séparation des composants des huiles brutes lourdes dans un diagramme ternaire (paraffines, naphthènes, et aromatiques + NSOs) (d'après Tissot & Welte (1984) modifié par Cornélius (1987))

Enfin, Cornélius (1987) a repris les diagrammes ternaires (figure 7) proposés par Tissot & Welte (1984) en indiquant la position des huiles lourdes, probables précurseurs de nombreux gisements de bitumes solides.

1.3.2. Classification génétique

Curiale (1986) a adopté une approche différente lorsque il a abordé le problème de la classification des bitumes en mettant l'accent sur leurs origines plutôt que sur leurs caractéristiques physiques, optiques et géochimiques. Bien que ces paramètres satisfassent les critères nécessaires pour la reconnaissance des bitumes lors de l'évaluation d'un gisement, Curiale suggéra qu'une approche plus pragmatique était nécessaire afin de pouvoir utiliser les

bitumes solides, par exemple, pour la corrélation entre l'huile et la roche mère ou bien encore pour estimer la maturité thermique. L'utilisation des biomarqueurs qui permet de relier des bitumes de la même origine met en cause l'application du système de classification conventionnel basé sur des paramètres physiques (solubilité, réflectance, etc.) pour les études de géochimie pétrolière. Curiale précise que dans sa série de bitumes qu'il a rassemblée,

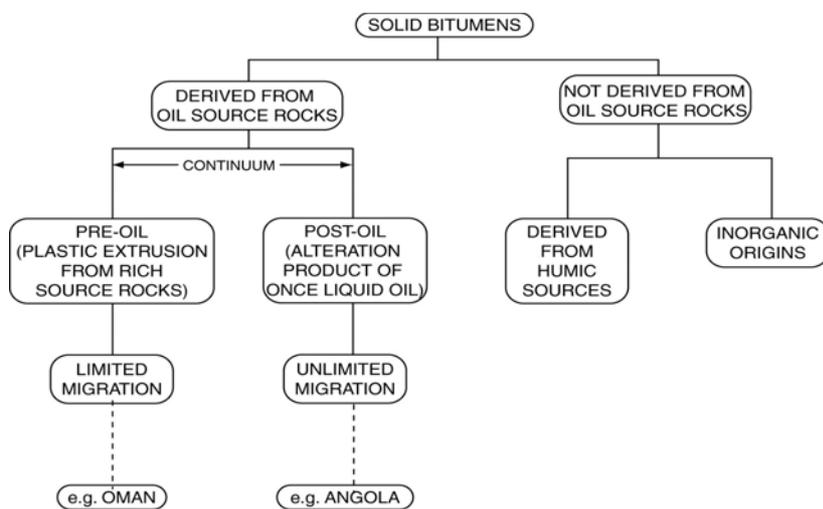


Figure 8. Classement génétique de bitumes solides d'après Curiale (1986).

l'analyse des biomarqueurs de la partie extractible de gilsonite et de grahamite provenant des régions différentes indique que ces deux bitumes semblent avoir une même origine du point de vue de leurs précurseurs. Ils se distinguent par une maturité thermique différente plutôt que par des précurseurs différents,

comme le suggère le classement générique d'Abraham. La même chose est vraie pour le sous-classement des pyrobitumes. Selon Abraham, la famille des pyrobitumes est composée de plusieurs gisements de bitumes solides bien reconnus (par exemple d'albertite, de wurtzilite, d'imponite) tous insolubles dans CS_2 . Il n'y a pas d'information concernant le mode de formation malgré le préfixe «pyro» suggérant une dégradation thermique. Le nouveau système proposé par Curiale (1986) est illustré dans la figure 8. Klubov (1993) a également préconisé le besoin d'une évaluation du système de classification des bitumes solides dérivés du pétrole. Il a proposé un schéma, semblable à celui de Curiale, dont les paramètres sont la thermicité à laquelle le pétrole d'origine a été soumis et le degré de «pyrodestructive bitumenogenesis» (genèse thermique du bitume).

L'utilisation des biomarqueurs est répandue en géochimie organique. Pourtant, la grande majorité de biomarqueurs utilisés sont sensibles aux maturités thermiques basses à modérées ($< \sim 1,0\%R_0$). Les stéranes et des triterpanes sont des indicateurs classiques de maturité thermique grâce aux changements qu'ils subissent en fonction de la maturité thermique. Ces paramètres sont utiles dans les huiles et les kérogènes jusqu'à des températures correspondant au milieu de la fenêtre à huile (Peters & Fowler, 2002). La caractérisation des bitumes solides par Curiale (Curiale *et al.* 1983; Curiale, 1986, 1988) est effectuée d'après les résultats

d'analyse des biomarqueurs. Bharati (1997) a fait remarquer, qu'heureusement, la majorité des bitumes solides qu'il avait étudiés étaient, au moins partiellement, solubles dans le dichlorométhane. Les pyrobitumes étudiés ont fourni des quantités suffisantes de pyrolysats solubles pour l'analyse des biomarqueurs par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM). Dahl *et al.* (1999) ont récemment proposé l'utilisation des diamondoïdes en tant que biomarqueurs dans les condensats et les huiles à maturité élevée. Ces composants originaux et omniprésents dans les gisements chauds et profonds ont une résistance thermique exceptionnelle ($>150^{\circ}\text{C}$).

La mise à jour des méthodes de classification des bitumes est permanente. Cette thèse n'a pas pour objectif d'en proposer un nouveau schéma. La caractérisation des bitumes par de nombreux paramètres géochimiques et pétrographiques permet plutôt de relier les familles de bitumes aux différents systèmes de classements précédents. Cette approche s'est révélée puissante pour Jacob (1989) qui a complété les travaux originaux d'Abraham (1945, 1960) et de Hunt (1978) en utilisant les propriétés optiques, à savoir fluorescence, réflectance des hydrocarbures solides, et micro-solubilité, pour corrélérer et distinguer différents bitumes. On peut examiner la façon dont ces différentes familles de bitumes sont liées.

Selon la première classification des bitumes par Abraham (1945, 1960), les pyrobitumes sont des hydrocarbures solides et insolubles dans les solvants organiques courants. Cette définition était conçue pour l'étude des bitumes dans le cadre de l'industrie des matériaux. Cependant, d'un point de vue de la géochimie organique, ce système générique souffre d'un manque de clarté concernant les mécanismes de structuration et de formation de ces substances bitumineuses (Khavarasi-Khorasani & Michelsen, 1993). Curiale (1986) a défini deux familles globales de bitumes solides: celles engendrées avant la fenêtre à l'huile et celles engendrées après la fenêtre-à-huile (respectivement "pre-oil" et "post-oil"). Les exemples des cas naturels de la première famille sont la wurtzilite et l'albertite. Toutes les deux montrent une solubilité négligeable dans le CS_2 . Toutefois ces bitumes «précédant l'huile» ne semblent pas être les produits directs du craquage thermique et ne devraient donc pas être considérés comme des «pyro»bitumes. Le précurseur et le mécanisme de formation de la wurtzilite ne sont pas bien connus mais Hunt (1978) a souligné que les bitumes du type wurtzilite se sont formés dans la proximité immédiate d'une roche mère très riche en matière organique. Le précurseur est un liquide visqueux, riche en NSO et composants lourdes, expulsé avant que la roche source ait atteint la fenêtre-à-huile. La formation de wurtzilite se déroule par un mécanisme de polymérisation probablement initié par la formation des radicaux libres de soufres par la rupture des liens C-S dans le précurseur selon Ruble & Philp (1995). Il n'est pas

certain que les roches mères démontrent ce comportement d'expulsion d'une manière générale. La wurtzilite elle-même est le bitume provenant du schiste de Green River de bassin d'Uinta, une roche mère lacustre du type I, dont la matière organique riche en soufre a été déposée dans des conditions fortement réductrices. L'albertite est le nom donné aux bitumes «précédant l'huile» issus de la roche mère lacustre (Type I) du bassin d'Alberta du Canada occidental. Ces deux bitumes « pré-oil » sont différents notamment par leur teneur en soufre. La wurtzilite est riche en soufre (4,6% de poids) tandis que l'albertite contient peu de soufre (0,7% en poids) (Khorasani & Michelsen, 1993). C'est la raison donnée par ces auteurs pour expliquer la réponse thermique différente de ces deux bitumes immatures. Lorsqu'elle est soumise à une hausse de température, l'albertite est assez stable et reste insoluble, tandis que la wurtzilite se décompose en une huile liquide sous l'effet de la rupture des liens C-S. Il est possible qu'un l'échauffement au cours du temps géologique ne provoque pas la décomposition entière de la wurtzilite, mais plutôt l'expulsion de certaines fractions, notamment des composants riches en soufre, ayant pour résultat la formation de l'albertite comme produit résiduel. Cette hypothèse évoque un processus de formation de bitume thermiquement métastable à partir d'un précurseur riche en soufre, susceptible d'une évolution thermique ultérieure. Selon l'histoire thermique du sédiment hôte, ce processus pourrait se produire de façon cyclique ou continue.

L'autre famille de bitumes selon les figure 3figure 6 est celle des bitumes asphaltiques (asphalte, gilsonite, glance pitch (le brai), grahamite). Ces bitumes, d'abord solubles, ont été formés à partir d'un précurseur riche en asphaltènes. Ils ne deviennent insolubles qu'au dessus d'une maturité d'environ 1%R_o lorsque leurs propriétés se rapprochent de celles de l'imponite de bas rang (épi-imponite). La fraction asphaltène a, en général, une teneur assez élevée en composants NSO et un poids moléculaire suffisamment élevé. Elle est cependant soluble dans la phase liquide du pétrole grâce seulement à l'effet peptisant des résines et des aromatiques lourds qui ont un rôle en tant de surfactants. Il est peu clair pourquoi les bitumes « pre-oil » deviennent rapidement insolubles, tandis que les bitumes asphaltiques « post-oil » restent solubles dans des solvants organiques.

Les deux évolutions différentes indiquées sur les figure 3figure 6 sont contraintes par les caractéristiques des dépôts de bitumes connus alors que, théoriquement, les bitumes pourraient évoluer, d'une manière générale, entre les deux chemins tracés dans les figure 3figure 4figure 5, selon leur réflectance, solubilité ou rapport H/C respectivement.

1.3.3. Exemples de gisements contenant des pyrobitumes

Il a déjà été précisé que la matière organique (M.O.) est omniprésente dans les bassins sédimentaires quelque soit le type de lithofaciès. Par conséquent il est logique que, sous des conditions thermiques favorables à la maturation de la M.O., les bitumes solides se produisent également dans tous les bassins sédimentaires. Abraham (1960) donne des références historiques sur les occurrences de bitumes solides depuis 6000 ans jusqu'au 20^{ème} siècle. Plusieurs cas bien connus d'occurrence de bitume dans des gisements à grande échelle ont été bien étudiés, mais l'élucidation du mécanisme précis de formation de ces bitumes reste spéculative, au mieux.

Bharati (1997) a publié une étude géochimique et pétrographique étendue de bitume solide rencontré dans le réservoir d'Embla en Mer du Nord. Différents morphotypes de bitume ont été observés en microscopie électronique à balayage (MEB), par exemple, le «carpet», disséminé, sphéroïdal, massif, en veine. Le diagnostic de ces morphotypes indique que le morphotype de bitume représente généralement la forme de la porosité à l'époque de sa formation. L'article de Bharati sur la géochimie de cette série de bitumes détaille plusieurs des caractéristiques physico-chimiques de ces bitumes de réservoir. En dépit de sa nature, indiquant une forte altération thermique pour ce bitume d'après des mesures géochimiques classiques (dont l'insolubilité dans un mélange de DCM:MeOH (93:7)), le H/C = 0,77-0,90 ; $R_o=1,14-1,27\%$; $T_{max}=468-473^\circ\text{C}$) semblent indiquer un potentiel pour la genèse d'hydrocarbures. La pyrolyse suivie par la chromatographie en phase gazeuse (PY-CG) montre une quantité significative d'hydrocarbures dont la distribution étendue jusqu'à nC₂₅ de n-alcanes et d'alcènes est plutôt typique d'une huile brute largement moins mature. L'analyse de l'aromaticité, (f_a) par ¹³C CP MAS-RMN a donné un résultat de 0,65-0,68% indiquant que la moitié du carbone aromatique existe sous forme de cycles. L'étude de la structure polyaromatique et de la microtexture des bitumes d'Embla par microscopie électronique à transmission d₀₀₂ en fond noir indique que le degré d'aromaticité globale n'est pas forcément indicatif du degré d'ordre dans la structure moléculaire polyaromatique. L'orientation mutuelle des unités structurales de base (USB) - voir section 2.2.2.3 - est très limitée latéralement, donc le matériel carboné semble être turbostratique. C'est-à-dire que, malgré une aromaticité apparente, les domaines d'orientation moléculaires (DOM) sont très petits et la structure macromoléculaire reste quasiment amorphe. Bharati identifie l'importance du bitume

solidifié en tant que ciment organique nuisible à la qualité du réservoir mais ses conclusions concernant la mode de formation des bitumes sont limitées.

Le bassin d'Alberta au Canada occidental est une des régions productrices de pétrole la mieux décrit dans le monde. Une revue bibliographique rapporte de nombreuses citations relatives à l'apparition de bitumes solides dans les réservoirs et les roches mères de cette région (King, 1963; Evans *et al.* 1971; Rogers *et al.*, 1974; Khavari-Khorasani, 1983; Powell, 1984; Fowler *et al.* 1993; Stasiuk, 1997; Hwang *et al.* 1998; Mossman, 1999;).

Stasiuk (1997), a fait le compte-rendu d'une étude de cas des bitumes dans les réservoirs profonds (> 4000m) de gaz dans la Formation carbonatée dévonienne de Leduc dans l'Alberta, au Canada occidental. Deux types de pyrobitumes ont été identifiés: l'un à basse réflectance avec une microtexture de coke, en mosaïque fine, l'autre ayant une réflectance plus élevée et caractérisée par une microtexture anisotrope intermédiaire entre celui d'une mosaïque grossière et des domaines étendus. Stasiuk a postulé que le premier type de pyrobitume provient d'une paléo-huile riche en soufre, peut-être suivant un stade de biodégradation, tandis que la seconde se serait formée à partir d'une huile « normale ». La thermoréduction de sulfate jouerait un rôle probablement important dans la formation du premier type de pyrobitume, contribuant à l'enrichissement en soufre et à une réduction de la quantité d'hydrocarbures légers dans le bitume solide naissant. Stasiuk a considéré la variation de réflectance des bitumes latéralement dans les pores de la roche réservoir. Les résultats indiquent que les bitumes deviennent de plus en plus réfléchissants vers le centre du pore. Selon son hypothèse concernant la composition des précurseurs des deux types de bitumes, on peut tirer deux conclusions possibles : le bitume tapissant les parois est plus riche en composants lourds (essentiellement les NSO) que le bitume situé dans le centre des pores ou bien la composition du précurseur était uniforme, et le gradient de réflectance montre une simple augmentation de maturité du bitume.

Stasiuk conclut que le premier scénario est le plus probable; i.e. que le bitume de basse réflectance dérive d'une huile riche en soufre alors que le bitume plus réfléchissant dérive d'une huile « normale ». Si la grande différence entre les valeurs de réflectance des types de bitumes est due à la composition du précurseur plutôt qu'à sa maturité, ceci met en question la validité de la corrélation entre la réflectance du bitume et celle de la vitrinite. L'existence d'une telle corrélation est déjà disputée. Certains auteurs ont soutenu qu'une corrélation systématique existe entre la réflectance du bitume et celle de la vitrinite (Jacob, 1989; Landis & Castaño, 1995) tandis que d'autres ont précisé que le rapport SHR_o-VR_o est spécifique à chaque type de gisement (Gentzis & Goodarzi, 1990; Bertrand, 1993).

Un autre exemple bien étudié de gisement de pyrobitume est celui du champ supergéant de Tengiz dans le bassin pré-Caspian au Kazakhstan (Lisovsky *et al.* 1990; Lisovsky *et al.* 1992; Hwang *et al.* 1998; Ulmishek, 2001; Pottorf, 2003). Le réservoir carbonaté de faible perméabilité contient des dépôts latéralement étendus de bitume solide provenant d'une l'huile du type II (M.O. marine), sous forme d'un tapissage sur les grains et les parois des pores. Le bitume solide est caractérisé par une réflectance élevée ($\sim 1.15\%R_o$) et son rapport H/C est bas (0,78). Ces facteurs et sa solubilité négligeable (<10% du COT dans le dichlorométhane) mènent Hwang *et al.* (1998) à conclure que le bitume solide est essentiellement le résultat d'une dégradation thermique de la paléo-huile du réservoir. La pétrographie des lames minces, révèle une texture du bitume à mosaïque fine, ce qui suggère, à Stasiuk, que le précurseur ait été enrichi en asphaltènes. La microtexture des huiles lourdes qui ont été soumises à un déasphaltage sont caractérisées par de grands domaines et sont fortement anisotropes par rapport aux cokes amorphes provenant des asphaltènes. Cependant, il est important de constater que l'altération thermique change fondamentalement les caractéristiques physico-chimiques de bitumes solides. Donc les pyrobitumes qui évoluent vers des tar mats (dépôts d'asphaltènes précipités) ne ressemblent pas à leurs précurseurs.

1.4. Objectifs de l'étude

1.4.1. Problèmes posés par la présence de pyrobitume

Etant donné la variété et l'ampleur des dommages causés aux réservoirs par l'apparition de bitume insoluble, il est étonnant que la bibliographie soit quasiment dépourvue d'études ayant mis l'accent sur ces problèmes. Le bitume insoluble revêt de nombreuses morphologies (Lomando, 1992; Bharati, 1997) bien que celles-ci puissent être décomposées en trois catégories globales selon la façon dont le bitume envahit la porosité dans un réservoir pétrolier.

- Le bitume qui remplit entièrement les pores entraîne une réduction de la porosité et de la perméabilité. Dans certains réservoirs les bitumes peuvent être présents en lentilles discrètes sur une échelle du mètre à la centaine de mètres, agissant en tant que barrières au flux des fluides. Dans ces cas, les effets sont plus ou moins les mêmes que ceux suscités par les « tar mats » (Wilhelms *et al.*, 1994) qui rendent les fluides du gisement latéralement très hétérogènes.

- Dans d'autres cas le bitume peut réduire la porosité communicable partout dans le réservoir car les fluides résiduels sont piégés à l'échelle des pores (Huc *et al.*, 2000). Cette réduction de la perméabilité peut être tellement nuisible qu'elle peut rendre la production, même de gaz, économiquement non rentable (Lorenz *et al.* 1998). Le bitume insoluble peut constituer un tapissage des parois des pores. Si les entrées des pores sont occlues, les effets sur la perméabilité peuvent être aussi destructifs que celles du premier cas (voir ci-dessus) car la porosité restante n'est pas communicative. Par conséquent une légère réduction de la porosité due à la formation d'une faible quantité de bitume insoluble peut mener à une perte importante de la perméabilité d'un réservoir (Belin *et al.*, 1998).
- Les micro-particules de bitume, ou « fines » d'après Lomando (1988), constituent la troisième catégorie des morphologies des bitumes. Les fines sont transportées en suspension en milieux liquides (aqueux ou organiques) dans les bassins sédimentaires. La migration de fines est très susceptible de se produire lors de la mise en oeuvre de processus de production assistée, tels que l'injection de vapeur ou de CO₂ (Monger & Fu, 1987; Monger & Truillo, 1991; Lomando, 1992). Ces particules de bitume microscopique peuvent être précipitées *in situ* sous l'influence des changements dans les conditions de PVT. Elles peuvent aussi se former à partir des dépôts de bitume solide soumis à de forts écoulements suscités par les processus de production.
- Cependant, les problèmes posés par la formation du bitume insoluble ne sont pas limités aux dommages engendrés par l'exploitation des réservoirs. Le « wireline log » est une méthode très répandue lors de l'évaluation d'un puits en exploration. Le calcul de la porosité totale, la saturation d'huile et la saturation aqueuse permet d'estimer la quantité d'huile en place. Le bitume insoluble est impossible à distinguer par rapport aux hydrocarbures liquides, mais il n'est pas récupérable, donc la présence de grandes quantités de bitumes insolubles dans le réservoir mènera inévitablement à la surestimation des réserves d'hydrocarbures en place (Elkins, 2001).
- Les estimations des réserves d'hydrocarbures en place sont régulièrement mises à jour au cours de l'exploitation d'un gisement producteur. Contrairement au dernier exemple, l'estimation de l'huile en place peut être sous-estimé à cause de la présence de pyrobitume dans le réservoir car il change les propriétés de mouillabilité du réservoir (Wardlaw & McKellar 1998). Le tapissage des parois des pores par le

pyrobitume dans la roche réservoir augmente son hydrophobicité et, de ce fait, la ré-imprégnation de l'eau dans le réservoir est fortement empêchée. Par conséquent les réservoirs de gaz et les zones épuisées des réservoirs de pétrole ont une saturation en eau beaucoup inférieure à celle d'autres gisements entraînant une sous-estimation de la saturation en huile et donc les réserves récupérables.

- En revanche, dans certains cas, rarement cités dans la bibliographie, le tapissage des grains de la roche réservoir par le pyrobitume peut préserver la porosité contre des ciments diagénétiques (Spotl *et al*, 1996). La présence d'une couche organique sur les grains, surtout aux entrées des pores abaisse la pression capillaire critique significativement pour les fluides organiques et augmente ainsi pour les fluides aqueux et vice versa. Les zones qui sont mouillables à l'eau sont plus sensibles à l'illitisation, par exemple, que les zones mouillables à l'huile grâce au tapissage de bitumes (Wardlaw & McKellar 1998)

Pour toutes les raisons citées ci-dessus, il est de grande importance de pouvoir prévoir les conditions dans lesquelles la formation de bitumes insolubles présente un risque élevé dans les réservoirs de pétrole afin de mieux évaluer le potentiel d'un gisement avant sa mise en production.

En plus des enjeux industriels, nous avons également besoin de consolider les propriétés physico-chimiques et pétrographiques des bitumes de réservoir pour mieux contraindre les paramètres caractéristiques des bitumes solides provenant du craquage secondaire. En dépit de la richesse des données accumulées par des centaines d'études de bitumes solides depuis plus de 100 ans, les questions fondamentales telles que la classification et l'origine de ces substances naturelles demeurent ouvertes. Les réponses à leur apporter ne sont pas facilitées par le fait que la définition, les critères de caractérisation et l'utilisation des bitumes solides sont différents selon l'intérêt des géologues, des géochimistes, des ingénieurs de réservoir, des scientifiques de matériaux et même des ingénieurs du génie civil. Chaque étude a apporté de nouvelles informations, malheureusement décousues, concernant les bitumes solides. Ces études ont conduit à une multitude de définitions et de classifications des substances bitumeuses ayant initialement pour but la clarification des connaissances sur les bitumes mais qui ont souvent abouti à l'opposé.

L'analyse structurale des matières macromoléculaires insolubles pose beaucoup de problèmes. On ne peut pas utiliser directement les techniques de la géochimie organique telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse car le pyrobitume est

insoluble. L'analyse par des méthodes cristallographiques ou spectroscopiques est aussi problématique car le pyrobitume est très désordonné. La pétrographie a été dans beaucoup de cas la méthode d'étude essentielle mais il reste difficile d'établir le rapport entre l'évolution structurale du pyrobitume et sa maturité. La réflectance est un outil potentiellement très puissant pour mesurer la maturité thermique des bitumes mais le caractère positif de sa corrélation avec la réflectance de la vitrinite n'est toujours pas prouvé (voir section 2.3.5)

1.5. Approche expérimentale

1.5.1. Étude de bitumes naturels

Afin de mieux comprendre le mode de formation du pyrobitume à partir du pétrole soumis à une élévation thermique, une série naturelle de pyrobitumes insolubles provenant de plusieurs réservoirs pétroliers a été étudiée. Cette série a été choisie afin de couvrir une grande gamme de maturité thermique. La majorité des échantillons de la série a été prise dans une seule formation (réservoirs carbonatés de la formation Crétacée de Pinda, dans le bassin inférieur du Congo, en position off-shore, en Angola) pour limiter variations de faciès de la roche mère et du réservoir. D'autres échantillons supplémentaires provenant d'autres régions productrices de pétrole ont été choisis afin de permettre leur comparaison avec la série témoin d'Angola. Ceci a permis d'étudier des facteurs qui influencent potentiellement la formation du bitume insoluble dans les réservoirs pétroliers, tels que des variations de lithofaciès, d'environnements diagénétiques et de source. Une description des échantillons se trouve dans le chapitre 2.

La caractérisation des échantillons de bitume insoluble a été entreprise en utilisant, en parallèle, des techniques géochimiques et pétrographiques. La caractérisation géochimique a comporté les analyses d'autant de propriétés physico-chimiques que possible dans le but de créer une base de données détaillant l'évolution de la maturité thermique du pyrobitume depuis un stade immature (bitumes partiellement solubles à 0,6% R_o) jusqu'à celui de bitumes insolubles très matures (>2,0% R_o). Des propriétés physico-chimiques telles que la composition élémentaire, l'aromaticité, les principales fonctions chimiques, la solubilité, les indices de la pyrolyse Rock-Eval VI, et la composition de la partie extractible, ont été analysées et comparées pour dégager les caractéristiques géochimiques des bitumes en fonction de leur évolution thermique. Pour compléter ces informations géochimiques, chaque échantillon de la série naturelle a été soumis à l'analyse pétrographique. L'applicabilité d'une

technique particulière dépend de l'échelle à laquelle la recherche est effectuée. Les méthodes et l'échelle d'observation sont signalées ci-dessous par ordre décroissant d'échelle d'observation:

- 1,0-10 mm observation des spécimens à l'œil nu indiquant la présence de bitume dans les grands pores et les fissures.
- 0,01-1,0 mm la microscopie photonique indique la distribution spatiale du bitume dans la porosité du réservoir. Des mesures de réflectance sont effectuées sur des sections polies. L'observation sous la lumière réfléchiée polarisée (avec ou sans l'aide d'une lame d'onde) permet la caractérisation de la microtexture de coke.
- 1,0-100 μm la microscopie électronique de balayage (MEB) utilisée en mode de détection d'électrons secondaires et en mode d'électrons rétrodiffusés permet de visualiser l'ensemble organo-minéral en fonction de sa morphologie et sa composition, respectivement.
- 1-1000 nm la microscopie électronique en transmission (TEM) en mode d_{002} en fond noir permet l'observation indirecte des structures aromatiques condensées, notamment les unités structurales de base (USB) et les domaines d'orientation moléculaires (DOM) par l'imagerie des diagrammes de diffraction du faisceau d_{002} (d_{002} en fond noir) ou par les franges de réseau (TEM haute résolution). La diffraction des rayons X (DRX) donne des informations similaires mais celle-ci est une méthode globale, utilisée en tant de technique complémentaire.

1.5.2. Maturation artificielle de bitumes immatures

Le second objectif de l'étude était d'effectuer des expériences de maturation artificielle sur un bitume insoluble immature afin de caractériser l'évolution de ses propriétés en regard de son évolution thermique. Ces expériences ont été effectuées en utilisant la pyrolyse isotherme en milieu fermé dans des tubes en or à des températures croissantes. Les pyrôlsats ont été extraits et analysés aux différents stades de maturation artificielle. Les résultats de cette expérience sont confrontés aux données comparables de la série naturelle. De cette façon il est peut être possible d'extrapoler les données des résultats expérimentaux et de les appliquer à des cas de

séries naturelles afin de pouvoir prévenir l'occurrence de pyrobitume dans des réservoirs pétroliers.

L'origine précise des pyrobitumes est jusqu'ici peu claire. Théoriquement, le craquage thermique doit induire des réactions de disproportionation (dont l'un des produits est le pyrobitume, l'autre constituant une phase mobile) dans n'importe quel gisement soumis à un enfouissement suffisamment important. La formation du carbone inerte dans les roches mères a été beaucoup étudiée et des modèles ont été construits pour décrire la maturation thermique de la matière organique insoluble (kérogènes). Les roches mères dans les bassins sédimentaires sont des milieux ouverts et la maturation se produit en même temps que l'expulsion et la migration. Il est très difficile de quantifier les effets attribuables à un seul processus dans le système géologique. Les travaux précédents réalisés à l'IFP ont suggéré que le potentiel de différents types d'huile pour la formation de pyrobitumes n'est pas la même (Carpentier *et al.* 1998). L'implication de cette observation pour la prévision de la présence et la quantité de pyrobitume dans un gisement est extrêmement importante. La formation des bitumes à partir d'hydrocarbures liquides ressemble à l'envers de la genèse de pétrole à partir du kérogène. Beaucoup d'études ont mis en valeur la prévision de la composition de la charge d'huile expulsée d'une roche mère et l'évolution de cette composition dans un cadre température - temps. L'étude systématique des résidus solides de l'évolution des huiles de composition différentes, aux stades matures et post-matures de l'évolution thermique, n'a pas encore été réalisée.

1.5.3. Formation de résidu insoluble par traitement pyrolytique des fractions SARA d'un huile brute

Parallèlement aux expériences de traitement thermique de pyrobitumes, d'autres expériences de pyrolyse ont été effectuées afin de mieux comprendre les précurseurs des pyrobitumes. La pyrolyse des fractions saturés, aromatiques, résines et asphaltènes (SARA) d'une huile brute sur une échelle de températures croissantes nous a permis de quantifier de façon empirique les pyrobitumes en fonction de la composition globale du précurseur. Ces données faciliteront la prévision des conditions de température sous lesquelles des huiles de composition différentes seront susceptibles de former du pyrobitume.

Chapître 2

2. Propriétés physico-chimiques et pétrographiques des bitumes naturels

2.1. Objectifs

Un des buts principaux de cette thèse est l'étude de l'évolution du bitume insoluble en fonction de sa maturité thermique. Pour cette raison des échantillons de carottes imprégnés de bitume naturel ont été choisis car ils expriment une large gamme de maturités thermiques. Avant d'effectuer les analyses, les échantillons des bitumes ont été classés par rang de maturité selon la valeur de leur réflectance précédemment mesurées. Bien que plusieurs des études déjà citées dans le chapitre 1 indiquent que la réflectance du bitume ne dépend pas uniquement de la maturité thermique, les valeurs de réflectance fournies sont cependant utilisées comme critère de classification de la série d'échantillons.

Cette suite d'échantillons a été étudiée en utilisant une grande variété de techniques, dont beaucoup sont des analyses classiques couramment employées en géochimie organique (i.e. l'extraction au dichlorométhane (DCM), l'analyse élémentaire, le fractionnement par chromatographie liquide à pression moyenne (MPLC) et la chromatographie en phase gazeuse (CG)) et la pétrographie (microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB)). D'autres techniques, plus rarement mises en œuvre, comme la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) en fond noir, ont été aussi utilisées. Les informations apportées par ces différentes méthodes d'analyses ont permis d'élucider la structure des bitumes insolubles, à différentes échelles: moléculaire, nanoscopique, microscopique, et macroscopique. Les résultats décrits dans ce chapitre concernent la caractérisation globale d'un bitume insoluble selon sa structure et sa maturité apparente, en s'affranchissant de la classification de ces composés selon les critères décrits dans la section 1.1.4.

Au delà de la description d'un bitume en fonction de sa composition chimique et de sa structure, le second objectif de ce chapitre est de préciser les corrélations pouvant exister entre la réflectance de la vitrinite et celle d'un bitume. Ce rapport fait partie des enjeux industriels de ce travail car il peut servir comme outil pour le calage des histoires thermiques dans les bassins constitués de sédiments pauvres en vitrinite.

La réflectance de la vitrinite est un des indicateurs de maturité de la matière organique le plus fiable et donc le plus couramment utilisé. Plusieurs études ont conclu que la réflectance du bitume suit le même comportement que la vitrinite en fonction des conditions thermiques. A ce titre, plusieurs travaux ont tenté d'établir une corrélation entre la réflectance du bitume

(également connue sous le nom de Solid Hydrocarbon Reflectance (SHR_o) et la réflectance de la vitrinite. Une corrélation confirmée aurait une grande valeur comme outil de prospection pétrolière dans les cas où le calage de l'histoire thermique d'un gisement n'est pas possible par la mesure de VR_o , par exemple dans des réservoirs pré-siluriens dépourvus de kérogène dérivé des plantes supérieures. Enfin, et contrairement aux autres méthodes (analyse des biomarqueurs, inclusions fluides, traces de fissions dans les apatites, la popularité de la méthode de mesure de la VR_o s'avère rapide et peu coûteuse et donc aussi très appréciée financièrement. Cependant, depuis que la vitrinite a été employée en tant d'indicateur de maturité thermique de la matière organique, de nombreux cas de valeurs anormales de VR_o ont été rapportés (Goodarzi & Murchison, 1972; Murchison, 1978; Kalmykov, 1979; Goodarzi, 1985; Mukhopadhyay & Dow, 1993; Laggoun-Défarge *et al.* 1994, 1995; ; Sun, 1998Jiménez *et al.* 1999). Parmi les raisons citées pour expliquer ces valeurs anormales on notera : des problèmes d'identification de la vitrinite; l'oxydation de la vitrinite; son imprégnation par des hydrocarbures liquides (les vitrinites perhydrogénées). En excluant ces facteurs externes, d'autres, propres à la vitrinite, comme la structure et la microtexture moléculaire, qui apparaissent fondamentales dans le phénomène de réflexion, induisent aussi des perturbations dans le caractère linéaire de la réponse de la réflectance vis à vis de la température. Etant donné l'absence d'informations entre la structure moléculaire des bitumes insolubles et les facteurs déterminant le comportement de leur réflectance, il paraît donc difficile d'envisager un rapport définitif entre la réflectance d'un bitume et celle de la vitrinite. Cependant malgré cette difficulté, l'avantage de fournir un outil rapide et financièrement rentable aux géologues pétroliers pour estimer l'histoire thermique des bassins sédimentaires en l'absence de mesures de VR_o , apparaît séduisant. Enfin la corrélation entre SHR_o et VR_o dans cette étude est soutenue par de nombreuses autres analyses concernant la structure et la composition de la série naturelle de bitumes insolubles. Il est possible que ces données supplémentaires puissent expliquer le comportement anormal de la réflectance de certains bitumes par rapport à celle des vitrinites.

2.2. Choix des échantillons de carotte.

La série des échantillons choisis pour cette étude consiste principalement en un ensemble de carottes provenant de plusieurs gisements de puits de pétrole du bassin inférieur du Congo, (Angola offshore), connu pour contenir des bitumes insolubles naturels (Tillement, 1987).

Echantillon	Pays	Puits	Profondeur / m	N ^o Carotte
161446	Angola	BUFALO-1	3224.50-3225.10	K2
161447	Angola	BUFALO-1	3319.20-3320	K7
161448	Angola	CAAMA CENTRE-1	2315.35-2315.45	K1
161449	Angola	IMPALA-1	2771.50-2772	K2
161450	Angola	IMPALA SUD EST-1	2529.10-2529.50	K1
161451	Angola	IMPALA SUD EST-1	2542-2543	K2
161452	Angola	PACASSA-1	3375-3377	K6
161453	Angola	PACASSA-1	3387-3389	K7
161454	Angola	PALANCA-1	2665-2666	K1
161455	Angola	PUNJA-1	3114.40-3115.40	K3
161456	Angola	VEADO-1	3021-3022	K4
* -	Oman	Jaleel-1	-	-
* 157175	Oman	Makarem ST-1	4683	-
* 157192	Oman	Makarem ST-1	4760	-
* 157539	Oman	Makarem ST-1	4800,44	-
* 157545	Oman	Makarem ST-1	4802,51	-
158044	Abu Dhabi	SARB-5	-	-

Tableau 1. La série de bitumes naturels rassemblés pour cette étude.

* Echantillons utilisés pour la modélisation de réflectance, d'après Huc *et al.* (2000)

2.2.1. Géologie des bassins sédimentaires échantillonnés

2.2.1.1. Les échantillons d'Angola

Les premiers indices d'huile en Angola ont été observés en 1955 dans la vallée de Kwanza (Angola, offshore). Vers la fin des années 60 la découverte des gisements principaux du plateau continental, au large de la province de Cabinda, a permis à l'Angola de devenir un pays producteur de pétrole important. Pour le bloc 3, d'où proviennent la plupart des échantillons étudiés, le permis d'exploration a été accordé en juin 1981. La carte sur la figure 9 montre les principaux gisements de pétrole dans le bassin inférieur de Kwanza.

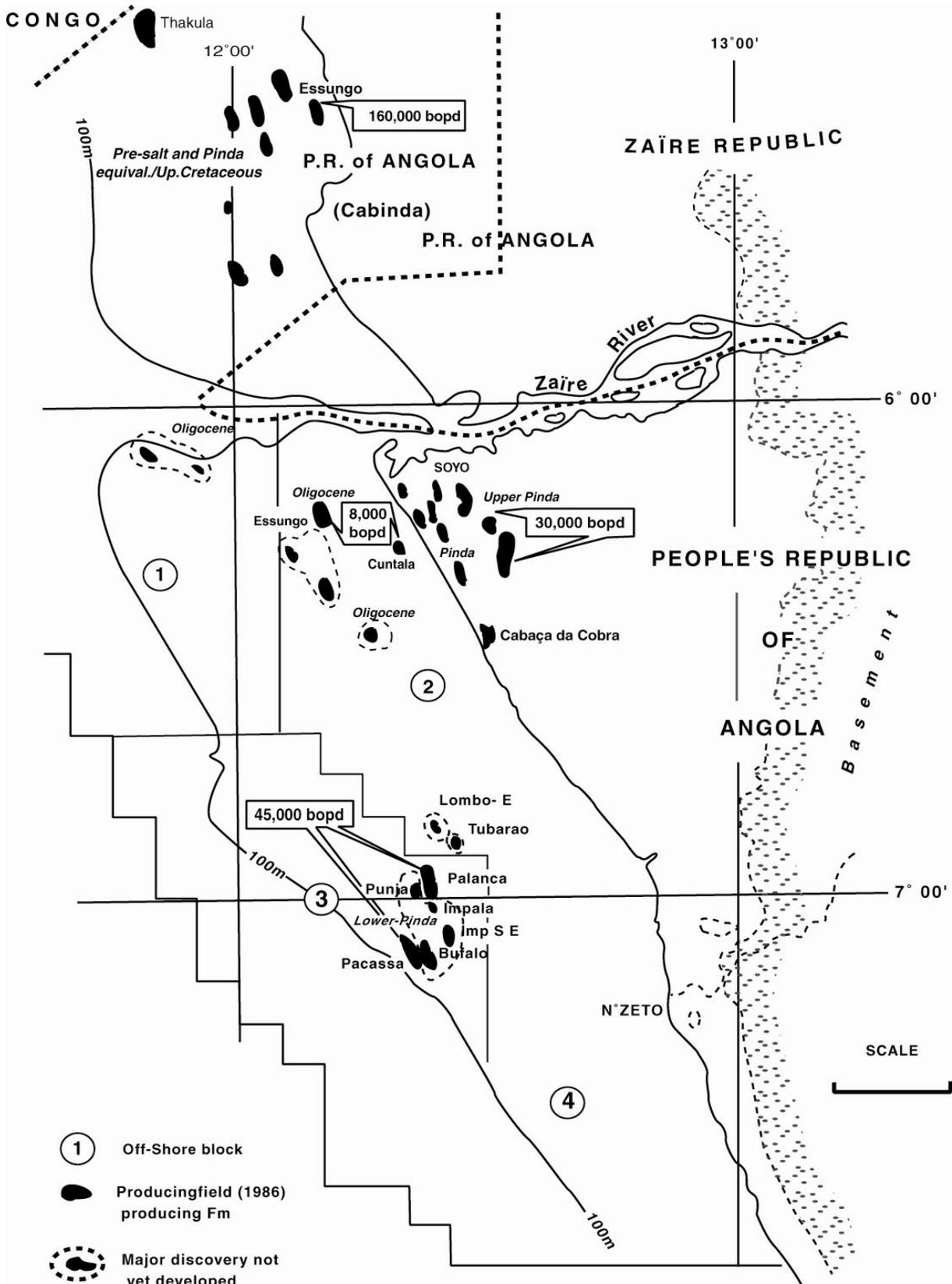


Figure 9. Bassin Inférieur du Congo, Angola en mer. Localisation des Blocs 1 à 4 (d'après Tillement, 1987)

L'histoire sédimentaire dans laquelle s'inscrit la géologie pétrolière peut se résumer en 4 épisodes majeurs (Tillement, 1987) :

1. Une séquence de rifting continental divisée en 5 sous-épisodes:
 - a) Pré-rift
 - b) Syn-rift I
 - c) Syn-rift II
 - d) Post-rift
 - e) Affaissement régional.

Les sédiments déposés lors des phases initiales (a et b) avaient un faciès plutôt lacustre, de plus en plus riche en matière organique, conduisant à la mise en place des schistes bitumineux de la formation de Bucomazi. Le deuxième épisode, de syn-rifting (c), a été accompagné de l'affaissement ainsi que par des transgressions marines marquant une substitution de conditions marines aux conditions lacustres. Ces sédiments sont supposés être la roche mère des gisements mis en évidence dans le bassin.

2. Un épisode de sécheresse post-rift (d) a conduit au dépôt de la Formation de Sel de Loeme, d'une épaisseur comprise 50-300 m, présente dans l'ensemble du bassin. Cependant, ces évaporites sont plus ou moins absentes dans les formations géologiques du bloc 3, enlevées par la dissolution et l'halocinèse.

3. Après le dépôt évaporitique, l'ouverture de la marge passive de l'Océan Atlantique du Sud a provoqué une première phase de sédimentation post—évaporitique dominée par des carbonates marins dans les bassins inférieurs du Congo et du Kwanza (formation Albienne de Pinda).

4. L'établissement de conditions marines permanentes est caractérisé par le dépôt de grands volumes de sédiments clastiques en mer profonde.

Les figure 10 figure 11 montrent un log stratigraphique partiel du bloc 3 et une vue de l'ensemble des formations sédimentaires et de la structure tectonique actuelle du bassin inférieur de Kwanza. La Formation de Pinda du Crétacé Inférieur est parfois riche en matière organique, mais elle possède aussi des structures de roches réservoirs contenant des hydrocarbures.

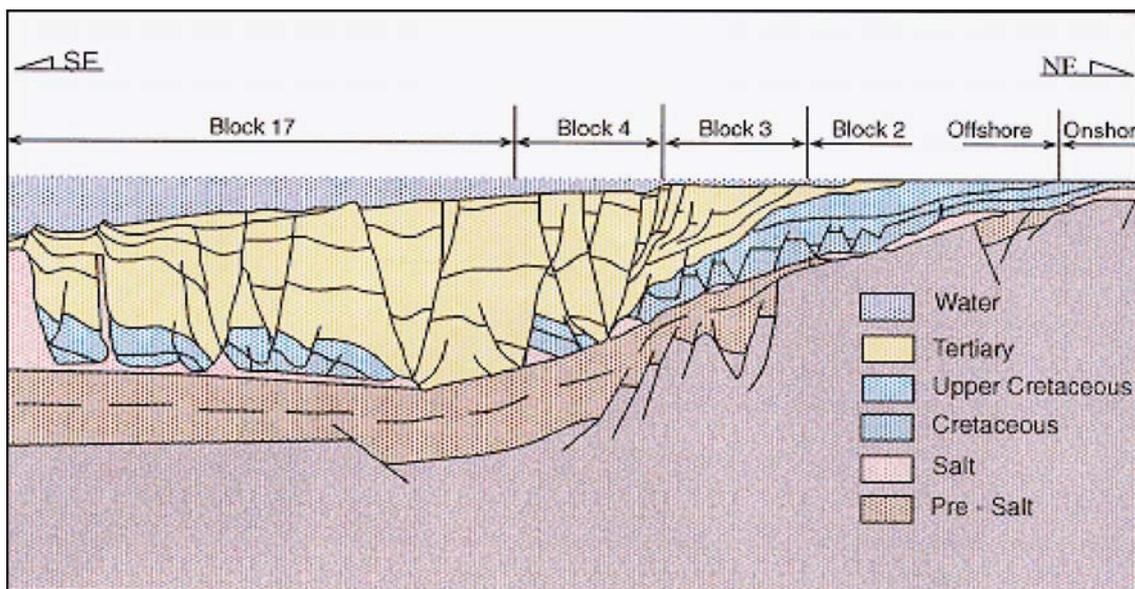


Figure 10. Coupe stratigraphique du Bassin Inférieur du Congo, Angola en mer (Sassen & Kennicutt, 1995)

STAGE	Fm	MEMBER	LITHOLOGY	THICKNESS	COMMENTS
ALBIAN	PINDA	PUNJA		79 m - 235m	Open sea sediments cap-rock of the reservoir
		PACASSA	UPPER		310 m
LOWER			504 m	Beginning of sea encroachment various shallow deposits	
APTIAN	LOEME			6 - 32m (Residual) 50 - 100m (Depositional)	From this evaporitic interval, generally remains only the upper anhydrite (6-18 m)
	UPPER CHELA			12-20m	Laguno-continental with minor marine incursions

Figure 11 Log partiel de la lithostratigraphie du Bloc 3, Angola offshore, (d'après Tillement, 1987)

De bonnes roches réservoirs ont été créées dans les carbonates marins et dans les puissantes formations gréseuses déposées pendant des régressions marines. Les échantillons de la série de bitumes naturels ont été prélevés dans ces réservoirs carbonatés qui ont subi des cycles de dissolution et de dolomitisation affecté la totalité du membre de Pacassa (voir la figure 11).

2.2.1.2. Les échantillons d'Abu Dhabi et d'Oman

Enfin, des carottes d'un réservoir carbonaté d'Abu Dhabi imprégnées de bitumes insolubles naturels, ont été étudiées avant celles de la série d'Angola pour mettre au point et valider les protocoles analytiques comme celui de la pyrolyse. Un échantillon représentatif du bitume de ce gisement provenant du champ Saath Raaz Al Boot (SARB) Abu Dhabi offshore dans le Golfe d'Arabie a été inclus dans cette étude. La figure 12 montre sa localisation géographique.

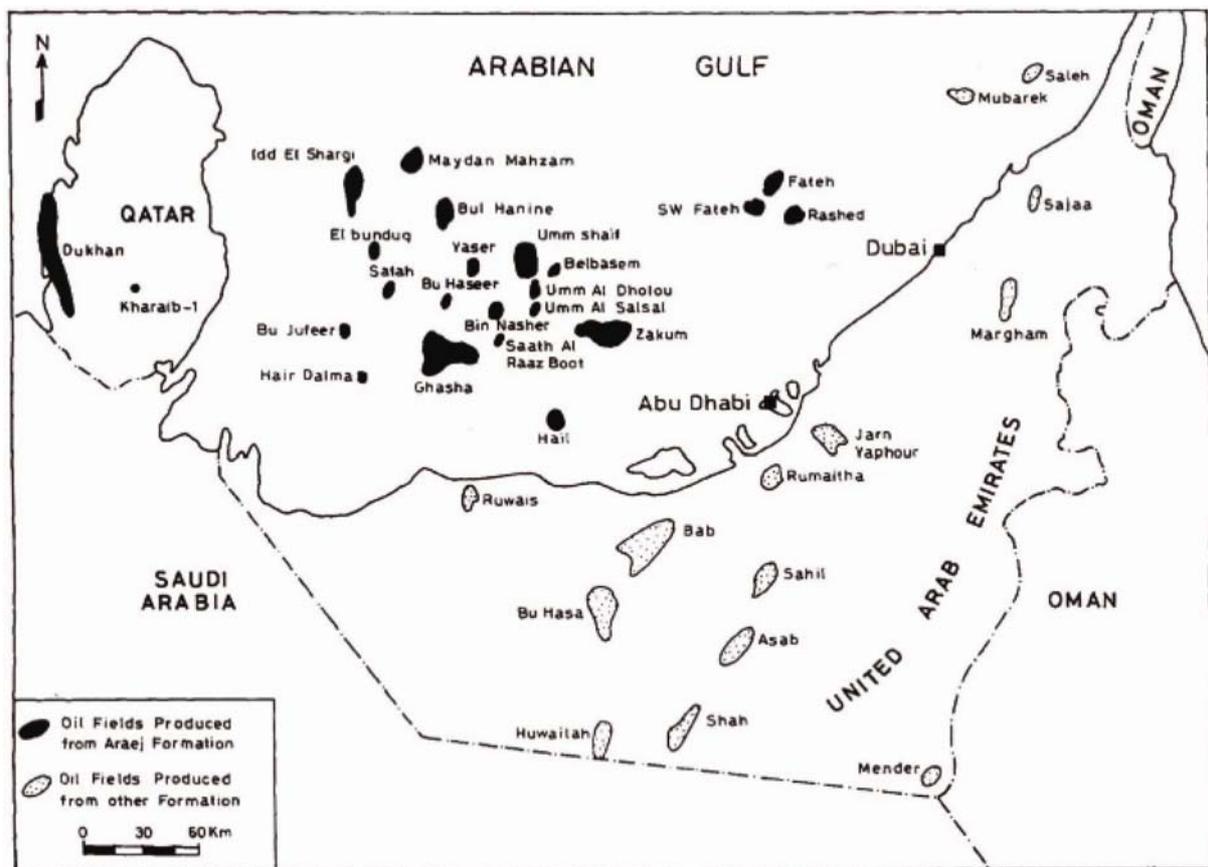


Figure 12. Des réservoirs de la Formation Jurassique d'Araej à Abu Dhabi offshore, au Moyen Orient.

Ce réservoir se trouve dans la Formation Supérieure d'Araej, du Jurassique Moyen. Il se compose de grainstones peloidales et de packstones, intercalés avec des wackestones et des schistes. L'Araej supérieur est aussi fréquemment dolomitisé. La présence de carbonates

graveleux et de schistes intercalés suggère que cette roche réservoir a été déposée dans un environnement marin peu profond, qui a été soumis à des alternances transgressives / régressives de faible ampleur. La forte corrélation entre les logs stratigraphiques de toute la région suggère que la structure a été relativement inactive d'un point de vue tectonique.

Les résultats de l'analyse de plusieurs autres carottes contenant du pyrobitume provenant des réservoirs clastiques de la formation gréseuse de Barik, en Oman du nord ont été également réévalués par rapport à ceux d'études précédentes (Huc *et al.* 2000) pour examiner l'influence du lithofaciès.

2.2.2. Critères de prélèvement

2.2.2.1. Localisation et manière d'être des bitumes

Tandis que le bitume solide peut résider dans tous les sédiments où une ancienne huile aurait subi un craquage secondaire (Curiale, 1986; Landis & Casteño, 1995), cette étude concerne uniquement les bitumes insolubles qui se développent dans les réservoirs pétroliers. Le bitume insoluble montre de nombreux habitus comme, par exemple, celui de veines (Mancuso *et al.* 1989; Cardott, 1991), ou disséminé (Mossman *et al.* 1993; Melezhik *et al.* 1999), ou métamorphosés par des intrusions plutoniques (Minskii, 1961; George, 1992, 1993). On l'aurait même proposé comme analogue pour la matière organique extraterrestre (cométaire et astéroïdale; Moroz *et al.* 1998). Les données concernant les études de bitumes ne provenant pas de réservoirs pétroliers sont importantes car elles améliorent la compréhension de la structure et des propriétés de la matière organique allochtone amorphe. Ainsi, l'évolution de la microtexture de la matière organique est fortement influencée par la quantité initiale pyrolysée (Rouzaud & Oberlin, 1990 ; Laggoun-Défarge *et al.* 1994, 1995). Les pyrobitumes sous forme de particules isolées par exemple, évoluent différemment (en termes de structure, réflectance, etc.) par rapport aux bitumes solides formés dans un milieu liquide organique comme dans un gisement. Ceci implique que les influences respectives exercées par des fluides aqueux et organiques et des phases minérales sur la formation et l'évolution de bitume insoluble sont différentes, et surtout, ne sont pas quantifiables de la même manière dans les réservoirs et dans des veines ou encore disséminés. Notons qu'une investigation globale de tous les types de bitumes est en dehors de la portée de cette étude.

2.2.2.2. Maturité

Un des principaux objectifs de ce travail est l'étude du comportement des bitumes insolubles de réservoir en fonction de la thermicité. Il est donc extrêmement important d'échantillonner un ensemble d'échantillons recouvrant une large gamme de maturité thermique. La série étudiée, comprenant aussi les échantillons réévalués d'après une étude précédente (Huc *et al.* 2000) ont été rangés sur une échelle de maturité selon leurs valeurs de réflectance variant de 0,6% à 2,8%. Ces valeurs correspondent aux conditions aux températures typiquement trouvées dans les gisements pétrolifères.

2.2.2.3. Critères analytiques

Les critères permettant la caractérisation d'une série de bitumes naturels insolubles de réservoir à lithofaciès et maturité thermique différents sont largement décrits ci-dessus.

Associées aux raisons pragmatiques pour le choix des échantillons de la série de bitumes, d'autres critères d'ordre plus pratique ont été aussi pris en compte. Certaines analyses géochimiques sont destructives et, de ce fait, il est nécessaire d'avoir une quantité minimum de bitume déminéralisé autorisant des doublets d'analyses pour confirmer ou compléter les informations. La quantité de bitume disponible est importante pour mener à terme les analyses avec un maximum de méthodes. Pour des échantillons ayant une très faible teneur en Carbone Organique Total (COT), il a fallu traiter une quantité substantielle de roche brute. Par exemple l'extraction d'une quantité de 500 mg de bitume déminéralisé exige 1kg de roche brute si le COT est 0,2% et que le bitume est soluble à 75% dans le DCM. Les échantillons appauvris en matière organique sont aussi problématiques à cause de l'effet de la matrice minérale dans certaines analyses, par exemple la pyrolyse Rock Eval 6. Finalement les expériences de maturation artificielle ont demandé une grande quantité de bitume, au moins 50mg, dans chacun de 2 tubes en or en prélevant tous les 50°C entre 300-550°C, soit un total d'au moins 600mg de bitume *insoluble* déminéralisé.

Analytiquement les bitumes sont considérés comme analogues aux kérogènes. De ce fait et bien que provenant de sources différentes, ils représentent une matière organique insoluble. Le kérogène est un constituant sédimentaire et s'insolubilise lors de sa diagenèse, tandis que le bitume insoluble provient du craquage secondaire des hydrocarbures liquides, et subit une insolubilisation dans le réservoir.

Une considération importante concerne les problèmes analytiques provoqués par la présence des minéraux sulfurés (pyrite) dans la matière organique solide. La pyrite est insensible aux attaques acides classiquement utilisées pour la déminéralisation du kérogène. Elle va donc gêner certaines analyses structurales comme, par exemple, le ^{13}C MAS RMN. En outre, la pyrite peut changer les conditions de la réaction lors de la pyrolyse car elle, et ses dérivés pyrolytiques, peuvent agir comme catalyseurs dans certains processus (Gopalan & Seehra, 1983; Gryglewicz *et al.* 1996; Chen *et al.* 1998, 2000 ; Hirano *et al.* 1999). Une partie de cette thèse a été consacrée à l'adaptation d'une méthode pour surmonter ce problème (2.3.1).

2.3. Approche analytique

L'étude des bitumes naturels de réservoir a été entreprise en utilisant des approches géochimiques et pétrographiques polyvalentes. Une description des propriétés des bitumes insolubles serait inachevée sans les méthodes pétrographiques qui permettent de compléter les méthodes géochimiques. La figure 13 récapitule les différentes méthodes d'analyse appliquées aux échantillons de la série de bitumes naturels. Parmi ces méthodes, la structure ultrafine est définie par l'échelle d'observation en microscopie électronique à transmission (MET); c'est-à-dire de l'ordre de l'angström (une dixième d'un nanomètre). La mise en place décrit la relation du bitume solide par rapport à la porosité et les faciès minéraux de la roche réservoir.

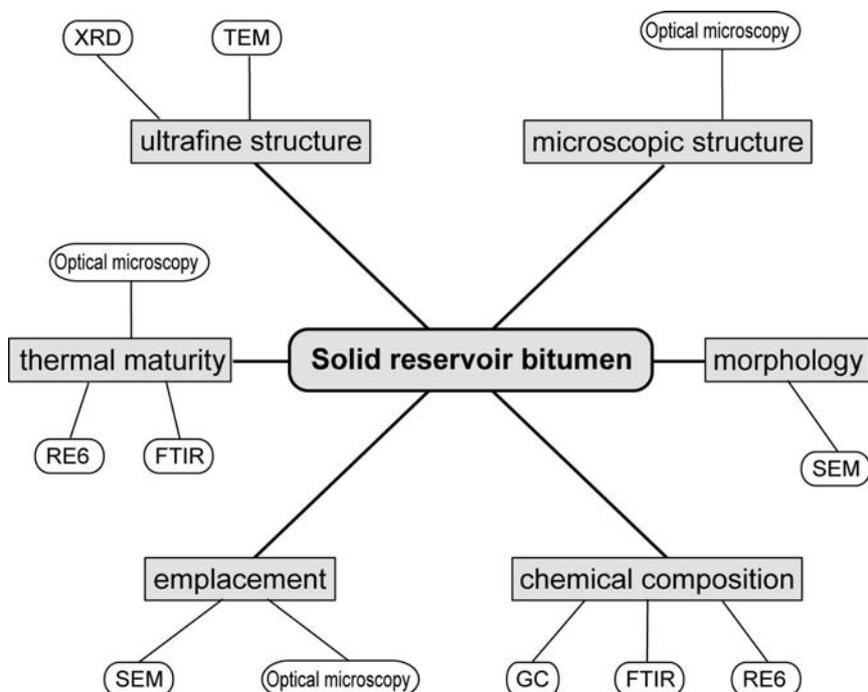


Figure 13. Schéma des méthodes analytiques appliquées à l'étude de la série de bitumes insolubles naturels.

Les divers échantillons de la série de bitumes naturels ont été soumis au même protocole analytique multidisciplinaire.

2.3.1. Analyses géochimiques et pétrographiques

La géochimie a été utilisée pour élucider la structure chimique globale des bitumes insolubles, qu'ils soient naturels ou pyrolytiques. Ces derniers comprennent des résidus de bitumes ayant subi une maturation artificielle et les résidus pyrolytiques d'huile brute (voir chapitres 3 et 4). Le protocole analytique adopté dans cette étude est présenté dans la figure 14.

2.3.1.1. Préparation des échantillons de bitumes insolubles de réservoir

Dans un premier temps la pétrographie des échantillons de carotte a été effectuée sous microscopie photonique à travers l'examen de sections polies et de lames minces d'échantillons prélevés dans des carottes brutes.

Puis, pour la plupart des analyses géochimiques, il a été nécessaire d'isoler les bitumes par attaques acides afin d'éliminer la matrice minérale. Ce procédé standardisé par Durand & Niçaise (1980), ne modifie pas la structure chimique de la matière organique. Cependant, la présence de minéraux résistants à ce traitement, tel que la pyrite, limite l'efficacité de certaines analyses (par exemple le ^{13}C RMN). Une approche originale destinée à contourner ce problème a été mise en œuvre (voir la section 2.2.1.2). Ses résultats seront présentés et discutés ultérieurement (section 2.3.1) dans ce chapitre.

La définition analytique de pyrobitume d'après Abraham (1945, 1960) repose sur son insolubilité dans du CS_2 . Le dichlorométhane a remplacé le CS_2 pour des raisons de sécurité et de santé mais la définition reste analytique plutôt que génétique, malgré le préfixe « pyro » impliquant un changement thermique dans le processus d'insolubilisation (voir chapitre 1).

La roche brute a été d'abord cassée en fragments puis broyée dans un moulin de TEMA pendant une durée de 30-60 secondes, permettant de pulvériser finement la roche, sans soumettre la matière organique à une augmentation de température d'origine mécanique.

La roche en poudre a été extraite pendant une heure au reflux par du dichlorométhane (DCM) en utilisant un rapport solvant-roche de $10\text{cm}^3\text{g}^{-1}$. La partie minérale et la matière organique insoluble ("pyrobitume") a été ensuite filtrée et rincée à chaud par DCM jusqu'à ce que le filtrat soit transparent. Le solvant a été évaporé sur un rotavapor Buchi. La roche extraite et la

matière organique insoluble (MO), sèches, ont été soumises à une pyrolyse Rock Eval 6 (voir la figure 14) avant l'isolement de la matière organique par déminéralisation

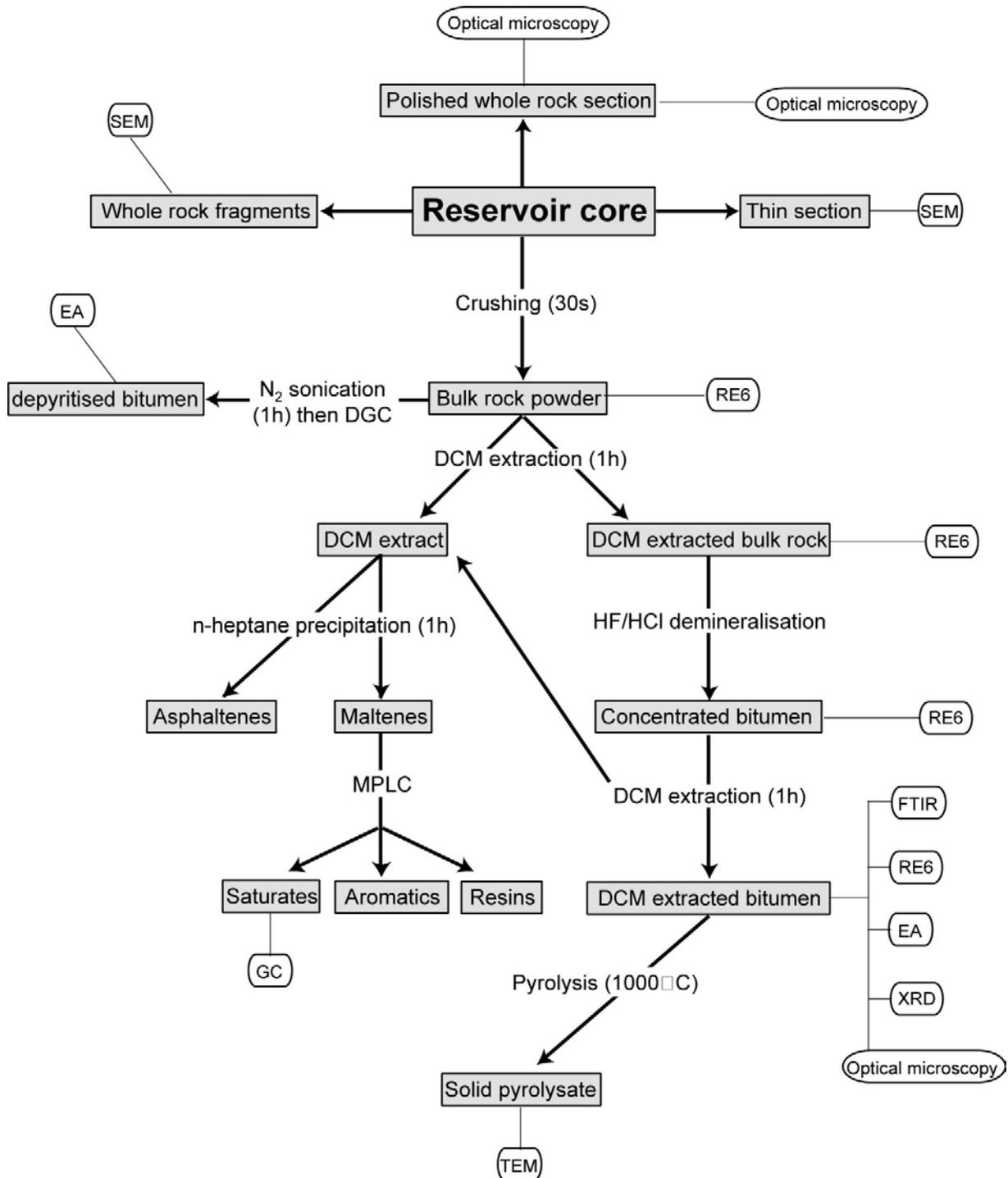


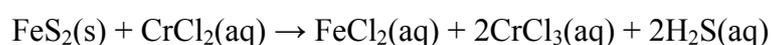
Figure 14. Protocole analytique utilisé pour l'analyse géochimique et pétrographique des bitumes solides des réservoirs pétroliers. EA= Analyse Élémentaire ; DC=Densimétrie par Centrifugation.

La déminéralisation a été effectuée par une attaque acide (HCl, 6N) pour éliminer les carbonates, suivie par une attaque HCl/HF (6N) pour dissoudre les silicates (Durand et Nicaise, 1980). La matière organique isolée a été ensuite traitée au DCM, au reflux, pendant

une heure pour extraire les hydrocarbures piégés dans la matrice macromoléculaire du bitume insoluble. Le bitume isolé a été soumis à l'analyse RE6. Enfin, les fractions liquides récupérées après l'extraction de la roche brute et du bitume brut ont été mélangées et soumises aux analyses décrites dans le protocole représenté dans la figure 14. Les asphaltènes ont été précipitées dans du n-heptane, à chaud. La composition globale en maltènes a été déterminée par leur fractionnement en composants saturés, aromatiques et résines en utilisant la Chromatographie Liquide à Pression Moyenne (CLPM).

2.3.1.2. Élimination de la pyrite dans des bitumes naturels

Afin de réaliser l'analyse de la matière organique insoluble par des techniques géochimiques, il est nécessaire de l'isoler de la matrice minérale. Ce procédé est normalement effectué par le traitement acide des échantillons (Saxby, 1970). Cependant la technique de déminéralisation à l'acide n'élimine pas certains minéraux comme la pyrite (FeS_2). Plusieurs techniques d'analyses spectroscopiques (^{13}C RMN), chimiques (pyrolyses), physiques (pycnométrie) et optiques (mesures de réflectance) sont gênées par la présence de la pyrite. Depuis longtemps on a cherché à surmonter ce problème mais il est très difficile de trouver une méthode permettant d'éliminer la pyrite sans pour autant changer la structure chimique de la matière organique. Plusieurs méthodes d'élimination de la pyrite ont été proposées mais comportent malheureusement des désavantages. D'une part la réduction de la matière organique avec l'hydrure d'aluminium de lithium (LiAlH_4) ou le borohydrure de sodium (NaBH_4) peut provoquer simultanément une réduction des insaturés carbonyles et carboxyliques aux hydroxyles. D'autre part, l'oxydation de la pyrite par un traitement avec l'acide nitrique (HNO_3) est connue pour causer l'oxydation et la nitration de la matière organique. Pour obtenir une matière organique préservée, il ne reste plus que deux approches connues. D'une part l'élimination microbienne, par traitement avec *Thiobacillus ferrooxidans* (Cvetkovic *et al.*, 1993). Mais ce procédé entraîne également l'oxydation de la matière organique. D'autre part la méthode proposée par Canfield *et al.* (1984) qui suggère l'utilisation du chlorure de chrome pour quantifier la teneur en pyrite dans les sédiments. Cette méthode, permet la destruction de la pyrite dans la matière organique (Acholla & Orr, 1993). La pyrite est réduite par l'ion de chrome (II), qui s'oxyde en Cr^{3+} selon la réaction la réaction qui suit :



Par ce type de traitement, Acholla & Orr (1993) ont démontré que la structure du kérogène dans chacun de leur 4 échantillons n'était affectés par aucun changement (analyses élémentaires, ^{13}C RMN, FTIR). Le taux d'élimination de la pyrite dans des kérogènes des types II et III est proche de 100% (98-99%). Cependant il s'avère légèrement inférieur (89-93%) pour des kérogènes riche en soufre organique (type IIS).

2.3.1.3. Analyse de la composition et de la structure des bitumes insolubles naturels de réservoir

2.3.1.3.1. Objectifs et difficultés de l'analyse élémentaire

Des analyses élémentaires ont été effectuées par les Laboratoires Wolff. Chaque échantillon a été analysé pour sa teneur en C, H, N, O, S, et Fe. Ces analyses fournissent des indications sur la maturité relative des échantillons à partir du rapport atomique H/C. S'il est supposé que tout le fer est présent sous forme de pyrite et que le soufre non lié à la pyrite est soit organique soit dans son état élémentaire, les analyses du fer et du soufre peuvent renseigner sur la quantité de pyrite et de soufre organique.

Les concentrés de la matière organique extraite au DCM ont été analysés pour certains éléments pour deux raisons principales. L'objectif majeur est d'obtenir de l'information sur la composition de la matière organique des bitumes insolubles. Les analyses élémentaires du fer et du soufre permettent de calculer la quantité de pyrite dans chaque échantillon afin de démontrer l'efficacité de la séparation de la pyrite selon la méthode adoptée dans cette étude, (centrifugation densimétrique, voir la figure 14). La pyrite, considérée aussi comme marqueur de la réduction des sulfates dans les réservoirs, a été définie comme catalyseur pour les réactions thermique des huiles lourdes. Sa présence nous renseigne donc sur beaucoup de processus possibles.

La composition élémentaire de la matière organique permet de positionner un échantillon sur un classique diagramme de Van Krevelen utilisant les rapports atomiques H/C et O/C. Ce diagramme est fréquemment admis comme une méthode simple et puissante pour déterminer l'origine de matière organique, qu'elle soit du type I (lacustre), du type II (marine) ou du type III (terrestres). Du fait de la convergence de l'évolution de toute matière organique vers des composés essentiellement constitués de carbone (métagenèse), le diagramme de Van Krevelen ne peut être utilisé que pour la matière organique peu mature, comprise entre le stade de diagenèse s.s. et celui correspondant à la fin de la catagenèse. L'utilité d'un tel diagramme

pour les bitumes traités thermiquement, rentrant donc dans la catégorie des matières organiques "super"-matures, réside essentiellement dans la caractérisation de l'état plus ou moins oxydé des bitumes, qualifiés alors d'anormaux.

2.3.1.3.2. Rock Eval VI

L'appareil Rock Eval a significativement évolué depuis son développement par Espitalié *et al.* en 1977. Le Rock Eval VI (RE6) est le dernier modèle de l'outil de "screening" géochimique basé sur la pyrolyse des échantillons de roches brutes. Contrairement aux modèles précédents, le RE6 a été conçu pour l'évaluation des potentiels pétroliers, tant des kérogènes dans les roches mères, que dans des roches réservoirs ou dans les sols pollués. Le programme de pyrolyse peut être modulé selon les besoins de l'analyse. Par exemple, dans le mode réservoir, l'évaluation de la stabilité thermique des hydrocarbures présents peut être effectuée pour calculer des paramètres cinétiques bruts déterminant le degré de craquage secondaire dans un gisement (Marquis *et al.* 1992; Lafargue, 1998). Le RE6 fournit également des informations sur la composition globale à partir de laquelle il est possible d'obtenir le GOR et la gravité API. Une sommaire de l'analyse par pyrolyse Rock Eval est présentée dans la figure 15.

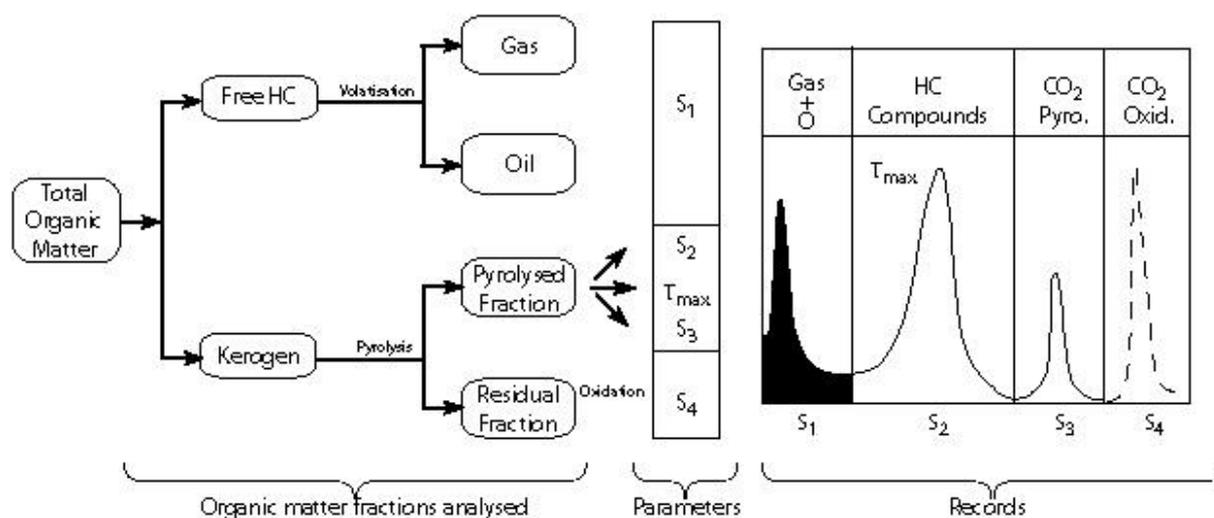


Figure 15. Schéma des fractions différentes de la matière organique analysées par le Rock Eval VI, ainsi que des paramètres correspondants.

2.3.1.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX, effectuée à Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), est une technique habituellement appliquée à l'identification des matériaux cristallins. Elle est notamment utilisée pour caractériser rapidement des minéraux mais aussi des macéraux organiques

présentant un état proche du cristallin, comme les charbons de très haut rang et la matière graphitique carbonisée (Bustin *et al.* 1995; Khavari-Khorasani, 1983; Kovalevski *et al.* 2001 ; Copard *et al.*, 2002). Les bitumes insolubles issus de la série naturelle sont mal organisés, mais ne sont pas complètement amorphes. Par conséquent la DRX a été utilisée pour obtenir des informations sur leur organisation voire la dimension des feuillets aromatiques (ou graphènes) des échantillons. Un traitement mathématique des diffractogrammes obtenus sur chaque échantillon brut donne l'espacement "d" entre ces graphènes, le nombre moyen de graphènes empilés "n", et leur extension latérale "l" (Boulmier *et al.* 1982).

Selon la théorie, un faisceau de rayons X d'une longueur d'onde λ connu, produit par l'anticathode au cobalt, montre un angle incident θ , lorsqu'il rencontre les plans réticulaires et est diffracté selon un angle 2θ .

L'appareillage de DRX est constitué par une source d'émission, un détecteur, et un analyseur. La figure 16 présente un schéma du système utilisé. Le tube est doté d'une source au cobalt produisant des rayons X d'une longueur d'onde $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$. Un monochromateur courbé en cristal de Johan permet le choix du faisceau K_{α} . Le détecteur de localisation courbe enregistre les rayons X diffractés. Ce signal est envoyé à un analyseur afin de convertir l'intensité des faisceaux diffractés en unités arbitraires, exprimées en fonction du vecteur de dispersion: $S = 2\sin\theta / \lambda$. Les écarts réticulaires sont acquis grâce à un logiciel Diffractinel.

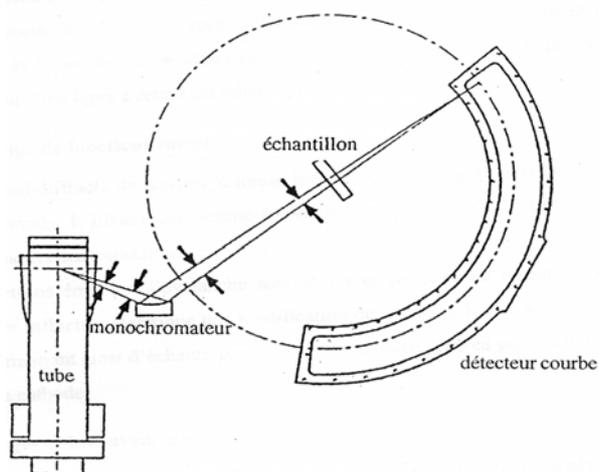


Figure 16. Schéma du système de DRX utilisé pour l'analyse des paramètres structuraux des graphènes dans les bitumes insolubles du réservoir.

Une petite quantité (1-2mg) de bitume insoluble a été finement broyée. L'échantillon a ensuite été chargé dans un capillaire en verre d'un diamètre de 0,7mm, placé dans une monture de rotation alignée au faisceau. Le signal a été acquis au bout d'une dizaine d'heures, durée permettant d'obtenir un rapport signal-bruit satisfaisant. En fin d'analyse, un blanc a été

analysé à partir du capillaire vide pour procéder à la soustraction du signal produit par le verre dont la réflexion d_{002} peut interférer avec celle de la matière organique.

Salver-Disma *et al.* (1999). ont mis en évidence que les structures polyaromatiques obtenues par la pyrolyse à température intermédiaire (~500°C) ne sont pas permanentes si elles subissent ultérieurement un fort stress mécanique. Leur étude a montré que si le degré de maturité n'est pas suffisant (généralement équivalent à une pyrolyse en dessous de 1000°C) la structure des feuillets aromatiques dans ces "semi-cokes" ou "pré-cokes" n'est pas assez rigide et ne peut résister au meulage mécanique. Elle est donc, à ce titre, partiellement vulnérable lors de l'étape de préparation. Un même processus empêche l'analyse de certains semi-cokes par MET à cause de la forte énergie du faisceau incident.

Puisque les bitumes insolubles proviennent de précurseurs originellement liquides, ils sont tous formés à partir d'un précurseur amorphe. L'aromatization et l'organisation conjointes des graphènes se développent en fonction de la maturité thermique. Cependant, le début des réactions de condensation qui facilitent cette réorganisation est lié à la structure macromoléculaire initiale du bitume initial. Par ailleurs, le degré d'ordre de la matière organique dans son degré de maturité le plus extrême est également lié à la structure de la matière organique originale (Alvarez *et al.* 1999; Boulmier *et al.* 1982; Bustin *et al.* 1995; Goodarzi *et al.* 1992; Jimenez-Mateos *et al.* 1993). Ceci implique que la composition et la structure du bitume lors de son insolubilisation sont des facteurs majeurs déterminant définitivement son évolution.

2.3.1.3.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges (IR) des échantillons de bitumes d'Angola ont été réalisés au laboratoire de spectroscopie d'Atofina, Groupement de Recherches de Lacq.

La spectroscopie infrarouge a été employée pour déterminer les groupes fonctionnels (par exemple CH_3 , CO_2 , ROR, $\text{C}=\text{C}$) dans des charbons (Brown & Ladner, 1960; Ibarra *et al.* 1996; Kister *et al.* 1993; Laggoun-Défarge *et al.* 2002; Mastalerz & Bustin, 1996; Painter *et al.* 1981; Ruau *et al.* 1996), des kérogènes (Landais *et al.* 1993), des bitumes solides (Mastalerz & Glikson, 2000), et des cokes (Ibarra *et al.* 1994; Kister *et al.* 1993; Martínez-Escandell *et al.* 1999; Torregrosa-Rodríguez *et al.* 2000). L'analyse infrarouge peut être semi quantitative ou quantitative selon la méthode de préparation de l'échantillon. La méthode semi-quantitative permet non seulement d'évaluer la maturité thermique de la matière organique et de préciser son origine, mais aussi de mesurer son degré d'oxydation et

d'identifier les minéraux coexistants dans la matrice organique. Si la quantité d'échantillon analysée est connue, alors les fonctions chimiques peuvent être estimées, comme par exemple le contenu en esters, voire même l'aromaticité globale.

Pour que l'analyse soit quantifiable il faut mélanger une certaine quantité de matière organique, connue, avec du KBr dans un moule. Le mélange est soumis à une forte pression pour obtenir un disque dans lequel la matière organique est uniformément distribuée. La coupe transversale du faisceau est aussi connue et de ce fait, il est relativement simple de calculer le volume de la matière organique traversée par le faisceau. Dans ce travail et en raison de la rapidité de la préparation et d'analyse, la méthode semi quantitative a été adoptée. L'analyse in situ de la poudre du bitume isolé est non destructive, ce qui a pour avantage de récupérer ultérieurement l'échantillon.

Les premières expériences de microscopie FTIR sur des échantillons en poudre (voir 3.1.1.1 pour une description de cette méthode) n'ont pas réussi à obtenir des spectres présentant un bon niveau de résolution, à cause de l'opacité des grains du bitume. L'analyse globale plutôt que ponctuelle du bitume en poudre dans un creuset de diamètre de 0,5mm permet d'utiliser un détecteur photo-acoustique. Quand le rayonnement infrarouge modulé est absorbé par un échantillon, la substance chauffe et se refroidit en réponse à l'énergie infrarouge modulée empiétant là-dessus. Le chauffage et le refroidissement est converti en onde de pression qui peut être communiquée à un gaz environnant et ainsi détecté par un détecteur acoustique (essentiellement un microphone sensible dans la chambre suffisante incluse). Le détecteur acoustique remplace le détecteur infrarouge du spectromètre. Le black carbone est employé comme référence.

Cette méthode a été utilisée avec succès pour l'analyse FTIR de la série naturelle des bitumes d'Angola car elle conserve tous les avantages de la microscopie infra-rouge (préparation rapide, facilitée de l'analyse, méthode non destructive) avec un gain significatif en qualité des spectres obtenus.

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre IR Perkin-Elmer, équipé d'un détecteur photo-acoustique. Le miroir semi-réfléchissant de KBr est nécessaire pour les transformations de Fourier dans le spectre entre 400 et 4000 cm^{-1} . Cette gamme permet de détecter tous les principaux groupes fonctionnels organiques présents dans les substances carbonés. Les spectres ainsi que les traitements ultérieurs ont été acquis grâce au logiciel OMNIC.

2.3.2. Analyses pétrographiques

L'analyse pétrographique des échantillons permet d'appréhender directement la structure de la matière organique et sa relation spatiale avec la matrice minérale. Une grande variété d'analyses a été réalisée afin d'obtenir des informations sur les rapports organo-minéraux, la morphologie des bitumes, leur réflectance, le développement de mésophases dans les bitumes et enfin leur microtexture.

2.3.2.1. Microscopie photonique

La pétrographie optique des bitumes insolubles a été étudiée en utilisant à la fois des lames minces d'une épaisseur d'environ 50 μ m et des sections polies. Pour certains échantillons, dont l'orientation dans la carotte était connue, des lames minces verticales et horizontales ont été préparées. Une fois coupés en blocs rectangulaires, les échantillons ont été imprégnés d'une résine bleue sous vide remplissant la porosité résiduelle. Chaque bloc a ensuite été coupé en deux parties : une pour la préparation d'une lame mince pour l'observation de la roche en lumière transmise, et l'autre destinée à une section polie pour l'observation sous lumière réfléchie.

Les observations et les mesures de réflectance ont été effectuées grâce à un microscope Leica DMR XP composé d'une source d'émission monochromatique d'une longueur d'onde $\lambda = 546\text{nm}$ et d'un détecteur photoélectrique pour réaliser des mesures de réflectance. Un double polariseur a permis l'observation et la mesure de réflectance des échantillons anisotropes. Le possible fluorescence du bitume a été mis en évidence sous excitation UV. Des lames minces ont été observées avec l'aide d'objectifs de différents agrandissements (20x, 50x et 100x) et sous l'immersion d'huile. Des mesures de réflectance et de biréflexion ont été effectuées selon la méthode standard de l'International Committee of Coal Petrology (ICCP, 1993) avec un agrandissement de 50x sous immersion d'huile. Les mesures de réflectance ont été calibrées en utilisant des étalons en verre ($R_0 = 1,234\%$) et en diamant ($R_0 = 5,23$). En amont de ces observations et mesures, il est souvent nécessaire d'effectuer une séparation densimétrique dans une solution de bromoforme qui permet d'isoler la matière organique de la roche. Malgré sa rapidité, cette méthode ne convient pas aux échantillons de bitumes naturels car leur plasticité conduit à leur arrachement lors du polissage. De plus, le très faible taux de récupération de bitume par centrifugation indique également que la

méthode est parfois très inefficace. Ainsi, la quantité, voire la qualité de bitume récupéré n'est pas représentative de la composition du bitume global car une partie non négligeable du bitume est retenue dans la matrice par de très fortes interactions organo-minérales.

Pour ces raisons, les mesures de réflectance ont été effectuées sur le bitume *in situ* sur des sections polies. Un nombre conventionnel d'un minimum de 100 mesures est habituellement retenu mais, pratiquement, le nombre de mesures a été contraint par l'abondance de la matière organique. En effet, dans les échantillons très appauvris en matière organique il n'a pas été toujours possible de réaliser les 100 mesures requises. De ce fait, la moyenne et l'écart type de la réflectance ont été calculés en utilisant le maximum de valeurs disponibles pour obtenir un résultat fiable (Barker & Pawlewicz, 1994). Etant isotropes, les bitumes les plus immatures montrent une seule population sur l'histogramme des mesures de réflectance. Cependant, la majorité des échantillons montrent un comportement plus ou moins anisotrope. Les valeurs minimum et maximum de réflectance ont été obtenues par la rotation de la platine de 360° sous la lumière polarisée à 45° (norme ISO 7404/5). Les écarts types ont été calculés sur une ou deux distributions selon l'anisotropie du bitume.

2.3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Selon les résultats de la microscopie optique, plusieurs échantillons ont été sélectionnés pour l'analyse par microscopie électronique à balayage. La préparation consiste en l'application d'un film d'or sur les surfaces des lames minces par sublimation sous vide. Cette démarche sert à absorber la charge électrique sur la surface de l'échantillon provoquée par son exposition au faisceau d'électrons d'énergie élevée (~15KeV) qui est utilisé lors de l'analyse en tant que sonde en mode de détection des électrons rétrodiffusés (ou back-scattered electron detection ; BSE). Des petits fragments de roche brute ont été également choisis à partir de deux échantillons où le bitume était visiblement présent à la surface de la roche. Ceci a permis d'observer le bitume *in situ* sans qu'il enregistre de contraintes mécaniques lors de la préparation de la lame mince. Ces échantillons n'ont pas été recouverts par un film d'or car l'analyse est effectuée en mode électrons secondaires qui utilise un faisceau de faible intensité (~50eV).

Le principe du MEB en modes de détection des électrons secondaires et rétrodiffusés est représenté dans la figure 17.

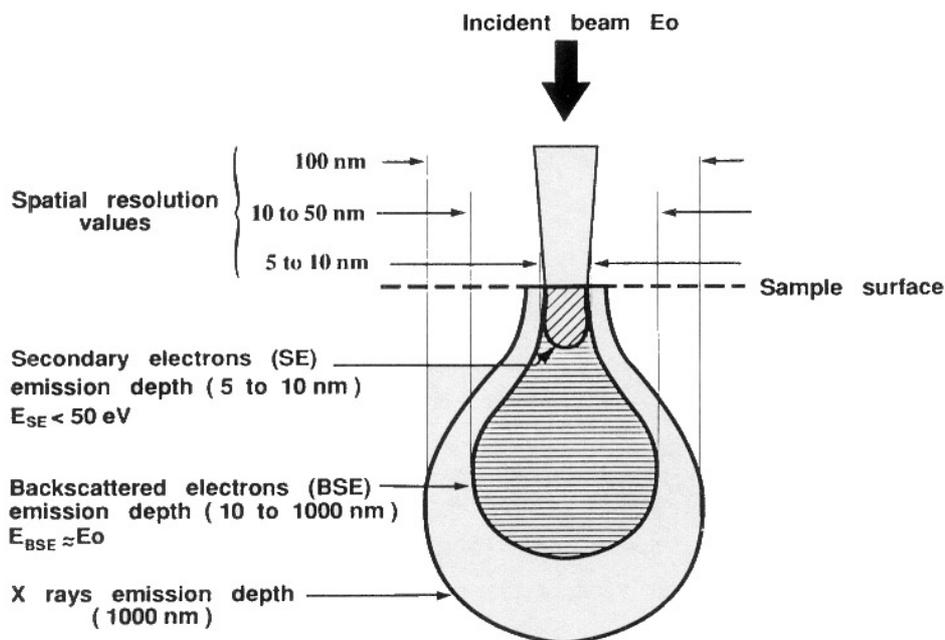


Figure 17. Distribution spatiale des électrons émis par MEB en modes de détection d'électrons secondaires et rétrodiffusés.

À faible intensité du faisceau, la pénétration des électrons est peu profonde ($\sim 5\text{-}10 \text{ nm}$), et produit une image de haute résolution par l'analyse des électrons secondaires éjectés des orbitales extérieures des éléments. A une intensité plus élevée, les électrons pénètrent beaucoup plus en profondeur ($10\text{-}1000\text{nm}$), provoquant une éjection d'électrons à l'état fondamental dont l'énergie est spécifique de la masse atomique de l'élément (Z). Plus l'énergie des électrons rétrodiffusés est élevée, plus l'image produite sur l'écran sera lumineuse. Ainsi les éléments lourds apparaissent dans des secteurs lumineux et les éléments légers dans des zones plus foncées sur les micrographies électroniques. La résolution est réduite par rapport à la détection des électrons secondaires mais l'imagerie est spécifique à chaque élément présent, permettant une identification compositionnelle des composants dans le champ d'observation. Par conséquent il est relativement facile de différencier la matière organique, avec une valeur Z d'environ 10, des minéraux qui l'entourent, ainsi que de la porosité. En outre, il est possible de visualiser le contraste entre les minéraux et les matières organiques possédant des quantités variables d'éléments spécifiques, par exemple pour identifier les bords oxydés de la matière organique ou la dolomitisation des grains de calcite. La figure 18 récapitule les différentes méthodes de détection au MEB.

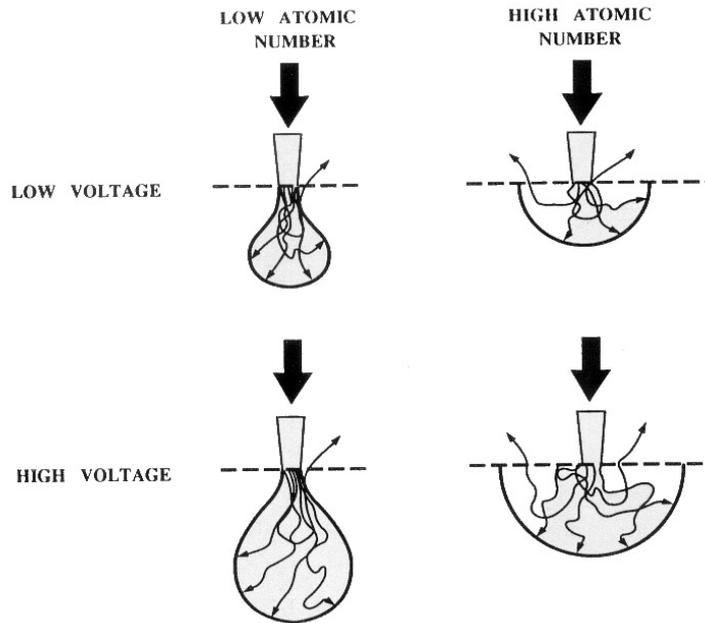


Figure 18. Comparaison des modes de détection des électrons secondaires et rétrodiffusés en MEB.

Le MEB réalise deux fonctions analytiques. En mode électrons secondaires, il permet d'étudier la morphologie des échantillons de bitume. En mode électrons rétrodiffusés, le MEB permet d'évaluer la composition du faciès organique et minéral de façon semi quantitative.

Initialement, les lames minces traitées par revêtement d'un film d'or ont servi à observer la morphologie du bitume *in situ* en mode de détection électrons secondaires. Cependant, des lames qui ont subi un tel traitement ont acquis deux défauts. D'abord, le polissage de la lame mince risque d'altérer le statut quo des composants à la surface de la roche, qu'ils soient durs comme la dolomite ou le quartz, ou plastiques, comme la matière organique et les argiles. En outre, la réduction de l'épaisseur de la lame mince à environ 50 μ m par meulage limite significativement le champ d'observation en profondeur, et ne permet qu'une vue en deux dimensions. L'utilisation des petits morceaux écaillés utilisés pour l'observation de la morphologie sous un faisceau d'électrons à très basse intensité (1éV) a donné les images les plus représentatives du bitume dans son état naturel. De cette manière il a été possible d'observer spécifiquement les trois types de bitume (remplissant, tapissant et disséminé) déjà distingués en microscopie optique.

2.3.2.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

Le MET permet de visualiser la « ultrastructure » (ou nanostructure) des matériaux. « Ultrastructure » est défini en tant que « Des traits qui sont rendus visible par les méthodes qui peuvent résoudre des structures à une résolution plus élevée que la microscopie photonique. » Des traits d'ultrastructure sont mesurés en nanomètres et dans le contexte de la M.O. ils font référence à l'organisation des graphènes, ou feuillets aromatiques.

La microscopie électronique à transmission est un outil puissant pour l'analyse du degré d'ordre des structures moléculaires dans les matériaux, par imagerie directe à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire de l'ordre de quelques angströms. La structure hexagonale planaire des noyaux aromatiques polycondensés implique qu'ils sont fortement périodiques. Une fois empilés, ils forment des unités structurales de base (USB) à même de diffuser des électrons. Ces USB, et leur association en domaines d'orientation moléculaire (DOM) peuvent être visualisés par le MET en fond noir. La périodicité des DOM est aussi visible par contraste d'image produit par l'interférence de réseau, c'est-à-dire en MET haute résolution. Ces méthodes fonctionnent essentiellement avec la même résolution que la DRX, mais, contrairement à la DRX qui analyse de manière globale le matériau organique, elles possèdent l'avantage d'observer directement et ponctuellement les structures aromatiques.

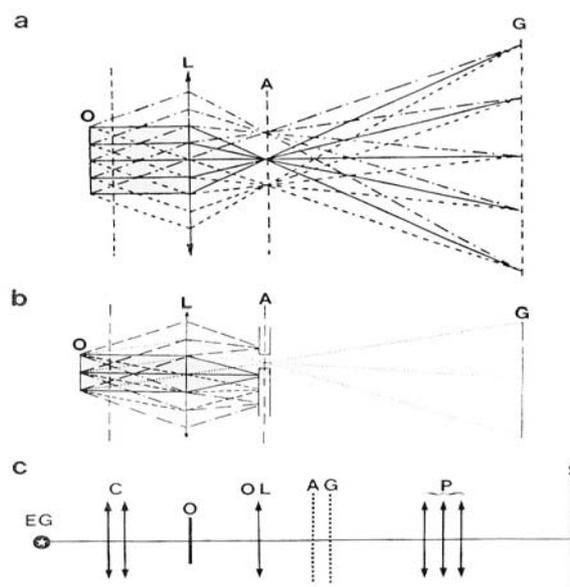


Figure 19. Schéma du fonctionnement de la MET(a) Chemin des rayons à travers une lentille mince. O=objet, L=lens, A=focal (or Abbe) plane, G=image (or Gauss plane).(b) Idem en mode fond noir. (c) Schéma d'un microscope électronique à transmission. EG=electron gun, C=condenser lenses, O=object, OL=objective lens, A=focal plane, G=image plane, P=projecteur lenses, S=écran. (d'après Rouzaud & Oberlin, 1990)

La figure 19 montre le fonctionnement de la microscopie électronique à transmission en mode fond noir. Les échantillons sont préparés par un polissage minimal (60s) dans de l'alcool éthylique. Ils doivent être suffisamment minces pour être transparents aux électrons ($< 1000\text{Å}$), mais le sur polissage peut altérer les structures observables de manière significative (Salva-Disma *et al.* 1999). L'échantillon est monté sur un support très fin de carbone amorphe (dont l'interférence avec l'image est négligeable) et déposé sur une grille de cuivre.

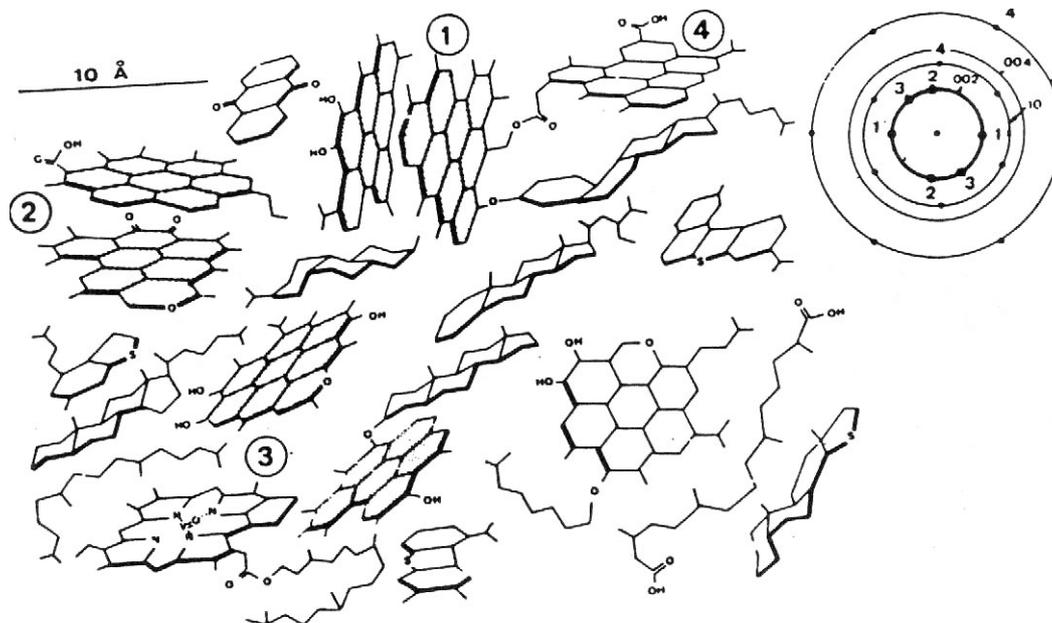


Figure 20. Modèle de matière carbonée peu organisée indiquant les structures correspondant au diagramme de diffraction (d'après Fortin & Rouzaud, 1993).

La figure 20 illustre un modèle de structure d'un solide carboné peu ordonné. Le diagramme de diffraction est présenté en haut à droite de la figure 20. Le diagramme d_{002} en fond noir résulte seulement de la diffraction des électrons, selon un angle de Bragg (i.e. sub-parallèle au faisceau d'électrons), par les structures aromatiques empilées (USB). Si les USB de l'échantillon carboné sont distribuées de façon aléatoire, alors le diagramme de diffraction montre un anneau de Debye-Scherrer continu. Pour discerner s'il y a une orientation non-aléatoire, donc mutuelle des USB (c'est-à-dire la formation de DOM selon des plans donnés), il faut procéder à une imagerie de l'échantillon en deux positions perpendiculaires l'une par rapport à l'autre, par rotation de l'ouverture sur l'anneau d_{002} .

Dans leur état naturel, les bitumes insolubles ne sont pas assez thermiquement matures pour répondre à l'analyse MET. Quatre échantillons ont été choisis, en fonction de leur position sur le diagramme de Van Krevelen pour leur caractérisation *a posteriori* après avoir subi un traitement thermique à 1000°C . Ainsi, 100mg de bitume isolé a subi une pyrolyse dans un système ouvert sous balayage de N_2 .

2.4. Résultats et interprétations

Les résultats sont présentés selon l'ordre suivant :

- 1) Préparation et purification des échantillons : il s'agit essentiellement du compte rendu des résultats de la centrifugation par densité pour éliminer la pyrite dans les bitumes
- 2) Résultats des analyses se rapportant à la composition et à la structure physico-chimique du bitume insoluble et des phases extractibles coexistantes.
- 3) Pétrographie des bitumes insolubles, en microscopie photonique et électronique, et implications structurales dérivées des analyses de DRX et de MET.
- 4) Etude de la corrélation entre la réflectance de bitume et celle du vitrinite.

2.4.1. Elimination de la pyrite des bitumes par centrifugation par densité

Comme déjà indiqué, la présence de la pyrite, fréquemment observée dans la matière organique, perturbe plusieurs analyses utilisées pour déterminer la structure des bitumes. Les échantillons de bitumes déminéralisés des réservoirs d'Angola ont été soumis à l'analyse élémentaire pour le C, H, O, N, S, et le fer. La pyrite est quantifiée en supposant que tout le fer est sous forme de pyrite (FeS_2) dans ces concentrés de bitume et résistante au traitement par HF/HCl.

La présence de pyrite avait été décelée dans la série naturelle d'échantillons de bitume de réservoir d'après l'observation des sections polies. Ceci a été confirmé par microscopie optique sous la lumière réfléchie et par MEB en mode électrons rétrodiffusés. La pyrite se présente parfois sous la forme des framboïdes massifs, en contact avec la roche et le bitume. Le plus souvent, elle se trouve sous forme de grains microscopiques euhédriques incorporés dans la matrice du bitume. Le bitume déminéralisé a été soumis à l'analyse élémentaire (voir tableau en Annexe 1). Deux échantillons de bitume naturel ont été traités selon la méthode de centrifugation par densité (DGC) pour trier les macéraux de la matière organique (Stankiewicz, 1995), et a été adaptée ici pour la séparation de la pyrite. A l'exception de l'étape de "micronisation" (broyage à l'échelle du micron), tous les échantillons ont été traités selon cette méthode. Après le processus de DGC, tous les bitumes ont été encore une fois

soumis à une analyse élémentaire pour les mêmes éléments (C, H, O, N, S, et Fe; cf. Annexe 1).

D'après les quantités de pyrite calculées avant et après l'étape de purification, il est décevant de noter que l'élimination de la pyrite n'est jamais complète mais varie seulement entre 5 à 50%. Ces résultats sont contradictoires avec les observations de Stankiewicz (1995). Sa méthode a permis de différencier les fractions du kérogène selon leur densité, avec une efficacité largement supérieure à celle de l'élimination de la pyrite. Des raisons possibles pour cet échec sont données en discussion à la fin de ce chapitre.

L'efficacité de la séparation de pyrite et de la matière organique est gênée par l'association intime de ces deux phases. L'observation des sections polies sous lumière réfléchie a relevé que la pyrite framboïdale est présente dans un seul échantillon d'Oman (voir planche 3a) et se trouve habituellement à la périphérie de la phase organique ou incrusté dans la matrice minérale. La pyrite framboïdale dans les roches mères est très souvent associée à la matière organique sédimentaire (et au kérogène) et apparaît comme un sous-produit diagénétique de la réduction bactérienne de sulfate. Ainsi l'absence de la pyrite sous forme des framboïdes de dans les faciès de réservoir. En effet, en présence d' H_2S , la réduction bactérienne de sulfate (BSR) réagissant avec la matière organique résiduelle voire avec l'huile accumulée dans le réservoir à basse température, permet la formation de la pyrite dans les faciès de réservoir. En revanche, il n'y a, à ma connaissance, aucun exemple de pyrite framboïdale formée selon des réactions à hautes températures ($>100^\circ C$). La forme dominante de la pyrite observée dans les bitumes de réservoir correspond à des grains microscopiques euhédriques de dimension de l'ordre de 1 à $5\mu m$. Ce type de pyrite est peut-être formé à partir de l' H_2S généré par la thermoréduction des sulfates (TSR) (Machel, 2002). Ce processus est une réaction entre les sulfates, (presque exclusivement l'anhydrite), réagissant avec la matière organique à des températures élevées, soit entre $120-160^\circ C$ (Machel, 2002), c'est à dire dans la gamme de températures équivalente à celles nécessaires pour générer le bitume insoluble. La TSR reste l'explication la plus plausible pour la formation de H_2S dans les réservoirs de la Formation de Pinda, où la pyrite est abondante sous la forme euhédrique.

Le rapport physique entre la pyrite et le bitume de réservoir est tel que la matière organique couvre les grains de pyrite d'un enduit malléable et plastique. Le traitement par une sonde à ultrason à température cryogène des concentrés de bitume a été ajouté en tant qu'étape de purification avant le deuxième meulage. Ceci a permis de rendre l'ensemble de pyrite et de bitume fragile et cassant et a facilité la séparation des deux phases par le DGC. L'étape critique de la séparation est la réduction de la taille de grain de pyrite et du bitume jusqu'à 1-5

microns (d'où le terme "micronisation"). Cependant, étant donné que la majeure partie de la pyrite existe déjà à cet ordre de grandeur, la micronisation est peut-être inutile. Ainsi les grains de pyrite enduits de bitume n'auraient pas été affectés par la micronisation. S'il y a séparation du bitume et de la pyrite, elle est probablement et simplement due aux effets du traitement cryogénique.

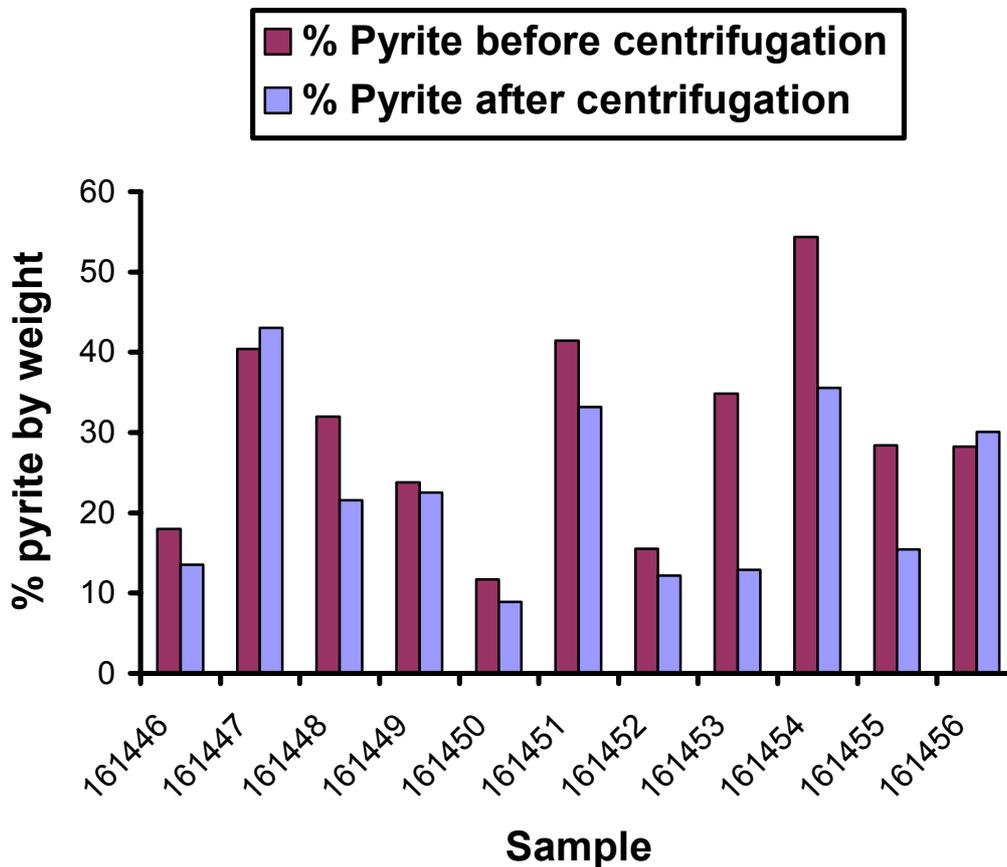


Figure 21. Teneur en pyrite des bitumes insolubles provenant des réservoirs d'Angola avant et après le traitement de centrifugation par densité (DGC)

L'analyse de la composition globale des bitumes avant et après le traitement par DGC révèle des modalités concernant l'élimination incomplète de la pyrite (figure 21). Si les analyses élémentaires sont corrigées par rapport à la pyrite, alors la composition globale du bitume peut être comparée avant et après l'étape de purification. La séparation idéale entre le bitume et la pyrite ne devrait conduire à aucun changement de la composition de la matière organique. Dans la dernière étape de purification, le bitume subit une centrifugation à 15000 tpm pendant au moins 1 heure dans une solution saturée de CsCl_2 à $d = 2,0 \text{ gcm}^{-3}$ - la densité des roches carbonatées étant d'environ $2,6 \text{ gcm}^{-3}$ et celle de la pyrite $5,0 \text{ gcm}^{-3}$. Malgré les variations de sa composition, le bitume a toujours une densité largement inférieure à 2,0. Cependant, la composition des bitumes après le traitement par DGC indique une perte non

uniforme de la fraction plus lourde contenant des NSO. Bien que le but original de l'expérience n'ait pas été atteint, il est intéressant de considérer les implications de ces informations en vue de la caractérisation du rapport entre la pyrite et le bitume. Les composants polaires dans le bitume semblent enduire de façon préférentielle les grains de pyrite dans le réservoir. En dépit de l'absence d'un effet catalytique des minéraux autres que les argiles rapporté par Tannenbaum *et al.* (1985a) sur la transformation de la M.O. il est néanmoins possible que des minéraux comme la pyrite exerce un effet de rétention sur la M.O. Il est probable qu'un tel serait le plus important dans la fraction polaire de la M.O., c'est-à-dire les composés riches en NSO.

2.4.2. Propriétés physiques et chimiques des bitumes insolubles de réservoir

2.4.2.1. Solubilité et composition globale de la fraction extractible

La solubilité des bitumes de réservoir est un paramètre très simple à établir, dissimulant son importance fondamentale. Une simple extraction de la roche brut au DCM n'a pas été suffisante dans le cas de la plupart des échantillons. Le kérogène subissait à une extraction additionnelle après sa déminéralisation. La solubilité du bitume est calculée à partir de la masse cumulative de l'extrait. On a supposé que toute la matière organique soluble et insoluble dans la roche ne contient pas de kérogène. Etant donné que la pétrographie des lames minces de la roche réservoir n'a indiqué aucune trace de kérogène, c'est une hypothèse raisonnable. Plusieurs des échantillons immatures ont produit une grande quantité d'extrait visqueux, exigeant des multiples étapes d'extraction. Tous les échantillons de roche brutes et de concentrés de kérogène ont été exhaustivement extraits jusqu'à ce que les solutions de rinçage par le DCM aient été transparentes. Le rapport des poids de matière organique soluble et insoluble est donné dans la figure 22. La solubilité des bitumes d'Angola varie entre une insolubilité presque totale (seulement 3% de matière extractible pour l'échantillon 161452) jusqu'à une solubilité de 50% (55,9% d'extrait par rapport au COT pour l'échantillon 161456).

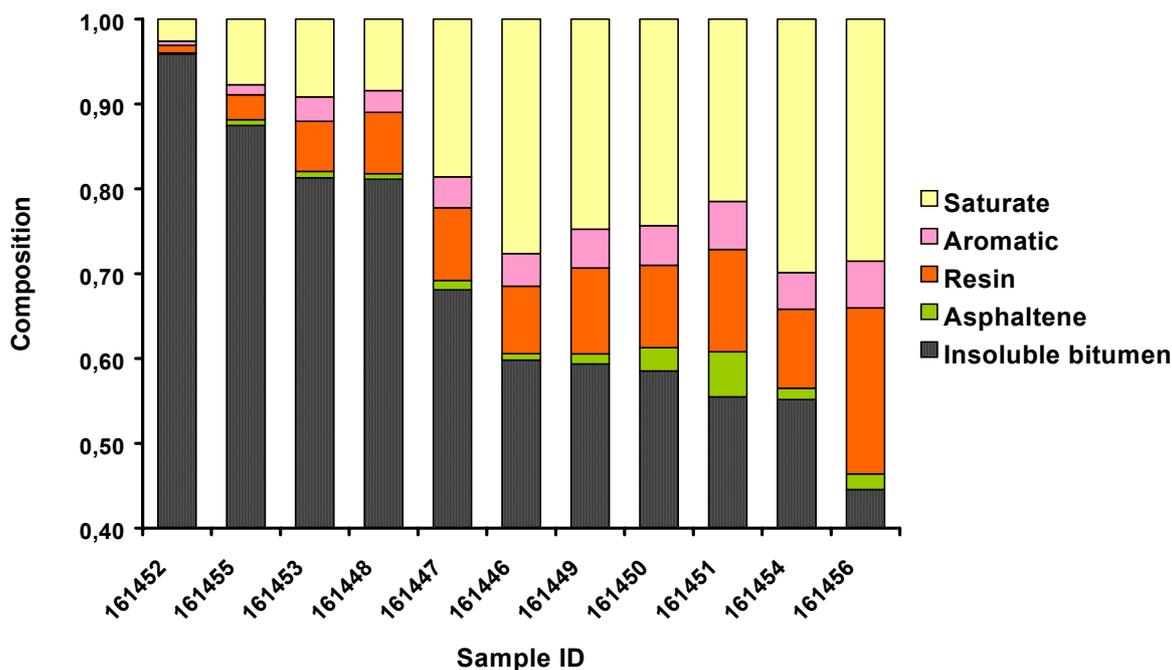


Figure 22. Composition des extraits des bitumes d'Angola

2.4.2.2. Composition de la fraction extractible dans le DCM

Des résultats sur la composition globale des extraits des bitumes sont également donnés dans la figure 22. Les asphaltènes constituent un composant mineur dans tous les cas, avec des teneurs de 2% à 12% par poids d'extrait. La fraction résine, autre fraction contenant des NSO est pondéralement beaucoup plus importante. Cette fraction représente entre 20% et 35% de l'extrait total. Les résines constituent la deuxième fraction, en terme d'abondance, après les saturés. La fraction aromatique, comme celle des asphaltènes, est relativement mineure (10-15% pondéraux). Tous les extraits sont dominés par la fraction saturée, qui comporte 40 à 68% du poids total du bitume extractible en DCM. La partie extractible du bitume de réservoir représente un mélange comprenant l'huile résiduelle du paléo-gisement, et des hydrocarbures liquides néoformés par le craquage « tertiaire » du bitume solide. Le fractionnement des maltènes par MPLC indique que ce mélange soluble est dominé par la fraction saturée. Il n'y a aucune corrélation systématique entre la composition globale et la solubilité décroissante. De plus, il est impossible de savoir, à partir de ces données, si certaines fractions contribuent plus que d'autres à l'insolubilisation, parce que nous n'avons pas d'information sur la composition de l'huile initiale accumulée dans chaque réservoir afin de la comparer avec celle de l'extrait.

Les chromatogrammes en phase gazeuse de la fraction des saturés des 11 échantillons de bitumes de réservoir de l'Angola sont présentés dans la. Tous les échantillons montrent une série homologue de n-alcane d'environ C₁₅ à C₄₀. Les hydrocarbures légers sont absents, sans doutes perdus par évaporation. Cependant, il est intéressant de noter que la série s'étend dans tous les cas jusqu'a C₄₀ et parfois au delà de ces chaînes d'un poids moléculaire considérable. La plupart des échantillons montrent une distribution monomodale des n-alcane avec une médiane centrée sur C₂₄, à l'exception des échantillons (161447 et 161452) qui montrent un deuxième maximum à environ C₂₈. Dans tous les échantillons le rapport de pristane/phytane est inférieur à 1,0, ce qui indique vraisemblablement un environnement de dépôt appauvri en oxygène. Par rapport à un chromatogramme d'une huile « normale », les chromatogrammes des saturés dans la figure 23 montrent une bosse sous l'enveloppe de n-alcane, représentant le mélange complexe non défini (UCM) dans tous les échantillons, à l'exception du 161452 et du 161455 dans lesquels la fraction soluble représentent moins de 12% du bitume total.

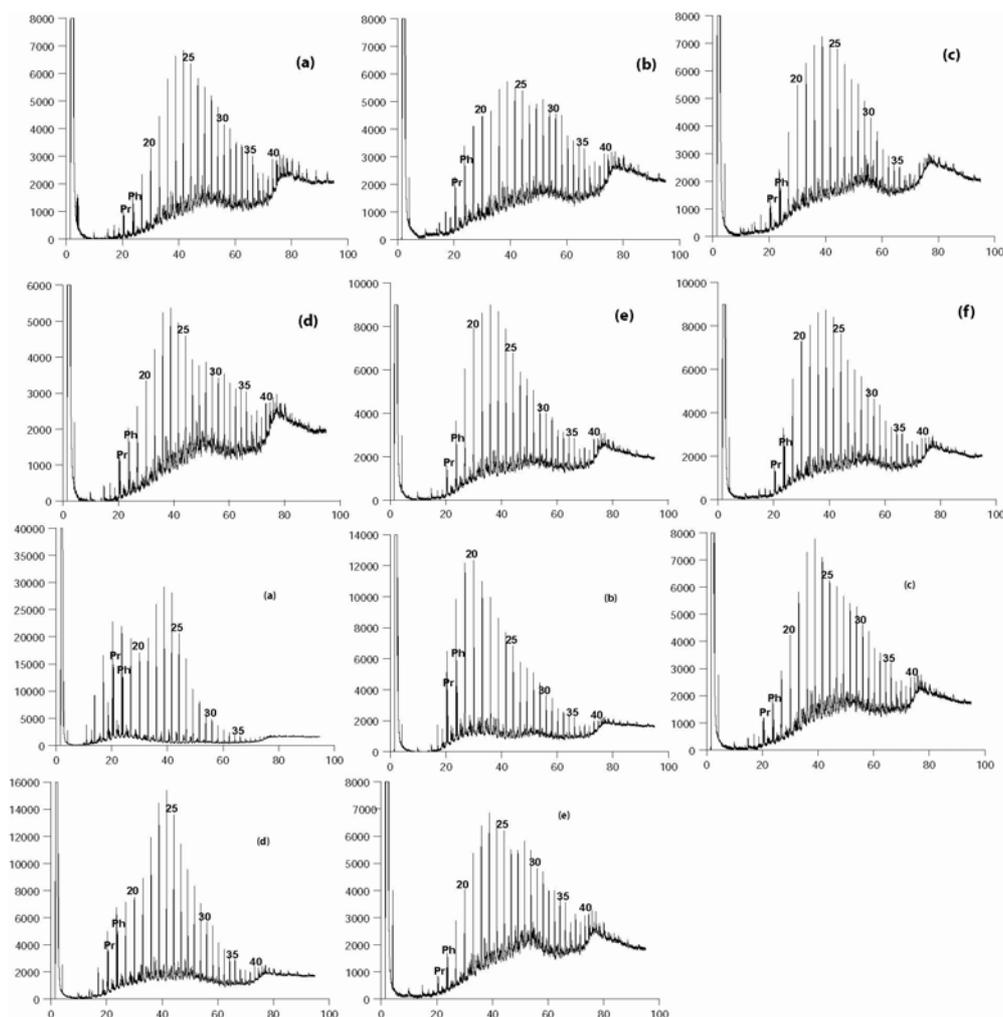


Figure 23. Chromatogramme en phase gazeuse de la fraction saturée de l'extrait des bitumes 161446(a) à 161456(j) des réservoirs angolais.

2.4.2.3. Analyse élémentaire

Les échantillons bitumes bruts ont été analysés pour une sélection d'éléments afin d'évaluer l'efficacité de la séparation de pyrite, et de fournir de une information sur la composition globale de la matière organique. L'analyse élémentaire avant l'étape préparatif de purification indique que tous les échantillons de bitume angolais contiennent des quantités significatives - entre 9% à 50% de pyrite - par rapport au poids total. Après le DGC, la matière organique récupérée a été ré-analysée pour les mêmes éléments. Les échantillons de bitume post-centrifugation contiennent toujours de la pyrite. Bien que la teneur en pyrite soit réduite dans quelques échantillons d'un montant pouvant atteindre 62% (échantillon 161453), tous les échantillons font preuve d'une forte rétention de la pyrite. En effet, dans deux échantillons (161447 et 161456) la quantité de pyrite est plus élevée après la centrifugation que dans l'échantillon non traité. La section 2.3.1 démontre la probabilité que la séparation de la pyrite et la matière organique est non seulement inefficace, mais qu'elle a pour résultat un fractionnement compositionnel de la matière organique tel qu'il y a une perte excessive des composants polaires lourds. Un des critères d'une élimination efficace de la pyrite est que la composition de la matière organique ne varie pas avant et après centrifugation. Pour ces raisons la suite des analyses a été effectuée sur les concentrés de bitumes non traités par la centrifugation densimétrique.

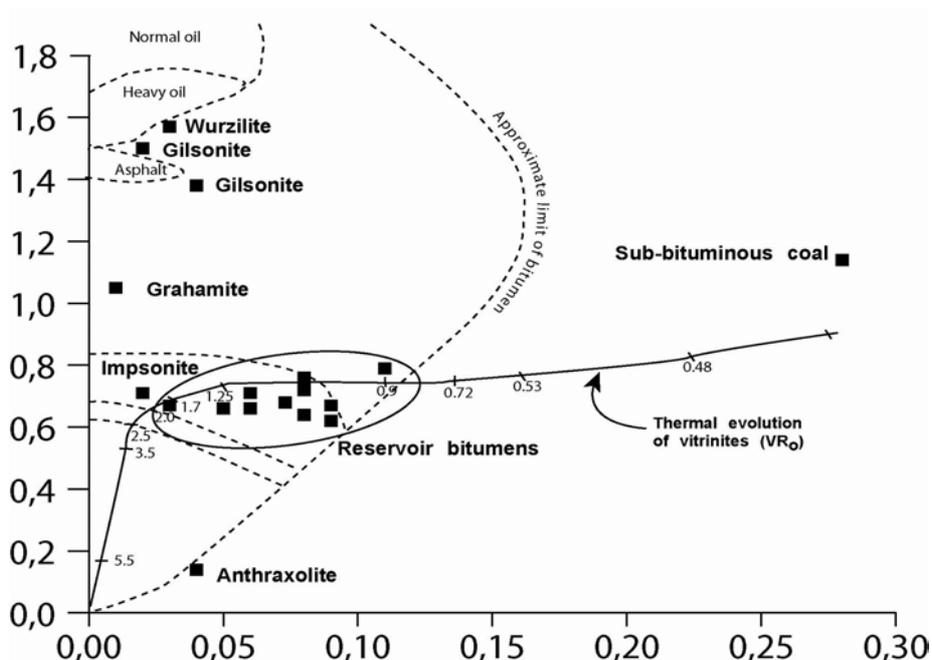


Figure 24. Diagramme de Van Krevelen montrant la composition en H,O,C des bitumes naturels provenant des réservoirs angolais comparée à celle de certains bitumes témoins dont les caractéristiques sont relativement bien connues.

L'analyse élémentaire sert à fournir des informations sur la composition globale de la matière organique. Le diagramme de Van Krevelen dans la figure 24 montre les valeurs de H/C et O/C des bitumes de réservoir. Les valeurs sont celles des concentrés de bitumes avant le traitement DGC. Les valeurs de H/C de la série de bitumes sont équivalentes à celles d'un kérogène mature qui aurait déjà passé la fenêtre à l'huile et qui se trouverait dans la zone de catagenèse. Ainsi, ces bitumes de réservoir tombent dans la partie du diagramme considéré comme une zone floue, dans laquelle la distinction entre les trois types principaux de kérogènes est peu claire. La valeur de H/C est un indicateur relatif de maturité thermique et montre des valeurs variant de 0,8 à 0,6. Les valeurs de O/C tendent également à diminuer systématiquement en fonction de la maturité thermique. Les valeurs de O/C des bitumes de l'Angola varient de 0,05 à 0,18. Cette variation peut-être attribuée aux effets de la maturité thermique, à la composition initiale du bitume, ou à l'état d'oxydation. La concentration d'autres éléments trouvés dans la fraction polaire hétérogène des bitumes, à savoir le soufre et l'azote, suggère également que la formation de bitume insoluble se produise avant que l'huile précurseur soit suffisamment mature pour avoir expulsé les composants contenant des NSO.

2.4.2.4. Pyrolyse Rock Eval 6

L'analyse en pyrolyse Rock Eval 6 a été réalisée sur la roche brute, la roche extraite par DCM et sur les bitumes isolés et ré-extraits en utilisant la programmation de température de pyrolyse en mode réservoir (Lafargue *et al.* 1998). Cette méthode permet la distinction entre les pics S2a et S2b représentant respectivement les pics de thermolyse des hydrocarbures libres et le craquage des produits lourds tel que les NSO dégagé de la matière organique non-pyrolysable. Les définitions des paramètres Rock Eval sont données dans l'annexe 2.

La roche brute non extraite a montré des petits pics S1, correspondant à la partie extractible du bitume, c'est-à-dire aux hydrocarbures libres. Le bitume insoluble et la partie la plus lourde des fractions solubles restantes sont résistants à la thermolyse de basse température, comme en témoigne l'absence de pic S1 dans les échantillons extraits par le DCM. Les échantillons de bitume déminéralisés montrent un petit signal S1 dû aux hydrocarbures libres piégés dans la matrice organique et donc thermiquement libérés à l'issue du plateau initial de température de la pyrolyse.

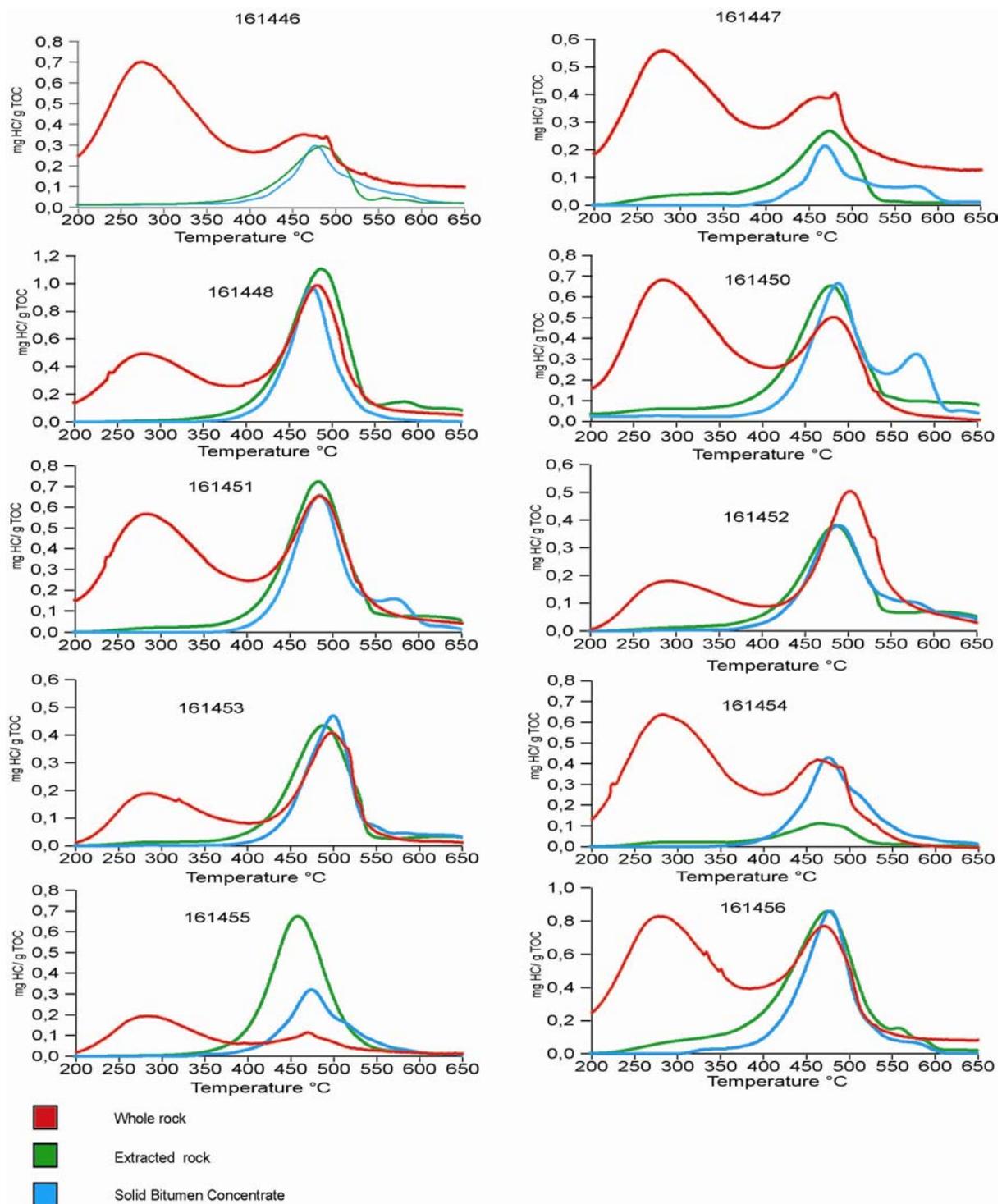


Figure 25. Pyrogrammes de certains bitumes naturels des réservoirs d'Angola (pyrolyse Rock-Eval VI).

2.4.2.5. Spectroscopie infrarouge

Des spectres FTIR enregistrés ont été acquis en utilisant la microscopie FTIR pour réaliser l'analyse d'un échantillon de bitume insoluble en poudre fine sur la surface d'une pastille de NaCl. La nature opaque de la matière organique ne favorise pas cette méthode d'analyse, donc le signal n'est pas très bien résolu à cause d'un rapport signal/ bruit très bas. Cette méthode permet cependant de visualiser la cible simultanée à l'analyse FTIR. Les observations apportent une dimension importante pour l'analyse des échantillons très hétérogènes tels que les bitumes de réservoir. La détection acoustique a produit un signal beaucoup plus net permettant, de ce fait, de mesurer les pics plus facilement pour la quantification empirique des rapports entre fonctions chimiques. L'inconvénient principal de l'utilisation de la détection photo-acoustique est le manque de spécificité: cette méthode de détection fournit un résultat global qui ne peut pas être corrélé avec des observations visuelles (par exemple couleur, morphologie). L'analyse par infrarouge en mode de détection acoustique utilise environ 50mg de d'échantillon et produit un spectre qui ne permet pas de distinguer des matières organiques de compositions différentes. Le tableau 2 est un sommaire des groupes fonctionnels qui ont été identifiés, et quantifiés, dans la mesure du possible, en termes d'abondance relative des groupes fonctionnels.

Fonction	Mode de vibration	Pic (cm ⁻¹)	L. d'onde	Abréviation
OH	vOH	3400	3700-3000	vOH
CH aromatique	vCH _{ar.}	3025	3100-3000	vCH _{ar.}
	vCH _{ar.} (1 adj.H)	875	940-850	vCH _{ar.} (1H)
	vCH _{ar.} (2-3 adj.H)	825	850-790	vCH _{ar.} (2-3H)
	vCH _{ar.} (4 adj.H)	755	790-730	vCH _{ar.} (4H)
CH ₃ , CH ₂	v _{as} + v _s CH ₂ +CH ₃	2925	3000-2800	vCH _{ali}
	v _s CH ₂ +CH ₃	2865	2880-2820	vCH _{ali}
	vCH ₂ +CH ₃	1445	1475-1390	nCH _{ali}
	vCH ₃	1375	1390-1300	vCH ₃
C=O esters		~1745		
C=O carbonyl		~1710	1800-1530	C=O + C=C
C=O carboxyl		~1710		
C=O cétones conj.		~1650		
C=C		1610 & 1495	1620-1475	C=C
Saturated ethers	vC-O-C	1200-1040	1100-1000	C-O-C
ethers Vinyl et	v _{as} =C-O-C	1275-1200	1300-1240	C-O-C
aromatiques	v _s C-O-C	1075-1020		C-O-C

Tableau 2. Pics principaux identifiés dans l'analyse FTIR des bitumes insolubles (d'après Landais *et al.*, 1993)

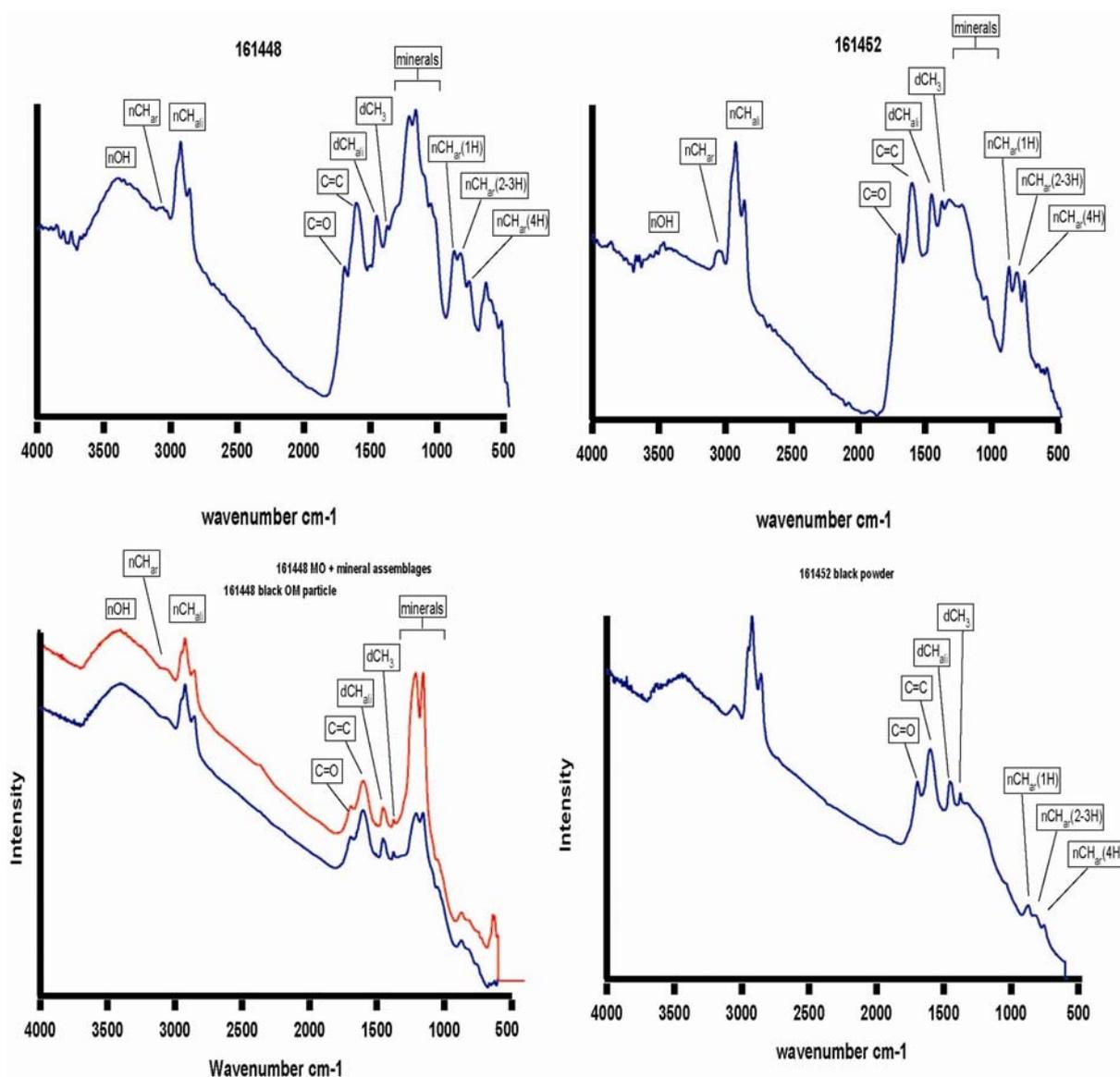


Figure 26. Spectres FTIR de certains bitumes naturels des réservoirs d'Angola.

La figure 26 montre quelques spectres photo-acoustiques et microscopiques des bitumes de l'Angola. Dans le cas de ces bitumes une meilleure résolution est obtenue en mode de détection photo-acoustique par rapport à la microscopie infra rouge (voir la section 2.3.1.3.4). Certains des traits des spectres de FTIR sont ubiquistes dans tous les échantillons. Commenant par la région des nombres d'onde compris entre 2800 et 3100 cm^{-1} , il est évident que tous les échantillons montrent un signal fort dû aux groupements aliphatiques CH_3 et CH_2 , en comparaison avec les CH aromatiques à $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. Une grande partie de l'information utile concernant les groupes alkyles (RCH_2CH_3), carbonyles ($\text{C}=\text{O}$), et insaturés ($\text{C}=\text{C}$) (voir le tableau 2) est occultée par un signal fort attribuable aux minéraux liés à la matière organique. L'aromaticité globale peut être théoriquement calculée par le rapport

entre l'aire cumulée de tous les pics aromatiques et la somme totale des pics du spectre. Mais dans la pratique ceci n'est pas possible à cause du faible rapport signal / bruit et de la présence des composants inorganiques. Cependant, l'intensité du caractère aromatique dans chaque échantillon est indiquée par les intensités relatives du triplet situé entre 940cm^{-1} et 730cm^{-1} .

Dans de la M.O. fortement aromatique ce triplet est souvent apparent. Il est dû aux déformations des groupes CH hors du plan des cycles aromatiques dont l'hydrogène est progressivement substitué au cours de la condensation de ces hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP). Les intensités relatives des pics dans ce triplet indiquent, donc, le degré relatif de condensation du carbone fixe dans les

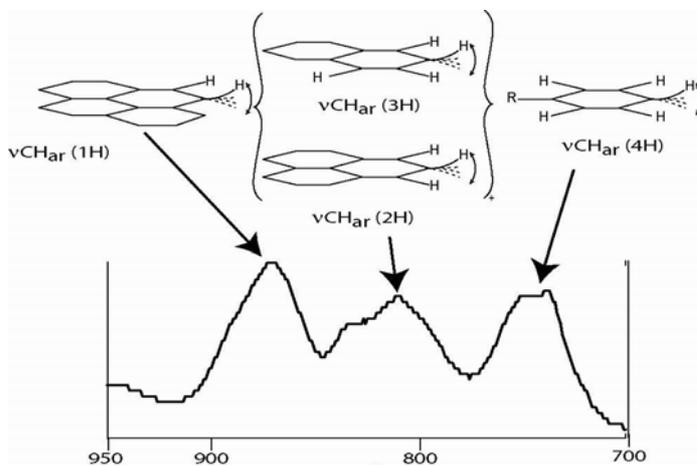


Figure 27. Schéma des pics FTIR dans la région $700\text{-}950\text{cm}^{-1}$ correspondant aux déformations hors du plan des groupes CH (à la droite des structures des HAP ci-dessus).

cycles polyaromatiques. La figure 27 ci-dessus illustre des exemples de molécules dans lesquelles les vibrations transversales du CH sur le cycle aromatique sont responsables de ces pics. Plus l'hydrogène autour du cycle est substitué, plus le pic est décalé vers des nombres d'ondes plus élevés. Les matériaux carbonés condensés qui possèdent un degré d'aromaticité significative, développent typiquement ce triplet.

Le taux de condensation dans la série de bitumes d'Angola montre une faible corrélation (figure 28) par rapport à la diminution en potentiel de genèse d'hydrocarbures signaler par l'IH de la pyrolyse Rock Eval.

Logiquement, lorsque le bitume subit la maturation thermique, le craquage secondaire des hydrocarbures entraîne une perte d'hydrogène, dégagé au sein d'hydrocarbures plus légers et de gaz. L'aromatisation des cycles saturés est simultanée par rapport à cette déshydrogénation.

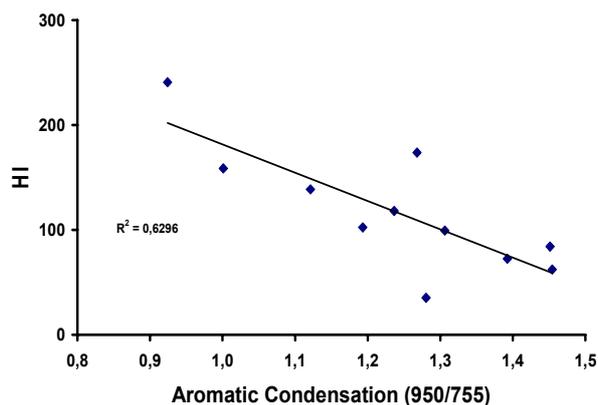


Figure 28. Corrélation entre l'IH et le paramètre FTIR 950/755, indicative de la condensation des cycles aromatiques

Les pics attribués aux déformations de CH hors du plan lors de la condensation des cycles aromatiques ne sont pas les seuls indicateurs d'aromatisation dans les spectres. Les vibrations C=C aromatiques produisent un pic visible dans les spectres (figure 26) qui peut être utile pour l'estimation empirique de la quantité des fonctions aromatiques non conjuguées. L'ampleur des pics assignés aux groupes alkyl-aliphatique à 2850cm⁻¹ par rapport à la somme des pics -CH et C=C aromatiques

à 1600cm⁻¹ fournit un tel paramètre. La figure 29 démontre la corrélation positive entre les aromatiques « libres » (c'est-à-dire les fonctionnalités aromatiques qui sont peu liées dans les feuillets polycycliques) et l'IH. La formation des aromatiques se produit au détriment des hydrocarbures saturés, comme l'indique la perte d'hydrogène en fonction de l'aromaticité. Tandis que les tendances

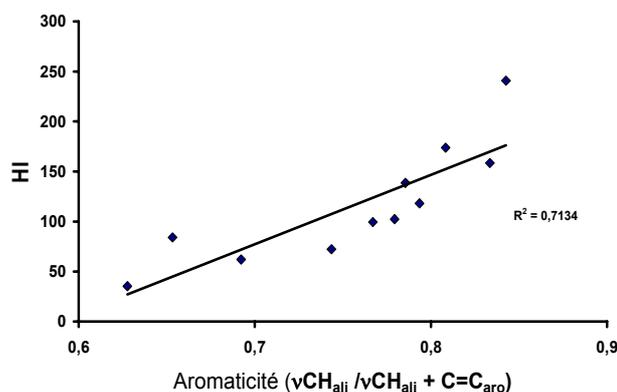


Figure 29. Graphique de la corrélation entre l'IH et l'aromaticité. Le rapport $\nu\text{CH}_{\text{ali}}/\nu\text{CH}_{\text{ali}} + \text{C}=\text{C}_{\text{aro}}$ est indicatif de l'aromaticité.

suivent des progressions logiques dans la figure 28 et la figure 29, les écarts types des courbes de tendances sont trop importants pour que les résultats soient univoques.

On peut supposer avec un fort degré de certitude que la perte d'hydrogène mène à la formation de fonctionnalités aromatiques mais cette supposition manque encore de fondement.

Un troisième graphique utilise un autre paramètre conçu pour représenter la longueur des chaînes d'hydrocarbures dans les échantillons soumis à l'analyse obtenue par la spectroscopie FTIR. Il s'agit du rapport entre l'intensité du pic à 1400cm⁻¹ (attribué aux groupes C₂H₅), et la somme des pics à 1375cm⁻¹ (groupes méthyles tertiaires), et à

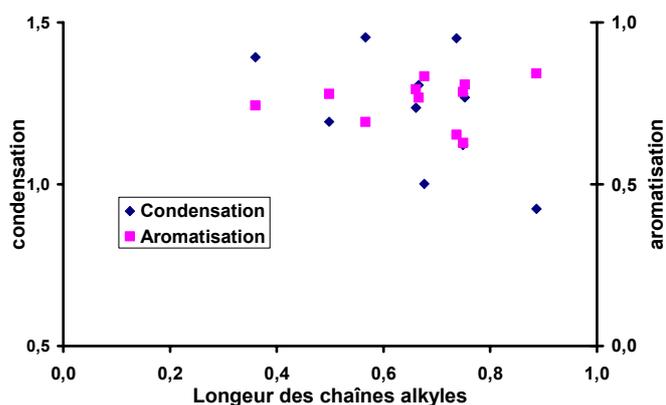


Figure 30. Comparaison des paramètres FTIR d'aromatisation et de condensation en fonction de la réduction en longueur des chaînes alkyles

755cm⁻¹ (polyaromatiques - voir la figure 27). La diminution de la valeur de ce rapport est provoquée par une réduction de la longueur des chaînes consécutive au craquage thermique. La figure 30 montre l'évolution de l'aromatisation et de la condensation en fonction du craquage des chaînes d'alkyles selon les paramètres définis dans les paragraphes précédents.

Malgré les grands écarts entre les deux séries de données, il semble que la teneur en fonctionnalités aromatiques ne varie pas tandis que le degré de condensation augmente en fonction de la disparition des chaînes alkyles. Cette observation n'est pas irréfutable mais il est envisageable que le craquage des chaînes aliphatiques favorise la condensation du bitume, plutôt que la formation d'aromatiques légers.

Enfin le rôle de la fraction NSO dans la formation du bitume insoluble a nécessité l'évaluation des fonctionnalités oxygénées par FTIR. La figure 31 montre une faible corrélation entre l'indice d'oxygène Rock Eval et les carbonyles et les aliphatiques à 2850cm^{-1} . Les spectres (figure 26) confirment l'absence d'oxygène sous forme d'eau ou d'autres fonctionnalités ayant des liens

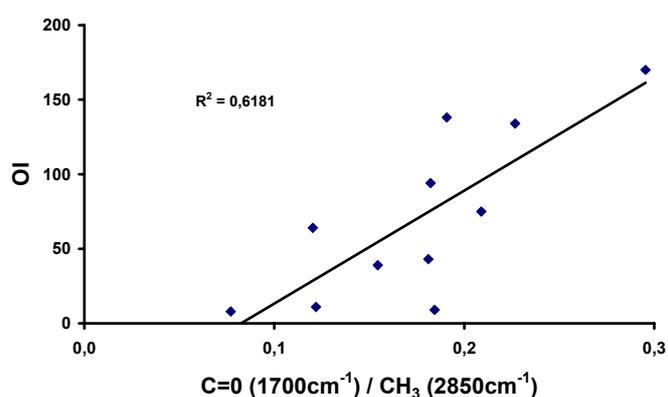


Figure 31. Corrélation de l'IO Rock Eval avec la teneur en oxygène dans les bitumes naturels d'Angola.

du type Van der Waals (typiquement visible sous forme d'une large bosse entre 3000 et 3500cm^{-1}). Au moins une partie de l'oxygène introduit dans ou dégagé hors du bitume est présente au sein des C=O.

Il serait d'un grand intérêt de pouvoir estimer la proportion d'oxygène présent sous forme d'éthers, car les fonctions C-O-C sont engagées dans des réactions de cross-linking, conduisant à l'insolubilisation préalable du bitume. Malheureusement la lisibilité des pics dans région où se trouvent les pics caractéristiques des vibrations C-O-C (c'est-à-dire entre 1000 et 1200cm^{-1}) est sévèrement compromise par la présence de minéraux comme la pyrite.

La microscopie FTIR permet à l'observateur de distinguer entre des particules de MO présentant des aspects différents (particules de couleur et d'opacité différentes). Ces types ne doivent pas être confondus avec les faciès de la MO observés en microscopie photonique car, dans ce dernier cas, le bitume a été isolé et broyé (pour l'analyse en FTIR.). D'abord il y a la résolution faible des spectres acquis par μFTIR . La matière organique a une opacité élevée dans l'IR et donc il est très difficile de maintenir un degré élevé d'uniformité en termes de signal, même avec une série d'échantillons relativement peu nombreux. Les spectres d'absorption, au lieu de transmission, surmontent le problème de l'opacité de la M.O. mais l'acquisition des spectres est aussi problématique à cause de la dispersion du signal due à la surface non uniforme de l'échantillon.

2.4.3. Analyse pétrographique de bitume insoluble de réservoir

Les observations pétrographiques et les mesures de réflectance sont traitées dans trois parties.

1. La microscopie optique et le SEM ont été utilisés pour visualiser le bitume de réservoir *in situ*, fournissant une information concernant le mode de la mise en place et la morphologie du bitume.
2. Ensuite des mesures de réflectance sur des sections polies ont été effectuées pour déterminer la maturité thermique du bitume et compléter les observations des relations spatiales entre les bitumes et les macéraux.

2.4.3.1. Observations en microscopie photonique

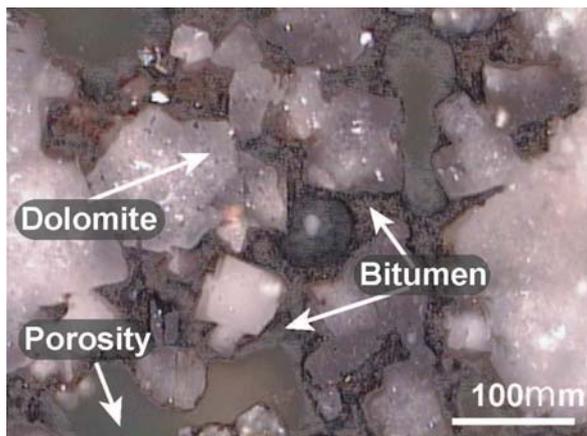
L'observation visuelle des échantillons de carotte n'a pas été limitée à une vue agrandie sous le microscope. En effet, tandis que le microscope est un outil puissant à l'échelle du pore, la petitesse de cette échelle et la vue en seulement 2 dimensions limitent les observations.

Les lames minces horizontales et verticales des échantillons observées en lumière transmise indiquent que le bitume est présent sous plus d'une forme. Sans chercher à identifier les différents morphotypes du bitume selon des références bibliographiques antérieures (ces descriptions ont tendance à changer avec chaque nouvelle revue éditée sur la pétrographie de bitume) il est apparu évident que le bitume était présent essentiellement sous trois formes différentes.

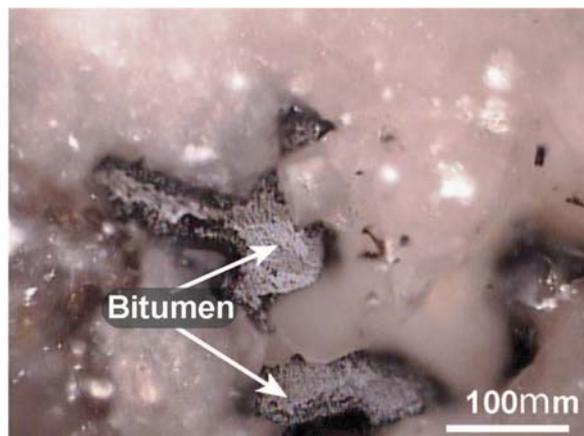
1. Le bitume finement dispersé dans la matrice minérale est la forme la plus difficile à étudier. Les exemples de cette forme montre que les pores contiennent de faibles quantités de bitume résiduel qui tache la surface des grains minéraux.
2. La deuxième consiste en un tapissage de bitume sur les parois des pores encore ouverts, ou de pores complètement remplis.
3. La troisième se rencontre dans les échantillons dans lesquels la porosité a été considérablement réduite par des ciments diagenétiques. De ce fait si le précurseur du bitume est suffisamment visqueux la bitume a tendances de boucher complètement les pores à partir des entrées étroites des pores.

Planche 1

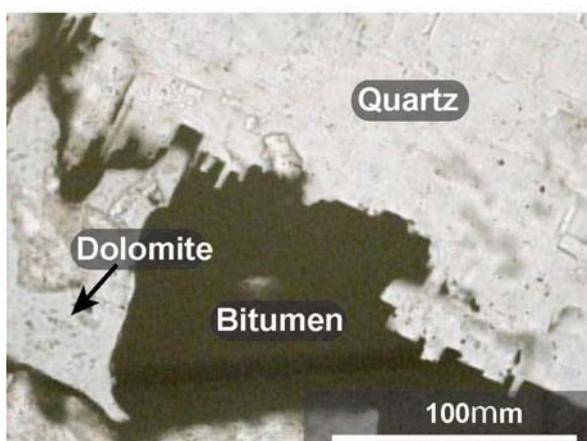
- a) Une coupe horizontale observée en lumière transmise montre des secteurs de porosité élevée où la communication entre les pores est maintenue. Le bitume existe comme enduit sur les parois des pores. Il peut réduire la communication entre les pores et donc la perméabilité du réservoir. La roche est essentiellement composée de dolomite sparitique en selle (« saddle »). Les pores intragranulaires dans la dolomite contiennent sporadiquement de la matière organique, indiquant que le bitume existe sous forme dispersée ainsi qu'en tapissage sur les parois des pores. Dans cette section horizontale rien n'indique que l'hydrodynamisme ait exercé une forte influence sur la distribution du bitume.
- b) Une autre coupe horizontale dans un échantillon de la formation angolaise de Pinda montre un taux d'invasion beaucoup plus fort par le bitume. La porosité restante au centre des pores est probablement résiduelle, plutôt qu'effective, en raison de la fermeture de l'entrée des pores. Les parois des pores sont enduites de bitume sur une épaisseur constante. La matrice minérale est toujours une dolomite en selle.
- c) et d) ces photomicrographies ont été prises dans des lames minces verticales. On y observe une accumulation évidente de bitume, préférentiellement concentré à la base des pores, et suggérant que la ségrégation sous l'influence de la pesanteur peut concerner les fractions les plus lourdes de l'huile. L'accumulation semble avoir été progressive comme en témoigne l'espace restant au milieu des pores les plus grands, opposé au remplissage presque complet des plus petits pores. Ce mode de remplissage par le bitume a réduit efficacement le flux des fluides, car plus l'écoulement des fluides est limité, plus la quantité de bitume déposé augmente.
- e) L'agrandissement d'une zone périphérique du pore indique la nature fragile du bitume. Les fissures elles-mêmes ont pu s'être produites pendant la catagenèse ou en raison de la rupture mécanique provoquée par la préparation de la lame mince.
- f) Cette photomicrographie montre un échantillon semblable à (a)-(d) en ce que le bitume est présent sous forme d'enduit autour du bord du pore. La porosité ouverte a été remplie de résine bleue amorphe. En dépit de la petite superficie visible du bitume, l'hétérogénéité de sa surface est clairement évidente. À la différence des vitrinites, le bitume est plus poreux, à cette échelle, rendant les mesures de réflectance moins fiables, et fournissant, de ce fait, une explication partielle pour la valeur élevée de l'écart type des histogrammes de réflectance.



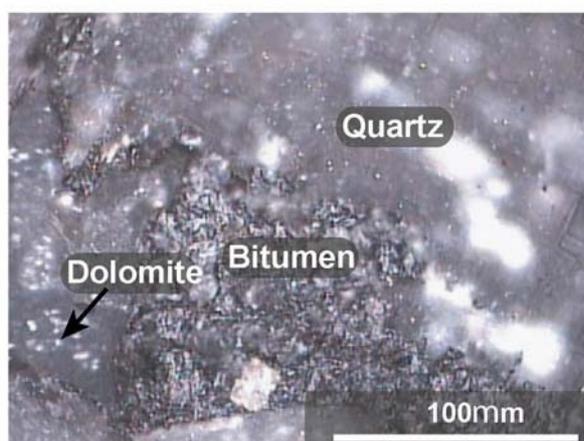
(a)



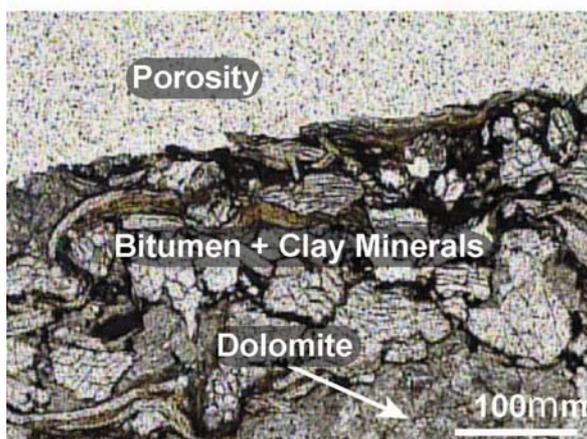
(b)



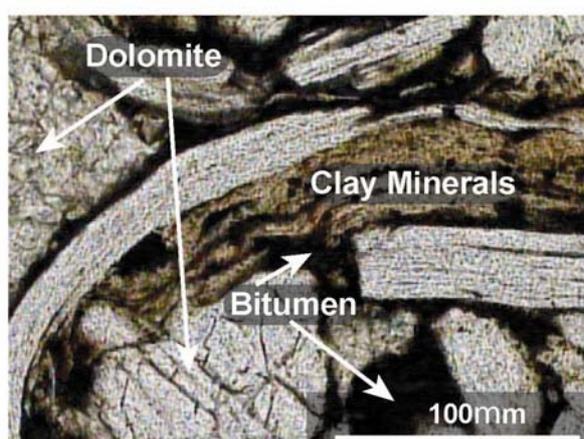
(c)



(d)



(e)



(f)

Planche 1. Microscopie Optique I : Bitume solide dans un réservoir de la Formation Albiense du Pinda, de l'Angola en mer

Planche 2

- a) Section polie, dans la formation de Pinda (Angola), observée en lumière réfléchi. Le bitume a une réflectance faible, et il présente un aspect spongieux. La nature poreuse du bitume a pu être partiellement causée par le dégazage. La photomicrographie montre aussi, comme dans certains des exemples de la planche précédente, que des secteurs de basse porosité initiale sont remplis de bitume, et que les grands pores maintiennent un conduit central ouvert.

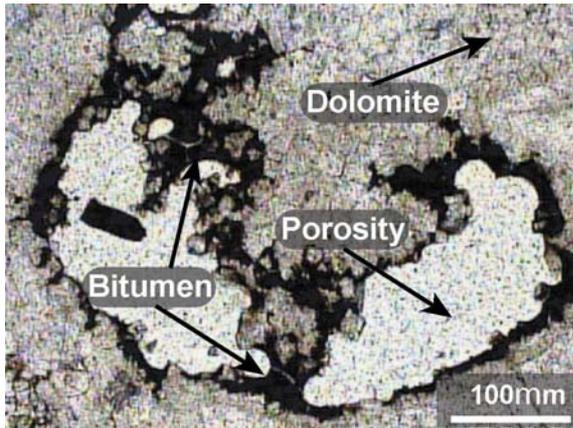
- b) La photomicrographie prise en lumière réfléchi montre des fragments de bitume isolés de la roche brute par la centrifugation gravimétrique de densité (DGC). Cette méthode ne s'est pas révélée appropriée pour la préparation des échantillons en vue de la mesure rapide de la réflectance, mais dans quelques cas, des fragments importants de bitumes ont survécu au polissage. Cette photomicrographie fournit un des meilleurs exemples de la texture extérieure du bitume, spongieuse et poreuse.

- c) Agrandissement d'un élément de bitume remplissant un pore important vu en lumière transmise. La fissure est remplie de quartz.

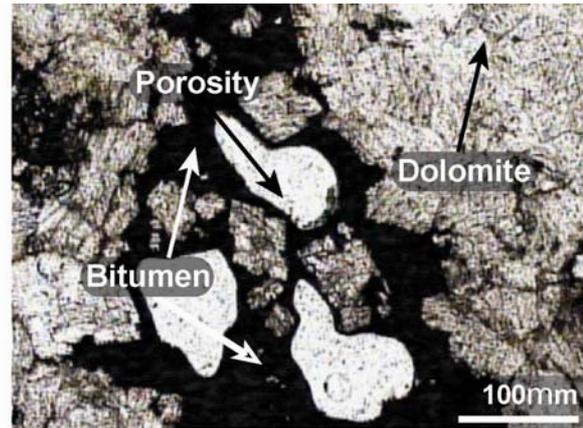
- d) La même section observée en lumière réfléchi montre la présence de pyrite. C'est un des exemples rares de pyrite framboïdale observée dans toute la série des échantillons. Les grains de pyrite sont typiquement de l'ordre du micron et ils sont euhédraux. La surface extérieure du bitume est très irrégulière, conformément à sa nature poreuse. Certaines parties du bitume sont plus réfléchissantes, moins poreuses et fracturées, suggérant soit qu'elles sont plus matures, qu'elles aient une composition différente, ou qu'elles aient subi l'insolubilisation à un degré élevé.

- e) Une autre lame mince de la formation de Pinda montre la présence d'argiles dans la partie supérieure de l'image. Ces argiles sont associées à du bitume à un degré beaucoup plus fort que la dolomite située en dessous.

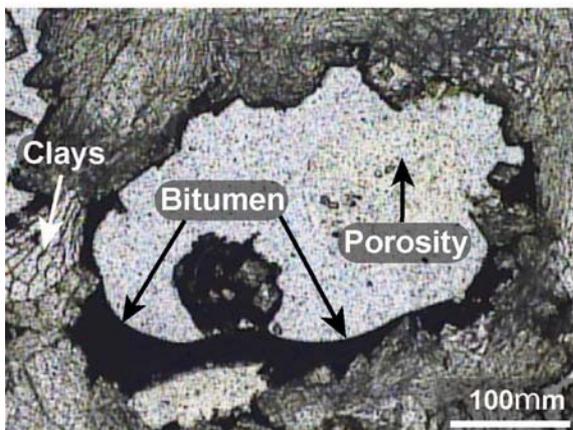
- f) L'agrandissement de l'image précédente montre clairement les argiles associées au bitume.



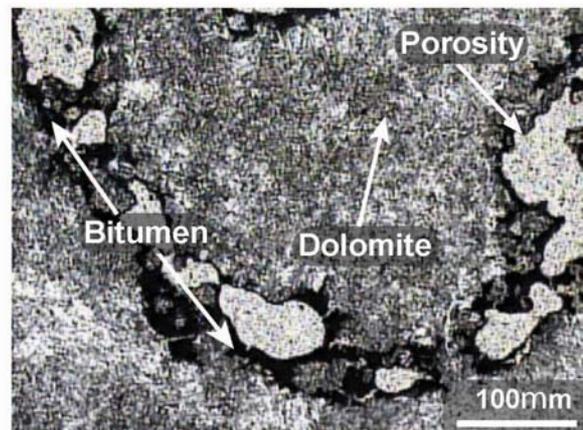
(a)



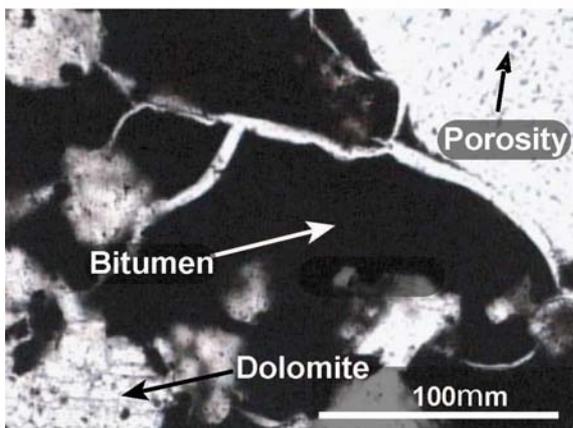
(b)



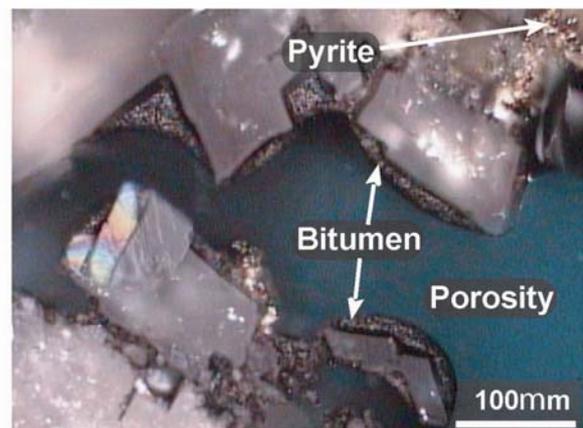
(c)



(d)



(e)



(f)

Planche 2. Microscopie Optique II :Faciès de bitumes solides provenant des réservoirs de la Formation Albienne du Pinda, Angola en mer.

2.4.3.2. MEB: morphologie et composition des bitumes

La microscopie photonique est souvent le meilleur moyen pour évaluer le mode de distribution du bitume dans la porosité du réservoir, car l'échelle des observations est couverte l'ensemble des faciès du réservoir, c'est-à-dire le champ poreux et plusieurs entités de bitume. Une courte description des caractéristiques de chaque type de bitume (disséminé, tapissant et remplissant) est suivie d'une étude du bitume en microscopie électronique à balayage. Le microscope MEB a été équipé pour l'acquisition de spectres d'énergie dispersive (EDS) permettant l'analyse élémentaire ponctuelle et la visualisation simultanée d'un échantillon.

2.4.3.2.1. Bitume disséminé

Ce type de bitume fut le plus rare observé en microscopie optique, peut-être à cause de la difficulté qu'il y a à l'apercevoir. Il se détecte à la présence de secteurs sombres dans de la dolomite micritique. On l'observe également dans de rares petites accumulations d'argiles (voir Planche 2 e,f).. Sa réflectance et sa morphologie ne peuvent pas être déterminées par des moyens optiques. L'imagerie par MEB et l'analyse d'EDS ont été utilisées sur un nombre limité d'échantillons. Le bitume disséminé est apparu comme enduit discontinu très mince sur les surfaces des grains. Le bitume ne se présente pas comme un revêtement lisse mais comme une matière particulière incluse dans un résidu résineux semblable aux fines décrites par Lomando (1988).

Planche 3

- a) Cette micrographie électronique est destinée à montrer le résultat de l'analyse, sur lame polie, de la composition élémentaire en mode de détection des électrons rétrodiffusés. La porosité et la matière organique correspondent aux zones les plus foncées, à cause du faible numéro atomique de leurs constituants. Cet échantillon provient de la formation d'Athel en Oman méridional (voir Alixant *et al.* 1998) pour une description complète). L'Athel est une formation gréseuse associant roche mère et roche réservoir à la fois. Le bitume (a) omniprésent, est finement dispersé dans la microporosité ou concentré au niveau de la rupture verticale au centre de l'image. L'analyse ponctuelle par EDS mesure la composition relative de la matière organique et des minéraux. En plus de la matrice de silicate, ces derniers incluent l'apatite (b) et la pyrite framboïdale (c). La pyrite dans cet échantillon, par opposition au faciès plus conventionnel de réservoir carbonaté de la formation de Pinda, est en grande partie framboïdale, indiquant son origine comme produit de SR bactérienne ($< 80^{\circ}\text{C}$) plutôt que comme produit catagénétique généré TSR ($>140^{\circ}\text{C}$). Les spectres situés à gauche de l'image indiquent le présent d'apatite, avec de forts pics attribués au phosphore, à l'oxygène et au calcium.
- b) La photomicrographie en mode de détection des électrons rétrodiffusés montre une structure typique du réservoir de SARB (Abu Dhabi). La mise en place de bitume s'est faite à une étape assez tardive, bien que non terminale, dans la suite diagénétique. Les zones claires indiquent que la dolomitisation s'est faite à partir de calcite (plus foncée car $Z_{\text{mg}} < Z_{\text{ca}}$)
- c) La cartographie chimique de la même lame mince de SARB (balayage de 4h par l'EDS) indique la distribution spatiale de cinq éléments principaux, le calcium, le magnésium, le carbone, l'oxygène et le soufre. Cette technique de traçage élémentaire montre clairement le contraste entre la dolomite et les zones de calcite de la roche réservoir. La cartographie montre également l'absence de pyrite dans cet échantillon: tout le soufre semble être sous la forme de S_{org} , et se trouve dans les dépôts du bitume de réservoir. La teneur élevée en soufre de ce bitume est confirmée par l'analyse élémentaire et sert à différencier le bitume et la résine organique utilisée pour occuper la porosité ouverte lors de la préparation de la lame mince.
- d) La vue de la même lame mince (mais malheureusement pas le même champ de vue) est montrée en mode de détection des électrons secondaires. Notez que les pores plus grands maintiennent un conduit central ouvert (a), en dépit du tapissage étendu de bitume (b) et de l'engorgement de l'entrée des pores (c). En mode de détection des électrons secondaires il est plus difficile d'identifier les limites latérales de dolomitisation. Cependant, les aspects physiques du bitume (b) (dur, fragile, résistant au polissage mécanique) diffèrent de ceux de la résine qui est imprégnée (d), au centre des grands pores mentionnés ci-dessus.

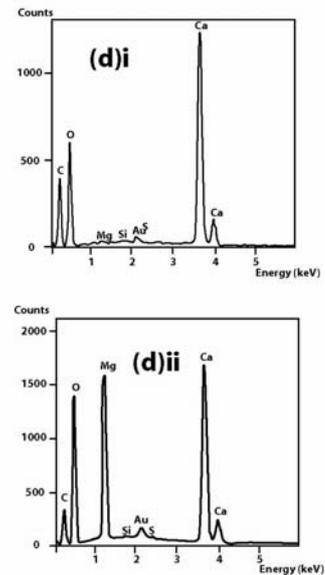
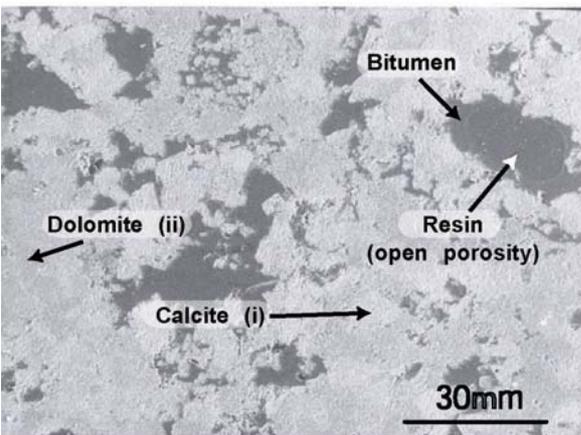
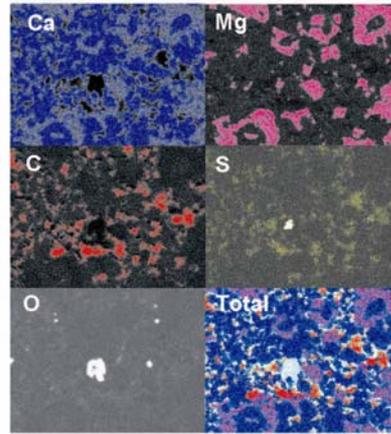
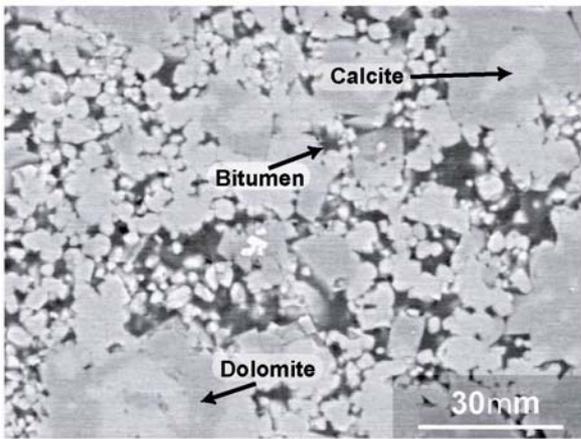
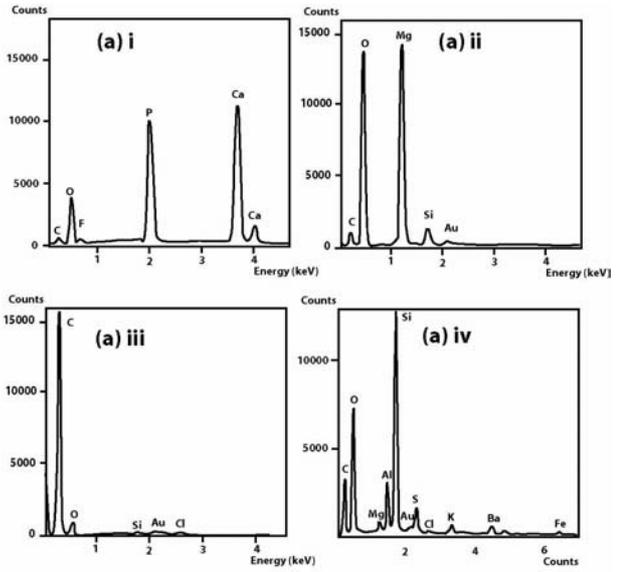
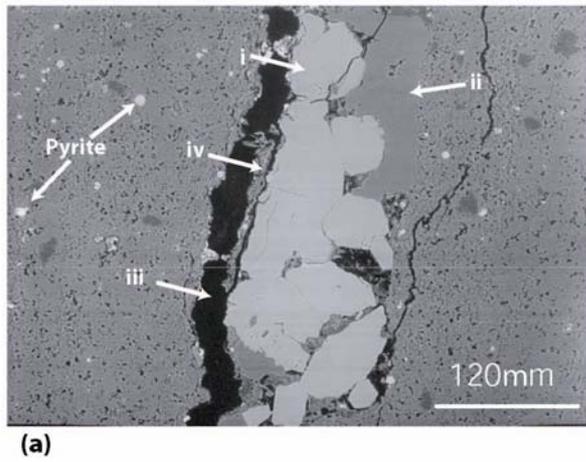


Planche 3. Imagerie et composition élémentaire du bitume disséminé. MEB

Planche 4

- a) Cette micrographie électronique montre la surface ouverte d'une grande cavité dans un fragment de roche brute non traitée provenant de la série du réservoir de SARB, à Abu Dhabi. Le tapissage par le bitume n'est pas continu et ressemble plutôt au morphotype de Lomando (1992), désigné « peanut brittle ». Ce tapissage granulaire peut-être aisément distingué des surfaces nettes des grains de dolomite dépourvues de bitume.

- b) Une vue légèrement plus agrandie montre un petit pore, du côté gauche de l'image. Il est possible que dans le cas de ce pore, le dépôt de bitume ait été favorisé sur de grandes surfaces ouvertes plutôt que dans des pores plus petits comme ceux observés en microscopie optique. L'effet de soi-disant « peanut brittle » pourrait être dû au mode de formation du bitume, résultant de différences de densité et de composition du précurseur, ayant pour effet la formation d'un bitume granulaire semblable aux « fines » de Lomando (1988). Le flux de fluide dynamique a pu conduire à un dépôt non uniforme. Une fois formé, un grain de bitume aurait pu servir de germe pour la floculation et le dépôt des composants polaires de l'huile.

- c) Une agrandissement encore plus important montre que ce petit pore est relativement dépourvu de bitume. Cependant, l'histoire diagenétique complexe de ces roches réservoirs signifie qu'une dissolution postérieure au dépôt du bitume a pu être responsable du développement de la porosité ouverte.

- d) La dernière micrographie électronique montre la surface d'un fragment de roche de la série de réservoir de l'Angola offshore. Le bitume apparaît sous forme de gouttes (a) semble être issues d'un précurseur plus visqueux que celui des échantillons d' Abu Dhabi. La surexposition est un artefact du au développement de charges sur l'échantillon, qui n'a pas été enduit d'un film d'or.

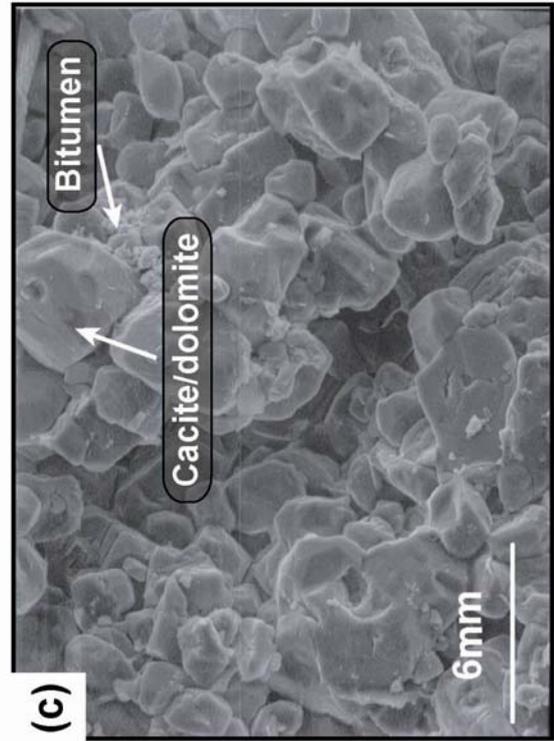
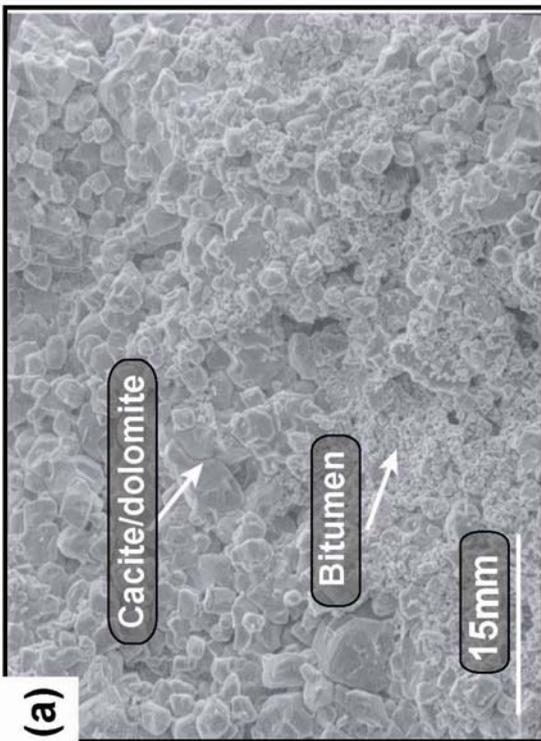
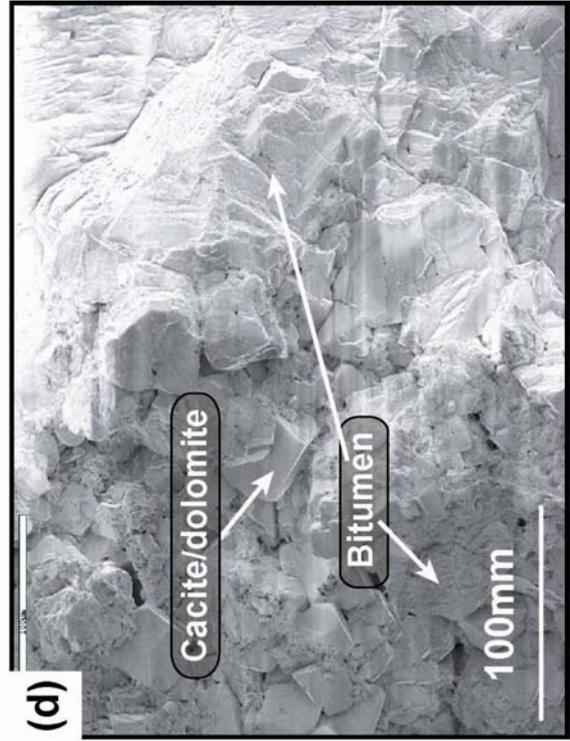
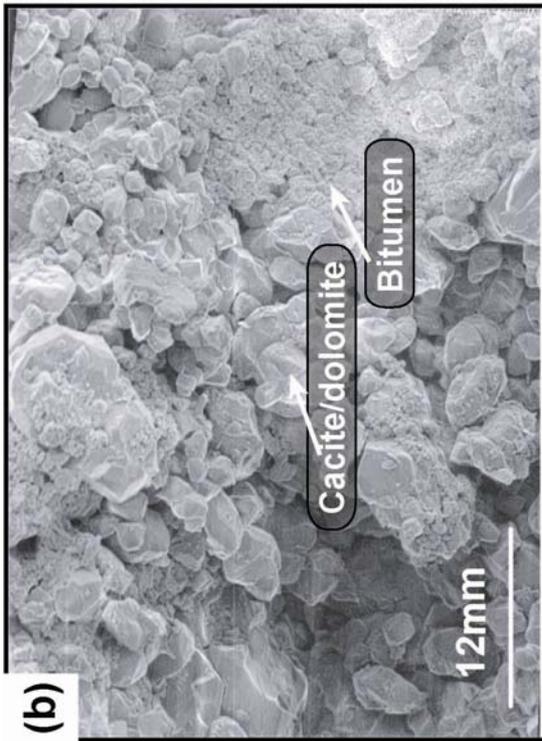


Planche 4. Imagerie du bitume disséminé : Morphologie. MEB

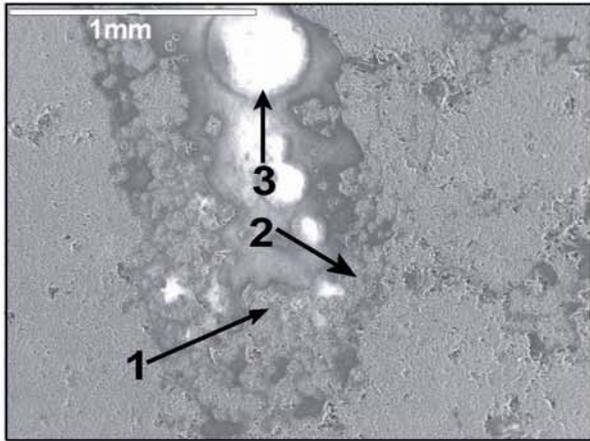
2.4.3.2.2. Bitume tapissant les parois de pores

Ce morphotype de bitume est le plus répandu dans la série d'Angola. Dans presque toutes les zones de porosité le bitume a pu être observé sous la forme d'un matériel tapissant les parois des grains (« pore-lining bitumen »). La porosité visible dans ce cas est assez grande pour être distinguée sous le microscope à un agrandissement de 500x (équivalent à un diamètre de pore d'environ $1\mu\text{m}$). En lumière transmise le bitume apparaît sous forme d'un solide noir et amorphe, offrant un fort contraste avec la porosité ouverte remplie de résine bleu clair, ou avec les éléments minéraux, essentiellement de la dolomite micritique. On observe le plus facilement le bitume tapissant les parois dans les zones de porosité élevée où le diamètre des pores est supérieur à $500\mu\text{m}$. Dans les lames minces horizontales le tapis de bitume autour des parois des pores est assez uniformément distribué dans les pores les plus grands. Par contre, dans les lames minces verticales (par rapport à la profondeur du puits) il y a une plus grande épaisseur de bitume à la base des pores. Il faut noter que le bitume tapissant les parois dans presque tous les cas apparaît comme un enduit ininterrompu sur les parois des pores. Tout en semblant noir et opaque en lumière transmise, le bitume montre un degré variable de réflectance en lumière réfléchie (voir les résultats des mesures de réflectance à la fin de ce chapitre).

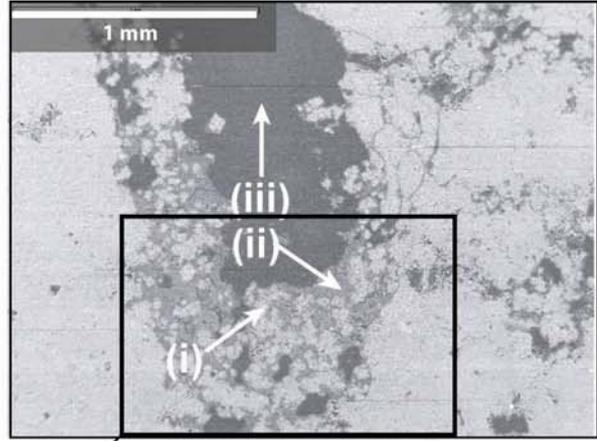
Le bitume tapissant les pores présente est plus épais et plus continu que le bitume disséminé. Les deux types de bitumes peuvent être morphologiquement liés. L'aspect granulaire visible dans le bitume disséminé est encore reconnaissable dans le bitume de revêtement, mais le fond de ce dernier type est beaucoup très lisse. Dans les zones où le bitume a été déposé en grandes quantités, la viscosité du précurseur semi liquide est évidente. Des fils de bitume tapissant les parois de pore peuvent envahir l'espace du pore sous forme de rubans plus ou moins sinueux, depuis les bords. La surface lisse des revêtements de bitume met en évidence l'état liquide du fluide précurseur des bitumes immobilisés dans les pores.

Planche 5

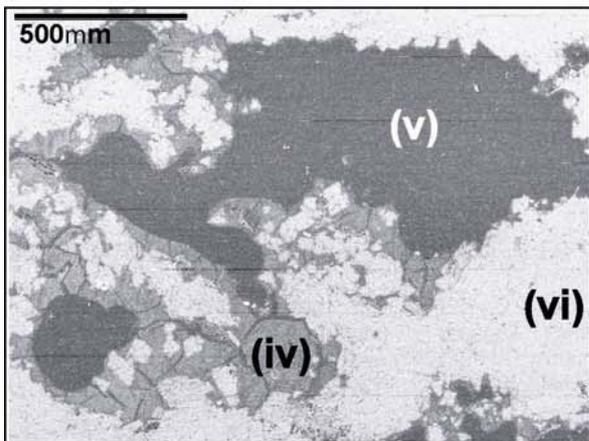
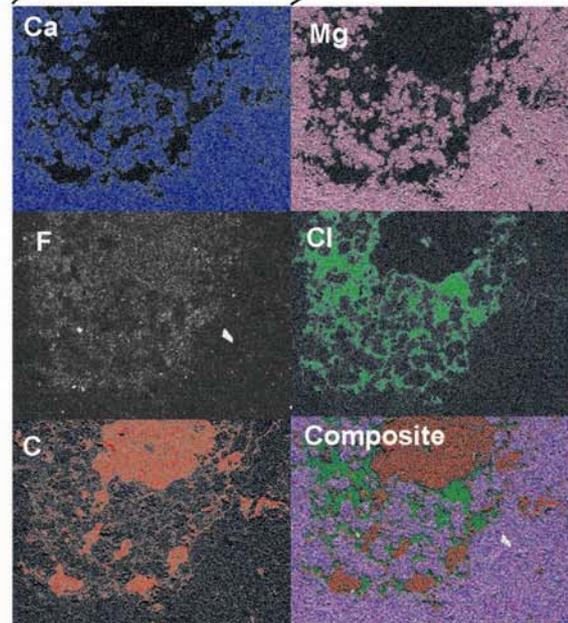
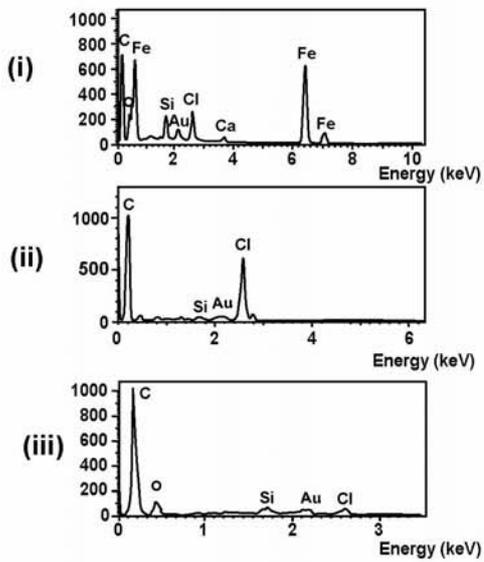
- a) Cette micrographie électronique montre la base d'un pore, dans une lame mince verticale taillée dans une carotte du gisement d'Angola. Les zones très lumineuses sont des artefacts de la distribution non uniforme du film d'or conduisant à une accumulation de charges électriques à la surface de l'échantillon. On note dans cette image le contraste entre les zones imprégnées de bitume solide et la porosité résiduelle restante ouverte. Comme cela a été déjà noté dans d'autres échantillons provenant de l'Oman et d'Abu Dhabi (réservoir de SARB), la porosité résiduelle est limitée à de grandes cavités et des fissures. L'intérieur de la fissure verticale reste ouvert tandis que de petits pores à proximité des parois de la fissure sont complètement bouchés. Il est difficile de savoir si les grains enrobés de bitume sur la longueur verticale de la fissure étaient présents avant la formation de bitume, ou ont été piégés lors de la formation du bitume lui-même.
- b) Cette micrographie électronique prise en mode de détection des électrons rétrodiffusés montre la différence compositionnelle entre les deux phases organiques dont l'inertinite et le bitume. Le bitume de réservoir (ii) semble avoir un poids moléculaire moyen légèrement plus élevé que celui de la résine (iii), peut-être en raison de la présence de quantités significatives d'hétéroatomes plus lourds que le carbone, comme N, S, O, V, Cl. La détection des électrons rétrodiffusés permet l'utilisation de la spectroscopie de dispersion d'énergie, qui révèle un pic fort, mais peu commun, attribué au chlore, dans le bitume. Cet élément provient probablement des dépôts d'évaporites déplacées (par exemple chlorite) de la formation de Loeme en dessous de celle de Pinda (Dolbier, 2001). L'analyse EDS a également indiqué la présence d'argiles dans les agglomérats de grains détachés à la base de la fissure (i).
- c) La cartographie chimique de la même section a confirmé certains des résultats de l'analyse EDS. Un maximum de 6 éléments est détecté pendant un balayage de 2 heures. Le signal peu commun du chlore dans le bitume est intéressant, méritant l'inclusion de cet élément dans l'analyse. D'habitude, le chlore est plus abondant dans la résine, étant utilisé pour distinguer entre celle-ci et la M.O.
- d) Une autre zone du même échantillon observée en mode de détection des électrons rétrodiffusés confirme les observations décrites dans (a). Le bitume (i) est concentré sous forme d'enduits autour des pores les plus grands (ii), le bitume se concentre préférentiellement à la base de ce pore vertical, suggérant un effet de ségrégation par gravitation lors de l'accumulation de bitume.



(a)



(b)



(c)

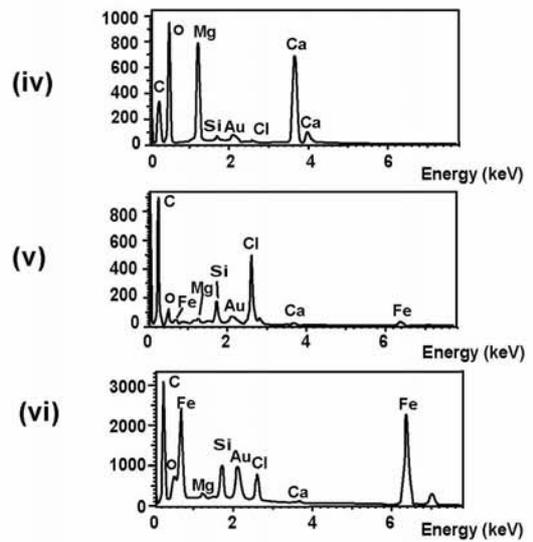


Planche 5. Bitume de revêtement 1: imagerie en MEB et analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie.

Planche 6

- a) Cette micrographie électronique, prise en mode de détection des électrons secondaires, montre l'imagerie en 3D de la surface d'un échantillon d'une carotte du réservoir de la formation de Pinda en Angola. Le bitume (Bi) a des caractéristiques extérieures semblables à celles des échantillons de bitume disséminé (planche 4). La surface du bitume présente la même apparence rugueuse et granulaire mais l'enduit des parois est plus continu et plus épais, d'une épaisseur de 5 à 10 microns. Cette description morphologique rappelle celle du bitume de Lomando (1992). Le bitume semble être fragile, indiquant un degré significatif d'altération thermique. Cette caractéristique physique expliquerait l'absence du bitume sur certaines des surfaces de dolomite, qui auraient perdu leur revêtement de bitume sous l'effet de chocs mécaniques lors de la manipulation de la carotte.

- b) Une deuxième micrographie électronique du même échantillon montre un échantillon de bitume ayant une morphologie semblable au précédent. Le bitume est absent des surfaces externes du fragment de roche ayant été probablement perdu lors des traitements successifs subis par l'échantillon. La partie plus profonde du pore est complète et est presque entièrement enduite de bitume.

- c) Cette micrographie électronique montre la surface d'un autre échantillon de roche provenant d'une carotte angolaise de la Formation de Pinda. Bien que le bitume soit présent sous forme de revêtement, ses caractéristiques visuelles extérieures sont très différentes de celles des deux échantillons précédents. La surface montre un réseau d'alvéoles formé à partir de fils de bitume solidifié entrelacés. Cependant, à une plus petite échelle, chaque fil individuel est lisse, suggérant l'absence de « fines » granulaires dans le précurseur. Il est possible que le précurseur ait été déposé dans des conditions d'écoulement moins dynamique que les précurseurs précédents et/ou qu'il était plus homogène, quoique lourd et visqueux, que les précurseurs dans les exemples 1 et 2 décrits ci-dessus.

- d) Un deuxième échantillon, choisi de la même carotte, montre une meilleure image du tapissage de bitume. La viscosité apparente du fluide précurseur expliquerait l'étranglement préférentiel des entrées des plus petits pores, remarqué dans les observations en microscopie optique. Cependant, la fragilité du bitume massif est suggérée par le développement d'une fissure en son centre (probablement due à la manipulation de l'échantillon).

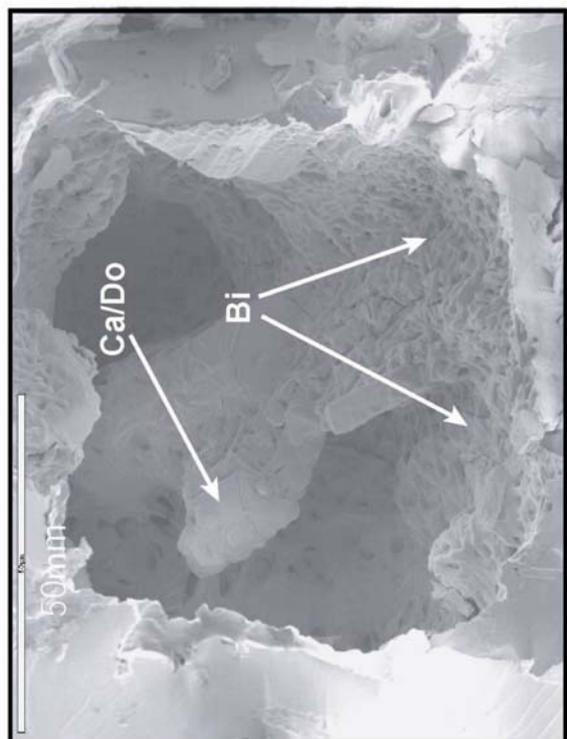
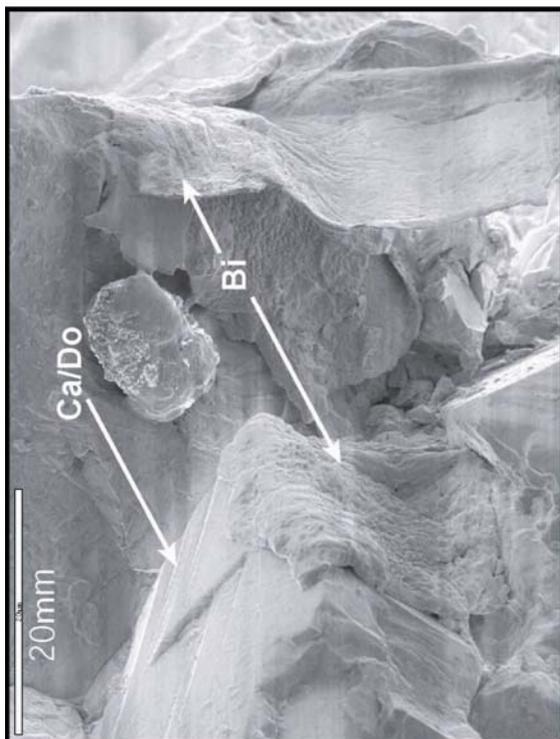
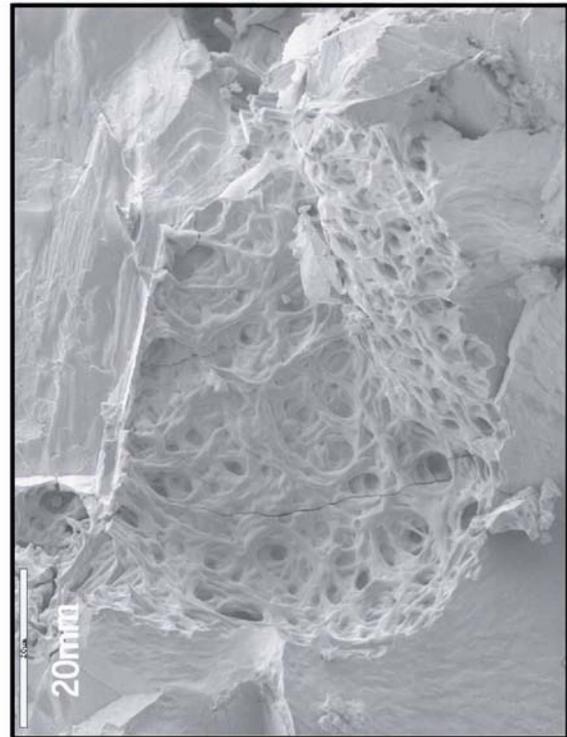
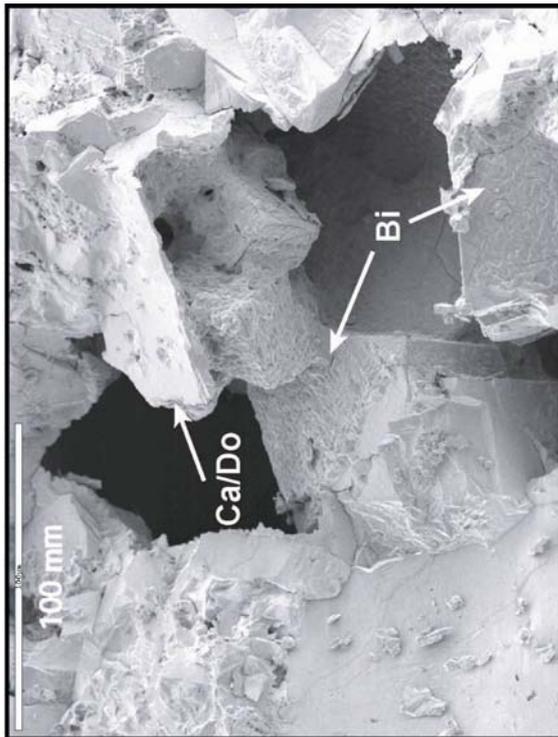


Planche 6. Bitume de revêtement II : morphologie observée en mode détection des électrons secondaires.

2.4.3.2.3. Bitume de remplissage de pores

Dans les zones de porosité réduites, on observe souvent des pores dont les étranglements sont complètement remplis de bitume. Dans ces cas, il n'y a aucune distribution préférentielle de bitume selon l'orientation verticale ou horizontale de la lame mince. Dans quelques échantillons le bitume est cassé. Les ruptures ne semblent pas avoir été remplies de résine et peuvent donc être interprétées comme une conséquence du polissage mécanique. Le bitume contient fréquemment des éléments minéraux, par exemple de petits grains de dolomite micritique. La pyrite est également fréquemment présente, sous forme euhédrique microscopique, ou plus rarement de framboïdes de plus grandes tailles. La plupart du temps les grains de pyrite sont entièrement incorporés dans les corps de bitume, et se sont donc probablement formés postérieurement à la mise en place du bitume. En lumière réfléchie les surfaces de bitume massif montrent un aspect poreux. L'observation des lames minces et des sections polies en lumière polarisée confirme que la majorité des échantillons sont plus ou moins optiquement anisotropes. Seuls les deux échantillons présentant les valeurs de réflectance les plus basses sont isotropes (161448 et 161456). Les bitumes les plus fortement réfléchissants ont montré des microtextures de coke s'étendant d'une mosaïque fine presque amorphe jusqu'à une mosaïque dans laquelle les différents domaines réfléchissants étaient de l'ordre de 5-10 μm .

Dans certains pores les fils de bitume se développent au point qu'un réseau de bitume a presque totalement bouché le pore. Ceci est le plus évident dans des pores, des fissures et des étranglements de petit diamètre.

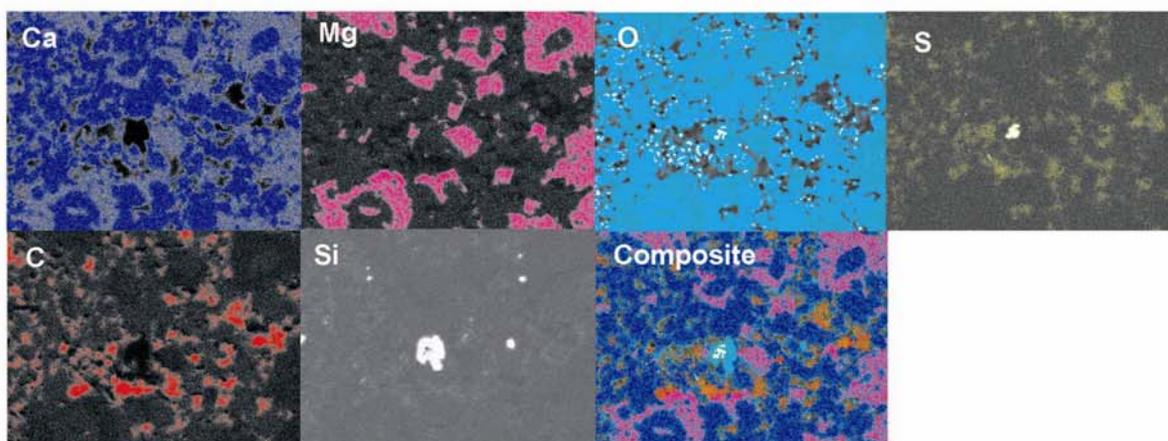
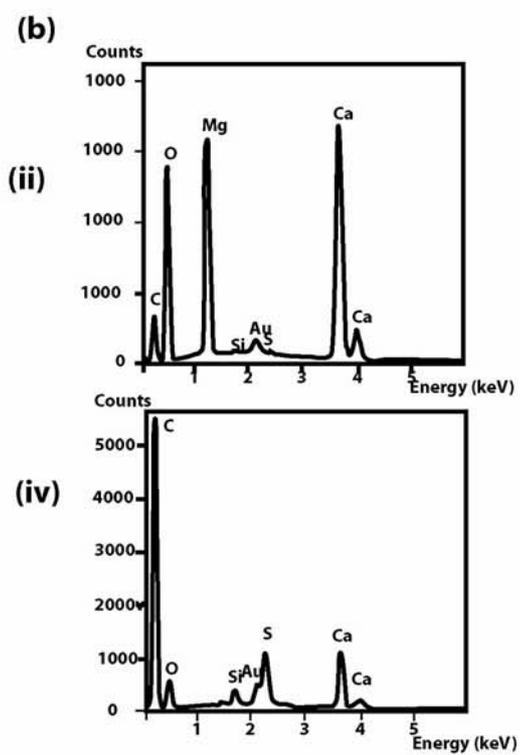
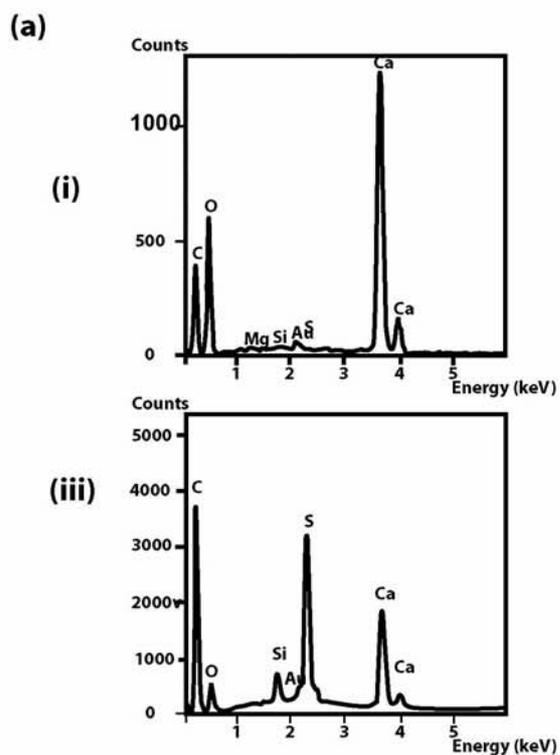
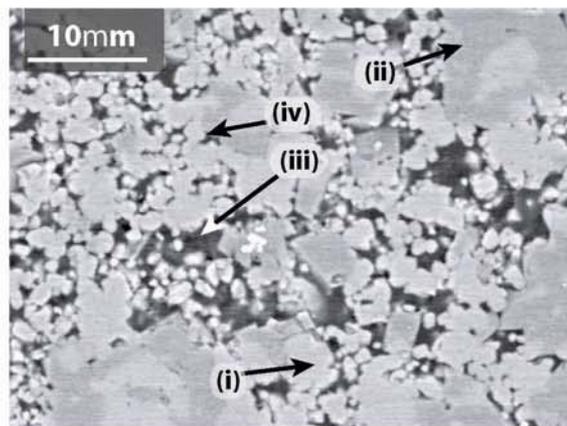
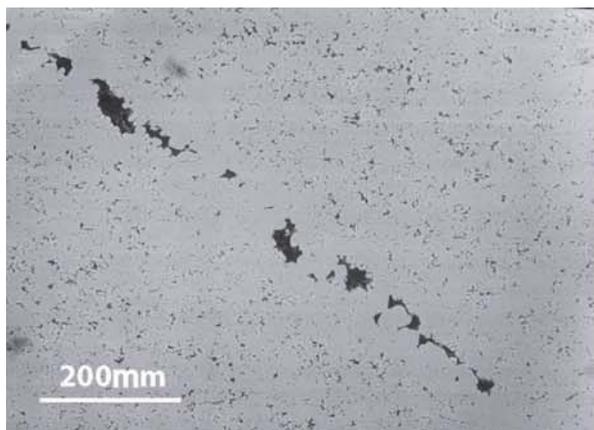
Dans certains cas, ces fils – ou rubans - bitumineux sont cassés, révélant la nature fragile du bitume dans son état actuel. La coupe à travers un tel fil de bitume montre le détail de la structure de l'intérieur du fil de bitume solide. Il est remarquable que la structure du bitume ne soit pas réellement massive mais poreuse (la taille des pores étant de l'ordre de 0,1 μm).

Planche 7

- a) Une fissure remplie de bitume a subi de la dolomitisation important. La porosité est très faible dans cet échantillon provenant de la série des carottes prélevées dans le réservoir de SARB. La spectroscopie de dispersion d'énergie prouve que la matière organique (ii) contient une teneur élevée en soufre, qui est probablement lié de manière chimique ou physique dans le bitume. L'absence de pyrite dans les bitumes de cette série est attribuable à une absence des espèces nécessaires pour la formation de la pyrite, le fer et le soufre (absence de quantités significatives d'anhydrite dans ce réservoir).

- b) Agrandissement des zones de faible porosité vues dans (a) observé en mode de détection des électrons rétrodiffusés. Cette image met en valeur la complexité de l'histoire diagénétique des sédiments dont témoignent plusieurs épisodes de dolomitisation. Il est possible de voir clairement l'ampleur de la dolomitisation (ii) qui se distingue de la calcite (i) par sa couleur plus foncée (due à la masse atomique du magnésium inférieure à celle du calcium). Le teneur en soufre du bitume varie considérablement. Le bitume dans les grands pores (iii) montre souvent un signal beaucoup plus fort, pour le soufre, que le bitume dispersé dans les petits pores (iv).

- c) La balayage en mode « EDS » (Energy Dispersive Spectroscopy) a permis de construire des cartes élémentaires dans le secteur représenté dans la micrographie b). La présence de la silice est probablement un artefact de la préparation de l'échantillon lors de la polissage de la lame mince. Du soufre est distribué dans toute la matière organique, suggérant son origine et sa nature minérales (par exemple sous forme de pyrite).

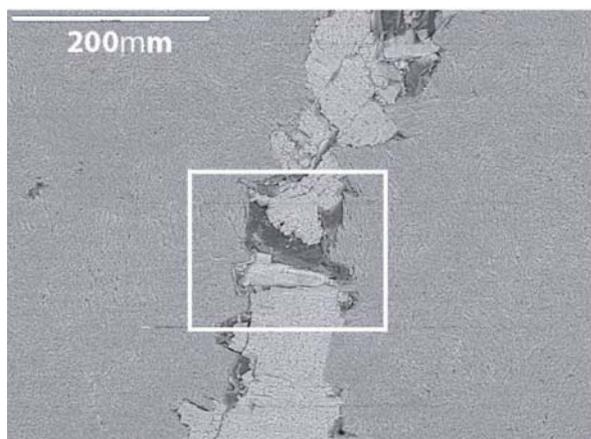


(c)

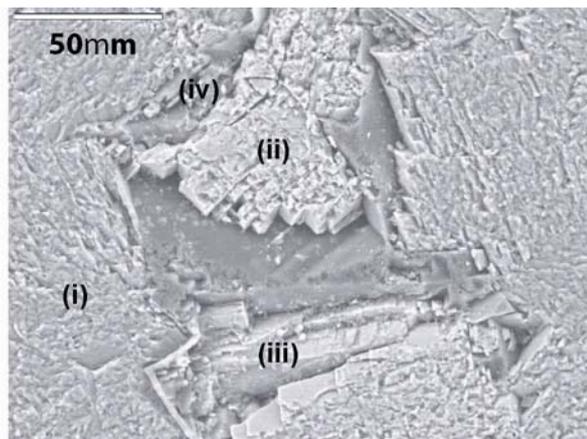
Planche 7 Bitume de remplissage I : imagerie par MEB et composition élémentaire.

Planche 8

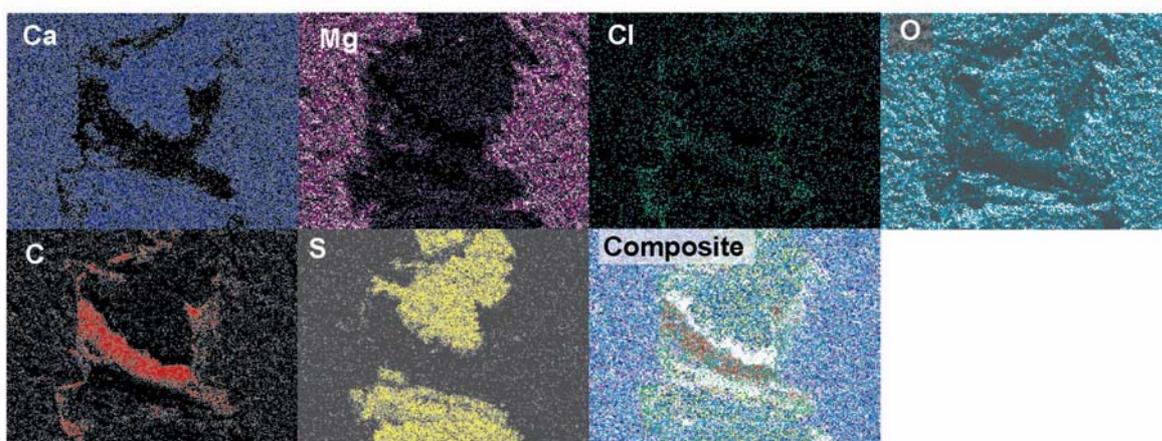
- a) Cette micrographie électronique, prise en mode de détection des électrons secondaires, montre un autre exemple de bitume de revêtement (a), cette fois dans un réservoir de la formation de Pinda, en Angola. L'imagerie en mode de détection des électrons secondaires montre le contraste marqué entre le faciès de la dolomite (b) et les minéraux diagénétiques (c) coexistant dans la fissure verticale avec des dépôts de bitume solidifié. L'analyse par EDS confirme la présence de la dolomite autour de la fissure, de même que du bitume dans la fissure.
- b) La deuxième image est un agrandissement de la zone entourée (voir carré (a)), observée en mode de détection des électrons secondaires. Cette zone a été choisie pour l'analyse par cartographie élémentaire, affichée ci-dessous dans la série d'images en couleurs pour discerner la distribution spatiale des éléments. Ces images offrent un bon contraste entre la matrice de carbonates (i), le bitume (ii) et les minéraux coexistant dans la fissure verticale. Ces derniers incluent l'anhydrite (iv), probablement d'origine évaporitique, et des argiles (iii) suggérées par la présence des éléments tels que Cl, Al, Fe, Si, Mg, K, Na (voir les spectres EDS).
- c) Des images en fausses couleurs de b) montrent clairement la distribution des constituants minéraux et organiques. La matrice de carbonate se compose principalement de dolomite (cf les cartes élémentaires de Mg, Ca, et O). La matière organique est concentrée dans la fissure au centre de l'image et contient une quantité significative de Cl, qui a été probablement incorporé aux dépens des évaporites des formations sous-jacentes, dont le Loeme, qui est connu pour avoir subi des mouvements d'halocinèse. Des évaporites sont également trouvées réprécipitées sous forme d'anhydrite (CaSO_4) dans le faciès du réservoir.



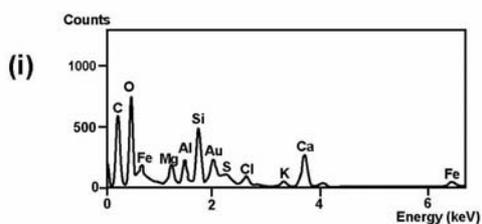
(a)



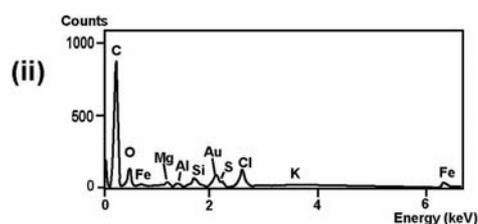
(b)



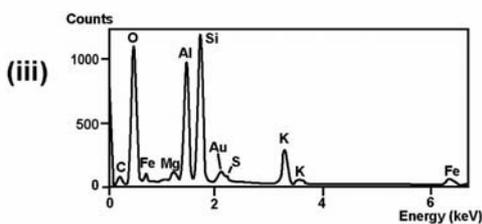
(c)



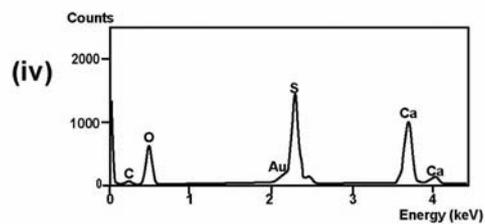
(i)



(ii)



(iii)

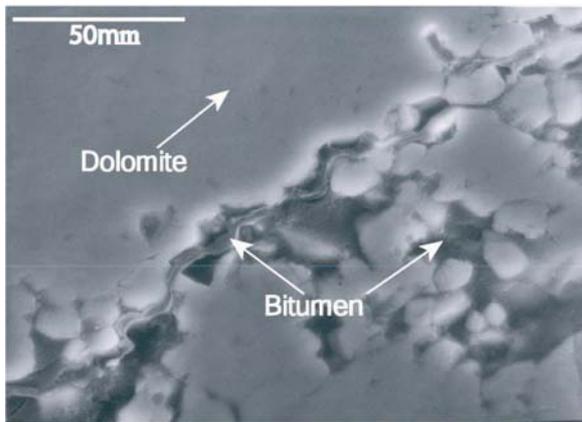


(iv)

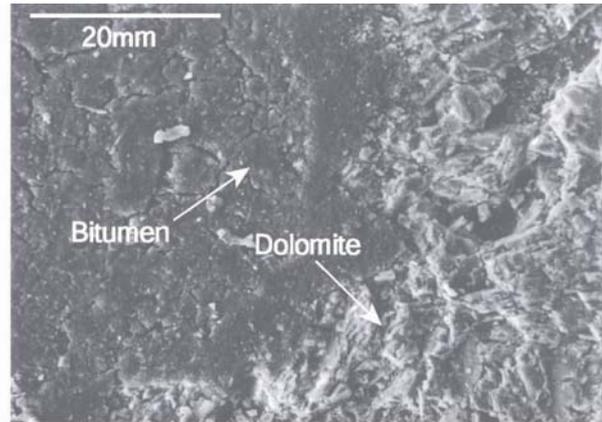
Planche 8. Bitume de remplissage II : imagerie par MEB et composition élémentaire.

Planche 9

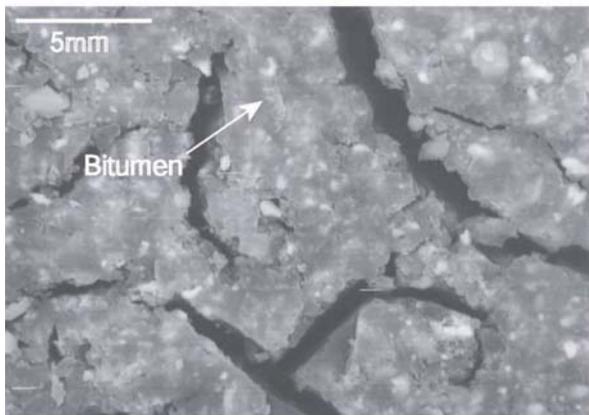
- a) Cette image de la structure d'un échantillon du réservoir de SARB ,à Abu Dhabi, est mal résolue mais néanmoins montre un fil de bitume solide traversant une fissure en diagonale. Le bitume occupe également un grand pourcentage de la porosité. Les plus grands pores ont tendance à rester ouverts au centre, suggérant que l'accumulation de bitume soit initiée depuis les parois vers le centre. Plus élevée est la maturité, moins l'écoulement des hydrocarbures dans la roche réservoir sera visqueux et riche en produits lourds.
- b) Un pore rempli de bitume dans la formation angolaise de Pinda montre la morphologie de la surface du bitume, et celle de la dolomite (vue en mode de détection des électrons secondaires). Les fissures dans le bitume attestent de son caractère devenu fragile sous l'influence des changements thermiques.
- c) Une image agrandie de ce type de bitume met en valeur les fissures dans le bitume. Le bitume a une composition assez visuellement hétérogène. La matière particulaire sur la surface est probablement un artefact dû au polissage avec de l'alumine. Les particules incrustées dans le bitume, cependant, sont probables des minéraux piégés dans le bitume lors de sa solidification, ou des « fines » de paléobitume pareillement piégées.
- d) Un agrandissement plus poussé permet la différenciation entre la contamination par les particules d'alumine et le faciès naturel. Le caractère hétérogène du bitume est certifié par son aspect floconneux.
- e) Cette micrographie électronique est mieux résolue que les précédentes et permet la distinction sans équivoque entre la phase minérale et le bitume. Le bitume présent dans la fissure verticale y constitue une couche épaisse et continue.
- f) L'agrandissement du secteur dans le carré (voir (e)) montre le bitume enduisant la fissure, et permet même la mesure son épaisseur (de l'ordre de 10 μ m). Bien que ce bitume ne remplisse pas complètement le pore, l'image fournit une excellente perspective de l'évolution du processus de blocage du pore, depuis les parois vers le centre, par une huile épaisse et visqueuse.



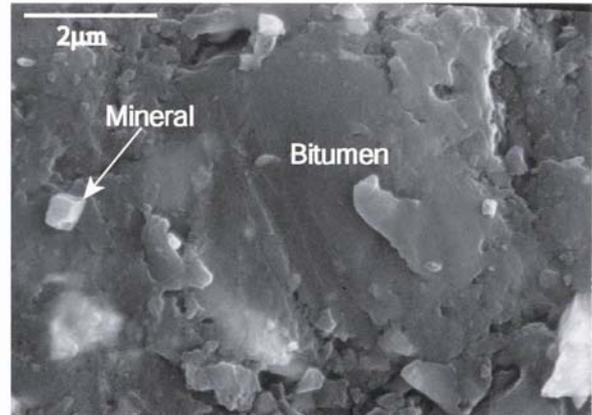
(a)



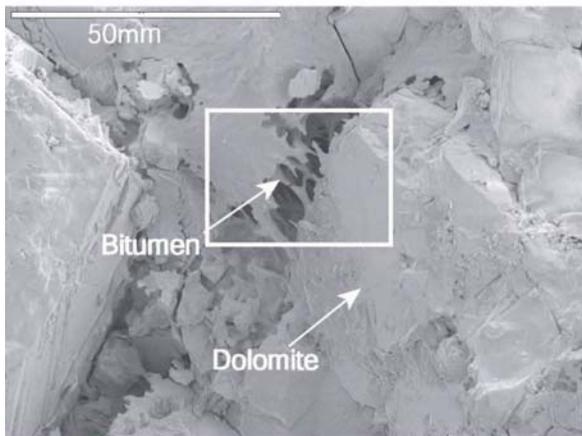
(b)



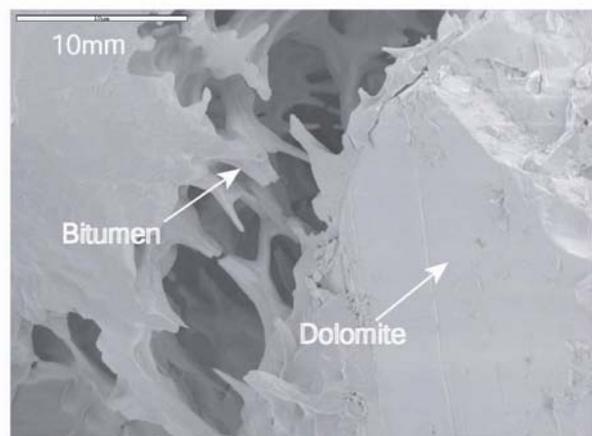
(c)



(d)



(e)



(f)

Planche 9. Bitume remplissant III : Morphologie.

2.4.3.3. Ultrastructure du bitume insoluble de réservoir

L'ultrastructure du bitume désigne l'organisation de la matière organique à l'échelle en dessus celle observé dans la microscopie photonique voir la définition dans section 2.3.2.3. Spécifiquement, le degré d'organisation moléculaire est directement lié à la formation des unités structurales de base (USB) (voir Rouzaud & Oberlin (1990) pour une définition des USB). La microstructure de la matière organique décrit l'organisation de la MO à une échelle intermédiaire, d'un ordre de grandeur plus élevé (nm- μ m) que celle des USB. La microstructure est caractérisée par l'organisation des USB parallèlement à un plan commun, formant des "domaines moléculaires d'orientation" (DOM). La formation de ces DOM est un des contrôles fondamentaux de la réflectance de la matière organique (Rouzaud & Oberlin, 1990). L'étude en microscopie électronique à transmission (MET) de la série des bitumes étudiés n'a été possible qu'*a posteriori*, à la suite d'un traitement thermique destiné à rigidifier la structure moléculaire. C'est-à-dire que les bitumes naturels ont des structures de pré-coke et ne sont donc pas suffisamment réfractaires pour être analysés directement en MET.

2.4.3.3.1. Ultrastructure analysée par le DRX

La diffraction des rayons X est une autre technique souvent utilisée en cristallographie pour l'identification des structures bien organisées. La nature mal cristallisée de la matière organique de la série des bitumes naturels étudiée est soulignée par la comparaison de diffractogrammes typiques de bitume et de graphite. En dépit du manque d'organisation structurale dans les bitumes de la série naturelle, le pic d_{002} présente une suffisamment bonne résolution pour permettre le calcul des paramètres structuraux de D et de N, correspondant respectivement à l'espacement entre les feuillets aromatiques (graphènes) et le nombre moyen de feuillets empilés dans une seule unité structurale de base (USB).

Le pic d_{010} est perceptible dans certains échantillons les mieux organisés mais il n'est pas assez bien défini pour permettre la mesure précise de sa largeur à mi-hauteur. Cette mesure est utilisée pour calculer l'extension latérale moyenne des feuillets aromatiques dans les USB. Cependant, d'après le tableau 3, il y a une petite, mais significative, variation de l'espacement de feuillets intercalaires dans les USB. Le nombre moyen de couches dans chaque USB est tellement petit qu'une différence de 2 feuillets est malheureusement négligeable pour être ressentie en termes de réflectance de bitume.

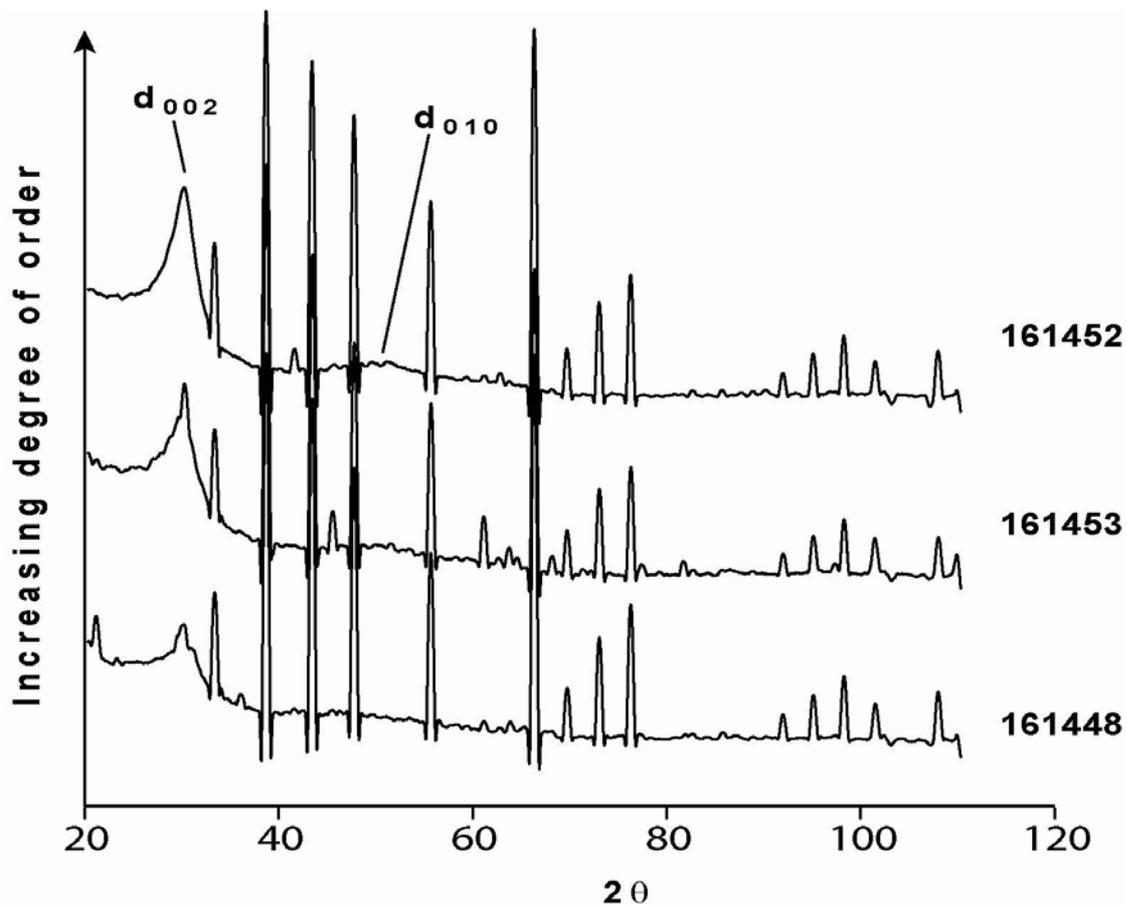


Figure 32. Diffractogrammes de RX de bitumes de la série naturelle. Les paramètres structuraux d , N et L_c sont calculés à partir des pics d_{002} et d_{010} .

Echantillon	d_{002} (Å)	L_c (Å)	N_{moyen}
161446	3,46	15,74	4,55
161447	3,46	n/d	-
161448	3,47	16,86	4,86
161449	3,49	13,88	3,98
161450	3,46	14,76	4,26
161451	3,47	13,89	4,00
161452	3,47	15,74	4,54
161453	3,46	19,67	5,68
161454	3,46	n/d	-
161455	3,47	13,89	4,00
161456	3,46	15,74	4,55

Tableau 3. Paramètres structuraux de bitumes de réservoir d'Angola d'après leur analyse aux DRX.

Des exemples de diffractogrammes produits par des bitumes matures ($PR_{\max}=1,63$; échantillon 161452) et immature ($PR_{\text{moyen}}=0,56$; échantillon 161448) est donné dans la figure 32. Par rapport au diffractogramme du graphite, les échantillons sont très peu ordonnés. En d'autres termes, comparée à la structure cristalline d'un graphite fortement organisé (dont la réflectance est de l'ordre de 10-15% R_0), celle des bitumes naturels apparaît mal organisée. Cependant, une étude qualitative de l'ampleur du développement des USB dans ces échantillons donne des informations utiles pour la comparaison de la structure des différents bitumes et pour l'évaluation des effets structuraux sur les propriétés de réflectance.

2.4.3.4. MET: visualisation directe de l'ultrastructure

L'analyse a été effectuée sur 3 échantillons, choisis selon la valeur de leurs rapports H/C et O/C. Il est important de rappeler que la visualisation par MET et l'analyse du degré d'ordre aromatique ont été conduites sur les bitumes cokéfiés ayant subi un traitement thermique à 1000°C (voir 2.3.2.3). Alors que le terme de « bitume » se rapporte aux bitumes de réservoir dans leur état naturel, non pyrolysé, celui de "bitume cokéfié" se rapporte au résidu ayant subi un traitement thermique. Ce bitume cokéfié ne doit pas être confondu avec le pyrolysé insoluble produit au cours de la pyrolyse en milieu fermé, et qui constitue l'objet du chapitre 3.

Le premier échantillon (161454) contient une quantité élevée de d'oxygène et d'hydrogène relativement aux autres bitumes de réservoir dans la série naturelle (voir figure 24). L'analyse *a posteriori* prouve que le coke formé à l'issue du traitement thermique de ce bitume à 1000°C est non-graphitisant à cette température. Le degré d'orientation mutuelle des USB est très faible : le coke est turbostratique. Ceci est indiqué par l'absence d'agrégats de points lumineux (correspondant aux USB) en microdiffraction électronique, et par la similarité entre les zones d'illumination/extinction quand l'orientation du faisceau d_{002} est tournée de 90° (voir la planche 10). La première particule de bitume cokéfié (planche 10 : a, b, c,) est presque entièrement amorphe. Les DOM correspondent aux classes de coke 1 à 2 (Rouzaud & Oberlin, 1990), dont l'ordre aromatique à courte distance est d'environ 0-100Å seulement. La deuxième particule (planche 10 : d-f) montre des DOM légèrement plus grands mais les structures aromatiques sont toujours néanmoins très mal ordonnées.

Le deuxième échantillon (161450) a subi une analyse *a posteriori* en MET en fond noir. Il se situe à l'inflexion de la courbe d'évolution de H/C - O/C des bitumes naturels (figure 24). Par

conséquent une proportion significative de composés NSO a été expulsée, mais le bitume naturel reste toujours relativement riche en hydrogène. Par rapport au premier échantillon, les particules de bitume (161450) cokéfié dans la planche 11 montrent un degré d'ordre largement plus élevé. Ceci est mis en évidence par la taille des DOM qui correspondent aux classes de coke 5 à 6 dans la première particule (planche 11a-c) et aux classes de coke 8 à 9 dans la deuxième particule (planche 11d, e). Les DOM semblent les mieux développés autour des bords des particules, mais il s'agit simplement d'un artefact analytique dû à l'épaisseur non uniforme des particules visibles. Les agrégats d'USB les plus développés et les mieux mutuellement orientés sont les plus visibles dans le deuxième exemple de bitume cokéfié (11d, e). Quand le faisceau d_{002} est tourné de 90° il y a des zones d'extinction évidentes correspondant aux DOM dans différents plans d'orientation et qui diffractent le faisceau d'électrons sous l'angle de Bragg.

Le troisième échantillon de bitume naturel (161446) observé est le plus mature selon le diagramme de Van Krevelen (voir la planche 12f). Le craquage thermique a réduit les rapports H/C et O/C. Comparé aux bitumes solubles immatures et aux huiles, qui ont typiquement des rapports $H/C > 1,0$, la différence en teneur en H entre les échantillons 161454 et 161450 n'est pas très importante (une réduction de H/C de 0,72 à 0,62). Cependant, selon l'analyse en MET du bitume cokéfié, cette différence de H/C semble être néanmoins significative. La planche 12 montre deux vues du même bitume (161446) dans lesquelles les cokes montrent un degré d'ordre intermédiaire, correspondant aux classes de coke 5 à 6 (Rouzaud & Oberlin, 1990) c'est-à-dire des DOM ayant une extension latérale de 250-500Å.

Le caractère anormalement lumineux des bords des particules en mode fond noir est le plus probablement un artefact dû à la présence de pyrite dans le bitume naturel. Lors de la cokéfaction (traitement thermique à 1000°C) il est peut-être transformé en pyrrhotite sous l'effet du traitement thermique (Gryglewicz *et al.* 1996). Quel que soit l'explication de l'origine de cette forte réflectance des bords des particules, il est évident que ces zones ne sont pas représentatives de la structure aromatique globale du bitume cokéfié.

Même en écartant les effets analytiques dus à l'épaisseur variable des particules, le degré d'ordre aromatique n'est pas uniforme dans les différentes particules de coke de bitume du même échantillon, ni égal au sein de la même particule. L'aptitude à la cokéfaction (plus précisément, le potentiel de graphitisation) du bitume dépend probablement de plusieurs facteurs, tels que la présence des minéraux, de la composition en NSO et de la maturité thermique.

Planche 10

- a) Image en MET en fond clair d'une particule de l'échantillon 161454 de bitume après traitement thermique à 1000°C, par pyrolyse en système ouvert.
- b) Image en fond noir de la même particule. La luminosité de l'échantillon est presque homogène, indiquant un degré d'ordre très bas des USB aromatiques.
- c) La même image avec l'ouverture du faisceau d_{002} tournée de 90° par rapport à l'image précédente illumine les USB qui sont orientées perpendiculairement à celles affichées dans (b). Le manque de différence entre les deux images est indicatif de la nature amorphe de cet échantillon.
- d) Une autre particule du même échantillon de bitume cokéfié est observée en mode fond noir de d_{002} . Les agrégats des USB sont très petits, correspondant aux DOM des classes de coke 1 ou 2.
- e) La même particule après rotation de l'ouverture de 90° confirme la nature non-graphitisante de la particule de coke, car les zones d'extinction des DOM sont très petites.
- f) Le diagramme de Van Krevelen des bitumes naturels non-traités thermiquement, indique la composition élémentaire de l'échantillon 161454 et d'autres bitumes de réservoir de l'Angola.

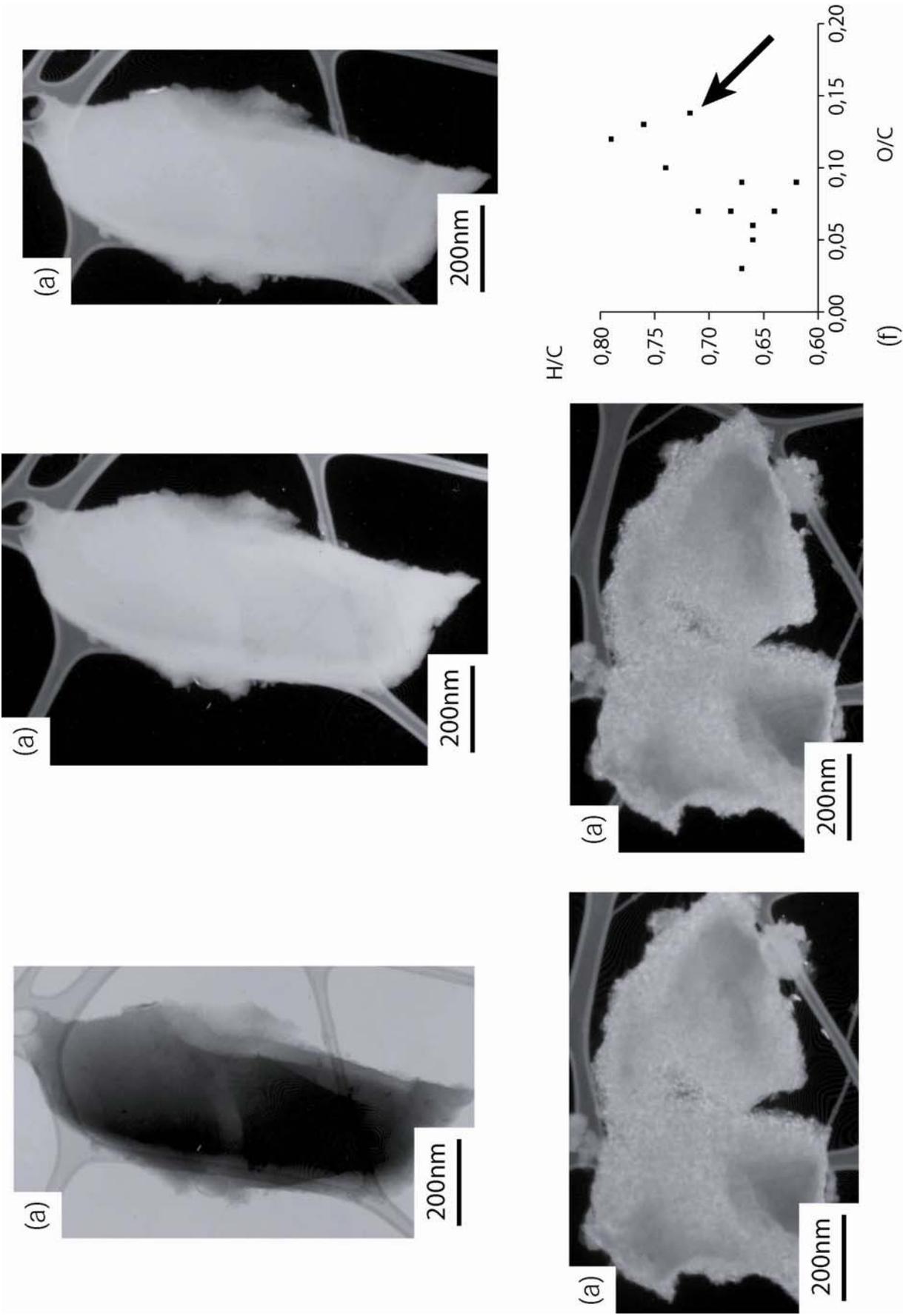


Planche 10. Analyse des bitumes naturels ayant subi un traitement thermique à 1000°C. MET, d002, fond noir.

Planche 11

- a) Micrographie électronique en fond clair de l'échantillon 161450 de bitume de réservoir angolais après traitement thermique à 1000°C, par pyrolyse en milieu ouvert.
- b) Image (a) d_{002} , fond noir, du même champ de vue. Notez la formation des DOM de taille intermédiaire aux bords des particules. Le centre semble être amorphe bien que l'image témoigne d'une faible orientation soit plutôt due à l'épaisseur de l'échantillon qu'à la variation de la taille des DOM.
- c) Le même champ que celui observé dans (a) et (b) mais avec l'ouverture du faisceau d_{002} tourné à 90° par rapport à (b). Cette image montre de plus grands agrégats d'USB formant des DOM correspondant aux classes de coke 5 à 6.
- d) Image d_{002} en fond noir d'autres particules du même échantillon, confirmant que les tailles de DOM ne sont pas uniformes dans toutes les particules. La petite particule du côté gauche montre de grands DOM correspondant aux classes de coke 8 à 9, d'après l'échelle de grandeur des DOM de Rouzaud & Oberlin (1990).
- e) Le même champ que (d) visualisé avec l'ouverture du faisceau d_{002} tourné de 90° met en valeur le contraste entre les agrégats d'USB visibles sous cette orientation de faisceau par rapport à ceux visibles en (d).
- f) Le diagramme de Van Krevelen montre la composition élémentaire de l'échantillon 161450 par rapport aux autres bitumes de réservoir d'Angola.

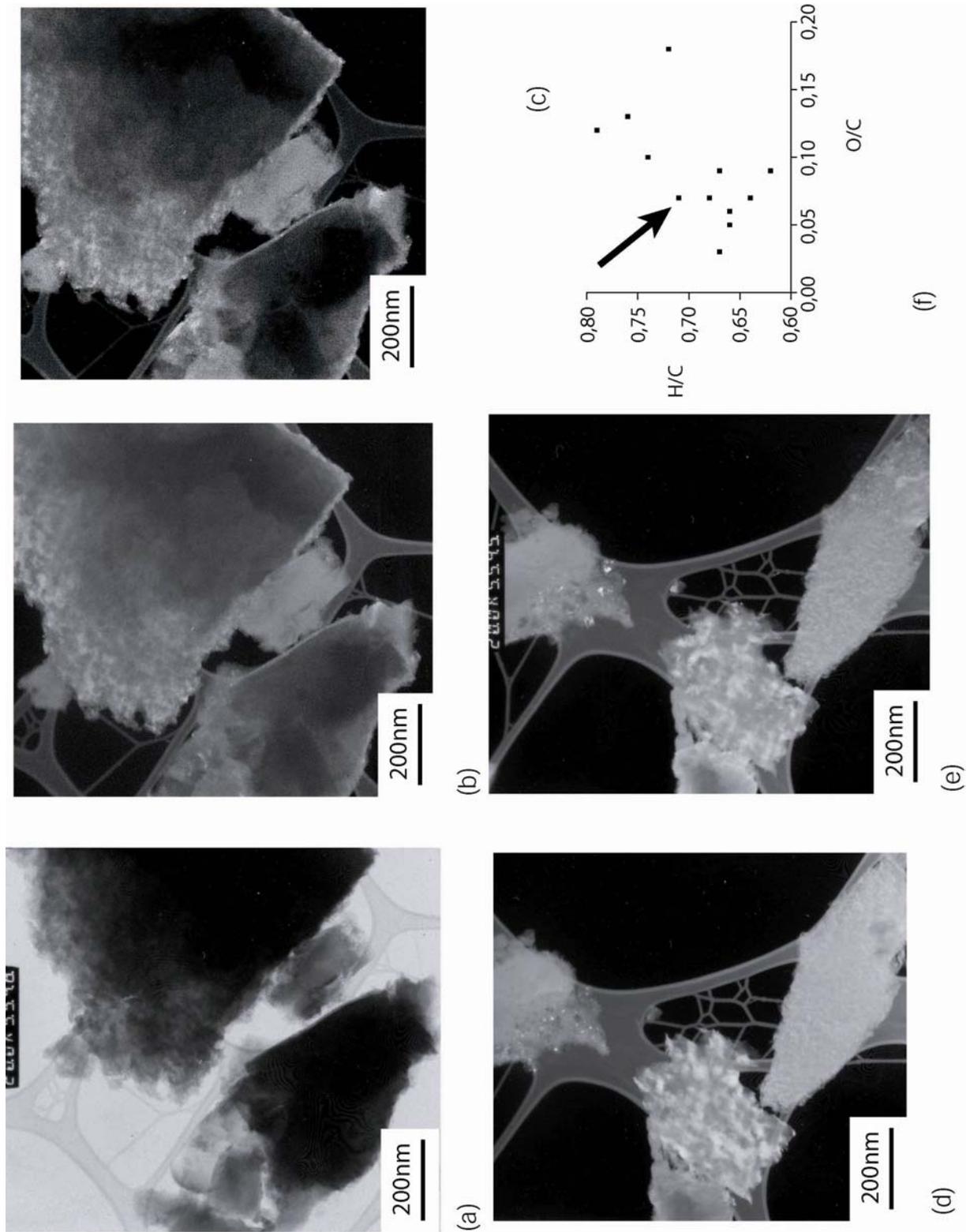


Planche 11. Analyse des bitumes naturels ayant subi un traitement thermique à 1000°C. MET, d002, fond noir.

Planche 12

- a) Image en mode fond clair du bitume 161446 chauffé à 1000°C, en milieu ouvert. La flèche indique la présence de minéraux (probablement pyrite ou pyrrhotite) qui restent dans le bitume après sa déminéralisation, à cause de leur résistance à l'attaque acide.
- b) Image (a) en mode d_{002} en fond noir. Les taches de diffraction visibles aux bords de la particule correspondent aux classes de DOM de coke 1 à 5. Les bords très lumineux autour du minéral situé du côté gauche de l'image sont soit des artefacts, soit, probablement, dûs aux effets catalytiques de la pyrite/pyrrhotite sur la formation de coke.
- c) Le même champ de vu après rotation de l'ouverture du faisceau d_{002} de 90°. Les bords de la particule de coke montrent une organisation intermédiaire des USB comparée à celles des deux bitumes précédents (planches 10 et 11).
- d) Image en mode d_{002} fond noir d'une autre zone du même échantillon de bitume cokéfié qu'en (a)-(c). Les graphènes dans cet échantillon sont désordonnés bien que des DOMs de classe de coke 1 à 3 soient perceptibles.
- e) Même image que dans (d) après rotation de 90° de l'ouverture du faisceau d_{002}
- f) Diagramme de Van Krevelen indiquant la composition élémentaire de bitume de réservoir 161446.

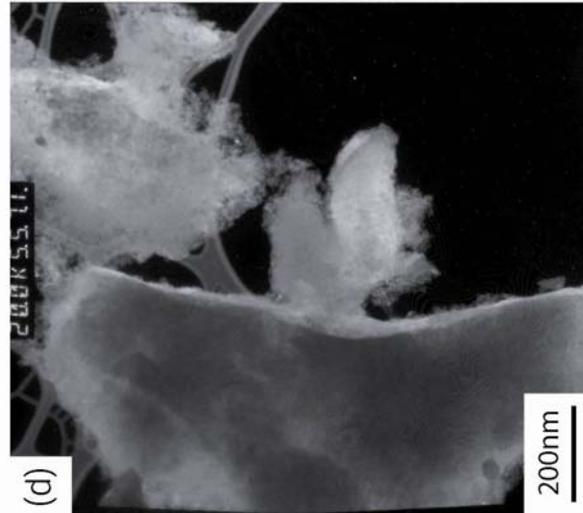
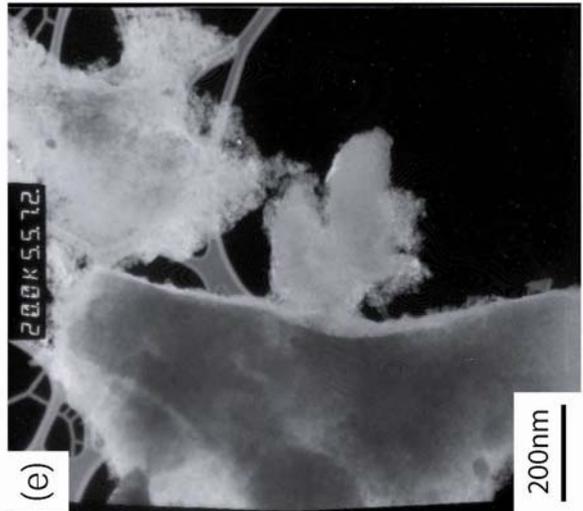
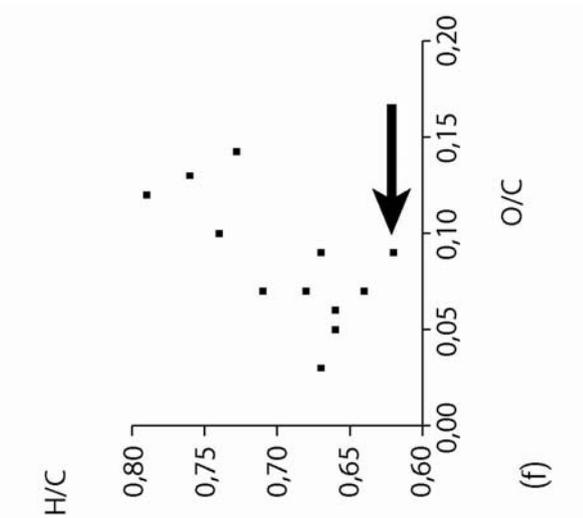
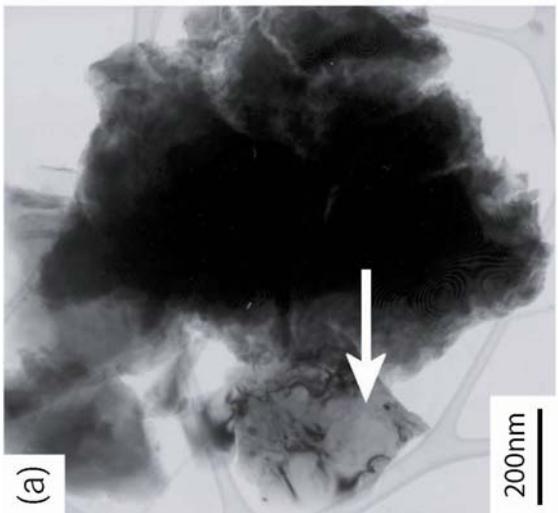
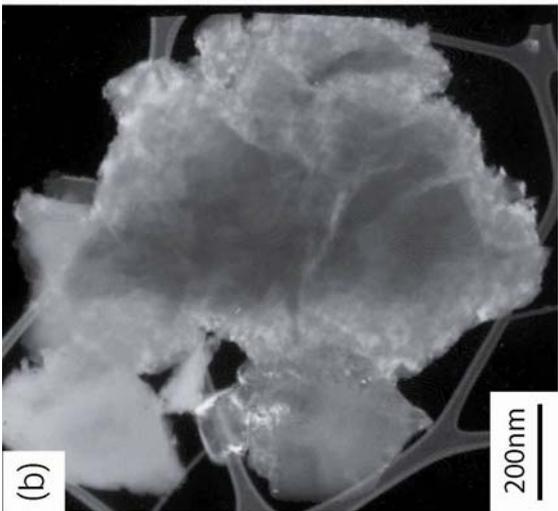
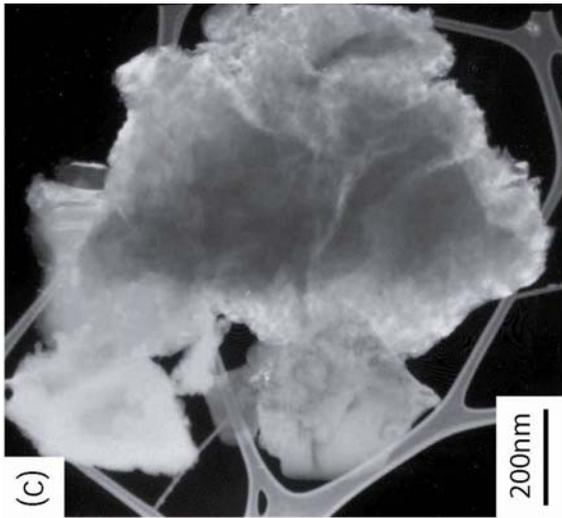


Planche 12. Analyse des bitumes naturels ayant subi un traitement thermique à 1000°C. MET, d002, fond noir.

2.4.4. Mesure de la maturité thermique des bitumes d'après celle de leur réflectance

La mesure de la réflectance de la vitrinite est largement utilisée pour déterminer la maturité thermique de la matière organique dans les sédiments et les roches. Dans cette thèse cette méthode, exposée brièvement dans la section 1.2.2.1, est appliquée au bitume insoluble de réservoir. La figure 33 présente les résultats de la mesure de la réflectance des bitumes de l'Angola. Parmi les échantillons de cette série trois sont optiquement isotropes. Leurs histogrammes de réflectance moyenne sont alors monomodaux, avec des modes voisins de 0,56%, 0,71% et 1,44% SHR_0 , respectivement. Tous les autres échantillons sont optiquement anisotropes donc leurs histogrammes de populations de valeurs de réflectance (présentés dans l'Annexe 2) montrent deux maxima. Le biréflectance a tendance à augmenter en fonction de la réflectance R_0 , bien que cette tendance ne soit pas uniforme pour tous les échantillons. Des explications possibles pour expliquer l'évolution de la réflectance dans ces divers échantillons sont discutées et comparées aux valeurs de réflectance obtenues sur des bitumes insolubles synthétisés artificiellement (sujets des chapitres 3 et 4). Les échantillons de bitumes provenant d'Abu Dhabi et d'Oman présentés ci-dessous ont constitué des témoins intéressants car ils semblent n'être pas graphitisants et restent isotropes aux valeurs élevées de réflectance ($>2.5\%$ SHR_0), contrairement aux bitumes d'Angola en grande partie anisotropes.

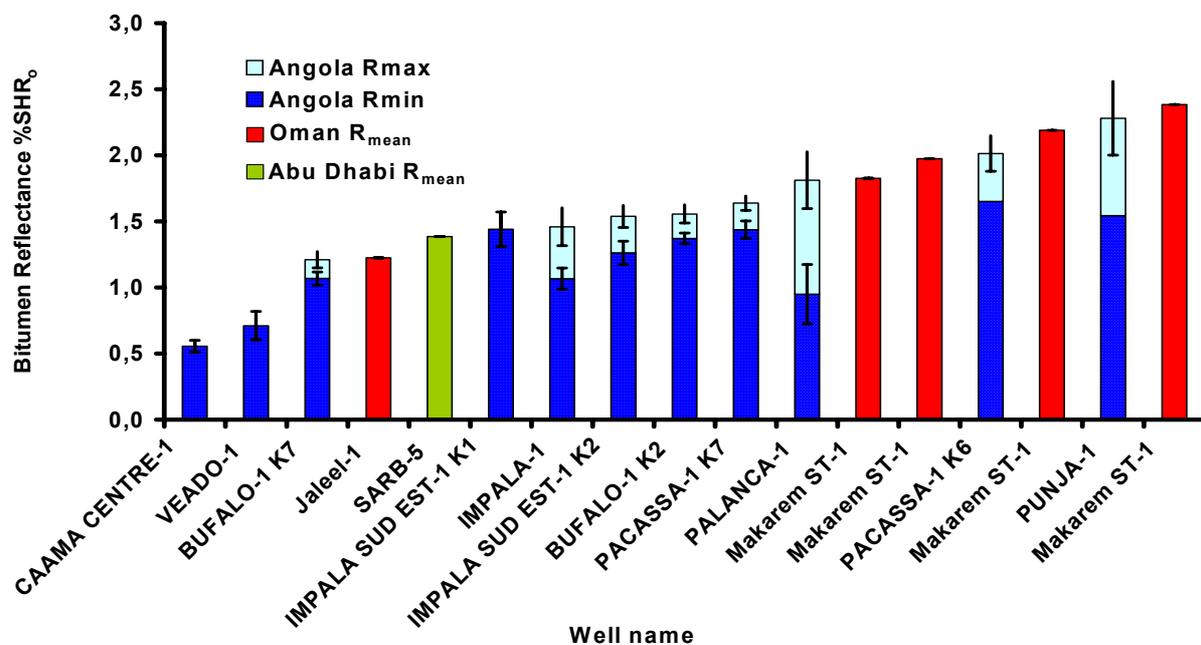


Figure 33. Valeurs de la réflectance dans la série des bitumes naturels. Les barres d'erreur ont été calculées à partir de l'écart type des distributions bimodales gaussiennes de biréflectance. Des résultats d'études précédentes de l'IFP sur des gisements d'Oman sont montrés à titre de comparaison.

La signification de la mesure de la réflectance des bitumes en tant qu'outil potentiel pour le calage des histoires thermiques des bassins sédimentaires dans l'exploration pétrolière a été discutée dans le premier chapitre. Plusieurs études ont rapporté des corrélations entre la réflectance des hydrocarbures solides et celle de la vitrinite (Buchardt & Lewan, 1990; Gentzis & Goodarzi, 1990; Pawlewicz & King, 1992; Bertrand, 1993; Khavari-Khorasani & Michelsen, 1993; Landis & Casteño, 1995; Riediger, 1993).

Ce qui suit ajoute à ces éléments bibliographiques les résultats obtenus dans ce travail afin de confirmer, ou d'infirmer, si les valeurs de réflectance obtenues pour la série naturelle des bitumes étudiés présentent une corrélation linéaire positive avec celles de vitrinites ayant subi la même histoire thermique. La réflectance des bitumes est souvent désignée dans la littérature sous le nom de Solid Hydrocarbon Reflectance (SHR_o) ou Réflectance des Hydrocarbures Solides. Ce dernier terme est adopté dans cette thèse pour la distinguer de la réflectance de la vitrinite (VR_o).

En l'absence de données sur la réflectance de la vitrinite dans les faciès de réservoir contenant le bitume solide, nous avons choisi de modéliser la réflectance de la vitrinite en utilisant le logiciel GENEX[®] de modélisation des histoires thermiques unidimensionnelles. L'utilisation des données modélisées plutôt que des valeurs de VR_o factuelles introduit un élément significatif d'incertitude dans l'étude; les résultats seront donc, au mieux, approchés et acceptés avec prudence. Pour les paramètres modélisés on l'a supposé que le flux thermique était constant (c'est-à-dire que tous les sédiments se comportent avec des propriétés de conductivité thermique idéales). La vitrinite modélisée a été choisie comme un constituant d'un kérogène de type IV (c'est-à-dire qu'il n'y a eu ni de genèse ni d'expulsion d'hydrocarbures dans la vitrinite. L'histoire de l'enfouissement a été reconstituée, d'après des données de puits fournies par Elf Aquitaine. Ces données thermiques ponctuelles sur la température en fonction de l'âge du sédiment ont été converties en profils de température en fonction de la profondeur (voir des données dans l'Annexe 2) en se référant aux logs sédimentaires également fournies pour les 11 échantillons de l'Angola par Elf Aquitaine. Ce profil de la température en fonction de la profondeur permet de modéliser l'évolution de la réflectance de la vitrinite en fonction de son enfouissement et de comparer les valeurs obtenues aux valeurs mesurées à partir des bitumes solides de réservoir à une profondeur équivalente.

Une étude précédente sur les pyrobitumes dans des réservoirs de grès en Oman (Huc *et al.* 2000) a fourni 5 échantillons de bitumes de réservoir supplémentaires, de maturité thermique différente provenant de deux puits (Jaleel-1 et Makarem ST-1). Les valeurs mesurées de

SHR_o ont été intégrées à notre étude ainsi que les histoires thermiques des deux puits, permettant, au total, la modélisation de la réflectance de la vitrinite puis la corrélation VR_o vs SHR_o pour comparaison avec la série de bitumes d'Angola.

Il faut souligner que ces résultats sont sujets à réserves, étant donné le petit nombre d'échantillons utilisés et les incertitudes concernant les valeurs de réflectance de la vitrinite modélisées plutôt que mesurées. La figure 34 montre la courbe de comparaison entre la réflectance de la vitrinite et celle des bitumes solides.

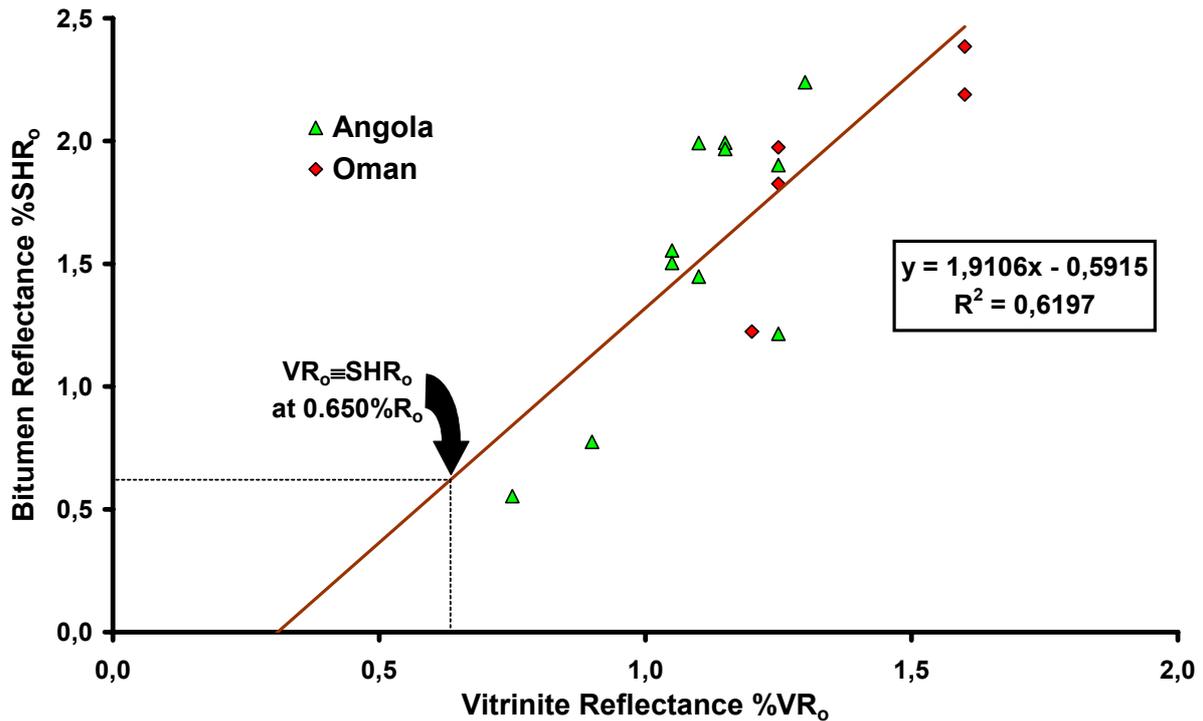


Figure 34. Corrélation entre la réflectance des bitumes naturels (mesurée) et celle d'une vitrinite (modélisée)

La corrélation entre VR_o et SHR_o est assez faible, les données étant significativement dispersées. Néanmoins la tendance, telle qu'elle apparaît, indique l'annulation de SHR_o aux basses valeurs de réflectance. A réflectance plus élevées, SHR_o montre des valeurs élevées par rapport à celles de VR_o. D'autres études (Riediger, 1993) ont trouvé une tendance semblable entre des bitumes et des vitrinites

2.5. Discussion des résultats

Une série naturelle de bitumes insolubles de réservoir a été soumise à des analyses géochimiques et pétrographiques, afin de dégager de la manière la plus complète possible les propriétés de ce groupe de résidus de pétrole. Etant données les imperfections des divers systèmes de classification des pyrobitumes basés sur des définitions analytiques (voir le chapitre 1), l'apport de cette étude se trouve dans la large variété des méthodes analytiques entreprises. Une définition récente des pyrobitumes basée sur l'origine et la genèse des bitumes solides a été proposée par Curiale (1986), mais son étude a reposé sur l'analyse moléculaire des biomarqueurs, excluant ainsi les bitumes insolubles qui sont, pour nous, d'un intérêt essentiel. Les méthodes d'analyse alternatives utilisées dans cette étude permettent la corrélation des propriétés physiques et chimiques des bitumes au sein de la série étudiée.

La série d'échantillons de la Formation de Pinda en Angola, a fourni la plus grande partie de l'ensemble des bitumes naturels de réservoir utilisés dans cette étude. Tandis que le nombre limité d'échantillons de cette série peut être considéré comme un facteur limitant, empêchant l'analyse statistique globale des propriétés des bitumes de réservoir, nous avons attaché plus de prix à l'homogénéité de l'origine des échantillons. Les données géochimiques (Rock Eval VI, FTIR) à elles seules confirment que l'évolution de bitumes solides appartenant à une seule génération thermique est extrêmement sensible à l'histoire thermique du réservoir, à la composition minérale des sédiments, ou à la composition du précurseur liquide, pour une même composition des huiles initiales.

2.5.1. La « dépyritisation » et l'implication de la présence de la pyrite dans la reconnaissance du rôle de la sulfato-réduction thermique (TSR) dans la formation du bitume

Plusieurs des méthodes analytiques utilisées pour la caractérisation du bitume sont optimisées lorsque les bitumes sont déminéralisés. La présence de la pyrite a fourni le premier obstacle à surmonter avant de pouvoir entreprendre des analyses ultérieures. La pyrite framboïdale, fréquemment trouvée dans les kérogènes, est formée lors de la diagenèse en tant que produit secondaire de la réduction bactérienne de sulfate (BSR) (Cross, 2004; Machel, 2001). Les réactions microbiennes sont limitées à des températures inférieures à 80°C. Au dessus de cette température la pyrite qui se forme apparaît sous forme de petits grains euhédraux et résulte de

la réduction thermochimique de sulfate (TSR). Puisque la TSR consomme préférentiellement des hydrocarbures légers, la fraction restante de l'huile devient progressivement enrichie en hydrocarbures lourds, en particulier en composants NSO. Ne demeurent, en fin de réaction, que H₂S et des précurseurs de pyrobitumes (Sassen, 1988). La présence d'anhydrite est très favorable au développement de cette réaction, en tant que source de sulfate. Le fer, associé à des argiles, réagit avec les grandes quantités de H₂S produit par TSR, donnant de la pyrite (FeS₂) comme produit secondaire. Les éléments nécessaires pour la formation de pyrite selon le mécanisme proposé ci dessus sont présents dans les gisements étudiés de la Formation de Pinda. La formation sous-jacente de Loeme était, à l'origine, un horizon épais de sédiments évaporitiques (contenant de l'anhydrite) et qui, au fur et à mesure, a subi une dissolution presque totale (Tillement, 1987). Des argiles contenant du fer ont été identifiées dans les roches réservoirs par le MEB et la spectroscopie en dispersion d'énergie. Les échantillons de bitume de réservoir provenant de la formation de Pinda, Angola, sont caractérisés par des quantités variables de pyrite euhédrale microscopique, intimement associée au bitume. La réaction de TSR met aux prises le bitume et le soufre, ce qui conduit à une association étroite entre bitume et pyrite. Les framboïdes, par contre, sont seulement catalysés par les bactéries et se développent à l'extérieur de celles-ci, d'où leur relation lâche avec leur matrice. Il est donc fortement probable que la TSR a contribué, au moins en partie, à la formation des précurseurs du bitume solide trouvé dans les réservoirs de la Formation de Pinda. La « saddle » dolomite est un minéral fréquemment rencontré dans des zones où s'est développée la TSR (Sun & Puttman, 1997).

Des tentatives d'isolement de la pyrite ont échoué, en grande partie à cause de l'étroite association entre le bitume et la pyrite. Une méthode proposée par Stankiewicz (1994) utilise la centrifugation gravimétrique de densité (DGC). Elle a été employée pour purifier le bitume. Cependant, contrairement à l'efficacité de la technique de Stankiewicz pour la séparation des macéraux de kérogène selon leurs densités, l'application de la méthode aux bitumes s'est révélée, malheureusement, inopérante. D'autres équipes ayant poursuivi le même but ont rapporté des résultats semblables (Hartgers *et al.* 1995). Ces résultats négatifs sont attribués à la nature de la contiguïté entre la pyrite euhédrale et le bitume.

2.5.2. Propriétés optiques des bitumes insolubles de réservoir et corrélation entre la réflectance des bitumes et de la vitrinite.

Les bitumes de réservoir de la série naturelle ont été, à l'origine, classés par rang de maturité selon leur valeurs de réflectance. A l'exception de certains cas (Copard *et al.* 2000), la réflectance de la vitrinite est un indice fiable de maturité thermique et dont l'utilisation est, pour cette raison, très répandue. La réflectance des bitumes, ou « Solid Hydrocarbon Reflectance » (SHR_o) a été proposée comme un indice analogue à VR_o mais les doutes demeurent en ce qui concerne la fiabilité du calibrage de SHR_o .

Les valeurs de réflectance de la vitrinite modélisées indiquent un rapport raisonnable, bien que non linéaire (décrit dans la section 2.3.5), entre VR_o et SHR_o tout à fait convergent avec les résultats de plusieurs autres études réalisées sur ce sujet (Riediger, 1993; Bertrand, 1993; Pawlewicz & King, 1992). Ces données sont montrées dans la figure 35 par rapport aux mêmes axes de coordonnées que ceux utilisés par Landis & Castaño (1995). Le rapport entre SHR_o et VR_o obtenu dans cette étude (figure 35) apparaît moins uniforme que celui de Landis & Castaño (1995). Ces auteurs ont annoncé une corrélation linéaire forte entre VR_o et SHR_o dans un domaine de valeurs de réflectance variant de 0,0 à 5,0 % R_o , c'est-à-dire bien au delà des limites thermiques applicables à la prospection pétrolière. Le gradient de la courbe de corrélation est beaucoup plus élevé pour les bitumes de réservoir étudiés dans cette thèse que pour les échantillons connus à travers la bibliographie.

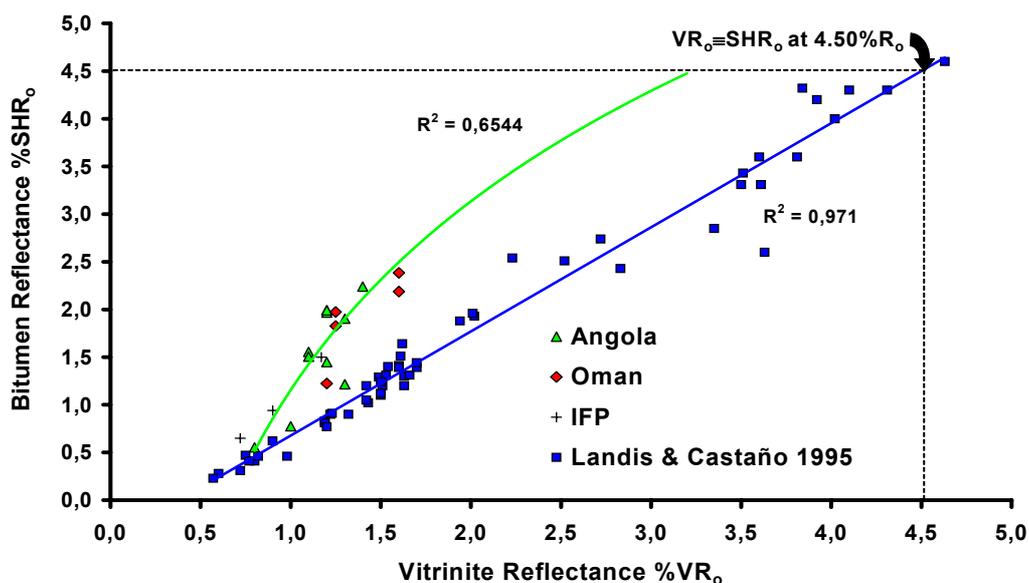


Figure 35. Rapport entre la réflectance des bitumes naturels et des vitrinites ayant subi une même histoire thermique (reconstituée) comparée à des données bibliographiques.

La corrélation rapportée par Landis & Castaño (1995) suggère que la réflectance de la vitrinite est élevée par rapport à celle du bitume jusqu'à une valeur de $4.5\%R_0$, à partir de laquelle les courbes thermiques d'évolution de réflectance fusionnent (figure 35). Le gradient important de la courbe de corrélation obtenue avec les bitumes de réservoir de l'Angola indique que leur réflectance est, en fait, plus sensible à l'augmentation de température à des valeurs plus basses de R_0 (et donc à de plus basses températures). Une explication possible de la différence du comportement de réflectance des deux types de matières organiques (bitume et inertinite) peut être trouvée dans la différence de leurs textures. Le calibrage de Landis & Castaño a été réalisé en utilisant seulement des bitumes solides isotropes et non cokéfiabiles. Ce type de bitume représente une petite minorité des échantillons provenant de l'Angola (3 échantillons), et des échantillons d'Abu Dhabi et de l'Oman. Tous les autres bitumes ont montré des degrés variables d'anisotropie optique, révélés par les valeurs de biréflectance en lumière polarisée.

Les valeurs nettement plus grandes de R_{max} des bitumes cokéfiabiles, comparée à celle des bitumes non cokéfiabiles et isotropes, sont dues à leur biréflectance. Ce phénomène explique également la valeur supérieure de SHR_0 par rapport à celle de VR_0 aux valeurs les plus basses de réflectance ($>0,7\% R_0$) puisque la valeur de R_{max} est utilisée pour les bitumes anisotropes exhibant de la biréflectance.

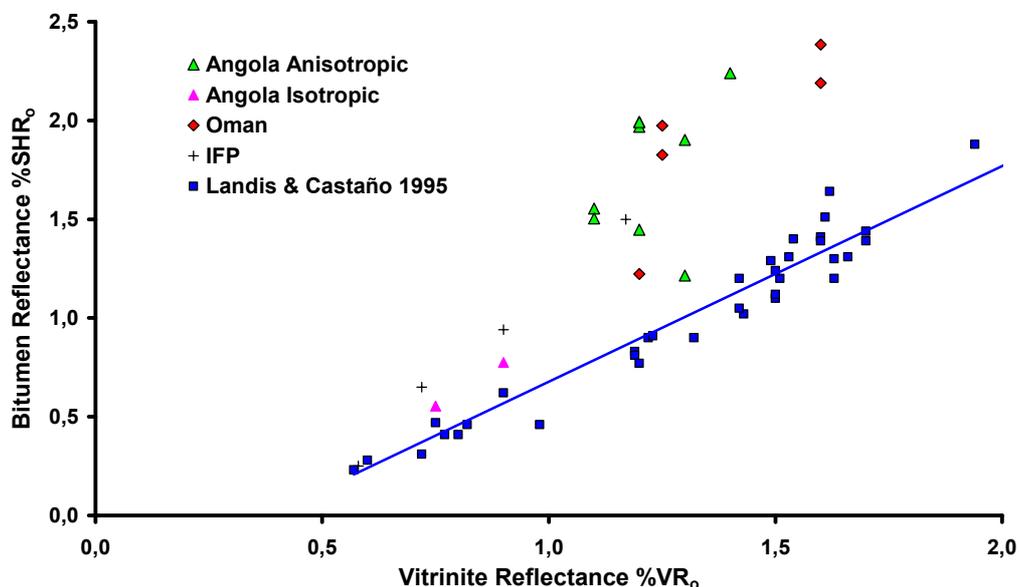


Figure 36. Agrandissement de la figure 30 montrant la réponse élevée, à l'augmentation de la température, de la réflectance des bitumes de réservoir anisotropes par rapport à celle des bitumes isotropes (Landis & Castaño, 1995).

La figure 36 montre un agrandissement de la figure 35 dans la zone où se situent les bitumes de réservoir de la série étudiée. Ici, l'idée exposée dans le paragraphe précédent, selon laquelle les valeurs nettement plus grandes de R_{\max} des bitumes cokéfiables, comparée à celle des bitumes non cokéfiables et isotropes, sont dues à leur biréflexance est confirmée par la position des points représentatifs des 3 bitumes (non graphitisants) isotropes de l'Angola qui sont proches de la courbe de corrélation de Landis & Castaño, en comparaison de la position des points représentatifs des bitumes anisotropes qui en sont éloignés.

Si la série des bitumes insolubles de l'Angola peut être considérée comme « typique » de ceux trouvés dans les réservoirs, le calibrage de Landis & Castaño (1995) pour SHR_o et VR_o est d'utilité limitée parce que la majorité des bitumes solides sont anisotropes. L'application industrielle potentielle de SHR_o exige que soient pris en compte les facteurs dont dépend la réflectance de bitume, à savoir le degré de graphitisation, ou le développement de la cokéfaction, qui contrôlent, eux-mêmes, le degré d'anisotropie. En théorie, le calibrage convenable destiné à la mesure de la réflectance du bitume incorporera l'intensité de l'anisotropie indépendamment de la microtexture de bitume. De tels contraintes ne sont pas possible en réalité (Duber & Rouzaud, 1999). Ceci est le cas des bitumes naturels évoqués ci-dessus (voir la figure 36). Les résultats obtenus n'ont donc pas d'utilité immédiate car la corrélation n'est pas suffisamment étroite pour être préférée, et substituée, à celle fournie par la réflectance de la vitrinite.

Cependant, les propriétés optiques présentées par les bitumes méritent une inspection plus minutieuse. Si la grande majorité des échantillons de la série de l'Angola sont optiquement anisotropes et, donc, inappropriés pour le calibrage thermique de la série d'après leur réflectance, la question demeure d'évaluer les mécanismes régissant l'évolution de l'anisotropie. Certains de ces facteurs ont été discutés dans la section 2.4.5. Ce sujet a fait l'objet de nombreuses études sur la propension à la cokéfaction des huiles lourdes lors de leur raffinage. Pour cette raison la propension à la cokéfaction des huiles selon leur composition globale sera discutée en regard des modèles de formation de la mésophase dans les précurseurs des bitumes.

2.5.3. Chimie et structure des composants des bitumes

Si les valeurs de SHR_o des bitumes de réservoir de l'Angola montrent un comportement de réflectance différent de celui de la vitrinite, il n'est pas immédiatement évident pourquoi SHR_o

ne montre pas de variation systématique parallèle à celle d'autres paramètres de maturité tels que le T_{max} et le IH, comme cela a été démontré de façon convaincante par Landis et Castaño (1995) pour une grande série d'hydrocarbures solides. Une partie de l'explication se trouve dans le nombre limité d'échantillons de la série naturelle utilisée dans cette étude. Cependant, les variations apparemment aléatoires de la réflectance par rapport aux données de FTIR, de Rock Eval VI et de l'analyse élémentaire sont en fait en accord avec des résultats par l'intervalle étroit dans lequel les échantillons se situent dans le diagramme de Van Krevelen. Tandis que même les petites différences dans les valeurs de H/C et de O/C ont une influence perceptible, par exemple sur les propriétés optiques (voir la discussion dans la section 2.4.3.4), la gamme entière des échantillons ont des valeurs de H/C comprises entre 0,6 et 0,8, comparées à celles des hydrocarbures solides de Landis et Castaño (1995) qui varient entre 0,3 et 1,6. Si les valeurs de la réflectance sont confrontées à celles de l'indice de maturité IH fournies par les études précédentes, alors la dispersion des valeurs de la réflectance des bitumes d'Angola se situe effectivement dans les limites indiquées par Landis et Castaño (voir la figure 36).

En dépit de la faiblesse des corrélations effectués sur la base des analyses FTIR, par exemple, les informations sont pourtant très pertinents et parfois plus cohérent que les écarts types le suggèrent (voir la section 2.3.1.3.4). La figure 37 illustre la distribution des données de H/C et de SHR_o de la série de bitumes d'Angola, d'Abu Dhabi, et d'Oman superposé sur une figure de Landis et Castaño (1995). Sans la référence des données empruntées de la bibliographie la série dans cette étude ne semble avoir aucune cohérence. Cependant ces données se trouve largement

dans les limites suggérées par Landis et Castaño (1995). Les valeurs relativement basses de H/C pour tous les échantillons de bitumes, comparées à celles des pétroles (1,2-1,6) et aux bitumes solides solubles (1,0-1,6) constituent une marque de leur origine en tant que résidus de craquage secondaire d'huiles. Les bitumes ont, par ailleurs, des valeurs de O/C faibles par rapport à celles des charbons, des vitrinites, et même des huiles biodégradées. L'oxygène dans les vitrinites (non oxydées) provient de la matière organique originelle (par exemple des

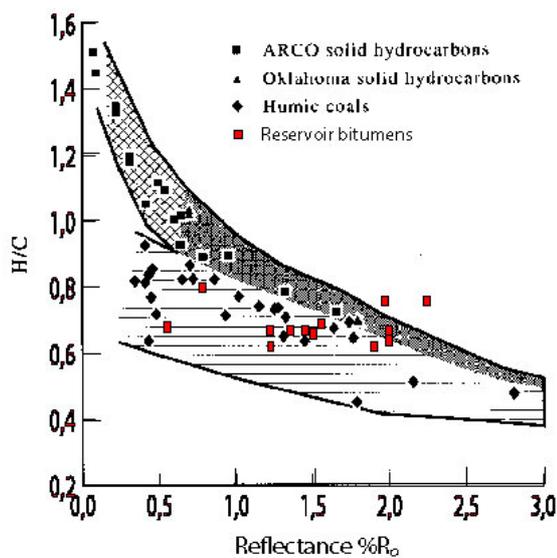


Figure 37. Corrélation inverse de la teneur d'hydrogène contre la réflectance pour une sélection d'hydrocarbures solides choisis, et des bitumes naturels inclus dans la présente étude (adaptée de Landis & Castaño, 1995).

dérivés de la lignine utilisée pour rigidifier les parois des plantes supérieures). Les huiles biodégradées sont enrichies en oxygène par concentration des composés NSO lourds dus à la consommation bactérienne de composants légers. Les liaisons de l'oxygène et du soufre dans les macromolécules de bitume a un effet réticulaire nuisible à l'entropie structurale. Cependant, il est probable que les composés oxygénés dans les bitumes ont été expulsés plus aisément que dans la matière organique sédimentaire. Ceci est une explication possible pour la plus forte réponse thermique de la réflectance des bitumes par rapport à celle de la vitrinite. L'analyse FTIR offre un résultat convergent avec le précédent, bien que légèrement étonnant. En général les spectres (en mode de détection photo-acoustique) montrent un triplet clair dans la région de $700-900\text{cm}^{-1}$ attribué aux déformations hors de plan de CH sur des cycles aromatiques (figure 27). La condensation des unités polyaromatiques traduite par l'apparition de ce triplet est l'une, mais presque certainement pas la seule, des causes de l'insolubilisation du bitume. La condensation augmente le poids moléculaire et la densité, et diminue la solubilité du bitume. D'autres pics sont caractéristiques des matériaux carbonés aromatiques sont présents dans les spectres, tel que le pic C=C à 1600cm^{-1} et le pic aromatique de C-H à 3100cm^{-1} . Cependant, ce dernier pic est quasiment caché par un pic aliphatique ($-\text{CH}_3$) d'une ampleur considérable (figure 26). Il est étonnant de voir un signal si fortement aliphatique dans les échantillons présentant un rapport H/C très bas (figure 24), dont la structure est fortement aromatique (même si elle ne montre aucun ordre aromatique à long distance, comme le montrent les résultats obtenus en MET et DRX (figure 32).

Les analyses en chromatographie en phase gazeuse de la partie du bitume extractible par le DCM montre, dans tous les cas, une série homologue de n-alcanes s'étendant jusqu'à C_{40} . Malheureusement en l'absence d'information concernant l'histoire du remplissage des gisements de pétrole contenant des bitumes il est risqué de tenter de relier la composition de la fraction extractible avec la composition du précurseur d'origine du bitume. L'influence de la paléocomposition de l'huile génératrice des bitumes sur le mode de formation de ceux-ci reste donc incertaine.

2.5.4. Mise en place de bitume et implications pour sa formation

Contrairement à la conclusion précédente il est possible d'émettre une hypothèse subjective concernant la paléo charge de l'huile responsable de la formation de bitume, d'après des observations en microscopie, optique et électronique.

Vue la distribution spatiale du bitume dans les pores, il s'avère que la mise en place du bitume est favorisée dans les zones où la porosité est élevée. Il y a deux explications possibles pour cette propriété. La première est que la saturation en eau résiduelle dans le réservoir empêche l'introduction d'huile dans les zones de porosité très faible. Cette difficulté dépendrait des conditions de pression, de volume et de température (PVT) et du régime hydrodynamique dans le réservoir au cours de son remplissage. Cette difficulté serait augmentée en présence d'une huile lourde, riche en composés NSO, dont la viscosité rendrait difficile la migration et l'occlusion dans les zones de faible porosité. Cette deuxième explication n'est pas exclusive de la première. L'évidence pour la formation de ces bitumes à partir d'huiles lourdes est fournie par la comparaison du mode de remplissage des pores tel que le montrent des sections verticales et horizontales. Dans les sections verticales, le bitume est concentré à la base des pores, suggérant une influence de la gravité sur la ségrégation de l'huile et du bitume. Dans tous les échantillons le remplissage par le bitume semble commencer à partir des surfaces des grains et se poursuivre vers le centre des pores, suggérant des forces d'adhésion fortes entre les surfaces minérales et les huiles.

Il est peu probable que l'on puisse proposer un mécanisme simple et général pour la formation des bitumes de cette petite série. L'adsorption de la matière organique aux minéraux est peu probablement responsable pour la formation de la matière bitumeuse particulièrement très fine. Les images de SEM des échantillons provenant de d'Abu Dhabi prouvent que là où le bitume est présent sous forme de tapissage très fin et dispersé, il est possible d'y discerner une texture granulaire, visible à la surface des revêtements, qui aurait résulté du piégeage de fines (des microparticules de bitume ou de kérogène insoluble) dans la résidu visqueuse d'huile thermiquement craquée. Les fines libres ne seraient probablement pas évidentes dans l'épaisseur des échantillons observés en microscopie parce qu'elles ne sont pas attachées aux matrices minérales ou bitumineuses. Le mode de formation de ces bitumes est très ambigu. Il pourrait s'agir d'un accroissement de bitume à partir d'un noyau en suspension dans les hydrocarbures liquides de la gisement, par exemple, ou la formation facilitée par des minéraux (par exemple la catalyse par des argiles, ou l'adsorption organo-minérale). Plus d'informations pourront sans doute être obtenues grâce aux résultats des études de raffinage, mais les températures beaucoup plus élevées dans ces processus comparées à celles des environnements géologiques constituent encore une autre source d'incertitude. La propension d'huiles à la cokéfaction et à la formation de bitume insoluble aux températures et aux pressions géologiques est discutée ci-dessous, et plus en détail dans les chapitres 3 et 4.

2.5.5. Propension à la cokéfaction des bitumes de réservoir

L'étude de trois bitumes de la formation angolaise de Pinda par MET d_{002} en fond noir permet d'éclairer l'influence de la composition de pétrole sur les propriétés optiques du bitume de réservoir. L'analyse de la structure à l'échelle nanoscopique des résidus solides de bitume à l'issue d'un traitement thermique à 1000°C indique que l'évolution de l'anisotropie est empêchée ou sévèrement retardée par la présence de composés contenant de l'oxygène dans le bitume. Cet effet est également reconnu, mais à un moindre degré, dans les bitumes appauvris en hydrogène. La microtexture optique se développe le plus efficacement dans les échantillons dont la teneur en oxygène est basse mais dont la teneur en hydrogène reste relativement forte. Des résultats semblables ont été rapportés pour des échantillons cokéfiés de charbon (Laggoun-Défarge *et al.* 2003). On postule que la nature de la phase mobile produite pendant le chauffage exerce une influence sur la formation de la mésophase et la microtexture finale du coke. Cette phase mobile est désignée sous le nom de « composant moléculaire », de « mésoplaste », ou de « milieu suspensif » mais tous ces termes peuvent être regroupés sous le nom de mésophase. La présence de l'oxygène a un effet réticulaire menant à la réduction de l'organisation mutuelle des unités structurales de base (USB) dans le bitume et par conséquent des domaines moléculaires d'orientation (DOM) petits (Rouzaud *et al.* 1980). L'ultrastructure du bitume demeure alors désordonnée ou amorphe. Cette idée a pu être exploitée pour prévoir le comportement optique des bitumes selon la composition du précurseur: on s'attendait à ce qu'ainsi une huile lourde, riche en NSO, produise un bitume isotrope et non graphitisant, tandis qu'une huile « normale » produirait un bitume anisotrope, se graphitisant à haute température. Cette idée a été déjà proposée par Stasiuk (1997) dans une étude de pyrobitumes du bassin d'Alberta.. Cependant, le rôle de la mésophase dans l'organisation de la structure aromatique exerce un deuxième contrôle sur cette organisation (Bourrat *et al.* 1986; Fortin & Rouzaud, 1993). Ceci donne une explication plausible pour le plus fort désordre du coke produit à partir d'un précurseur appauvri en H. Puisque la réduction du rapport H/C est due en grande partie de l'expulsion des hydrocarbures pendant la maturation thermique, la quantité de mésophase est relativement faible et celle-ci est donc moins efficace pour former des DOM. Ce sujet est repris dans les chapîtres suivants, d'abord la pyrolyse des bitumes naturels de réservoir (chapitre 3), puis les fractions SARA de l'huile de Boscan (chapitre 4)

Chapître 3

3. Maturation artificielle des bitumes insolubles par pyrolyse en milieu fermé

3.1. Introduction

La compréhension de l'évolution thermique de la matière organique dans des bassins sédimentaires est obtenue à partir de deux sources principales: des cas réels d'étude de la matière organique à des maturités différentes, et la simulation artificielle, expérimentale, de la maturation. La représentativité de la maturation expérimentale par rapport à la maturation en conditions géologiques souffre de l'incertitude consistant à opérer dans un système fermé simple bien différent du système naturel ayant connu une histoire diagénétique souvent extrêmement complexe. En outre, la pyrolyse expérimentale est menée à des températures bien supérieures à celles régnant dans les bassins sédimentaires, ce qui introduit un large élément d'incertitude quant à la cinétique des réactions encourues. Néanmoins la pyrolyse expérimentale est un outil puissant pour la prévision de l'état de la matière organique à un rang donné de maturité thermique. Le choix du système de pyrolyse et des conditions expérimentales est déterminé par des facteurs dictés par les objectifs de l'expérience.

La première tentative pour établir un modèle cinétique de maturation de kérogène fut celui de Lopatin (1971). Depuis ces premiers tentatives, plusieurs équipes ont étudié expérimentalement la maturation de roches mères et le craquage secondaire (Ungerer *et al* 1988; Ungerer, 1990; Behar *et al* 1991, 1992; Kuo & Michael, 1994; Pepper & Dodd, 1995; Ritter *et al.* 1995; Tsuzuki *et al* 1999; Vandenbroucke *et al* 1999; Waples, 2000). Les modèles assument habituellement un ensemble de réactions parallèles de premier ordre pour décrire la dégradation thermique d'huile ou de kérogène. Ungerer *et al* (1988) a conçu un modèle basé sur des classes de réactifs et de produits. Ce modèle a été raffiné dans des versions ultérieures (Behar *et al.* 1991, 1992) par la subdivision de ces classes (jusqu'au 14) dont l'ensemble constitue la composition chimique d'un kérogène ou d'une huile, et dont chacune est caractérisée par une énergie d'activation et un facteur de fréquence donnés. Horsfield *et al.* (1992) ont également entrepris des études sur la destruction thermique d'huiles (Horsfield *et al* 1992; Schenk *et al.* 1997). Leur méthode simplifiée utilise une seule distribution des énergies d'activation pour l'huile dans son ensemble plutôt que d'y séparer des classes différentes.

3.1.1. Connaissances sur la maturation expérimentale de la matière organique

Le système expérimental doit être "approprié" à l'environnement géologique qu'il est censé représenter. D'une façon générale, une plus grande précision des résultats exige un programme d'expérimentation de durée assez longue et le déroulement de la pyrolyse en milieu aqueux afin de simuler au mieux les conditions de la maturation en milieu naturel. Mais les analyses en pyrolyse sont aussi souvent utilisées comme des opérations de criblage destinées à obtenir des données globales sur le type d'évolution de certains échantillons de roches brutes.

Les deux méthodes mentionnées ci-dessus (Rock Eval et pyrolyse en milieu aqueux) fournissent deux exemples qu'il est intéressant de comparer, vu les conditions bien différentes sous lesquelles la pyrolyse est effectuée. La pyrolyse Rock Eval mime une pyrolyse en système ouvert, dans laquelle les produits thermolytiques sont entraînés vers un détecteur en ligne par du gaz inerte (habituellement l'azote). A l'inverse, dans la pyrolyse en milieu fermé, ou confiné, les produits de craquage primaire restent au sein du système et sont donc sujets à des réactions secondaires se développant pendant des durées de temps beaucoup plus longues que celles des temps de résidence des fluides dans le four du pyrolyseur Rock Eval (Schenk & Horsfield, 1993; Michels *et al* 1995; Ritter *et al* 1995; Vandenbroucke *et al* 1999 Lewan & Ruble, 2002 ;). Le maintien des produits secondaires au contact des produits résiduels est la cause d'une forte possibilité d'interactions entre les réactifs et les produits. Cela signifie que la composition du produit final dans la pyrolyse en milieu fermé ne ressemble pas du tout au produit résiduel dans le système ouvert. Bien entendu, la cinétique des transformations des réactifs est sensiblement différente dans chacun des systèmes, c'est-à-dire que le degré de conversion à une température donnée n'est pas le même à l'issue d'une pyrolyse en milieu ouvert ou en milieu fermé. L'avantage respectif de chacune des deux méthodes est le sujet de discussions sans fin. Lewan & Ruble, (2002) ont mis en évidence en comparant les deux méthodes que, tandis que les paramètres cinétiques de la pyrolyse en système ouvert sont valides pour simuler la maturation de kérogènes de type II, ils ne fournissent pas de résultats satisfaisants pour le type IIS et le type I. Les paramètres cinétiques compositionnels obtenus à partir de la pyrolyse Rock Eval (simulant une évolution en milieu ouvert) pour des kérogènes du type IIS (Monterey et Naokekalan) semblent sous-estimer l'ampleur et le déroulement de la genèse du pétrole. Dans le cas des kérogènes du type I (schistes de Green River) la génération de pétrole est sévèrement surestimée en ce qui concerne son déroulement dans le temps et sa genèse.

Qu'elle est l'influence du choix du système de pyrolyse pour la simulation du comportement des pyrobitumes?. La pyrolyse en milieu ouvert (pyrolyse Rock-Eval) fournit un bilan massique raisonnable pour la transformation du kérogène et la genèse et destruction du pétrole. Pourtant le pourcentage des produits formés depuis le craquage des NSO dans la roche mère est très élevé, à cause des températures élevées et des basses pressions impliquées dans cette maturation artificielle. La formation des produits de la pyrolyse est dépendante du taux de chauffage et les rendements de la pyrolyse en système ouvert (Rock Eval) diminuent avec l'augmentation du taux de chauffage (Behar *et al.* 1992, 1997), ce qui est un paramètre en défaveur de la pyrolyse en milieu ouvert Ce comportement est attribué à la formation plus rapide de coke (par des réactions de cross-linking, favorisées dans les mélanges contenant des teneurs élevées en NSO) que les réactions de craquage thermique, à l'inverse de ce qui se passe dans la pyrolyse en milieu aqueux fermé. Par conséquent dans la pyrolyse en milieu fermé la composition des huiles formées apparaît plus proche ce celle des huiles naturelles (Thompson, 2002). Telle est la raison pour laquelle nous avons choisi de réaliser nos expériences de maturation thermique en milieu fermé

Les expériences décrites dans ce chapitre évoquent le rôle de l'eau dans la pyrolyse. La présence de l'eau est un des principaux facteurs à prendre en compte dans la compréhension de la transformation thermique de la matière organique (Landais *et al* 1994; Michels *et al* 1995; Burnham *et al* 1997; Lewan, 1997; Schlepp *et al* 2001; Seewald, 2001a). Dans son article concernant le rôle de l'eau dans la formation des hydrocarbures, Lewan (1997) prouve que des réactions carbone-carbone de cross-linking constituent les réactions dominantes en l'absence d'eau, menant à la formation de grandes quantités de pyrobitumes. La présence de l'eau favorise des réactions de craquage thermique conduisant à un mélange enrichi en hydrocarbures liquides saturés, à cause de la disponibilité de l'hydrogène que sa dissociation est capable de libérer. La preuve expérimentale de ce processus réactionnel, qui met en jeu un des radicaux libres, a été obtenue dans des expériences de pyrolyse en milieu aqueux contenant des molécules de D₂O (Lewan, 1997).

L'eau a été également citée en tant que source d'oxygène dans la formation d'acides carboxyliques et d'autres espèces oxygénées dans le pétrole (Seewald, 1994, 2001b; Stalker *et al* 1993). Bien que l'eau soit un composant significatif dans des expériences de génération artificielle d'huile, Lewan démontre que l'interaction entre l'eau et les espèces organiques n'est pas liée à la solubilité de l'eau dans les hydrocarbures. Cette vue n'est pas communément adoptée. D'autres auteurs ont, en effet, indiqué que la solubilité de l'eau est un facteur

important régissant les interactions entre les phases aqueuse et organiques. Quoiqu'il en soit de la forme de l'eau dans le milieu, il est clair que l'eau semble jouer un rôle important dans la composition des produits formés pendant la maturation thermique du kérogène.

Michels *et al* (1995) ont étudié l'influence de la pression des effluents et de l'eau sur la genèse artificielle d'huile. Leurs résultats confirment ceux de Lewan (1997), c'est-à-dire, qu'en présence d'eau, ne se forme pas de bitume et que la composition des effluents est affectée par la présence de l'eau. Ainsi, si, seule, la pression ne semble pas exercer une grande influence sur la cinétique de génération et sur la composition de bitumes, la présence, ou l'absence, d'eau dans le milieu réactionnel est importante (Landais *et al.* 1994).

Nous considérons que, bien qu'expérimentant avec des hydrocarbures liquides et non avec des kérogènes, les principes et les réactions sur lesquels les arguments ci-dessus sont basés, restent néanmoins valables.

3.1.2. Objectifs des pyrolyses expérimentales de maturation

Le premier objectif des expériences artificielles de pyrolyse décrites dans ce chapitre a été de permettre la caractérisation de l'évolution thermique d'un pyrobitume immature en lui appliquant, à chaque étape de sa maturation, les méthodes géochimiques et pétrographiques utilisées pour caractériser la série naturelle de bitumes de réservoir à différents stades de maturité thermique (voir chapitre 2). La brève revue bibliographique discutée dans la section 3.1.1 indique que le choix du système de pyrolyse et les conditions utilisées exercent une influence significative sur les processus réactionnels, leur cinétique et la composition des produits formés. Cependant, afin de réaliser un compromis entre la conservation de la complexité du système afin d'optimiser la simulation et la simplicité du système pour améliorer la rapidité de l'analyse et la fiabilité des résultats, les expériences de pyrolyse ont été entreprises en utilisant la technologie de pyrolyse dans des tubes en or, déjà développée et éprouvée à l'IFP.

Deux échantillons provenant de la série retenue ont été choisis pour être l'objet des expériences de maturation: l'un en provenance d'Angola, l'autre d'Abu Dhabi. Les échantillons de ce dernier ont subi les premiers la maturation artificielle, car ils ne contiennent que peu ou pas de pyrite. L'absence de ce "contaminant" naturel permet de mieux contraindre des influences extérieures à la seule maturation. En plus, nous disposons d'une quantité confortable d'échantillons, ce qui offre les conditions idéales pour calibrer la gamme de températures sur laquelle reproduire la transformation thermique du bitume. L'échantillon de

bitume provenant d'Abu Dhabi est de maturité intermédiaire ($R_o=1,3-1,5\%$) et presque entièrement insoluble dans le DCM. L'échantillon en provenance d'Angola était beaucoup plus immature ($R_o=0.8\%$) et soluble à 60% dans du DCM. Seule la partie insoluble du bitume a été employée dans les expériences de pyrolyse.

En plus des analyses géochimiques et pétrographiques du résidu insoluble de la pyrolyse, la série artificielle obtenue a permis la comparaison des valeurs de réflectance obtenues sur les bitumes, artificiels et naturels, à différents stades de maturité. En outre, l'on a cherché à confronter les courbes d'évolution de la réflectance des bitumes pyrolysés et des « équivalentes » de vitrinites dont l'intensité de maturation était déterminée par modélisation.

3.2. Méthodes expérimentales et analytiques

Le protocole analytique conçu pour les expériences rapportées dans ce chapitre regroupe le maximum de méthodes géochimiques et pétrographiques décrites dans le chapitre 2. La durée de l'analyse et la quantité d'échantillon ont été les facteurs limitants de ces analyses.

3.2.1. Pyrolyse de bitumes naturels en milieu fermé

Les expériences de pyrolyse ont été réalisées en utilisant les concentrés de bitume purifiés après leur isolement de la matrice minérale. La section méthodologique du chapitre 2 décrit les techniques employées pour la préparation des concentrés de bitume. Les tubes en or utilisés pour les expériences de pyrolyse ont un diamètre de 9mm et une longueur d'environ 80 mm. Les tubes ont été soudés à une extrémité puis recuits pendant une heure à 650°C et, enfin, immergés pendant une heure dans une solution de HCl chaude. Après s'être assuré que les tubes étaient exempts des traces de solvant après leur rinçage par l'acétone et leur séchage, chaque tube a été chargé de 50 à 100mg de concentré de bitume. L'extrémité ouverte de chaque tube a été alors soudée sous argon et le tube a été repesé.

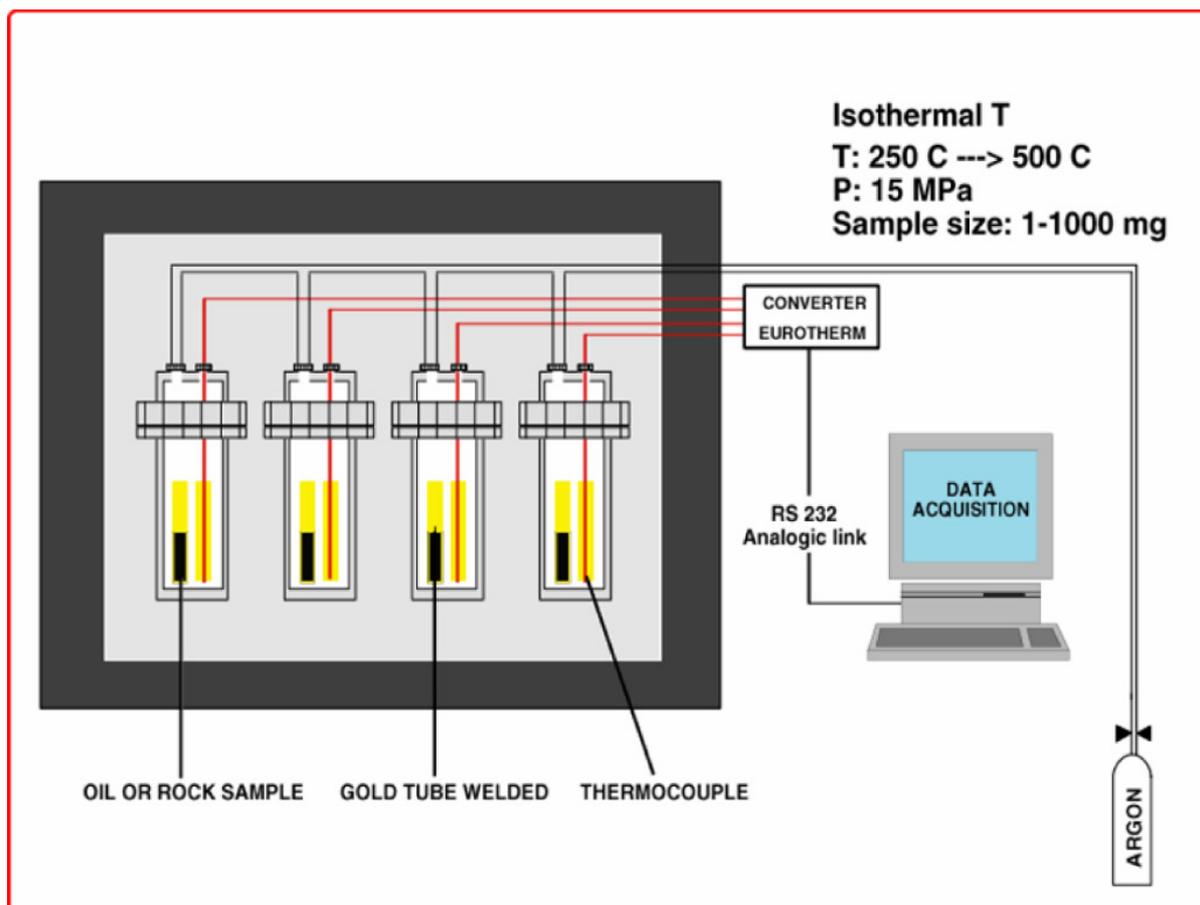


Figure 38. System de pyrolyse au milieu fermé utilisé pour les expériences de maturation artificielle.

La durée de pyrolyse a été de 24 heures pour chaque échantillon, à une pression de 90-100 bars dans un four de CG. Les expériences de maturation artificielles ont été effectuées en double, afin de disposer de 2 tubes à chaque température l'un pour la quantification des gaz et l'autre pour l'analyse des autres fractions (C_{6-14} , C_{15+} et résidu insoluble). La température de pyrolyse a été choisie selon la maturité des échantillons, déduite de la réflectance et de la valeur du T_{max} de la roche brute. Une seule référence pouvant servir de guide pour choisir la gamme de température de pyrolyse a été fournie par les résultats des expériences de même type réalisées à l'IFP sur des kérogènes de maturité semblable. Ce rapprochement entre des bitumes naturels et des kérogènes introduit un certain degré d'incertitude car la réponse thermique des bitumes insolubles à la maturation artificielle est inconnue et très probablement sensiblement différente de celle des kérogènes. À cet effet la gamme de température de pyrolyse retenue a été choisie assez étendue (300-550°C) et a été gravie par intervalles de 50°C, pour éliminer le risque que la transformation thermique ne soit ni débutée ni finie. La mise en température a été approximativement de 20 minutes, ce qui est rapide par rapport à la durée de pyrolyse, mais à même de réduire au minimum les effets de la dégradation

thermique lors du chauffage. L'utilisation de l'or pour la pyrolyse évite les effets catalytiques sur la transformation de la matière organique grâce à son inertie chimique, et sa malléabilité permet l'expansion des gaz produits lors du craquage du bitume. Pour s'assurer que les tubes puissent être récupérés sous pression, dans un état gonflé, la dépressurisation de la cellule de pyrolyse contenant les 2 tubes a été conduite à la température de pyrolyse pour les pyrolyses réalisées aux basses températures ($\leq 450^{\circ}\text{C}$) ou à température ambiante pour les pyrolyses réalisées aux températures plus élevées et durant lesquelles de plus grandes quantités de gaz ont été produites. La figure 38 montre le système utilisé pour les expériences de maturation artificielle. Les tubes chauds ont été plongés dans un bain froid juste après la pyrolyse provoquant ainsi l'arrêt instantané des réactions thermiques. Avant la quantification des fractions produites, l'extérieur de chaque tube a été nettoyé dans du DCM, puis celui-ci a été séché et pesé pour s'assurer de l'absence de perte de matière pendant la pyrolyse.

3.2.2. Analyse géochimique de l'extrait de pyrolyse

3.2.2.1. Gaz C_{1-5}

À chaque température de pyrolyse un des 2 tubes présent dans chaque cellule de pyrolyse a été consacré à l'analyse des produits gazeux, c'est-à-dire des alcanes C_{1-5} , H_2 , N_2O , CO_2 et H_2S . Cette analyse a été effectuée à l'IFP sur une ligne de vide utilisant une pompe à mercure du type Toepler et un piège cryogénique pour les gaz condensables. La figure 39 montre le schéma de cet appareil. Le vide est établi avec l'aide d'une pompe turbomoléculaire. Le pompage est ensuite interrompu et le tube percé à une extrémité de la ligne, permettant aux gaz de diffuser vers le piège cryogénique dans lequel les gaz humides et H_2S sont retenus. Les gaz non condensables (CH_4 , Ar, N_2 et H_2) sont introduits dans une colonne graduée permettant l'enregistrement de leur volume total. Puis ils sont transférés dans une ampoule en verre à l'aide de la pompe de Toepler. L'ampoule est alors détachée et transférée à la source d'chromatographe en phase gazeuse Varian où les gaz individuels sont identifiés et quantifiés. Une deuxième ampoule est utilisée pour récupérer les gaz condensables, qui sont libérés en chauffant le piège cryogénique à la température ambiante. Une fois le volume des gaz mesuré dans la colonne graduée, ceux-ci sont transférés dans une deuxième ampoule pour quantification en CG. Le tube en or dégazé est alors enlevé et remplacé par le tube suivant avant que le vide soit rétabli jusqu'à environ 10^{-3} bar en vue du prochain cycle d'analyse.

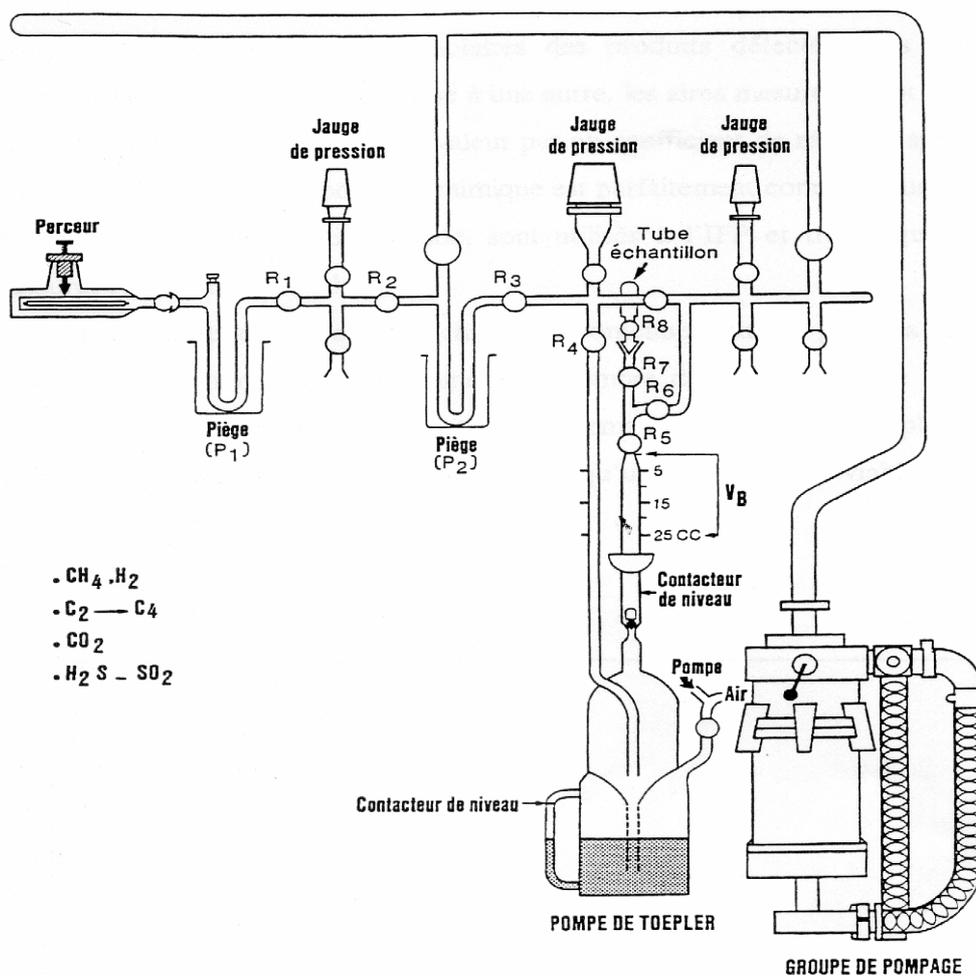


Figure I.4 – Schéma d'une ligne de vide.

Figure 39. La ligne à vide utilisée pour l'analyse des gaz, en particulier la pompe à mercure de Toepler.

3.2.2.2. Fraction C₆₋₁₄

Le deuxième tube extrait de la cellule de pyrolyse a été utilisé pour l'analyse des autres fractions. Etant donné que la fraction C₆₊ contenant des espèces volatiles à la température ambiante, le tube a été ouverte sous du pentane. Le tube et son contenu ont été chauffés au reflux pendant une heure dans du nC₅ chaud pour dissoudre les maltènes. Ces maltènes ont été séparées de la fraction asphaltène par filtration sur des filtres PTFE et rinçage par plusieurs volumes de pentane, à chaud. La solution des maltènes dissoutes dans nC₅ a été ensuite réduite à un volume d'environ 2cm³ par évaporation au rotavapor de Buchi. Une aliquote de 500µl de cette solution a été analysée par chromatographie en phase gazeuse (CG) en utilisant

une colonne permettant l'analyse d'huiles brutes en présence de quantités significatives de résines.

3.2.2.3. Analyse de la fraction C₁₅₊

La partie restante des maltènes a été séparée en fractions saturée, aromatiques, et résines par chromatographie sur mini colonne par élution successive à l'hexane, au toluène et par un mélange de méthanol/DCM (3/2, respectivement). Chacune de ces fractions a été séchée et pesée. Là où la quantité s'est révélée suffisante, la fraction saturée a été analysée par CG. Dans tous les échantillons la teneur en aromatiques purifiée a été faible. Ces hydrocarbures n'ont donc pas subi l'analyse par CG. Les asphaltènes ont été récupérées dans les tubes en or après extraction des traces de maltènes. Après la séparation de la fraction maltène, la partie restante (c'est-à-dire le tube en or, le résidu de bitume insoluble et le filtre) ont été chauffés au reflux dans du DCM afin de la fraction asphaltène. Le filtrat contenant les asphaltènes est alors séché et pesé. La matière organique restante est constituée par le résidu insoluble, ou pyrobitume artificiel.

3.2.2.4. Résidu insoluble

Le carbone résiduel est la fraction principale restant après l'extraction au DCM. Cette fraction a été pesée. L'analyse ultérieure du bitume insoluble pyrolytique par Rock Eval a permis, grâce à une quantité d'échantillon suffisante, de constater les changements qualitatifs subis dans sa structure.

3.2.3. Pétrographie du résidu insoluble de pyrolyse

L'observation du carbone résiduel à l'issue de sa maturation artificielle a permis une meilleure caractérisation que l'analyse géochimique étant donné le nombre d'informations limité fourni par celle-ci. La faible quantité d'échantillon a contraint de limiter les analyses aux méthodes optiques seulement. Le résidu insoluble de bitume a été préparé en deux étapes (voir la section 2.2.2.1), le montage dans de la résine puis le polissage. Les sections polies ont été

observées en lumière réfléchie, avec et sans polariseur, pour permettre la caractérisation de la morphologie du bitume et sa microtexture optique.

La réflectance du bitume a été mesurée sur les mêmes sections polies. Comme dans le cas des bitumes naturels, un minimum de 100 mesures a été effectué quand la quantité de bitume et la qualité des surfaces polies se sont révélées suffisantes. Certains des bitumes de rang élevé sont apparus optiquement anisotropes, et exhibant souvent un fort niveau de biréflexance. Des mesures de R_{\min} et de R_{\max} ont alors été réalisées par rotation de la platine du microscope.

L'analyse en MET s'est avérée impossible à cause de l'instabilité des bitumes pyrolytiques sous le faisceau d'électrons. Ce comportement a été déjà signalé dans le chapitre 2. Dans le cas des bitumes naturels, la solution consiste à soumettre les bitumes à un traitement thermique à 1000°C. Ce procédé de recuit a rendu possible l'analyse de l'ultrastructure par le MET car la structure de surface du bitume est ainsi stabilisée. Cependant, la sévérité du traitement thermique exige un minimum de 100mg d'échantillon, donc l'analyse n'a pas pu être effectuée sur le peu de bitume pyrolytique récupéré dans les tubes en or.

3.3. Résultats et interprétation

La première série d'expériences de maturation artificielle a été entreprise sur du bitume insoluble de maturité moyenne ($SHR_o=1,3-1,5$) provenant du puit SARB 5 (Abu Dhabi) préalablement extrait par du DCM. La température de pyrolyse a été choisie d'après la valeur de l'indice d'hydrogène du bitume, qui correspond au potentiel restant de la matière organique pour la genèse d'hydrocarbures. Une deuxième série d'expériences de maturation artificielle a été effectuée sur un des échantillons le moins mature ($SHR_o=0,55$) provenant d'Angola. La température initiale de pyrolyse a été abaissée légèrement, environ 50°C , pour compenser la maturité inférieure de cet échantillon par rapport à celui d'Abu Dhabi.

3.3.1. Bilan massique

Les résultats du bilan massique du bitume d'Abu Dhabi sont présentés dans le tableau 4.

Pyrolysis Temperature / $^\circ\text{C}$	C_1	C_2-C_5	C_6-C_{14}	C_{15+}				Solid Residue	H_2S	HI
				SAT	ARO	NSO	Total			
350	0.12	1.33	3.34	1.25	1.52	4.91	7.68	86.89	0.12	150
375	0.34	1.61	5.20	3.24	3.13	8.33	14.70	70.65	0.18	96
400	1.11	3.40	5.21	1.82	2.00	5.82	9.64	79.52	0.34	63
425	1.75	3.99	5.00	1.43	1.03	3.66	6.12	80.80	0.37	38
450	2.49	3.93	3.04	0.77	0.49	2.94	4.21	83.47	0.47	25
475	3.86	1.34	1.88	0.00	0.05	1.01	1.05	84.28	0.53	15
500	4.59	0.20	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	87.40	0.76	9
525	6.69	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	83.10	0.99	5
550	9.34	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	82.28	1.29	3

Tableau 4. Bilan massique, exprimé en pourcentage du poids du bitume initial, pour la pyrolyse du bitume d'Abu Dhabi, de maturité moyenne.

Le produit dominant à l'issue de la pyrolyse à toutes les températures est le carbone résiduel, ou coke. Les effluents de la pyrolyse correspondent bien à un bitume de maturité moyenne ($1,3-1,5\%R_o$) et de solubilité négligeable. Cependant, il est intéressant d'observer que ce bitume insoluble naturel peut générer des hydrocarbures liquides. La figure 40 montre

l'évolution de la composition des hydrocarbures générés normalisée au carbone organique total (COT).

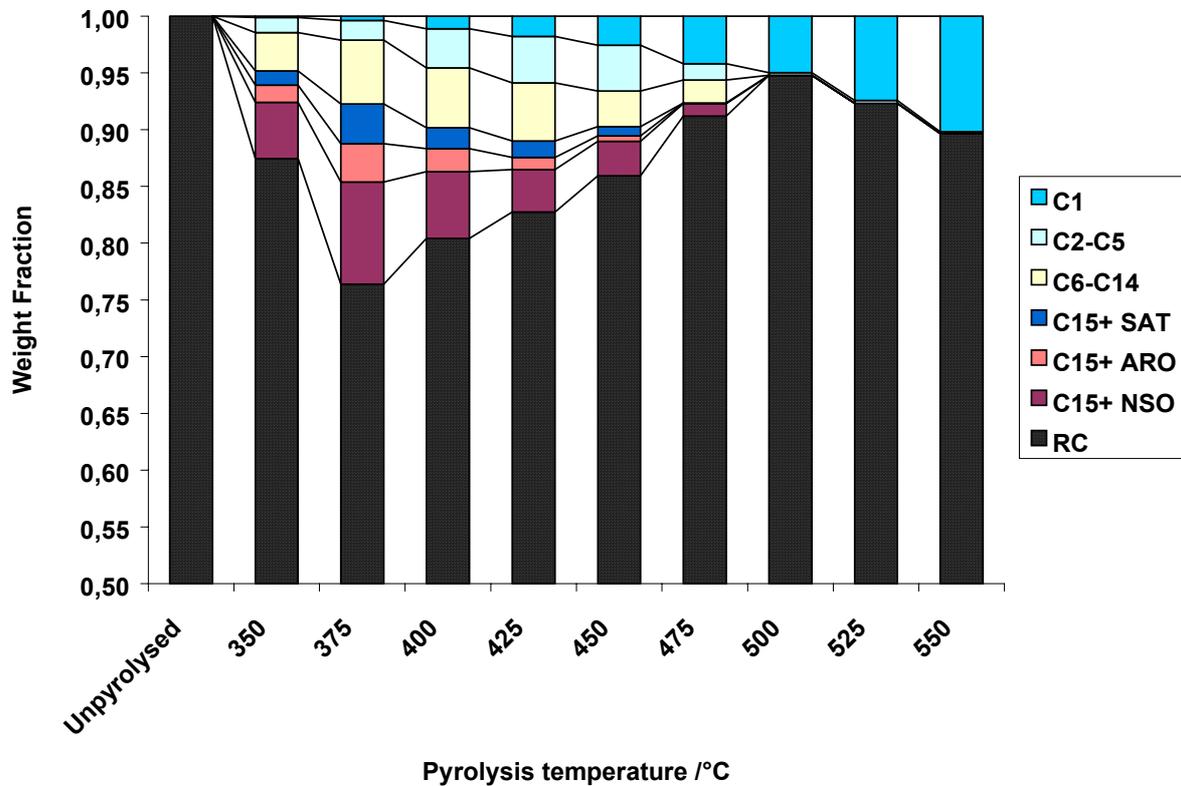


Figure 40. Fractions de la maturation artificielle du bitume d'Abu Dhabi, normalisée par rapport au poids d'échantillon initiale

Le cours de la maturation artificielle peut être globalement divisé en 3 phases différentes. Le bitume naturel originel est totalement insoluble avant la pyrolyse, après son extraction au DCM. Ce bitume insoluble subit une première phase de genèse d'hydrocarbures liquides, entre 350°C et 400°C. Le bitume insoluble perd alors presque 30% de son poids initial. Les produits émis sont dominés par la fraction NSO C₁₅₊, qui représente environ la moitié du total des produits volatils. Ces observations sont en accord avec d'autres études sur la pyrolyse des kérogènes qui ont montré que la genèse et l'efficacité de l'expulsion des NSO sont supérieures aux températures et aux pressions des expériences de laboratoire qu'aux températures et pressions géologiques (Behar *et al.* 1997). Les fractions saturées et aromatiques représentent jusqu'à 10% des produits liquides formés. Ces fractions sont produites jusqu'à 475°C en quantités approximativement égales bien que les saturés soient légèrement plus abondants que les aromatiques, de façon inattendue.

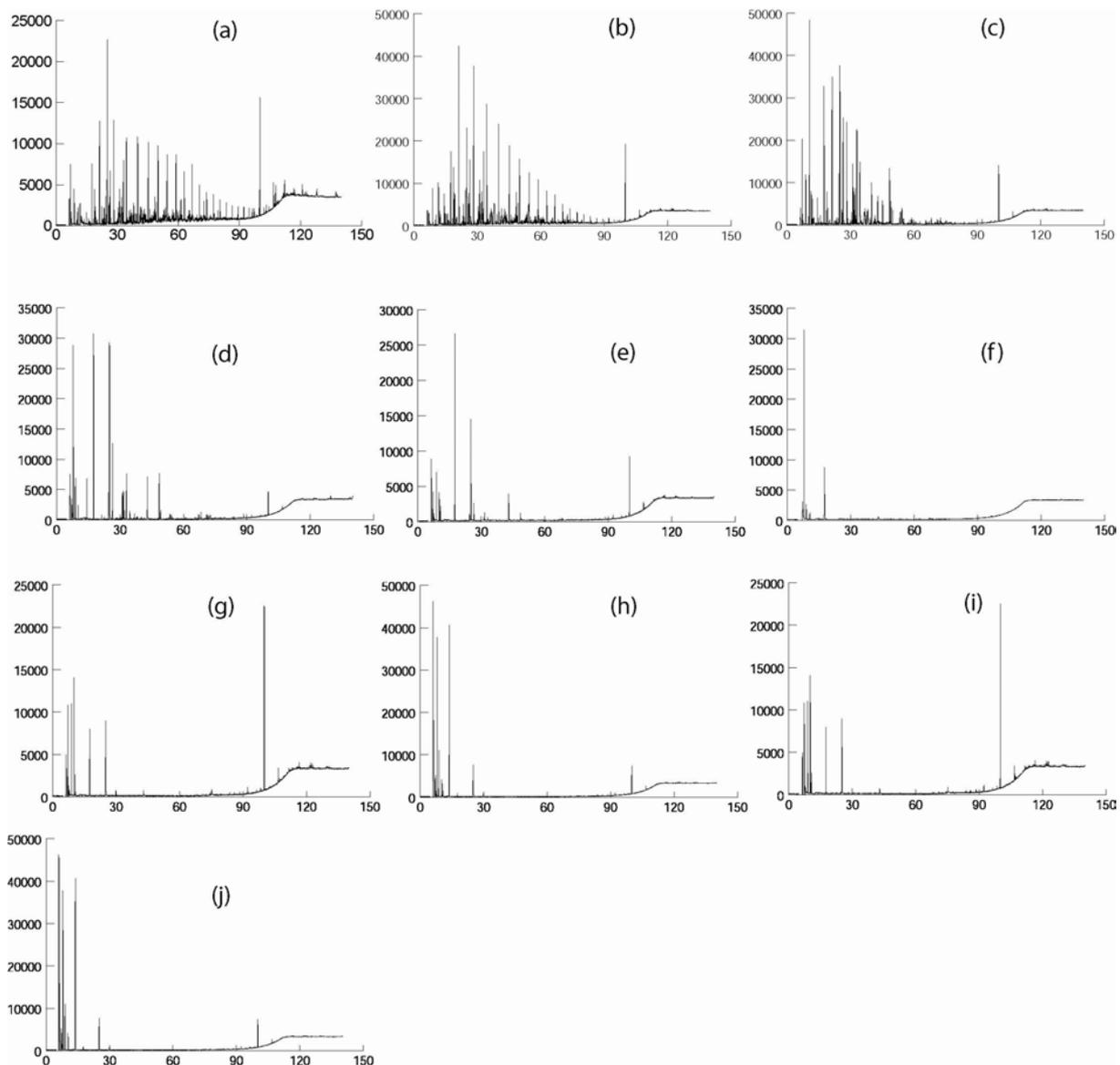


Figure 41. Chromatogrammes en phase gazeuse de la fraction saturée du pyrolysate de la maturation artificielle du bitume insoluble d'Abu Dhabi.

Des études sur la maturation artificielle de kérogènes ont montré que l'abondance des produits formés lors d'une pyrolyse obéit généralement à l'ordre NSO > aromatiques > saturés (Pelet *et al.* 1986 ; Behar *et al.* 1997). La stabilité thermique de ces fractions à l'intérieur du kérogène varie donc dans le sens inverse de cette séquence. La seule exception se produit pendant la pyrolyse des kérogènes du type I, qui sont excessivement riches en structures lipides provoquant une plus grande abondance d'aliphatiques produits par rapport aux composés aromatiques. Mais la fraction NSO reste dominante. La figure 41 montre les chromatogrammes en phase gazeuse pour la fraction saturée C_{15+} de la série artificielle d'Abu Dhabi. Des hydrocarbures légers (C_{6-13}) sont également produits au début et le sont à des teneurs constantes pendant la genèse maximale d'hydrocarbures. Ces hydrocarbures légers

proviennent probablement du craquage des plus petites chaînes alkyles présentes dans la matrice de bitume, plutôt que du craquage secondaire de la fraction C_{15+} expulsée.

Le diagramme du bilan massique (figure 40) et les chromatogrammes indiquent que la génération des fractions lourdes permet un craquage secondaire, et donc le début de la génération de gaz humide entre 400 et 500°C. Ceci est accompagné d'une augmentation systématique et importante de la quantité de résidu insoluble. Par conséquent il est difficile de préciser l'évolution exacte de la fraction C_{15+} et des hydrocarbures légers. Une partie de la fraction C_{15+} est probablement convertie en gaz humide par craquage secondaire, tandis qu'une autre partie est incorporée au résidu insoluble (grâce au confinement du milieu). Il y a vraisemblablement une relation entre la composition des fractions effluentes et leur devenir: les composants légers subissent le craquage tandis que les composés volatils lourds sont réincorporés dans la partie insoluble. De même, il y a une réduction évidente de la quantité de gaz humide restante, entre 450 et 500°C, car il est craqué en méthane.

La phase finale de la maturation artificielle du bitume insoluble se produit dans la gamme de température de 500 à 550°C. A 500°C la fraction insoluble du résidu a atteint un maximum. Il reste toujours des traces de gaz humides mais ceux-ci sont convertis en méthane plutôt que d'être incorporés dans la fraction insoluble. Cependant, la génération directe de méthane au dépens de la matrice de bitume contribue également à l'augmentation de la concentration en méthane aux plus hautes températures de la maturation artificielle. En effet, il s'avère que presque 50% du gaz sec trouvé à 550°C tire potentiellement son origine de la déshydrogénation du résidu de bitume lui-même (figure 40). La déshydrogénation résultant de réactions de condensation et d'aromatisation au sein du bitume est donc responsable, pour une proportion très importante, de la formation de gaz sec et d'un résidu insoluble fortement réfractaire. La diminution de la formation de résidu insoluble pendant la pyrolyse en milieu aqueux est une des raisons principales pour laquelle l'eau a été proposée comme source d'hydrogène lors de la genèse du pétrole.

Le deuxième échantillon de bitume naturel à subir la maturation artificielle avait la plus basse réflectance (0,55% R_o) de toute la série d'Angola. Cet échantillon présentait aussi l'avantage d'un COT parmi les plus élevés (0,99%) des échantillons de l'Angola, qui sont souvent pauvres en matière organique. La réponse thermique de ce bitume montre plusieurs caractéristiques semblables à celle du bitume d'Abu Dhabi.

Le tableau 5 montre les résultats du bilan massique de la maturation artificielle du bitume de l'Angola.

Pyrolysis Temperature /°C	C ₁	C ₂ -C ₅	C ₆ -C ₁₄	C ₁₅₊				Solid Residue
				SAT	ARO	NSO	Total	
300	0.33	0.98	2.23	0.90	1.55	13.00	15.49	80.33
350	1.00	1.72	4.42	2.02	3.00	17.67	21.98	68.23
400	1.14	2.99	4.40	1.67	1.81	9.99	13.50	77.22
450	3.51	6.19	2.84	0.43	0.70	3.86	6.40	81.83
500	8.00	1.56	0.07	0.00	0.01	0.00	0.01	84.44
550	12.53	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	82.00

Tableau 5. Bilan massique de la pyrolyse d'un bitume naturel immature (Angola).

Les résultats de la pyrolyse sont également illustrés sous la même forme graphique que ceux de la pyrolyse du bitume précédent. Bien que la charge initiale de bitume dans chaque tube d'or ait été extraite avec du DCM et séchée, ce bitume se comporte comme une matière organique extractible à 20% dans du DCM après pyrolyse. D'ailleurs la réflectance de bitume ($SHR_o = 0,55\%$) indique que sa maturité est basse.

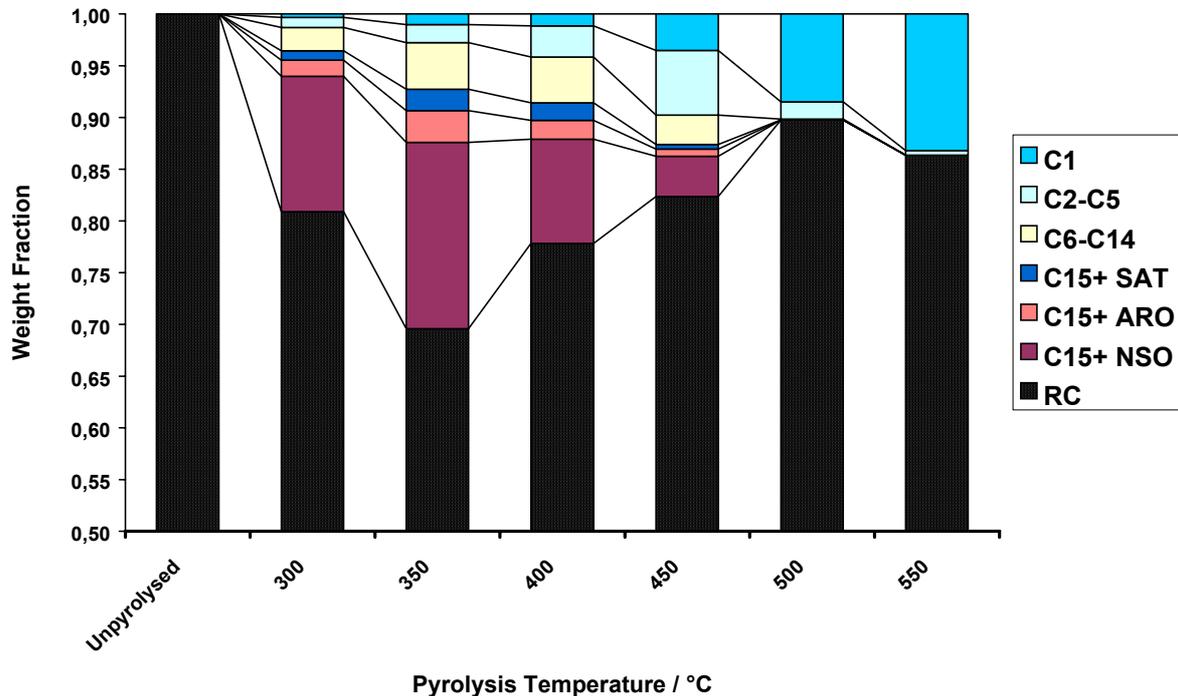


Figure 42. Fractions normalisées par rapport au poids de charge initiale des quantités d'hydrocarbures produits au cours de la maturation artificielle d'un bitume immature d'un réservoir de l'Angola.

Les caractéristiques de l'évolution thermique de ce bitume sont remarquablement semblables à celles observées dans le premier exemple. Parmi les différences, la plus évidente est la

genèse plus importante d'hydrocarbures lors de la première phase de la maturation. La partie insoluble du produit pyrolytique atteint un minimum d'environ 70% de la charge initiale de bitume solide à 350°C, accompagné par une genèse maximum simultanée de volatils. La dominance des composés lourds et polaires dans les liquides produits est plus importante que dans l'exemple précédent. La fraction NSO C₁₅₊ représente jusqu'à 2/3 de volatils au stade 300-350°C. Le seuil inférieur de dégradation initiale (300°C par rapport à 350°C) suggère que l'énergie d'activation du craquage secondaire de ce bitume est moins importante que dans l'échantillon plus mature d'Abu Dhabi. Bien que l'échantillon d'Abu Dhabi ait été soumis à une température minimum de pyrolyse de 350°C, la température plus basse de genèse maximale d'hydrocarbures dans l'échantillon de l'Angola par rapport à celui d'Abu Dhabi (350°C par rapport à 400°C) confirme cette hypothèse. Il faut noter que l'échantillon de l'Angola contient de la pyrite. Ce minéral a été cité plusieurs fois comme catalyseur de la dégradation thermique de la matière organique (Gopalan & Seehra, 1983; Gryglewicz *et al.* 1996; Chen *et al.* 1998, 2000; Hirano *et al.* 1999).

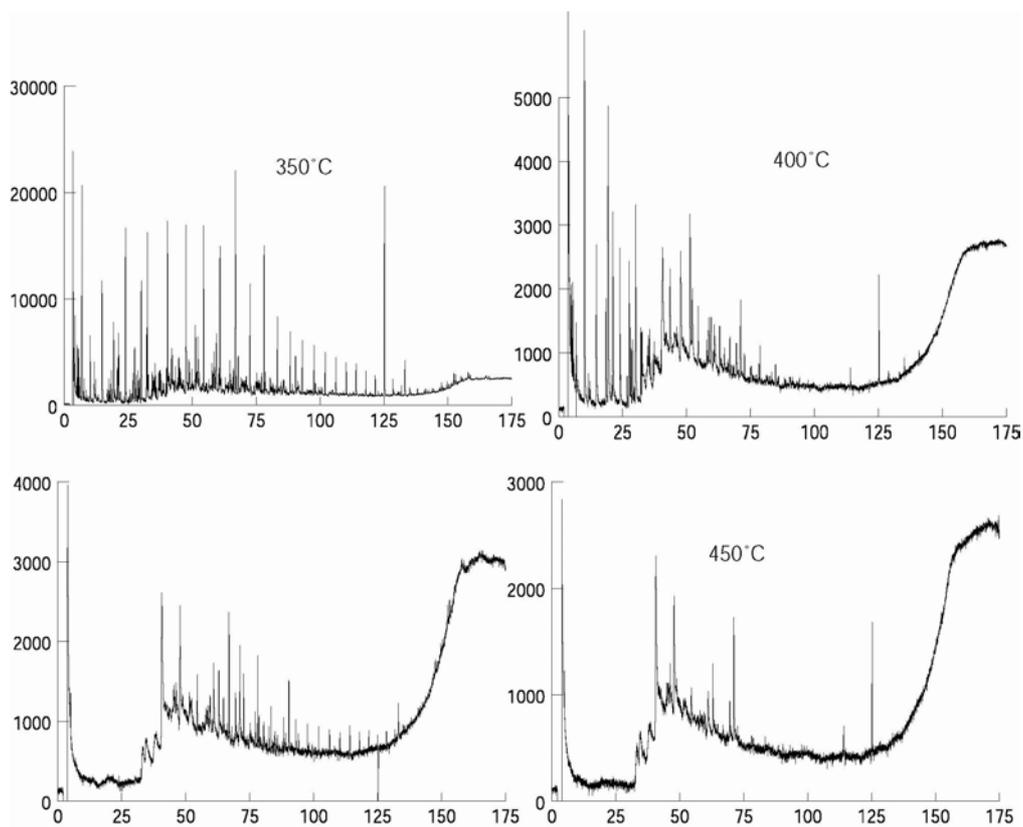


Figure 43. Chromatogrammes de gaz de pétrole ont produits par la maturation artificielle du bitume insoluble de l'Angola

Contrairement à la tendance observée pour l'échantillon d'Abu Dhabi, la fraction aromatique C_{15+} est légèrement prédominante par rapport à celle des saturés. Les chromatogrammes représentés dans la figure 43 n'ont pas été obtenus sur la même colonne, ni avec la même programmation de température, que les chromatogrammes de l'exemple précédent (figure 41). Ils ne sont pas, donc, directement comparable avec ceux des extraits de bitumes d'Abu Dhabi. La grande quantité de résines dans l'échantillon signifie que les chromatogrammes n'apportent pas beaucoup d'informations utiles. Cependant, les chromatogrammes présentent certains traits communs avec les résultats des calculs des bilans massiques. Il est possible, par exemple, de voir l'apparition des n-alcanes dans la fraction saturée à 350°C, ce qui correspond à la genèse maximale d'hydrocarbures dans l'échantillon de l'Angola. La genèse des hydrocarbures liquides chute rapidement puisque que les C_{15+} subissent un craquage secondaire en hydrocarbures légers ou, plus probablement, suivi d'une incorporation dans la fraction de bitume insoluble. Ces processus constituent la deuxième étape de la maturation. Entre 350 et 500°C, le processus dominant de la pyrolyse est la néoformation de bitume insoluble résiduel. Il s'avèrerait qu'il y a un léger décalage entre la température de disparition des C_{15+} -NSO et celle de la formation des gaz humides. Ceci suggérerait qu'il soit énergétiquement plus favorable pour la fraction lourde de NSO d'être préférentiellement incorporée à la structure insoluble du bitume plutôt que de subir un craquage en hydrocarbures légers et en gaz humides.

L'étape finale montre une évolution thermique des produits pyrolytiques semblable à celle de l'échantillon précédent. La formation de méthane est attribuée aux réactions thermogènes de craquage secondaire, de condensation du bitume et à la conversion des gaz humides (c'est-à-dire les C_{2-5}) en méthane.

3.3.2. Propriétés physiques et chimiques du résidu insoluble

La géochimie du résidu insoluble à l'issue de la pyrolyse a été étudiée en utilisant un choix des techniques décrites dans le chapitre 2, à savoir l'analyse élémentaire et la pyrolyse Rock Eval 6. La figure 44 est un diagramme de Van Krevelen montrant la composition élémentaire des deux séries de bitumes naturels soumis à la maturation artificielle. Au début l'échantillon de l'Angola a un teneur en oxygène beaucoup plus importante due à son immaturité relative. Cependant, le comportement des échantillons est remarquablement semblable sur la gamme des températures de pyrolyse. Les deux bitumes évoluent plus au moins le long de la même trajectoire en fonction de la température. Le rapport H/C diminue assez uniformément en fonction de la température.

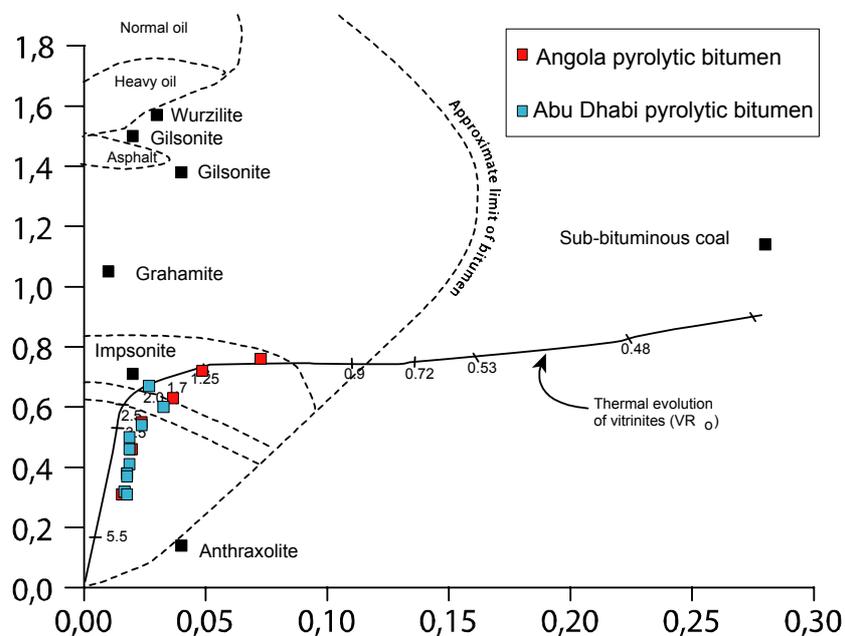


Figure 44. Diagramme de Van Krevelen montrant l'évolution compositionnelle du résidu de deux bitumes naturels soumis à la maturation artificielle.

pour l'analyse. De plus, l'absence de grandes quantités de pyrite dans cet échantillon évite les anomalies liées aux effets de la matrice minérale lors de la pyrolyse. La pyrolyse Rock Eval a été effectuée en mode Total Organic Matter (TOM) en utilisant quelques mg de résidu de bitume extrait par du DCM. Le pic S1 est absent: les échantillons extraits contiennent naturellement des quantités négligeables d'hydrocarbures thermovaporisables. Les courbes regroupées dans la figure 46 montrent l'évolution de la courbe S2-S3 en fonction de la température de pyrolyse. L'échelle de l'intensité du signal est logarithmique pour faciliter la comparaison entre les échantillons car, à l'extrémité supérieure de l'échelle de la température de pyrolyse, la quantité de matière produite aux dépens des résidus de bitume est très basse. Le paramètre T_{max} n'a plus de signification pour des rendements aussi bas de matière pyrolysable. Cependant, la forme des courbes, montrant la diminution graduelle du pic S2 suivie de l'apparition du pic S3, semble indiquer la néoformation de bitume insoluble.

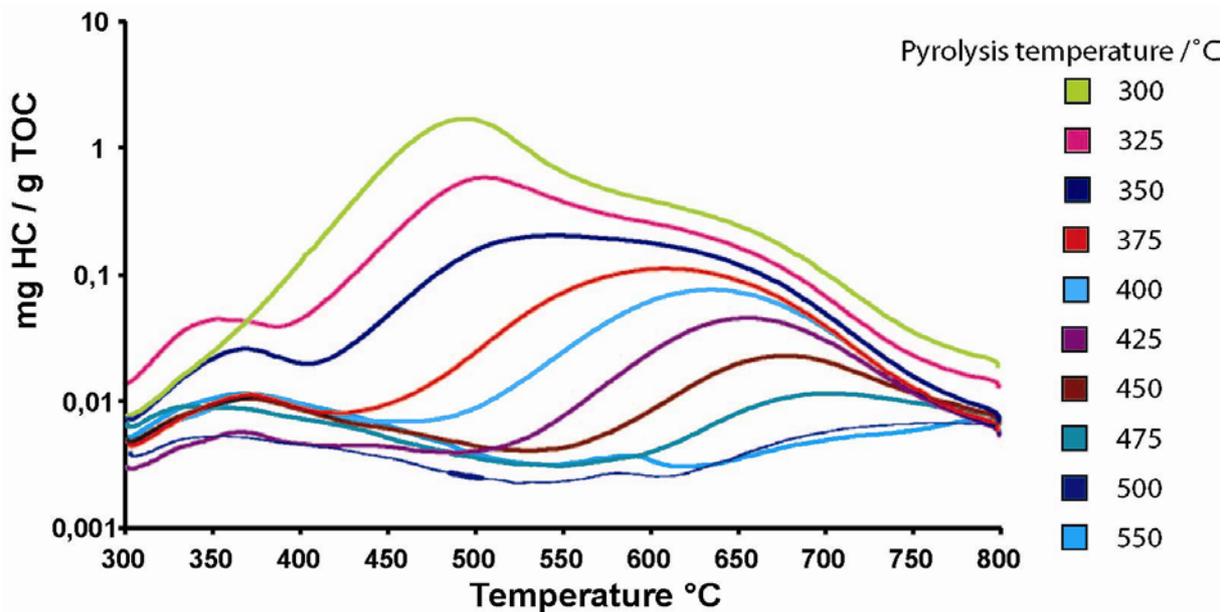


Figure 46. Évolution des courbes du pic S2, en pyrolyse Rock Eval, pour le résidu insoluble de bitume naturel.

3.3.3. Analyse pétrographique du résidu pyrolytique insoluble

Les résultats pétrographiques sont présentés dans le même ordre que les résultats géochimiques, d'abord pour la série d'Abu Dhabi puis pour celle de l'Angola. L'exposé des résultats pétrographiques aborde d'abord les observations visuelles puis la quantification de la réflectance des résidus de pyrolyse des bitumes.

3.3.3.1. Résidu de pyrolyse des bitumes d'Abu Dhabi.

Sur l'échelle de maturité des bitumes naturels à l'origine de cette étude, le bitume d'Abu Dhabi exhibe une réflectance de 1,3-1,5% R_o .

La première microphotographie du bitume brut (voir la planche 13) présente un accès intéressant à la composition de la matière organique (MO) présente. Il ne semble pas que les particules de MO isotrope omniprésentes dans le bitume ont la même origine que celui-ci. Les observations pétrographiques déjà effectuées sur la série de carottes de ce réservoir indiquent que la matière organique solide est souvent concentrée dans des stylolites, qui représentent une proportion significative de la porosité efficace du réservoir. On postule alors qu'une partie de la MO présente est d'origine sédimentaire, c'est-à-dire, du kérogène finement dispersé. Des études précédentes (Leythaeuser *et al.* 1995) ont prouvé que le kérogène peut être concentré dans les stylolites par des processus diagénétiques, tout particulièrement des processus de dissolution sous pression. Les particules du kérogène se distinguent du bitume visuellement grâce à leur caractère isotrope qui s'oppose à celui du bitume, faiblement anisotrope. D'ailleurs, avec l'augmentation de la maturité thermique l'anisotropie optique du bitume artificiel pyrolytique augmente lentement, tandis que les particules de kérogène demeurent isotropes. La texture de surface du bitume est également distincte. Elle présente un aspect granulaire en dépit de son polissage, qui devient plus uniforme à températures élevées. Par contre les particules de kérogène ont des surfaces lisses et monochromes, typiques de celles de particules de vitrinite ou d'inertinite. Les particules de kérogène peuvent également être distinguées par leur réflectance, plus élevée que celle du bitume. La présence du kérogène dans le bitume est problématique en raison de l'incertitude qu'elle introduit dans l'interprétation du mode de formation et de la réponse thermique du bitume. Ainsi, les analyses globales, telles que la pyrolyse Rock Eval, sont parfois insuffisantes pour distinguer les composants d'un mélange. La planche 13(a) montre un bitume brut avant qu'il soit pyrolysé. Autour des bords de la grande particule du bitume se voit une série de fissures entre

des couches concentriques, comme les anneaux d'un tronc d'arbre. Ceci implique un mode de formation par une agglomération régulière à partir d'une particule de bitume massif, dont la nature est inconnue. L'image en 2 dimensions du bitume correspond vraisemblablement à la morphologie des bitumes massifs en " rosette " (Lomando, 1992), dont un exemple a été illustré dans le chapitre 2 (études au MEB du bitume d'Abu Dhabi). Si ces deux dernières remarques sont rapprochées cela veut dire qu'il est possible de relier clairement la morphologie d'un bitume à son mode de formation. Ainsi, une morphologie de type « rosette" serait symptomatique d'une formation du bitume par accumulation de couches successives autour d'un noyau.

On n'a pas observé les fissures dans les résidus de pyrolyse de bitume, suggérant que les tensions structurales responsables de leur développement ont été rapidement relâchées sous l'effet de la température. Cependant, l'aspect granulaire persiste dans tous les échantillons de la série pyrolysée, permettant donc une interprétation prudente du mode de formation d'après la morphologie. Les photos des bitumes, tapissant et disséminé, d'Abu Dhabi indiquent un aspect granulaire en 3 dimensions. Les grains semblent être cimentés par une phase de bitume résineux solidifié postérieur à la mise en place des particules de bitume.

Les effets de la température croissante de la pyrolyse semblent se dérouler de façon assez uniforme jusqu'à 500°C. Il y a un effet de recuit, indiqué par la surface homogène des particules de bitume à température élevée (500°C). En effet, à cette température (voir la planche 13f) le bitume présente une surface plus ou moins lisse et monochrome, seulement différenciée par les artefacts de polissage. La texture granulaire est seulement évidente par observation sous la lumière polarisée, démontrant l'anisotropie de l'échantillon. Cependant, à 550°C l'échantillon perd son anisotropie et devient isotrope : il ne montre aucune évidence d'extinction de domaines de réflectance pendant la rotation de la platine du microscope. En dépit de la disparition de l'anisotropie, la réflectance continue à augmenter. La taille moyenne des particules de bitume pyrolytiques visibles dans le plan de l'image est également beaucoup réduite aux plus hautes températures. Ceci suggère une dégazification lors du craquage secondaire du bitume, et le maintien du résidu insoluble dans un état optiquement amorphe, à cause du manque d'un milieu suspensif permettant la réorientation efficace des USB aromatiques pour former de grandes DOM. En raison de la sévérité du chauffage, le craquage secondaire des phases liquides en produits gazeux procède trop rapidement pour permettre le développement de l'anisotropie. La disparition de la texture granulaire des bitumes serait une conséquence de ces comportements.

Planche 13

- a) La photographie montre la surface polie d'un grand morceau de bitume brut monté dans de la résine. Le bitume présente un aspect plastique, indiqué par les fractures molles qui constituent des anneaux successifs autour des bords du fragment. La surface du bitume n'est pas du tout homogène, et elle présente un aspect granulaire. De petites particules lumineuses de MO sont incrustées dans le bitume. Ces particules présentant une réflectance de vitrinite/inertinite sont probablement sédimentaires.
- b) 300°C. Le bitume pyrolysé est faiblement anisotrope. Bien qu'il ait été durci par maturation thermique, la forme des particules indique que le bitume est toujours assez malléable. La surface ressemble à celle du bitume brut vu dans (a).
- c) 350°C. Le bitume reste granulaire mais la température plus importante a recuit la surface. En témoignent la réflectance élevée et le développement de l'anisotropie.
- d) 400°C. Les constituants principaux de la particule de bitume semblent être beaucoup plus homogènes optiquement. De petits fragments d'inertinite isotrope se distinguent du bitume faiblement anisotrope, en lumière polarisée.
- e) 450°C. Les bords de la particule de bitume témoignent de la nature cassante du bitume par rapport aux stades de plus basses températures. Autrement les caractéristiques optiques sont semblables à celles de (d)
- f) 500°C. À cette température la réflectance a visiblement augmenté, et la surface du bitume a un éclat plus uniforme en dépit des marques dues au polissage. Le bitume devient dur et cassant à cette température : les bords des particules sont pointus ou angulaires.
- c) 550°C. L'échantillon à haute température montre une distribution des dimensions des particules différente de celles des figures précédentes. Les fragments du résidu insoluble de bitume sont généralement beaucoup plus petits que ceux observables à de plus basses températures. En dépit d'une augmentation systématique de sa réflectance, l'échantillon est optiquement isotrope, le renversement de la tendance à l'anisotropie intervenant à partir de 500°C.

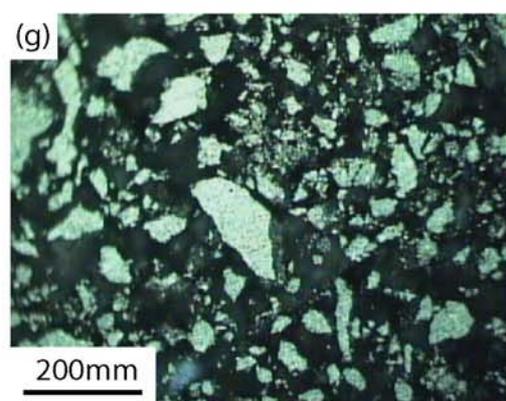
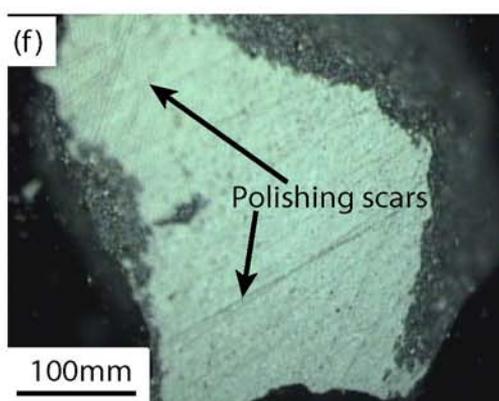
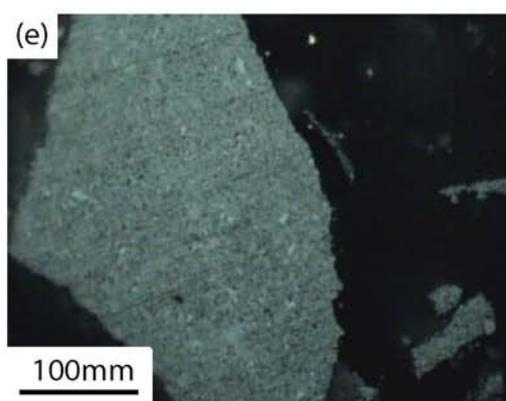
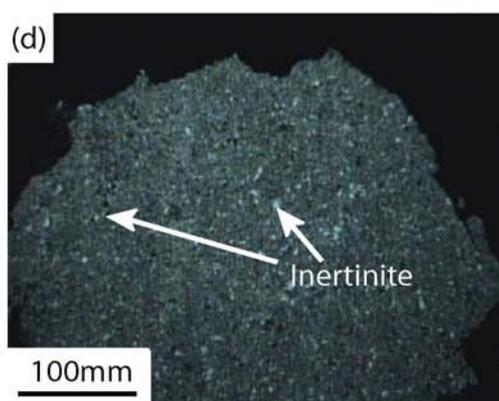
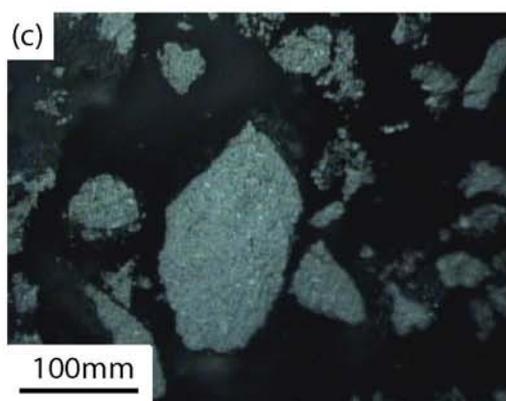
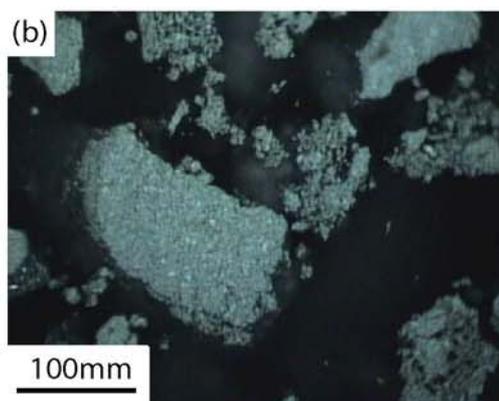
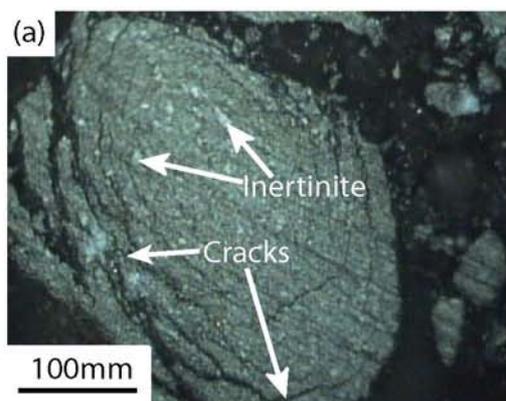


Planche 13 Microscopie optique des résidus insolubles des bitumes d'Abu Dhabi après pyrolyse.

3.3.3.2. Résidu de pyrolyse d'un bitume de l'Angola.

Le bitume de l'Angola choisi pour la pyrolyse montre un comportement sensiblement différent de celui des bitumes d'Abu Dhabi. L'observation en microscopie optique indique que ce bitume n'est pas contaminé par de la matière organique sédimentaire, mais la présence de pyrite dans l'échantillon donne néanmoins au bitume un aspect optiquement hétérogène. À une température initiale de pyrolyse inférieure à celle de l'échantillon d'Abu Dhabi, le résidu insoluble est déjà dur, avec des bords aigus et nets. Les fissures, dues soit au polissage soit à la contraction lors de la pyrolyse, témoignent de la nature cassante du bitume. L'observation en lumière polarisée indique que le résidu insoluble chauffé à 300°C est isotrope (planche 14b). L'anisotropie se développe entre 400 et 450°C (planche 14d, 14e) et continue à augmenter avec la température. Bien qu'il n'y ait pas d'évidence de formation d'une anisotropie de type mosaïque, les vues prises en lumière polarisée à 0° et à 90° démontrent l'apparition, entre 400 et 450°C, d'une mésophase peu développée. Les grands domaines de réflectance ne sont pas bien définis (de même que dans le cas de la formation des coques par pyrolyse des fractions d'huile brute) mais ils sont néanmoins discernables.

Les photomicrographies montrent, dans plusieurs cas, la présence de corps étrangers inclus dans le bitume. Les particules de d'or sont des artefacts de la pyrolyse. Des petites particules d'oxyde d'aluminium sont parfois observées après le polissage. Tandis que l'or est inerte pendant la pyrolyse, il n'en est pas de même pour la pyrite. La microscopie optique n'indique aucun effet particulier dû à la pyrite, mais l'observation au MET des bitumes naturels a prouvé que, suite au traitement thermique (section 2.3.4.2), des marques d'oxydation reconnaissables dans la MO sont interprétées comme des conséquences de réactions avec la pyrite. Deux auteurs au moins se sont rendus compte de l'action catalytique de la pyrite dans la production d'hydrocarbures liquides lors de l'hydrolyse de charbons (Hirano *et al.* 1999; Shi *et al.* 1999). D'ailleurs on a montré que la pyrite est partiellement convertie en pyrrhotite aux températures comprises entre 400 et 450°C (Gryglewicz *et al.* 1996).

Planche 14

- a) Échantillon témoin non pyrolysé. La photomicrographie d'une section polie de l'échantillon 161448 montre les caractéristiques optiques ($R_o = 0,55\%$) d'un bitume naturel immature. La surface de la particule a une texture spongieuse.
- b) 300°C. La surface du bitume est optiquement isotrope et homogène par rapport au bitume d'Abu Dhabi (planche 13). En plus des traces de polissage, la surface est fissurée, indiquant que ce produit pyrobitumineux est cassant. A noter des vacuoles de dégazification et des particules de pyrite présentes dans le bitume.
- c) 350°C. Le résidu insoluble reste isotrope, bien que la réflectance ait augmenté légèrement. À cette échelle la pyrite semble n'avoir aucun effet évident sur le produit de pyrolyse.
- d) 400°C. La particule montrée dans cette photomicrographie illustre la nature cassante du résidu insoluble. La particule est également faiblement anisotrope: les zones d'extinction observées pendant la rotation de l'échantillon, en lumière polarisée, suggèrent la formation d'une mésophase.
- e) 450°C. Le développement de l'anisotropie est apparent grâce aux domaines de réflectance plus prononcés, qui s'illuminent et s'éteignent lors de la rotation de la platine du microscope sous la lumière polarisée. Les vacuoles de dégazification visibles dans la surface de la particule suggèrent une évolution du poids moléculaire moyen des produits volatils formés vers celui d'hydrocarbures légers et gazeux.
- f) 500°C. La particule de bitume photographiée dans cette micrographie montre les mêmes caractéristiques que celle montrée en (e), bien que la réflectance plus élevée et le développement latéral des domaines de réflectance témoignent de la hausse de la température.
- g) 550°C. En dépit de l'augmentation systématique de la réflectance le résidu de pyrolyse à haute température montre une perte d'anisotropie renversant la tendance observée jusqu'ici dans la série artificielle. Plutôt que de grandes vacuoles de dégazification, la surface montre un aspect spongieux, suggérant une augmentation significative de la vitesse de l'expulsion de gaz hors du bitume.
- h) Variation de la réflectance en fonction de la température de pyrolyse. Le degré d'anisotropie peut être estimé à partir de la marge de biréflexion (en gris).

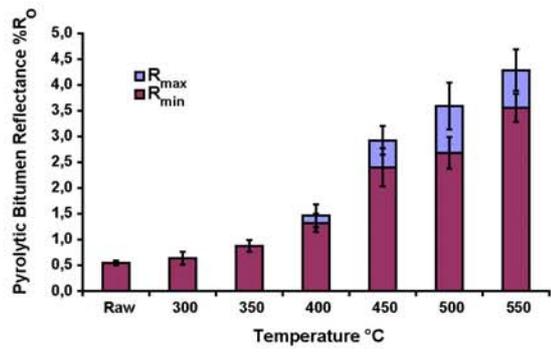
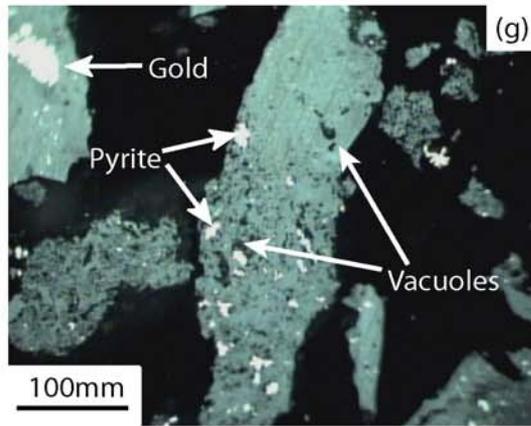
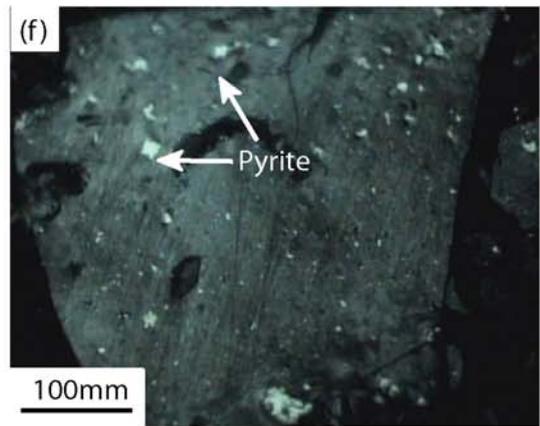
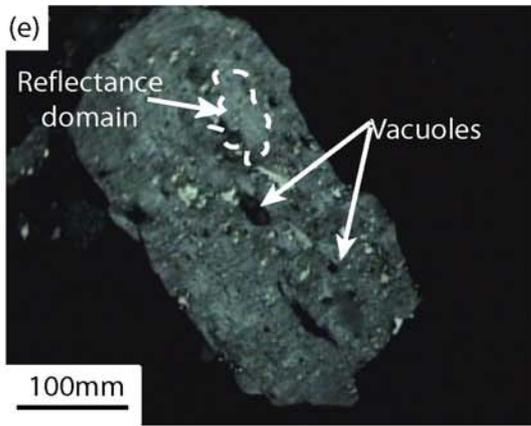
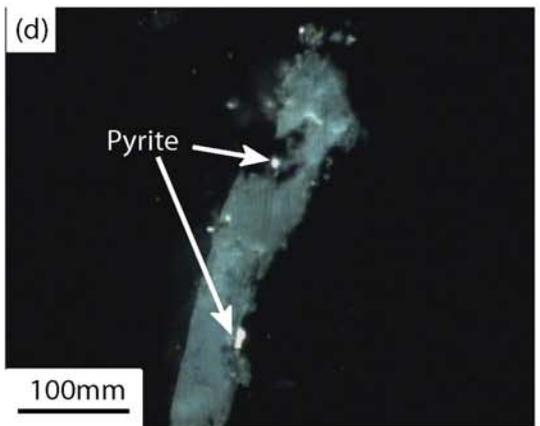
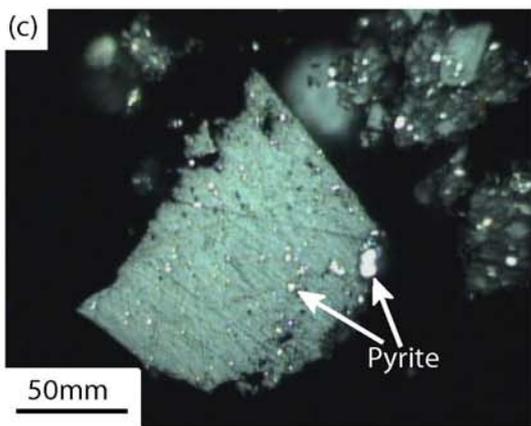
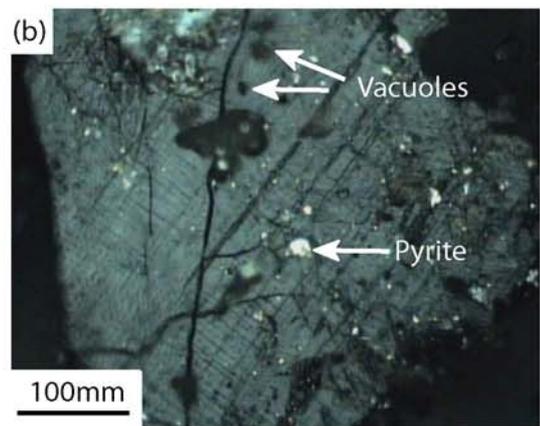
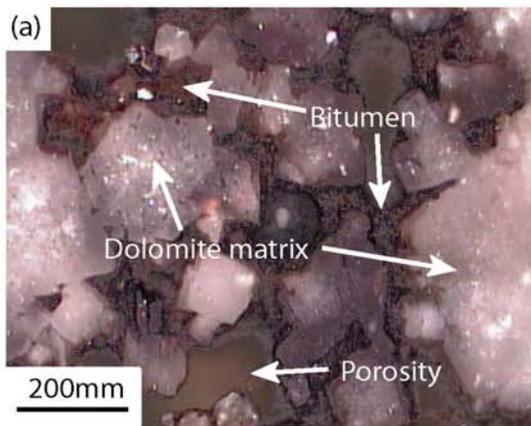


Planche 14 Microscopie optique des résidus insolubles du bitume d'Angola après pyrolyse.

3.3.4. Corrélation entre la réflectance de bitume et de la vitrinite

3.3.4.1. Série artificielle des résidus de pyrolyse des bitumes

La deuxième partie de notre recherche sur la réflectance des bitumes a été appliquée à la série des bitumes soumis à la maturation artificielle, c'est-à-dire sur les résidus insolubles des expériences de pyrolyse menées dans la gamme de températures 300-500°C. Une série d'expériences de pyrolyse a été effectuée en parallèle sur des échantillons de vitrinite pure extraite par du DCM dans des conditions identiques à celles dans lesquelles ont été traités les bitumes (pression, durée, température, quantité d'échantillon). Les échantillons de vitrinite utilisés proviennent de charbons de la formation carbonifère de Montceau-les-Mines dans le Massif central, France (Jiménez *et al.* 1999). Ces charbons (vitraïns) se composent presque exclusivement des macéraux de vitrinite d'un rang bas, ($PR_o=0.53\%$), approximativement équivalent à celui de l'échantillon de bitume de réservoir d'Angola utilisé pour les expériences de maturation expérimentale. Des mesures de réflectance ont été effectuées sur des échantillons de bitumes pyrolytiques d'Angola, en poudre, extraites dans du DCM après la pyrolyse puis polis, et montés dans de la résine. La figure 47 montre l'évolution de la réflectance de la vitrinite et du bitume soumis, tous deux, à la maturation artificielle.

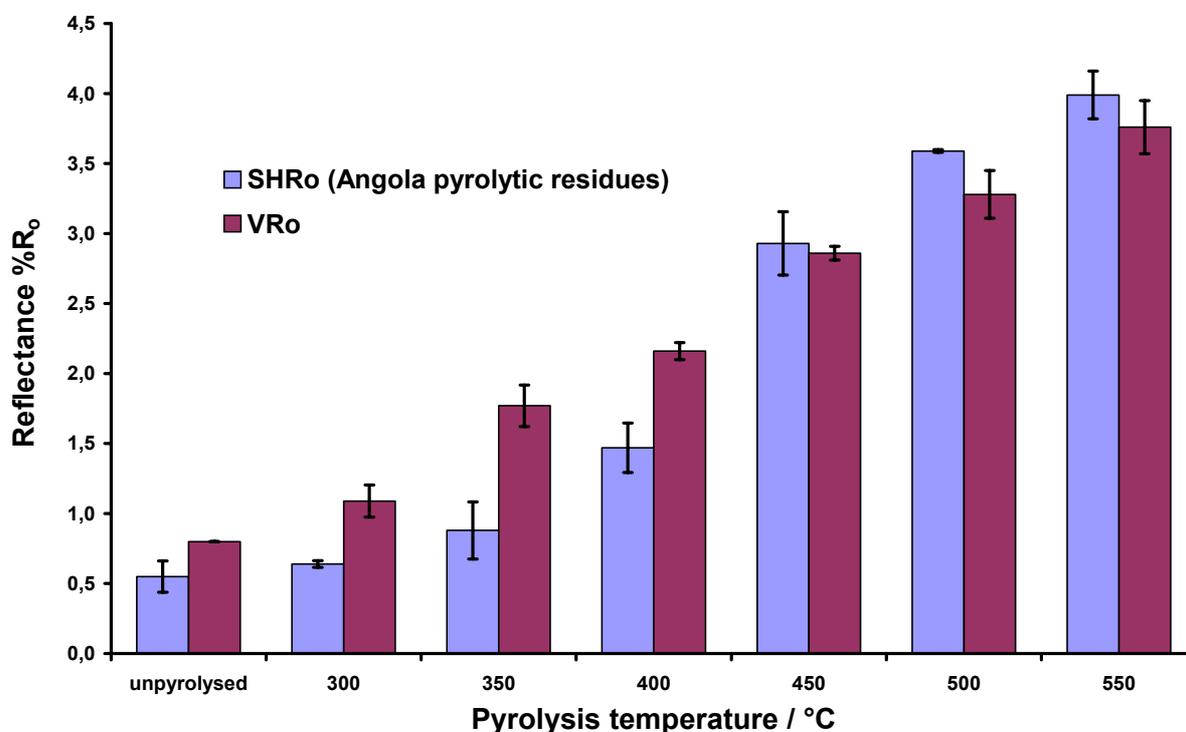


Figure 47. Réflectance des vitrinites et des bitumes soumis à une pyrolyse, de 250 à 550°C. Les bitumes pyrolysés étant anisotropes au-dessus de 350°C (planche 14h) les valeurs de R_{max} ont été utilisées.

La vitrinite hérite un grand nombre de structures aromatiques provenant des lignines des plantes supérieures (Carr & Williamson, 1990; Mukhopadhyay & Dow, 1993). Les bitumes de réservoir, par contre, sont généralement très peu aromatiques aux premiers stades de maturation, vu leur mode de formation à partir de précurseurs liquides. Les composés aromatiques exerçant un contrôle fondamental sur la réflectance des vitrinites, ces derniers sont plus réfléchissants que les bitumes aux premiers stades de la maturité. Le moment où la SHR_0 rattrape la VR_0 est supposé correspondre à l'expulsion des hydrocarbures et des composants riches en NSO générés dans le bitume sous l'effet de la maturation thermique (Schenk *et al.* 1990 ; Khavari-Khorasani & Michelsen, 1993; Riediger, 1993; Laggoun-Défarge *et al.* 1994). Cependant, cette étude, et d'autres, suggèrent que VR_0 et SHR_0 ne varient pas de façon parallèle. Le moment où VR_0 et SHR_0 sont égales semble dépendre fortement de la composition et de la structure du bitume. La figure 48 montre la variation de VR_0 et de SHR_0 pour des résidus de vitrinites et de bitumes d'Angola pyrolysés, respectivement.

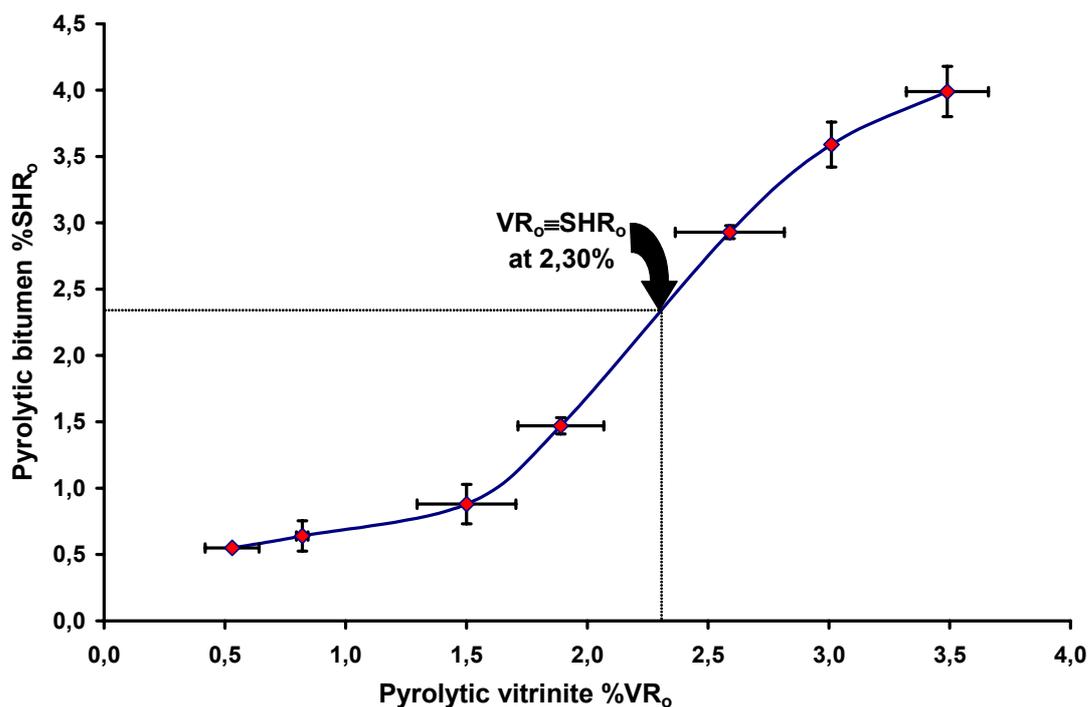


Figure 48. Évolution de la SHR_0 en fonction de la VR_0 pour la vitrinite et le bitume insoluble de réservoir (Angola) soumis à la maturation artificielle par pyrolyse en milieu fermé.

A côté de la réflectance, la tendance à former une mésophase n'est pas identique dans les deux échantillons. La vitrinite demeure isotrope tandis que le bitume insoluble développe une

mésophase lors du stade suivant la génération maximale d'hydrocarbures. Les implications de cette observation sont discutées ci-dessous.

3.4. Sommaire et discussion

Deux bitumes naturels de réservoir à différents stades de maturité thermique ont été isolés et soumis à des expériences de pyrolyse isotherme en milieu fermé, dans des tubes en or, dans des conditions anhydres et dans une gamme de températures allant de 300 à 550°C. Les produits de pyrolyse ont été quantifiés pour établir un bilan massique des réactions. La composition, la structure et les propriétés optiques des résidus ont été analysées. Une série parallèle d'expériences de maturation a été réalisée sur des vitrinites, toujours en milieu anhydre, afin de permettre la comparaison de la variation de la réflectance de la vitrinite et des bitumes pyrolytiques en fonction de la température de pyrolyse.

3.4.1. Réponse des bitumes de réservoir à la maturation artificielle

Le premier bitume choisi pour la maturation artificielle, en vertu de son absence de pyrite, provient d'une carotte riche en COT (6,8%) extraite du champ de SARB, (Abu Dhabi). En outre, ce bitume, de maturité moyenne, est seulement soluble à 4%, ce qui évite de devoir recombinaison l'extrait au DCM avec la fraction insoluble, avant la pyrolyse, afin de disposer d'une matière organique "reconstituée" comparable à la matière organique naturelle.

Tandis que la méthodologie pour la pyrolyse (système fermé dans des tubes en or, développé à l'IFP) est bien établie, la littérature est exempte, autant qu'on sache, d'études de pyrolyse de bitume dans ce contexte. La pyrolyse flash suivie par la chromatographie en phase gazeuse (Py-CG) a été employée pour sonder la structure moléculaire de substances carbonées insolubles (par exemple de kérogènes, de charbons, de bitumes) mais des expériences de pyrolyse quantitative sur des pyrobitumes, dans les systèmes confinés, ne semblent pas, jusqu'à présent, avoir été réalisées. La quantité d'échantillon et la température, pour les pyrolyses isothermes, ont été choisies d'après des expériences de maturation artificielle réalisées sur des kérogènes de type III ayant des valeurs semblables de réflectance et du rapport H/C que les bitumes.

Le comportement thermique des 2 bitumes choisis est récapitulé ci-dessous:

- 300-400°C. Le craquage thermique initial du bitume insoluble produit des hydrocarbures volatils.

- 400-500°C. La néoformation de pyrobitume mène à une augmentation de la proportion de résidu insoluble.
- 500-550°C. La déshydrogénation accompagnant la condensation des composés aromatiques au sein du résidu insoluble a pour conséquence une réduction de la quantité de celui-ci concomitante de la libération de gaz sec

Ces étapes de maturation semblent être communes aux deux bitumes de réservoir soumis à la maturation expérimentale.

En dépit de la valeur déjà basse du rapport H/C (0,67), le potentiel de genèse d'hydrocarbures à partir du bitume insoluble est amplement démontré par la conversion de 23% de ce résidu en éléments volatils dans la gamme inférieure des températures comprises entre 350 et 400°C. Le deuxième échantillon est un bitume immature et isotrope provenant d'un réservoir d'Angola (échantillon 161448) qui est partiellement soluble. La solubilité partielle a posé un dilemme concernant la réunion de l'extrait au DCM et de la fraction insoluble du bitume dans le tube en or avant pyrolyse. Puisque l'étude concerne essentiellement la fraction insoluble on a décidé d'expérimenter que sur cette partie insoluble du bitume. Le degré de craquage plus prononcé de ce deuxième bitume reflète sa structure plus labile. Les observations ci-dessus éclairent la compréhension de l'insolubilisation du pétrole dans les réservoirs. Il s'avère que, dans la plupart des cas, l'insolubilisation est un processus préalable à l'acquisition du caractère réfractaire du bitume. Ce bitume insoluble est donc simplement un intermédiaire thermiquement métastable, dans l'échelle de maturation thermique, et maintient un potentiel générateur de pétrole. Ceci est bien démontré par l'évolution du pic S2b de la pyrolyse Rock Eval, figure 46 qui représente le potentiel du bitume insoluble à subir un craquage. Le pic S3 est indicatif de la proportion de carbone résiduel (sans potentiel de genèse d'hydrocarbures. Ce pic est chevauché au début par le pic S2b et n'apparaît que sous forme d'un épaulement. Mais il est, par contre, bien individualisé aux températures plus élevées. La déconvolution de ces deux pics fournirait donc un moyen expérimental pour estimer le potentiel d'un bitume à subir un craquage secondaire.

La deuxième phase de l'évolution thermique du résidu insoluble de pyrolyse est caractérisée par une variation de la composition de la partie extractible dans du DCM. On observe une tendance à la diminution de la teneur en hydrocarbures lourds en fonction de la température, et une augmentation corrélative de la proportion de résidu insoluble. Cette observation est vraie pour les deux bitumes naturels soumis à la maturation artificielle, en particulier pour le moins mature des deux (161448). Le craquage supérieur de ce dernier a permis une meilleure

individualisation de composants liquides. Vu que la fraction du résidu insoluble et la fraction gazeuse augmentent, il s'en suit que la disparition de la fraction C_{15+} est responsable de cette augmentation. Les résultats de la pyrolyse des différentes fractions d'huile fournissent davantage de détails sur l'influence de la composition chimique de chacune des fractions sur la formation de gaz et de résidu et sont discutés dans la section 4,4.

La phase finale de l'évolution du pyrobitume voit la disparition de toutes les fractions à l'exception des gaz stables et des vrais pyrobitumes. De 500 à 550°C, le rendement en pyrobitume diminue légèrement en faveur de la formation de gaz sec. Cette étape est très semblable à la formation de gaz tardif à partir des kérogènes marins du type II très mature, ou des kérogènes terrestres du type III. Ni l'un ni l'autre n'ont de potentiel de genèse d'hydrocarbures volatilisables. Le craquage thermique est donc limité à la polycondensation des composés aromatiques et à la libération d'hydrogène qui sert à la formation de CH_4 .

3.4.2. Composition des résidus pyrolytiques de bitume

Les caractéristiques géochimiques des résidus pyrolytiques de bitume ont été évaluées en utilisant un nombre limité d'analyses (pyrolyse Rock Eval VI, analyse élémentaire). Les tendances observées indiquent que les évolutions thermiques dans les conditions expérimentales retenues sont très régulières. Ceci est en fort contraste avec les données de maturité obtenues sur les échantillons naturels ayant subi la maturation dans des conditions géologiques. Les deux échantillons de bitume soumis à la maturation artificielle suivent des

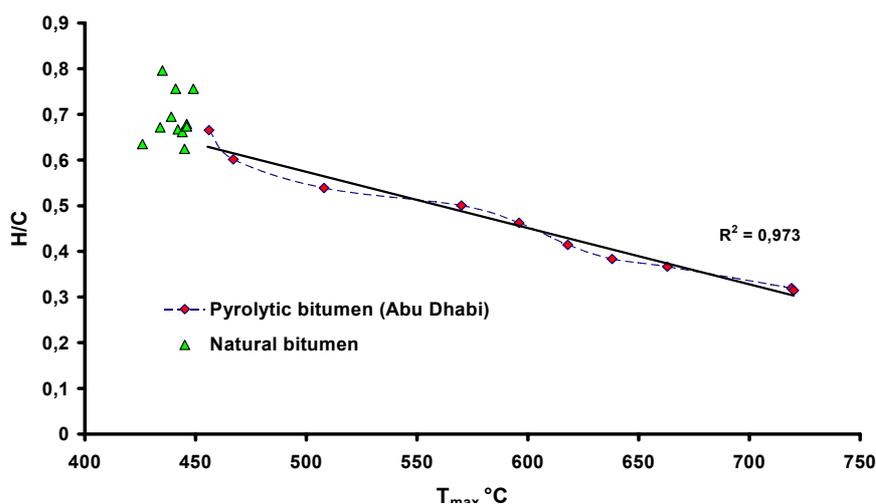


Figure 49. La perte d'hydrogène du bitume conduit la condensation du résidu avec une augmentation conséquente de T_{max} . Cette tendance n'est pas observée dans la série de bitumes naturels.

voies d'évolution thermique presque identiques dans le diagramme de Van Krevelen (figure 45). Les données de pyrolyse Rock Eval sont également en bon accord avec les analyses élémentaires. Tandis que la série normale de bitume de

réservoir d'Angola ne montre pas de rapport systématique entre l'épuisement d'hydrogène et

le T_{max} , la tendance est forte et non ambiguë dans le cas du même bitume après qu'il ait subi la maturation artificielle (figure 49).

La signification de T_{max} aux valeurs supérieures à 550°C est discutable en raison de la quantité très basse de matière organique pyrolysable restante dans des échantillons si matures. Cependant, l'observation de l'évolution thermique du pic S2 (figure 46) indique que la corrélation notée dans la figure 49 est, en effet, valide.

3.4.3. Caractéristiques physiques des résidus pyrolytiques de bitume

Bitume pyrolytique d'Abu Dhabi

L'analyse pétrographique fournit des informations supplémentaires et complémentaires au sujet des résidus insolubles, particulièrement de leurs propriétés physiques. Bien que la fusibilité du bitume ne soit pas facilement mesurable directement, les fissures inégales autour des bords de la particule dans la planche 13a démontrent qu'il a présenté un faciès relativement mou. Le bitume d'Abu Dhabi présente une texture extérieure hétérogène intéressante dans son état naturel. La surface de ce bitume met, en effet, en question son origine en tant que produit de dégradation thermique issu d'une huile brute. Des petites particules, fortement réfléchissantes, sont incrustées dans le bitume, suggérant une origine différente par rapport au reste de celui-ci. Il est possible que ces particules soient des particules d'inertinite remaniées, concentrées dans des stylolites au cours d'épisodes diagénétiques de dissolution et de réprécipitation dans le réservoir. Ceci expliquerait leur caractère optiquement différent. Il y a une forte possibilité pour que ces particules d'inertinite aient joué un rôle dans la formation du bitume, ces « fines » ayant pu fournir des sites d'ensemencement pour la formation d'une phase solide aux dépens de l'huile. Pour cette raison, des mesures de réflectance n'ont pas été effectuées sur les résidus de pyrolyse du bitume d'Abu Dhabi.

Un autre aspect intéressant concernant la morphologie de ces échantillons est la différence dans les dimensions et la forme des particules à hautes températures (planche 13g: résidu de pyrolyse à 550°C). Les petites particules angulaires, fortement réfléchissantes, suggèrent un dégazage explosif et la formation simultanée de résidu insoluble, plutôt qu'une croissance progressive. Cette observation est soutenue par les résultats du bilan massique pour les deux bitumes ayant subi la maturation artificielle à 550°C, température à laquelle les seuls produits sont du gaz et du résidu insoluble ("pyrobitume" ou " coke"). Il convient de noter que les

expériences de pyrolyse rapportées dans cette étude étaient isothermes. Il serait intéressant de voir si la pyrolyse à température programmée produirait le même rendement et la même morphologie de pyrobitume. Un autre point à aborder est celui de l'applicabilité des résultats à des cas géologiques. La pyrolyse isotherme à 550°C simulerait plutôt le chauffage de bitumes affectés par des sources de chaleur de type intrusif (Minskii & Saidov, 1961; Goodarzi *et al.* 1992; George, 1992, 1993 ; Yang & Hesse, 1993).

Bitumes pyrolytiques d'Angola

Les résidus pyrolytiques du bitume de l'Angola ont quelques traits pétrographiques en commun avec ceux d'Abu Dhabi ; par exemple la morphologie angulaire pointue et une forte réflectance des particules. Cependant, les hétérogénéités optiques des résidus du bitume d'Angola ne sont pas dues à la contamination par l'inertinite mais plutôt par la pyrite ainsi qu'à la morphologie vacuolaire de la surface. La réponse thermique du bitume peut être jugée en termes d'évolution de la réflectance, du degré d'ordre des structures aromatiques (anisotropie), et de la forme des particules. Les deux premières propriétés présentent un rapport intéressant. Tandis que la réflectance augmente systématiquement (bien que non linéairement) en fonction de la température de pyrolyse, l'anisotropie ne suit pas une tendance univoque. Le bitume naturel de basse réflectance est isotrope, et présente un aspect spongieux (planche 14a). Aux températures inférieures à 400°C le bitume reste isotrope. A cette température commence la formation de mésophase, identifiable par la présence de petits domaines de réflectance. L'anisotropie, mesurée par l'intervalle de biréflectance entre R_{\max} et R_{\min} augmente jusqu'à 500°C, puis le résidu pyrolytique devient presque optiquement amorphe, bien qu'encore anisotrope à 550°C. Bien que l'anisotropie, l'apparition de la mésophase et l'extension latérale des domaines de réflectance soient des propriétés propres au bitume, elles sont toutes liées à l'organisation des USB dont se compose la structure polyaromatique de la matière carbonée. L'augmentation progressive du degré d'ordre des feuillets polyaromatiques (graphènes) est facilitée par la présence d'un mésoplaste (milieu suspensif) approprié, dans lequel les graphènes, par ailleurs rigides, peuvent subir la réorientation mutuelle. La perte d'ordre moléculaire à température élevée est probablement liée à la quantité et à la composition de la fraction volatilisable du bitume, c'est-à-dire du méthane. Par conséquent, la formation de gaz à haute température influence, non seulement, la morphologie et la taille des particules insolubles résiduelles, mais également leurs caractéristiques optiques.

3.4.4. Comportement de réflectance des résidus pyrolytiques de bitume

D'après les résultats du chapitre 2 (2.4.4), le rapport entre la réflectance de la vitrinite et du bitume a été approfondi par des moyens purement expérimentaux. Plutôt que d'obtenir les valeurs de VR_0 par la modélisation, la maturation artificielle permet la comparaison directe de VR_0 aux valeurs de réflectance du bitume en fonction de la température de pyrolyse. Cet avantage, par rapport à l'approche de modélisation utilisée en l'absence de mesures de VR_0 sur les bitume naturels, est néanmoins discutable, les conditions de pyrolyse des échantillons étant de plusieurs ordres de grandeur plus importants que les taux de chauffage géologiques. Une source additionnelle d'incertitude déjà identifiée dans le chapitre 2 est l'anisotropie des échantillons. Dans l'exemple donné dans la figure 47 il convient de noter que les résidus pyrolytiques produits par la maturation du bitume de réservoir de l'Angola sont fortement anisotropes tandis que les vitrinites non-graphitisantes restent isotropes. Néanmoins la corrélation présentée sur la figure 50 indique que la relation SHR_0 - VR_0 proposée dans le chapitre 2 (2.4.4) est retrouvée dans des conditions expérimentales, la réflectance du bitume exhibant, cependant, une réponse thermique accélérée par rapport à celle de la vitrinite.

Les valeurs de réflectance sont nettement supérieures (jusqu'à $\sim 5,2\%SHR_0$) à celles mesurées dans les gisements de pétrole. Mais, comme dans la série naturelle, la VR_0 est supérieure pour des valeurs de maturité inférieures, jusqu'à $400^\circ C$. Au dessus de cette température, les bitumes sont nettement plus sensibles à la thermicité et leur réflectance augmente plus rapidement que celle de la vitrinite. Le point de croisement correspond à $1,86\%R_0$. Cette valeur n'a pas de signification géologique. La corrélation entre SHR_0 et VR_0 n'est pas, cependant, linéaire car à des températures de pyrolyse supérieures à $450-550^\circ C$ les valeurs de SHR_0 deviennent convergentes, plutôt que divergentes, par rapport à VR_0 .

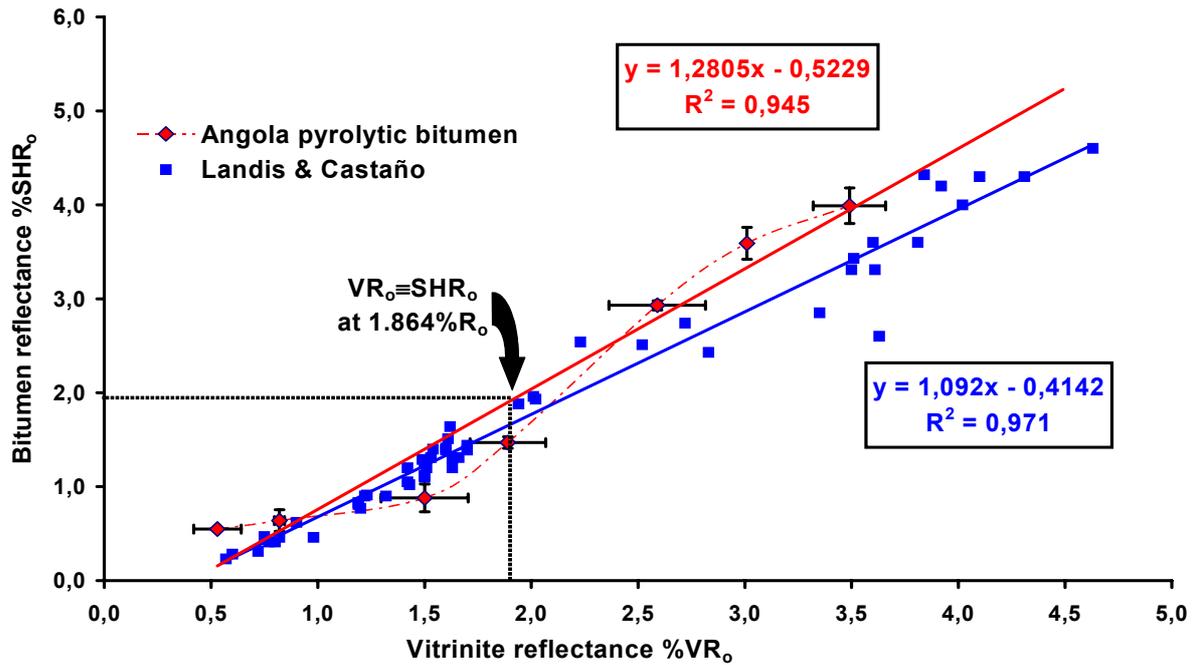


Figure 50. Évolution de la réflectance de bitume et de vitrinite: dans une série pyrolytique (Angola) comparée à des données de maturation naturelle (Landis & Castaño, 1995).

Un commentaire final sur la figure 50 concerne l'intersection de la courbe SHR_0 - VR_0 avec l'axe des abscisses. Pour la série artificielle cette intersection se fait à une valeur voisine de $0.4\%VR_0$. Landis et Castaño (1995) rapportent un résultat semblable dans une série pétrolifère et notent que les valeurs minimum de SHR_0 sont en accord avec les valeurs les plus basses de VR_0 pour le début de la genèse de pétrole (au moins dans le cas des roche mères riches en soufre).

La réduction systématique de la teneur en hydrogène du résidu pyrolytique de bitume est accompagnée non seulement d'une augmentation simultanée de T_{max} (figure 49) mais également des valeurs de SHR_0 . Il est intéressant de noter que la fonction inverse (figure 51) entre H/C et SHR_0 en fonction de la température

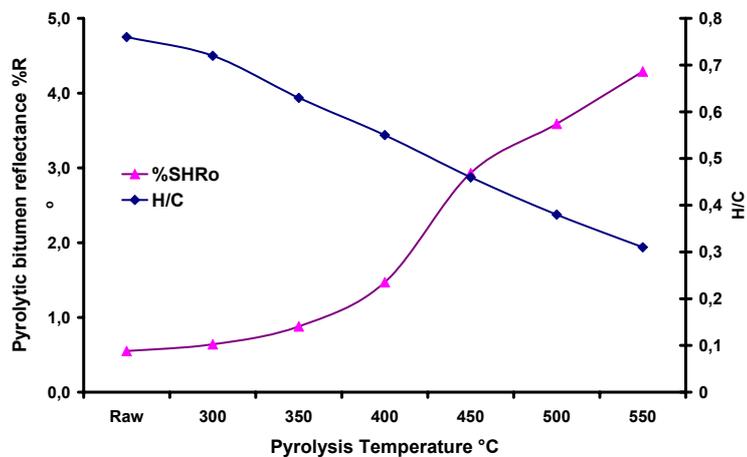


Figure 51 Rapport inverse de H/C et de SHR_0 pour le résidu pyrolytique de bitume de l'Angola en fonction de la température de pyrolyse. (échantillon 161448).

de pyrolyse semble comprendre 2 phases linéaires. À basse température, la pente des deux courbes progresse de manière graduelle, indiquant peu d'expulsion de produits riches en hydrogène et par conséquent une variation lente de SHR_0 . Ces deux paramètres (H/C et SHR_0) montrent le plus grand taux de variation au-dessus de $350-400^\circ C$. Les données géochimiques présentées sur la figure 51 sont confirmées par les observations pétrographiques du résidu pyrolytique, qui indiquent le développement de l'anisotropie à de telles températures.

La corrélation entre la réflectance et la teneur en hydrogène est encore montrée dans la figure

52. L'évolution de la courbe montre clairement la croissance du taux de variation de la réflectance en fonction de la teneur en hydrogène. C'est-à-dire que la réflectance du bitume augmente le plus rapidement aux températures supérieures à $400^\circ C$ (équivalent à un H/C de 0.5).

La série naturelle de bitume,

par contre, ne montre pas un rapport évident entre la réflectance et la teneur en hydrogène, tandis que la série artificiellement maturée montre une corrélation évidente. Le résidu produit par la maturation artificielle de bitume naturel est systématiquement épuisé en hydrogène avec l'augmentation de la température. L'évolution de la température rapportée à celle de la réflectance montre, une tendance systématique et presque linéaire.

La figure 53, ci-contre, confirme l'évolution très régulière de la SHR_0 en fonction de la maturité thermique. A nouveau, dans la série naturelle de bitume d'Angola en mer, il n'y a de rapport apparent entre SHR_0 et l'indicateur de maturité,

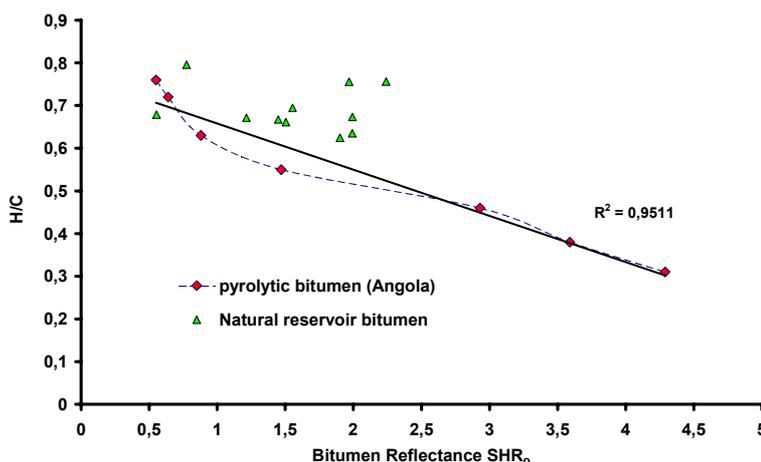


Figure 52. Comparaison de H/C contre la réflectance de bitume pour bitumes naturel et pyrolytiques.

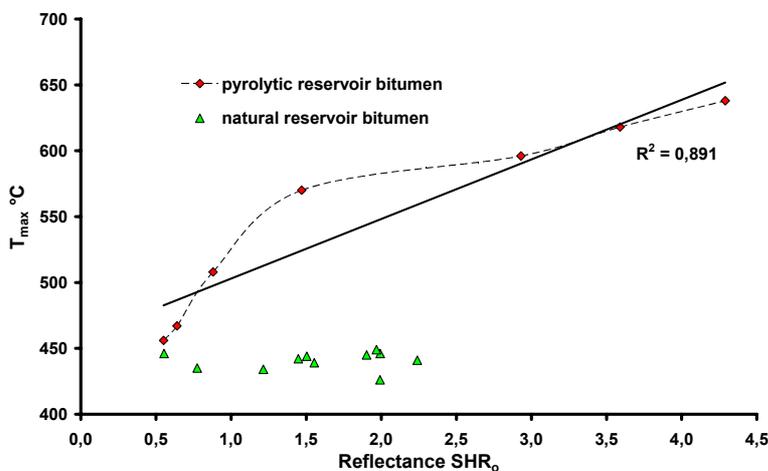


Figure 53. Corrélation entre SHR_0 et T_{max} pour des bitumes naturels et pyrolytiques.

T_{\max} de la pyrolyse Rock Eval. Cependant, la série artificiellement maturée est en accord avec les données présentées dans cette section. L'augmentation de la réflectance se manifeste de manière significative avec la thermicité, et présente une nette inflexion pour une valeur voisine de 1,5% SHR_o , équivalente à une température de pyrolyse de 400°C.

Les résultats sur les facteurs affectant la réflectance du bitume décrits dans les chapitres 2 et 3 ont prouvé que dans des conditions géologiques, il semble très difficile, sinon impossible, d'employer la réflectance du bitume comme outil de calibrage de maturité thermique. Cependant, quand l'évolution thermique est considérablement contrainte, comme dans le cas de la pyrolyse de laboratoire, l'évolution thermique de la SHR_o montre une bonne corrélation, non ambiguë et reproductible avec les autres paramètres thermiques généralement utilisés pour caractériser le rang, tels que l'indice d'hydrogène (IH) et T_{\max} de la pyrolyse Rock Eval. Le chapitre 4 expose la possibilité de contraindre les résultats préalables, afin de comprendre certains des facteurs contrôlant l'évolution de la réflectance du bitume.

Chapitre 4

4. Etude des précurseurs potentiels des bitumes solides de réservoir: le rôle de la composition d'huile brute

4.1. Introduction

Les deux derniers chapitres ont traité de l'évolution thermique des bitumes insolubles de réservoir. La troisième, et dernière, partie de cette thèse concerne la formation des bitumes eux-mêmes et, particulièrement, l'influence de la composition des huiles à l'origine de ces bitumes. Parmi les études sur les bitumes insolubles dans les gisements très peu traitent de la source du bitume (Curiale, 1986; Bharati, 1997; Stasiuk, 1997; Hwang *et al.* 1998).

4.1.1. Revue bibliographique

La bibliographie montre que les sources d'information les plus abondantes sur la tendance d'une huile à former des résidus insolubles se trouvent dans les études sur les processus de raffinage thermique (Nandi *et al.* 1978; Monthieux *et al.* 1982; Banerjee *et al.* 1986; Mazza & Cormack, 1988; Hikita *et al.* 1989; Carbognani & Espidel, 1995; Spötl *et al.* 1996; Alvarez *et al.* 1999 ; Marsh *et al.* 1999; Martínez-Escandell *et al.* 1999; Rahimi *et al.* 1999; Torregrosa-Rodríguez *et al.* 2000; Gentzis *et al.* 2001; Rodríguez-Reinoso *et al.* 2001; Schabron *et al.* 2001; Yasar *et al.* 2001; Gentzis & Rahimi, 2003). Des phénomènes de formation de bitume ont également été étudiés dans des situations de récupération *in situ* (Burger *et al.* 1985; Monin & Audibert, 1987; Pahlavan & Rafiqul, 1995; Schaffie & Ranjbar, 2000). Par contre, il y a relativement peu d'informations concernant le rôle de la composition des huiles dans la formation de bitumes insolubles dans des conditions géologiques.

Il est le plus facile d'aborder le problème par la première des trois approches (raffinage, récupération thermique et formation au cours du temps géologique), puisque les conditions dans lesquelles le bitume insoluble est formé sont le plus facilement contrôlées; c'est-à-dire que l'évolution thermique de l'huile brute (habituellement des huiles lourdes et des sables bitumineux) a lieu dans un système optimisé dans lequel les composants et les conditions physico-chimiques sont des facteurs connus. Puisque ce chapitre concerne l'influence de la composition de l'huile, la discussion de la bibliographie peut se focaliser sur le comportement des composés saturés, aromatiques, des résines et des asphaltènes (SARA) de pétroles bruts. La décomposition d'une huile lourde est fortement liée à sa teneur en asphaltènes, qui sont des

composés extrêmement sensibles aux changements d'état, dont la pression, le volume et la température (PVT). Ces asphaltènes exercent une influence prépondérante sur le comportement global de l'huile. Une baisse de la densité API d'une huile est souvent provoquée par l'enrichissement en fraction NSO, résines et asphaltènes.

La définition suivante d'une asphaltène comme la fraction d'huile insoluble dans les solvants légers et paraffiniques (pentane, hexane ou heptane) est analytique plutôt que génétique. L'insolubilité d'une asphaltène est déterminée par son poids (encombrement) moléculaire élevé par rapport à celui des autres composants d'une huile brute. Cette caractéristique fait que l'analyse de la structure moléculaire précise des asphaltènes est très difficile. Plusieurs modèles ont été présentés pour décrire cette structure d'après les groupements fonctionnels détectés dans la matrice macromoléculaire de modèles d'asphaltènes (Behar & Pelet, 1984; Hofmann *et al* 1992; Del Rio *et al.* 1995; Kowalewski *et al.* 1996; Calemma & Rausa, 1997). Celles-ci se composent de macromolécules condensées, essentiellement aromatiques, et de noyaux portant des chaînes latérales de longueur variable liées par des hétéroatomes (cross-linking). Les asphaltènes sont souvent considérées comme des fragments de kérogène suffisamment divisés pour être solubles dans l'huile brute (Orr, 1986). Il a été suggéré que la composition des asphaltènes soit indicative de celle de leur précurseur organique (c'est-à-dire du kérogène). Beaucoup d'auteurs ont utilisé la pyrolyse des asphaltènes pour libérer des biomarqueurs non modifiés par la biodégradation, permettant l'identification de la source des asphaltènes (Jones *et al.* 1988; Barth *et al.* 1995; Magnier & Huc, 1995; Thompson, 2002). Les capacités de la fraction asphaltène pour préserver des molécules saturées et aromatiques dans sa macrostructure ont été même utilisées dans des études cinétiques en assimilant ces asphaltènes à des roches mères (DiPrimio *et al.* 2000).

Le caractère macromoléculaire de la fraction asphaltène est unique dans les huiles brutes car celle-ci existe sous forme de micelles suspendues dans l'huile brute (Pelet *et al* 1986). La solubilité de la fraction d'asphaltène dépend principalement du pouvoir de dissolution des résines et, dans une certaine mesure, des composés aromatiques lourds. Les résines, comme les asphaltènes, contiennent des quantités significatives d'hétéroatomes NSO mais elles ont un poids moléculaire plus variable : les résines les plus lourdes ont des poids moléculaires comparables à ceux des asphaltènes. La fraction résine empêche la floculation des asphaltènes et leur précipitation, soit dans le réservoir, soit dans les oléoducs, soit dans les réservoirs de stockage. En l'absence de résines, même de très faibles quantités d'asphaltènes sont instables sous forme colloïdale dans l'huile brute (Carbognani & Espidel, 1995). Le contenu en fractions résines et asphaltènes, ainsi que leurs compositions, sont les paramètres responsables

de l'interaction entre les phases bitumineuse et aqueuse pour former des émulsions stables dans des mélanges d'huile brute et d'eau (Khadim & Sarbar, 1999; Jada & Salou, 2002). Il faut noter que dans ces émulsions la taille des agrégats formés par la floculation d'asphaltènes est liée au rapport résines/asphaltènes: plus ce rapport est élevé, plus fort est le pouvoir de solubilisation des résines. Le pouvoir de dissolution des résines augmente avec leur poids moléculaire moyen et leur teneur en composés NSO (Spiecker *et al* 2003).

La présence des tar mats dans les gisements démontre l'instabilité des asphaltènes dans les huiles brutes. Ces dépôts naturels de bitume solide se composent principalement d'asphaltènes qui ont précipité en raison d'un déséquilibre créé par une variation du rapport entre les hydrocarbures et les gaz légers et les asphaltènes (Ehrenberg *et al* 1995; Wilhelms & Larter, 1995). Le rapport gaz-huile (GOR) des huiles dans le réservoir peut être augmenté par l'introduction de gaz thermogène provenant d'une roche mère plus profonde ou par le craquage secondaire d'hydrocarbures dans le gisement. De même que le déséquilibre peut être provoqué par une hausse du GOR, le cas contraire (diminution du GOR) peut provoquer le même effet indésirable par concentration des asphaltènes après la migration des hydrocarbures légers. Ceci peut se produire par la biodégradation, le lessivage, ou la dégazage (Milner *et al* 1977 ; Connan, 1984; George *et al* 1994).

Les fractions aromatiques et saturées jouent un rôle généralement nuisible à la stabilité des asphaltènes en solution. Par exemple, des teneurs élevées en composés paraffiniques peuvent provoquer la précipitation des asphaltènes. De plus, on a également observé des paraffines de poids moléculaire moyen à élevé franchir des barrières de dissolution pour précipiter dans des réservoirs de stockage et des oléoducs (Del Rio *et al* 1992). Ces occurrences de bitumes lourds constituent des dépôts d'ozocérite (Jacob, 1989).

Il faut noter que les bitumes formés par le dépôt des asphaltènes ou des paraffines diffèrent considérablement des bitumes insolubles de réservoir formés par des processus thermiques. Les tar mats et les gisements de paraffines formés par n'importe lequel des processus ci-dessus sont quasiment totalement solubles dans du DCM. Ils sont caractérisés par leur basse réflectance ($<0.3\%R_o$), leur fluorescence sous la lumière UV, et leur compressibilité (Wilhelms & Larter, 1995). Aucune de ces propriétés ne s'applique aux bitumes insolubles thermogènes de réservoir.

Il est donc nécessaire d'examiner les effets de la dégradation thermique en fonction de la composition des huiles. La maturation artificielle des kérogènes a prouvé que les paramètres cinétiques de la transformation des kérogènes sont fortement variables selon la composition du kérogène. La variabilité dans la distribution des énergies d'activation pour la

transformation du kérogène s'applique également au craquage secondaire d'huiles. Les études de craquage secondaire indiquent que la stabilité thermique des fractions brutes des hydrocarbures se range dans l'ordre NSO<saturés<aromatiques. Ces études utilisent la disparition de chaque fraction en fonction de la température afin de calculer les paramètres cinétiques.

4.2. Méthodes expérimentales et analytiques

Le protocole expérimental utilisé pour examiner le potentiel des précurseurs à former des bitumes solides a été essentiellement identique à celui employé pour la maturation artificielle des deux bitumes solides naturels (voir le chapitre 3).

4.2.1. Préparation des fractions SARA

L'huile de Boscan utilisée pour cette étude expérimentale a été soumise au désasphaltage en mélangeant approximativement 5g d'huile dans un ballon avec 10ml de n-heptane. Le mélange a été chauffé pendant 1 heure jusqu'à la dissolution totale des maltènes, puis immédiatement filtré sur un filtre GF/F. La fraction asphaltène a été rincée avec du n-heptane chaud puis séchée sous vide et pesée. Les fractions des saturés, des aromatiques et des résines ont été séparées, à l'IFP, en chromatographie liquide de pression moyenne (CLPM) (chromatographe Perkin-Elmer). La fraction asphaltène a été introduite dans des tubes en or préparés comme pour les bitumes solides (voir le chapitre 3). Les fractions saturées et aromatiques ont été déposées, à l'aide d'une seringue, sur des feuilles d'or prépesées. Ces feuilles ont été ensuite pliées à l'aide des pinces pour éviter la contamination des échantillons par le contact avec la peau. La fraction résine a été diluée dans un volume connu de DCM pour la rendre moins visqueuse et de pouvoir l'introduire dans la seringue avant d'être déposée sur une feuille en or. Le solvant DCM a été alors évaporé sous vide puis chaque feuille portant une fraction saturée ou aromatique a été pesée et pliée. A côté de cette série constituée par les fractions de SARA, une série de tubes en or a été remplie avec des parties aliquotes d'huile brute. Une fois remplis, les tubes en or ont été pesés, soudés sous argon et pesés, avant et après la pyrolyse.

4.2.2. Pyrolyse en milieu fermé des fractions SARA et de l'huile brute de Boscan

Des études antérieures de pyrolyse sur des asphaltènes de Boscan ont été utilisées comme références pour calibrer la durée de pyrolyse ainsi que la gamme de températures sur laquelle le poids de résidu insoluble a montré l'augmentation la plus importante. La pyrolyse expérimentale a été effectuée deux fois sur toutes les fractions de l'huile de Boscan ainsi que sur l'huile brute, entre 300°C et 500°C à des intervalles de 50°C pendant une durée de 4 heures. Cette durée de pyrolyse n'a aucune relation avec la durée de la maturation appliquée au bitume solide (24h), les réactifs étant totalement différents. L'un, le bitume solide, est un solide, l'autre une fraction liquide ou pâteuse.

La pression a été maintenue à 95-100 Mbar dans la cellule de pyrolyse. À la fin de celle-ci, les cellules ont été refroidies dans un bain d'eau, soit sous haute pression soit dans les conditions ambiantes selon la quantité de gaz produite par le craquage thermique de l'échantillon. L'objectif a été de favoriser l'extraction du pyrolysats (dans des tubes dilatés par rapport à leur état rétracté initial) sans que la pression du gaz interne excède la résistance mécanique de la soudure, menant à la rupture accidentelle du tube en or. Les tubes ont été nettoyés dans du DCM, puis séchés et pesés pour s'assurer de l'absence de perte de produits de pyrolyse. Ces produits ont été mesurés selon le même protocole que celui utilisé pour les échantillons de bitume naturels soumis aux expériences artificielles de maturation (voir le chapitre 3). Le résidu insoluble de la maturation de chacune des fractions, à chaque température, a été récupéré dans les 2 tubes de pyrolyse, l'un pour l'analyse des gaz et l'autre pour les liquides. Les hydrocarbures solides ont été récupérés à partir des deux tubes et préparés pour l'analyse moléculaire par FTIR. Enfin, les maltènes liquides C_{6+} récupérés dans le deuxième tube ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse.

4.2.3. Analyse géochimique des produits de pyrolyse

La signature chimique moléculaire du résidu insoluble produit par la maturation des différentes fractions de SARA a été caractérisée par le μ FTIR. La quantité de résidu récupérable a été souvent très petite, en raison du faible taux de transformation aux basses températures, et aussi à cause de problèmes physiques de récupération dus à la tendance du résidu à adhérer à toutes les surfaces, à l'exception du récipient témoin. La microscopie FTIR a été employée pour l'analyse des groupements fonctionnels à cause des petites quantités

demandées pour l'analyse. Quelques mg de bitume solide ont été saupoudrés et dispersés doucement sur une pastille de KBr. L'analyse par FTIR a bénéficié de la mise au point du laser en mode transmission sur un spectromètre Nicolet Magna IR650 muni d'un logiciel d'acquisition OMNIC. L'opacité de l'échantillon a été très variable et par conséquent l'analyse parfois approximative.

L'analyse de la microtexture des résidus de SARA a été effectuée en microscopie électronique à transmission en mode d_{002} fond noir, en raison des faibles quantités d'échantillon disponible. Cette analyse est nécessairement effectuée à l'issue d'un traitement thermique de l'échantillon jusqu'à 1000°C pour éliminer le l'amollissement de la microtexture sous l'effet de l'énergie du faisceau d'électrons frappant la surface des échantillons précurseurs de coke. Le traitement thermique est le plus efficace avec au moins 100mg d'échantillon, en raison des effets de la quantité et du temps de résidence moyen de la mésophase (métaplaste) dans l'échantillon sur la formation des DOM. La prise en compte de cet effet et la perte d'échantillon sous forme volatile pendant le traitement thermique nous a obligé à analyser la microtexture des résidus de SARA par DRX au lieu de la MET. Cette méthode, bien que globale plutôt que ponctuelle, utilise seulement quelques mg d'échantillon. L'analyse des résidus de SARA par le DRX a été effectuée dans des capillaires lorsque nous avons disposé de suffisamment d'échantillon. Voir la section 2.2.4.1 pour une description complète de la méthodologie.

4.2.4. Observations pétrographiques de la phase insoluble de pyrolyse

Conformément aux objectifs de cette thèse d'obtenir la plus large gamme de paramètres pétrographiques et géochimiques pour les produits pyrobitumineux, une partie du résidu insoluble résultant de la pyrolyse des fractions SARA et de l'huile brute a été montée dans de la résine, selon la même technique que celle utilisée pour la préparation des bitumes solides (voir le Chapitre 3). Les échantillons ont été observés sous lumière blanche réfléchie, permettant la caractérisation de la texture optique et la morphologie des résidus. La réflectance a été mesurée à 546nm en utilisant la même méthode que pour les bitumes solides et les résidus insolubles de pyrolyse des bitumes. Pour les échantillons anisotropes, les minima et maxima de réflectance ont été mesurés en tournant de 90° la platine du microscope.

4.3. Résultats et discussion

Les résultats et leur interprétation sont présentés dans le même ordre que celui de la présentation du chapitre 3. Les bilans massiques de la pyrolyse des fractions SARA et de l'huile brute sont présentés et discutés les premiers, suivis de l'analyse structurale du résidu insoluble de la pyrolyse. Enfin les différences dans l'évolution structurale des bitumes en fonction de la température sont discutées par rapport à la pétrographie de ces bitumes.

4.3.1. Bilan Massique

Les résultats des bilans massiques pour toutes les fractions SARA récupérées à l'issue de leur pyrolyse sont présentés dans le tableau 6 et la figure 54. Un rendement indirect pour chacune des fractions de l'huile peut être calculé à partir des résultats de la pyrolyse des diverses fractions SARA. Ce calcul est discuté à la fin de ce chapitre.

4.3.1.1. Résidu insoluble (carbone résiduel)

La phase solide, constituée de carbone résiduel pyrolytique (CR), est la phase présentant le plus grand intérêt pour cette étude de l'insolubilisation des hydrocarbures dans des gisements naturels. Les diagrammes dans la figure 54 montre l'évolution des différents groupes de produits et leurs compositions en fonction de la température, normalisée aux hydrocarbures totaux. Plusieurs caractéristiques évidentes peuvent être immédiatement dégagées de ces figures. Les échantillons chauffés aux plus hautes températures de pyrolyse (550°C) sont principalement composés de résidu insoluble et de gaz sec. Toutes les fractions produisent une quantité significative de résidu insoluble dans ces conditions, comprise entre 32% (saturés) et 61% (asphaltènes). Cependant le début de l'insolubilisation ne se produit pas à la même température pour l'ensemble des échantillons. La pyrolyse des asphaltènes produit un résidu insoluble à toutes les températures: A 300°C le résidu insoluble comprend déjà presque 20% des produits tandis que ce résidu n'apparaît pas en quantité significative (>10%) en dessous de 400°C pour l'huile brute et la fraction aromatique et à 450°C pour les saturés. En dépit de petites différences quantitatives les courbes (figure 54) correspondant à la formation du résidu insoluble sont semblables pour les asphaltènes, les résines et le brut de Boscan. La phase solide commence à apparaître en quantités significatives aux températures basses, et ne devient le produit principal de la pyrolyse qu'au-dessus d'environ 450°C. Au dessus de

500°C, bien que la fraction insoluble soit encore dominante, il y a une légère diminution du rendement en carbone résiduel.

Cette baisse est la plus significative pour les asphaltènes (-11% CR entre 500°C et 550°C).

Les fractions saturées et aromatiques ne produisent pas autant de résidu insoluble, atteignant un maximum de 32% et de 59% respectivement, à 550°C. Il n'y a aucune diminution de rendement de CR entre 500°C et 550°C pour ces deux fractions contrairement aux fractions riches en NSO. La fraction aromatique montre également le début de la formation de RC de manière significative à environ 400°C puis une augmentation rapide en fonction de la température. La fraction saturée ne produit pas de quantités significatives de RC en dessous de 450°C et cette fraction a la plus faible tendance à former du CR, quelle que soit la température.

4.3.1.2. La fraction C₁₅₊

Cette fraction est divisée selon ses composants SARA, dont les précurseurs ne se comportent pas de la même façon aux différentes températures. Au départ, la composition de chaque échantillon est dominée par la fraction d'origine. La stabilité thermique des fractions s'ordonne globalement dans l'ordre aromatiques>saturés>résines>asphaltènes. Aux températures les plus basses, la pyrolyse de la fraction saturée produit des hydrocarbures plus légers, indiqués par la forte augmentation de la fraction C₆₋₁₄. Les asphaltènes, par contre, ont tendance à se dégrader rapidement en donnant de grandes quantités de résidu insoluble et, comparativement, peu d'hydrocarbures légers, de saturés C₁₅₊ et d'aromatiques. Dans la même gamme de température (<450°C) les résines subissent une dégradation thermique produisant de grandes quantités d'asphaltènes, des composés aromatiques et peu de saturés. La fraction aromatique est la plus résistante à la décomposition thermique. Les produits principaux de la pyrolyse des aromatiques sont des résines et des asphaltènes, présents en quantités presque égales, avec peu de saturés et des hydrocarbures légers.

Aux températures plus élevées, la fraction C₁₅₊ est peu importante dans le pyrolysats dû au fort craquage thermique. La disparition des hydrocarbures C₁₅₊ se produit dans tous les échantillons dans l'intervalle 450-500°C.

Temp. °C	C ₁	C ₂ -C ₅	C ₆ -C ₁₄	C ₁₅₊				Total	Résidu Insoluble
				SAT	ARO	RES	ASP		
Saturatés	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
300	2,01	5,89	11,66	58,21	10,23	3,47	4,50	76,40	0,00
350	6,82	12,00	33,42	22,44	12,40	8,03	3,41	46,27	0,16
400	9,00	17,46	31,31	6,67	13,56	6,77	5,06	32,05	2,56
450	18,00	22,44	25,01	2,33	7,06	4,01	0,16	13,57	8,47
500	47,93	11,85	3,19	0,01	1,22	0,00	0,00	1,23	25,65
550	56,23	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	32,33
Aromatiques	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00
300	0,30	1,19	10,35	7,30	52,33	8,51	6,99	75,13	1,78
350	3,74	6,83	14,88	8,06	40,89	6,84	7,89	63,68	4,57
400	6,05	11,24	16,55	4,00	22,02	9,85	10,45	46,31	9,15
450	14,67	19,93	14,29	2,29	13,05	5,49	3,03	23,86	19,43
500	38,30	10,00	3,32	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	36,55
550	36,22	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	58,65
Résines	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00
300	0,39	1,01	4,41	15,23	23,48	27,99	16,22	82,92	10,22
350	2,01	3,89	8,00	13,46	20,10	16,00	17,60	67,17	13,74
400	3,87	9,20	14,24	8,44	14,30	10,21	8,72	41,67	26,87
450	10,66	11,86	11,00	7,00	4,84	1,00	0,80	13,64	45,98
500	14,91	6,54	4,01	0,04	1,00	0,00	0,00	1,04	64,13
550	34,08	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	57,68
Asphaltènes	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	0,00
300	0,02	1,43	2,73	8,65	26,03	17,96	21,46	74,10	18,70
350	2,01	2,88	4,05	5,46	16,31	11,07	14,60	47,45	34,34
400	2,50	6,40	9,16	2,14	5,30	3,89	3,51	14,84	56,68
450	5,88	2,33	8,00	3,070	4,84	2,19	2,35	9,37	63,42
500	16,24	4,06	3,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	71,70
550	34,08	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	60,68
Huile brute	0,00	0,00	0,00	15,34	23,19	44,81	16,66	100,00	0,00
300	0,52	2,00	3,44	15,99	26,20	37,92	11,33	91,45	1,38
350	2,00	7,53	14,22	10,49	21,44	30,57	8,11	70,61	4,55
400	4,75	16,42	18,78	8,29	12,06	7,39	2,34	30,08	30,84
450	10,50	26,33	13,01	1,06	3,21	0,30	0,00	4,57	43,34
500	28,03	5,21	2,39	0,22	0,23	0,00	0,00	0,45	56,02
550	38,06	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	57,98

Tableau 6. Bilan massique de la pyrolyse en milieu fermé des fractions SARA et l'huile entière du brut de Boscan.

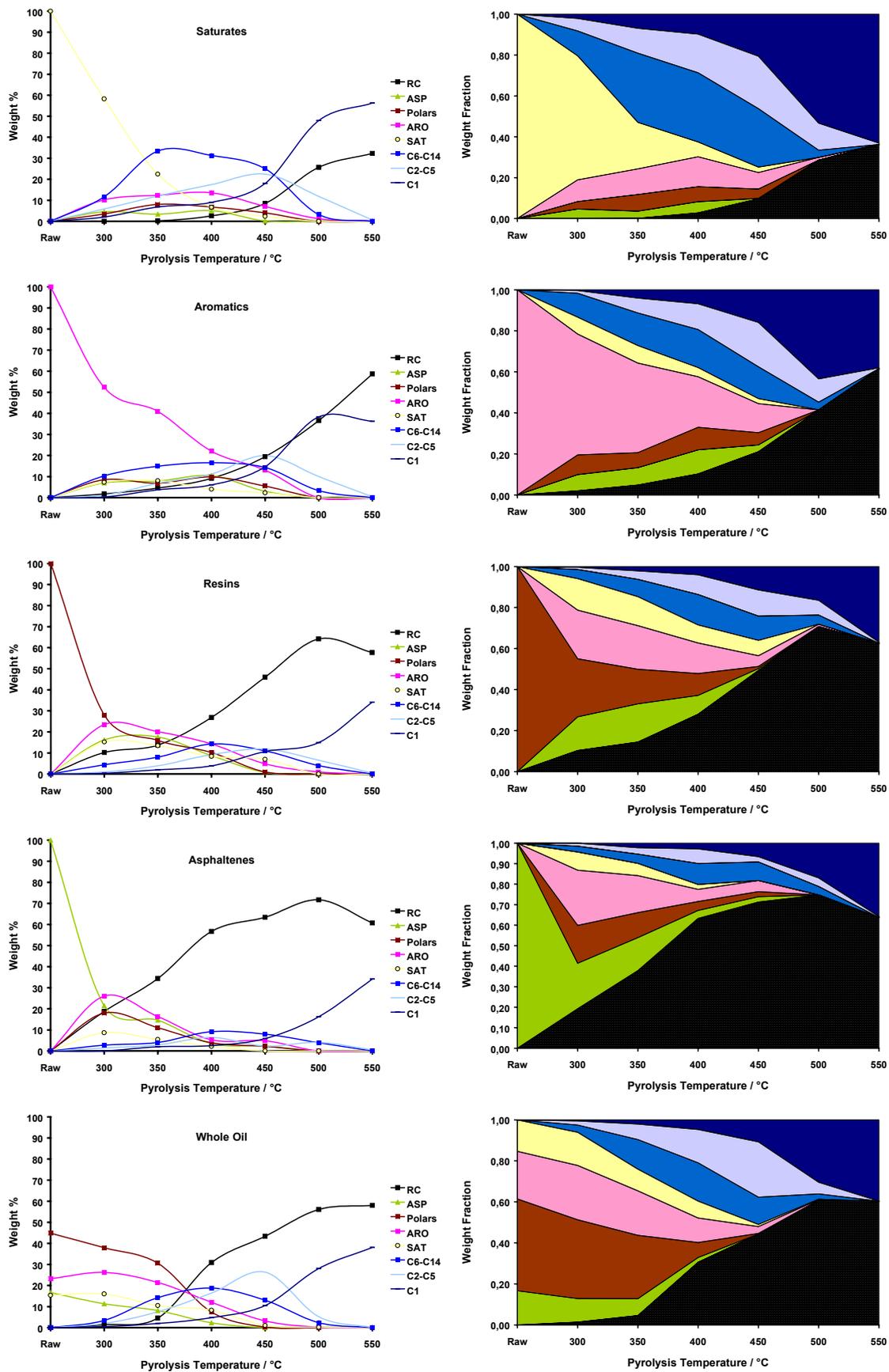


Figure 54. Bilans massiques de la pyrolyse des fractions SARA et de l'huile brute de Boscan. L'évolution des composants est présentée séparément (colonne de gauche) et collectivement (colonne de droite), en fonction de la température de pyrolyse.

La figure 55 montre une sélection des chromatogrammes de gaz des maltènes C_{15+} des pyrolysats produits par la maturation artificielle des quatre fractions de départ. L'observation de l'ensemble des chromatogrammes souligne les différences dans la distribution des produits pyrolysés en fonction de la température de pyrolyse. À 300°C les fractions C_{15+} riches en NSO montrent un grand développement des UCM en raison de la quantité importante de NSO dans le liquide produit par la transformation thermique. La fraction saturée montre une signature caractérisée par une série homologue continue de n-alcanes typiques d'une huile brute provenant d'un kérogène de Type II, indiquant la bonne préservation de cette fraction à basse température. Par contre le chromatogramme de la fraction aromatique pyrolysée a une forme différente dans laquelle le n-alcane médian est d'un faible poids moléculaire. Ce chromatogramme ressemble plus à un condensat qu'à un brut normal, à cette température. À une température de 400°C, toutes les fractions montrent des quantités variables de n-alcanes dans le pyrolysate. La fraction asphaltène, en particulier, libère des paraffines à chaînes longues. Tous les CG sont également caractérisés à cette température par de grandes quantités d'hydrocarbures légers aliphatiques et des composés aromatiques mono- et tricycliques. Un fois atteinte une température de 500°C, les seules familles de composés présents sont des hydrocarbures légers – les chromatogrammes ressemblent alors à ceux des condensats fortement matures.

4.3.1.3. C_{6-14} hydrocarbures légers

Les hydrocarbures légers forment un pourcentage relativement mineur du pyrolysate bien que cette fraction soit dominante dans le pyrolysate de la fraction saturée. La pyrolyse des asphaltènes et des résines a tendance à produire du résidu insoluble et des hydrocarbures de poids moléculaire plus importants (C_{15+}), alors que les saturés subissent un craquage thermique produisant des hydrocarbures légers (jusqu'à 31% du rendement) et du gaz. La fraction aromatique produit également une quantité significative d'hydrocarbures légers (presque 17% à 400°C). La contribution des fractions saturée et aromatique à la formation des hydrocarbures légers (plus ou moins équivalente à la formation du condensate dans les conditions géologiques) est également notée dans les produits de pyrolyse du brut de Boscan.

4.3.1.4. Phase gazeuse (C_{1-5})

La fraction des hydrocarbures gazeuse peut être divisée en gaz humide (C₂₋₅) et sec (méthane). Le domaine de températures dans lequel se forment des gaz secs et humides se produit se situe au dessus de 400°C. Cependant, la formation de gaz humide débute dans le pyrolysats des fractions saturées et aromatiques plus tôt que dans celui des résines et des asphaltènes. Les quantités de gaz produites par les saturés et le aromatiques sont également de beaucoup les plus importantes. Entre 450°C et 500°C le gaz humide craque en donnant du méthane dans tous les échantillons et, à plus haute température (550°C), le gaz sec et le résidu insoluble sont les seuls produits thermiquement stables. Il faut noter qu'une grande partie du méthane produit par les fractions riches en NSO (c'est-à-dire les résines, les asphaltènes et le brut de Boscan) proviennent en toute probabilité de l'excès d'hydrogène rendu disponible par des réactions de condensation de la phase solide plutôt que du craquage secondaire des hydrocarbures légers et du gaz humide.

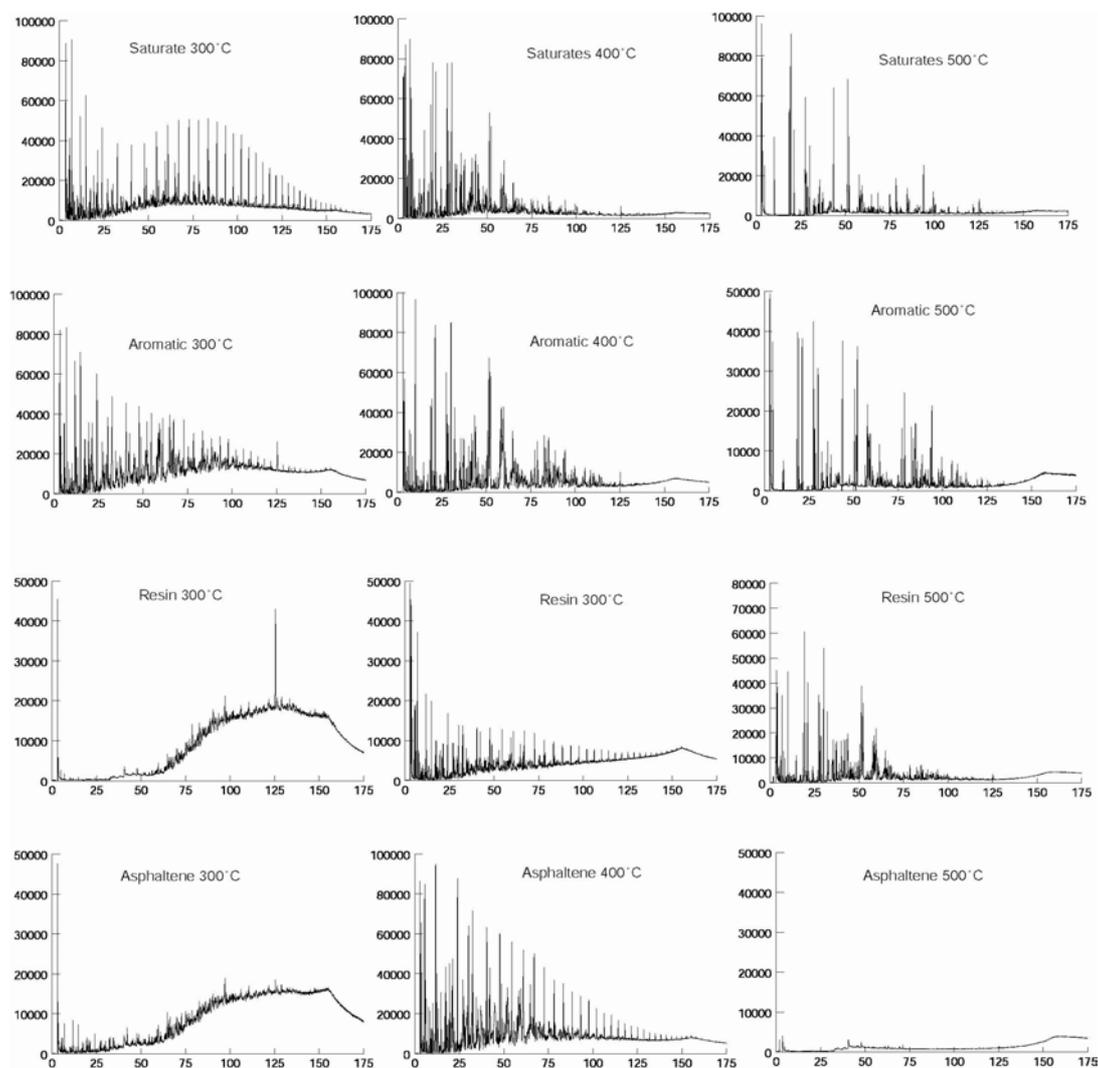


Figure 55. Chromatogrammes de la fraction maltène des pyrolysats produits par la pyrolyse en milieu fermé des fractions SARA de l'huile brute de Boscan.

4.3.2. Analyse géochimique du résidu insoluble des pyrolysats des fractions SARA

L'analyse de la composition globale de la fraction insoluble du pyrolysat récupéré après la maturation artificielle a consisté en une analyse élémentaire. Les groupements fonctionnels ont été caractérisés par μ FTIR. L'organisation des feuillets aromatiques formés a été évaluée globalement en utilisant la diffraction des rayons X (DRX).

4.3.2.1. Composition élémentaire

Le diagramme de Van Krevelen présenté dans la figure 56 montre l'évolution de la composition élémentaire des résidus pyrolytiques solides des fractions SARA du brut de Boscan.

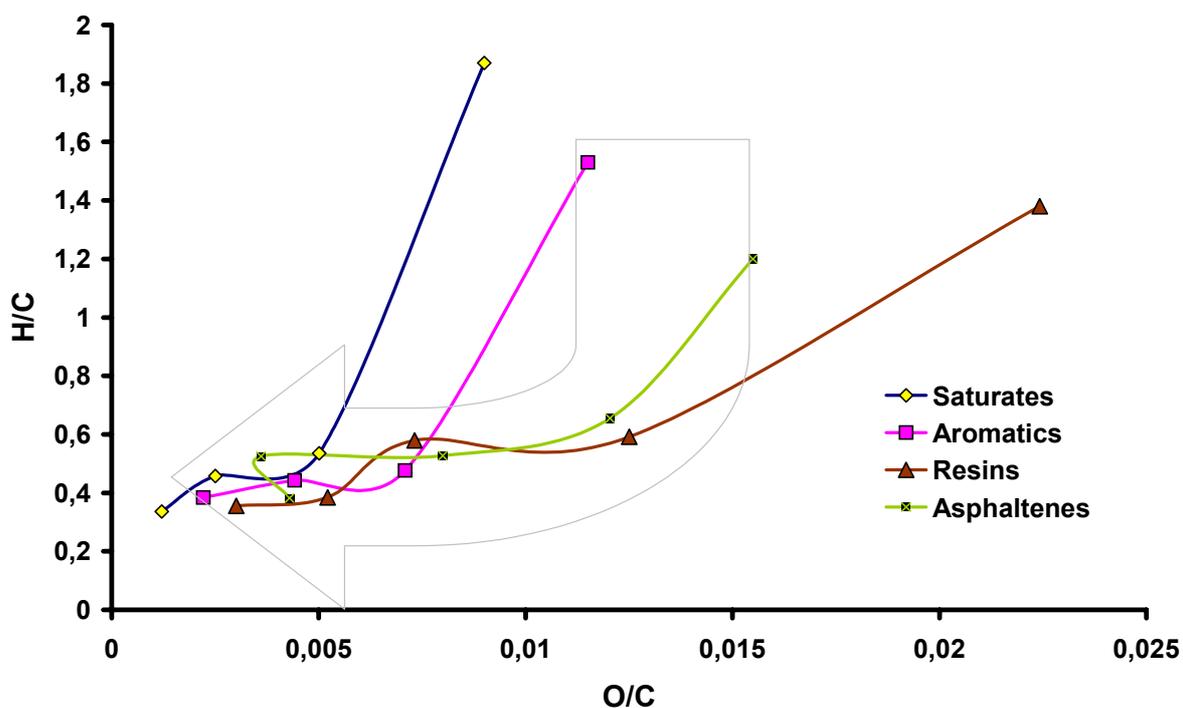


Figure 56. Diagramme de Van Krevelen montrant l'évolution thermique des résidus de la pyrolyse des fractions SARA de l'huile de Boscan.

Par rapport aux lignes de référence de l'évolution des kérogènes, des charbons ou des bitumes dans lesquelles l'épuisement de l'oxygène de la matière organique précède la déshydrogénation, la tendance semble être inversée dans le cas des fractions de l'huile de Boscan (figure 56). Il faut noter que les points relatifs aux valeurs élevées de H/C et d'O/C

correspondent à des précurseurs liquides (solides dans le cas des asphaltènes). Tous les autres points représentent le résultat de mesures réalisées sur les résidus insolubles récupérés dans les tubes en or. Si les points de données correspondant à des précurseurs liquides sont considérés séparément, le résidu insoluble montre une évolution plus conforme aux lignes du diagramme de Van Krevelen, avec une conservation de l'hydrogène thermodynamiquement favorisée au détriment des composés oxygénés à une maturité thermique peu évoluée (<500°C). La comparaison entre le chemin d'évolution des différentes fractions de SARA dans le diagramme de Van Krevelen ne révèle aucune grande différence significative entre les fractions. Il faut noter que les fractions NSO de l'huile de Boscan produisent un résidu beaucoup plus riche en oxygène et en soufre au début (figure 57), que les fractions saturées et aromatiques. Ceci est surtout vrai pour la fraction résine, dont le résidu insoluble est enrichi en soufre par rapport à son précurseur insoluble

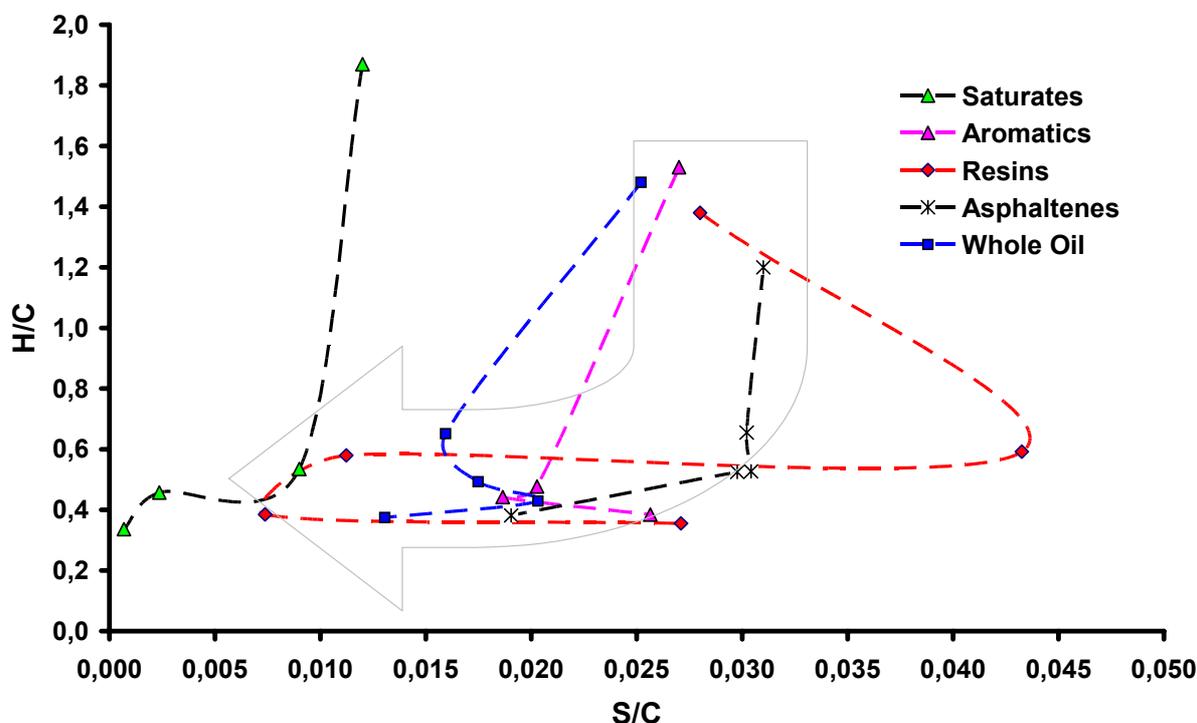


Figure 57. H/C et S/C pour les résidus insolubles pyrolytiques des fractions SARA et l'huile brut de Boscan.

Les résidus produits à 400°C par toutes les fractions SARA, ont un rapport H/C inférieur à ceux des bitumes naturels de réservoir, même ceux qui sont quasiment insolubles. Cependant, en dépit des valeurs du H/C inférieures des précurseurs riches en composés NSO, le résidu pyrolytique produit par ces fractions polaires est légèrement enrichi en hydrogène par rapport aux résidus provenant des fractions saturées et aromatiques. Tandis que la fraction aromatique

a une teneur en soufre similaire à celles des fractions résines et asphaltènes il est intéressant de noter que le résidu qu'elle produit est sensiblement moins riche en soufre (figure 57).

4.3.2.2. Fonctionnalité des résidus pyrolytiques de SARA

Tous les spectres présentés dans la ont été acquis par μ FTIR plutôt que par la méthode de détection globale utilisée pour l'analyse de la série des bitumes naturels.

Les spectres de FTIR pour la fraction saturée pyrolysée à 450°C montrent un signal aliphatique fort à 2900cm^{-1} qui disparaît ensuite au dessus de cette température au profit de composés aromatiques visibles à 3000cm^{-1} . L'aromatisation du résidu de la fraction saturée produit des composés aromatiques (pic à 3000cm^{-1}). L'augmentation des signaux entre 700 et 900cm^{-1} , dus aux vibrations en extension des CH aromatiques, témoigne du degré croissant de la condensation en fonction de la température. On observe la même tendance dans la fraction aromatique, bien que le signal aromatique soit plus important que celui observé dans le résidu de la pyrolyse des saturés. Les résines et les asphaltènes montrent des pics beaucoup plus petits pour les fonctions CH_{aro} et CH_{ali} à $2900\text{-}3000\text{cm}^{-1}$. En dépit de leur plus forte teneur en oxygène, les résidus insolubles d'asphaltènes et de résines ne montrent pas de pic carbonyle à 1700cm^{-1} . Les pics non définis autour de 1400cm^{-1} ainsi que les triplets forts dans la région de $700\text{-}900\text{cm}^{-1}$ indiquent que ces fractions dérivés de précurseurs riches en NSO contiennent néanmoins des quantités significatives de composés aromatiques condensés. La région de 1000 à 1300cm^{-1} montre 2 pics significatifs dans les résidus aromatiques et aliphatiques (tous deux à 500°C). L'identification de ces pics dans cette région est hypothétique mais il est probable qu'ils soient attribuables aux CH aliphatiques fixés sur les carbones tertiaires. La réduction de la longueur des chaînes d'hydrocarbures et l'augmentation conséquente des groupes CH_3 tertiaires, augmentent la résolution de ces pics dans les résidus portés à température plus élevée. Dans les résidus pyrolytiques dérivés des précurseurs riches en NSO cependant, cette région est illisible à cause des absorptions dues à un mélange complexe non résolu riche, vraisemblablement, à des ponts éther C-O-C.

En dépit de l'incertitude dans l'identification des pics dans cette région due à la structure macromoléculaire complexe des résidus pyrolytiques, les spectres présentés dans la ne montrent aucun indice d'interférence de la MO avec des espèces minérales.

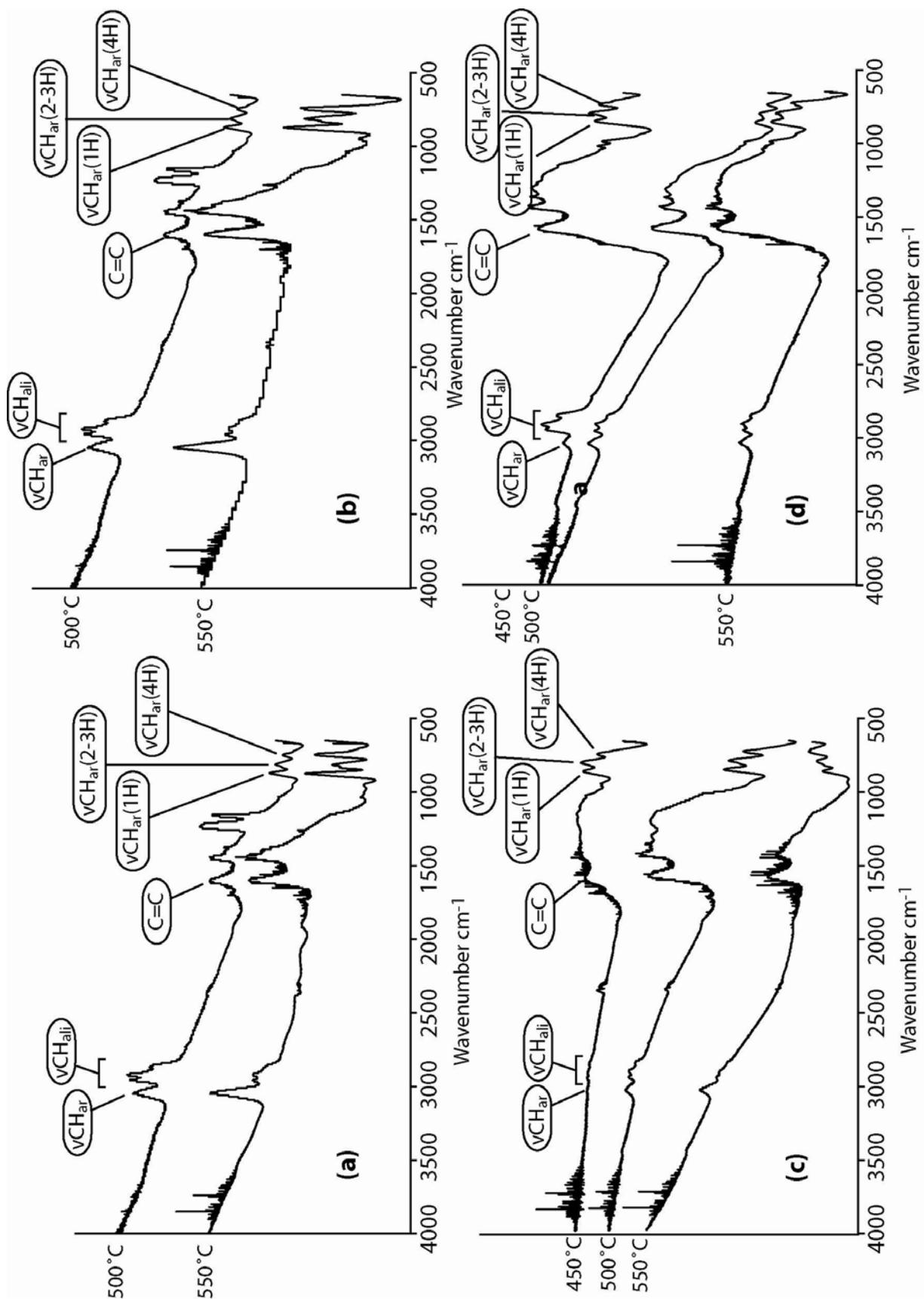


Figure 58. Spectres FTIR des résidus extraits par le DCM produits par pyrolyse des fractions SARA de l'huile de Boscan

4.3.2.3. Analyse structurale des résidus pyrolytiques de SARA par la DRX.

Tandis que la spectrométrie FTIR est suffisante pour décrire les tendances au développement de l'aromaticité dans la phase insoluble du pyrolysat, elle n'est pas aussi utile pour indiquer le degré d'ordre des structures planaires aromatiques qui exercent une forte influence sur les caractéristiques de l'ultrastructure du résidu insoluble et, donc, sur le comportement optique du résidu insoluble, notamment son isotropie et sa réflectance. L'analyse de DRX de la phase insoluble montre l'évolution de l'organisation structurale en fonction de la température (figure 59). Dans le résidu dérivé de la fraction saturée, le pic d_{002} est bien défini pour une température de chauffage de 450°C, à laquelle la quantité de résidu insoluble récupérable était suffisante pour permettre cette analyse. Il est également possible de définir le pic D_{010} , confirmant que ce solide est relativement bien ordonné. Ces pics présentent un fort contraste avec les pics mal définis observés lors de l'analyse en DRX des bitumes insolubles décrits dans le chapitre 2 (figure 32). Cette observation souligne la différence existant entre la maturation géologique et celle réalisée en laboratoire. La perte de définition du pic d_{002} et la disparition totale du pic d_{010} aux températures plus élevées (entre 500°C et 550°C) indiquent que le résidu de la fraction saturée devient sensiblement désordonné à mesure qu'augmente la température. Cette observation est convergente avec celle du comportement non cokéifiable des résidus des fractions saturées, observé en microscopie photonique (voir le paragraphe suivant concernant la pétrographie des résidus de pyrolyse). En revanche, l'organisation du résidu de la fraction aromatique augmente systématiquement de 450°C à 500°C. Cependant, le pic d_{002} , moins intense et plus large à 550°C, indique que l'ordre des structures planaires aromatiques semble être encore empêché à ces températures élevées. Les résidus de résines et d'asphaltènes montrent les mêmes caractéristiques que le résidu de la fraction aromatique, à savoir une augmentation de l'ordre des structures aromatiques puis une légère diminution à mesure que la température augmente de 450°C à 550°C.

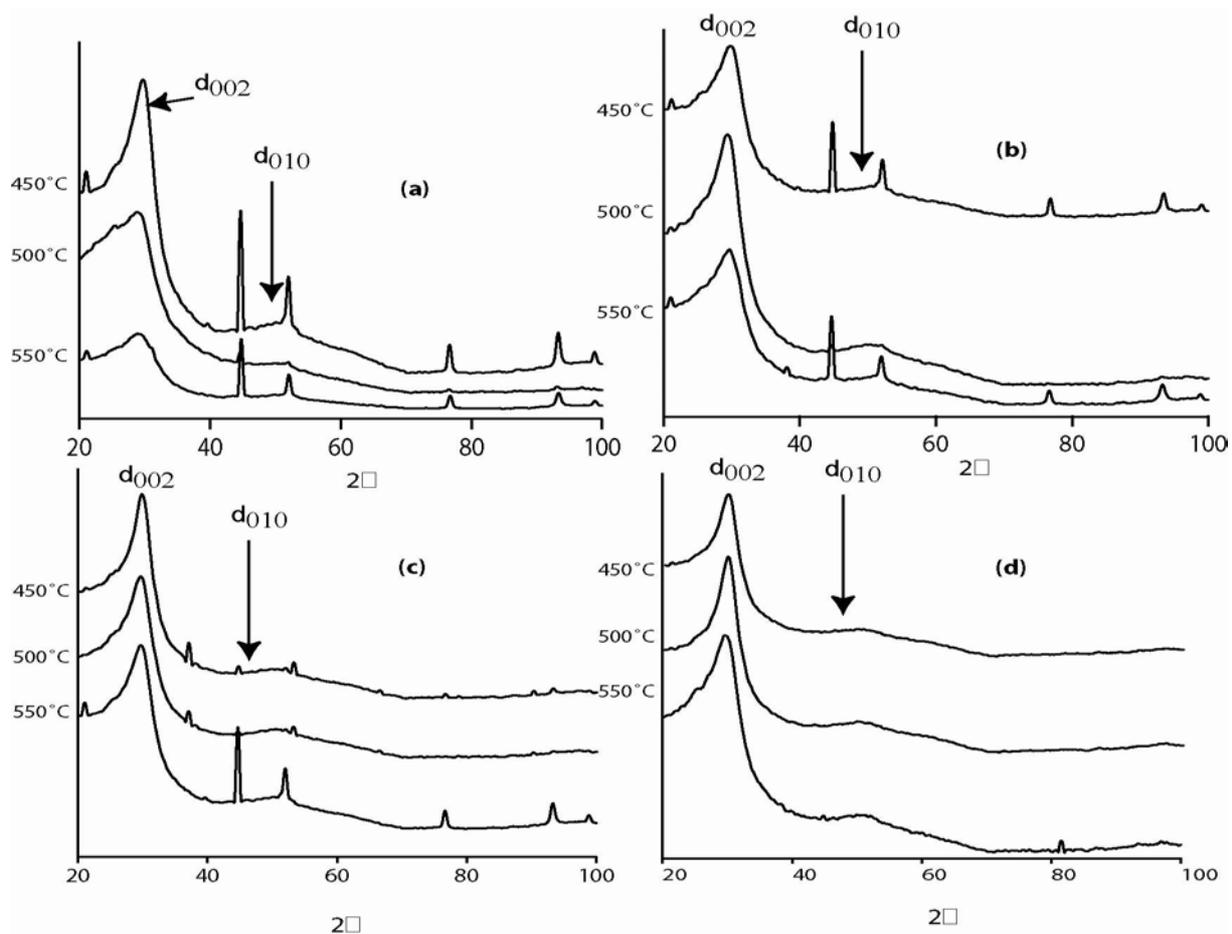


Figure 59. Diffractogrammes des résidus insolubles pyrolytiques produits par la maturation artificielle des fractions SARA de brut de Boscan.

Fraction	Temperature °C	d_{002} (Å)	L_c (Å)	N_{average}
Saturate	450	3,49	10,26	2,94
	500	3,60	7,25	2,02
	550	3,58	7,14	1,99
Aromatic	450	3,48	9,08	2,61
	500	3,53	11,23	3,18
	550	3,49	9,44	2,70
Resin	450	3,48	10,49	3,01
	500	3,50	10,04	2,87
	550	3,51	8,58	2,45
Asphaltène	450	3,48	11,80	3,39
	500	3,48	11,80	3,39
	550	3,50	9,44	2,70

Tableau 7. Paramètres structuraux des résidus de la pyrolyse en milieu fermé des fractions SARA de l'huile brute de Boscan, calculés à partir des données de DRX.

4.3.3. Observations pétrographiques de la phase insoluble des pyrolysats des fractions SARA

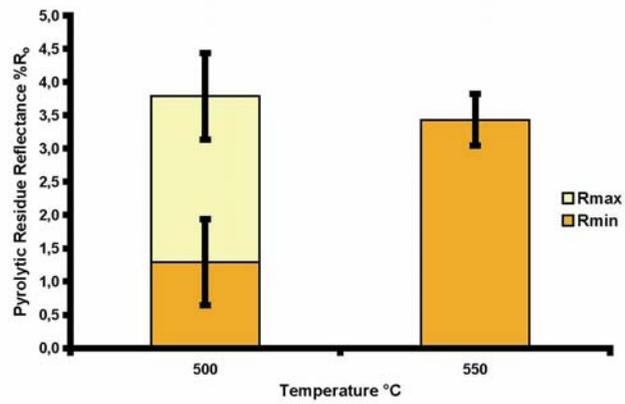
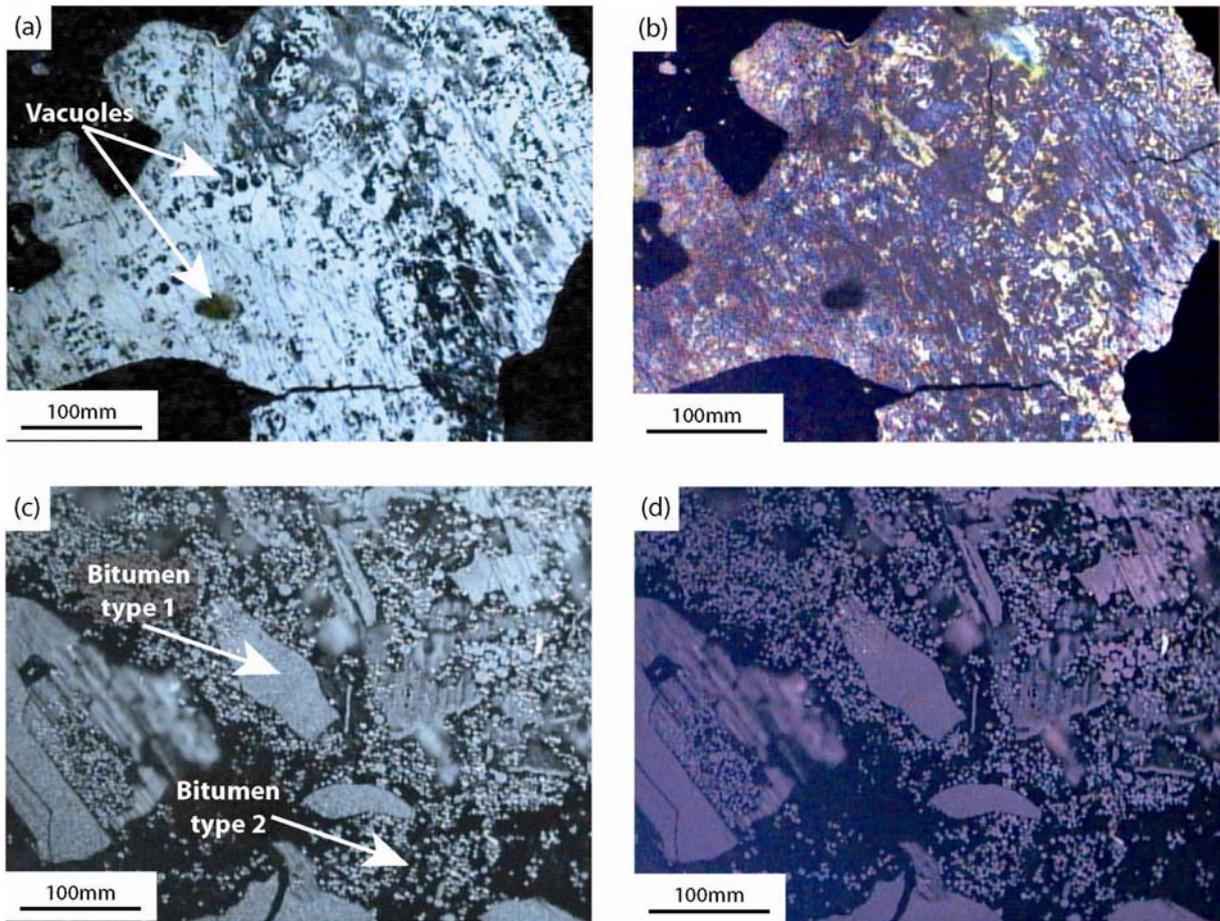
La plupart des résultats de l'analyse pétrographique sont illustrés dans les planches 15-18. Elles montrent les changements des propriétés optiques de la phase insoluble du résidu de pyrolyse en fonction de la température. L'observation de ces résidus avec une lame d'onde a permis de distinguer les domaines anisotropes de réflectance. Chacun des résidus des fractions SARA présente une tendance générale à une anisotropie croissante entre 450°C et 500°C. Puis le résidu devient plus amorphe à l'échelle microscopique, comme le suggèrent également les informations données par la DRX sur l'ordre structural. Elle est la plus marquée dans le résidu de la fraction saturée. À 500°C une texture anisotrope de mosaïque granuleuse fine est évidente dans le résidu de la fraction saturée, indiquant la formation de mésophase. Cependant, à température élevée, >500°C, le résidu est très faiblement anisotrope et ne montre aucune évidence de formation de mésophase. Le résidu des aromatiques se comporte optiquement d'une manière similaire, mais encore plus contrastée. La texture est mosaïque granuleuse brute à 500°C montrant des domaines de tailles atteignant environ 50µm mais à haute température (550°C) l'échantillon devient pratiquement amorphe. La présence des petites billes de forme sphérique régulière du résidu (planche 16) suggère un mode de formation très rapide, presque explosif. Il est intéressant d'observer, qu'à 500°C, les grands domaines de réflectance se trouvent uniquement au centre des particules de bitume (planche 16): vers les bords la texture est beaucoup plus amorphe. La phase solide du pyrolysat des fractions résines et asphaltènes est optiquement très semblable à celle de la fraction aromatique. Cependant, la texture des fractions riches en NSO montre, à 450°C, une mosaïque très grossière (les domaines de réflectance atteignent une extension latérale de presque 100µm),(planches 17 & 18). Le début de la formation de mésophase se produirait à une température plus basse dans des fractions contenant des composés NSO que dans celles des saturés ou des aromatiques. En plus, la formation d'une mésophase dans le résidu semble favoriser la réorientation des USB pour former des DOM. Nous avons déjà observé cet effet de réorientation des USB avec l'aide d'une mésophase plastique en microscopie optique à l'aide de la lame d'onde. Cette mésophase est également la plus stable quand elle est conservée à l'intérieur des particules. Le degré d'ordre décroissant observé dans les structures aromatiques autour des bords des particules de résidu est probablement dû à l'effet inhibiteur

du gaz vis à vis de l'organisation des USB ou au dégazage de la mésophase à la surface des particules.

Planche 15: Résidu pyrolytique de la fraction saturé

- a) 500°C - Photomicrographie de la structure du résidu insoluble prise en lumière réfléchi polarisée. La surface est morphologiquement très hétérogène, à cause de la présence de vacuoles provoquées par la dégazéification. La microtexture montre une mésophase granuleuse assez grossière, détaillée dans (b) grâce à l'insertion d'une lame d'onde entre l'échantillon et l'objectif du microscope.
- b) 500°C - Cette image permet la distinction visuelle des différents domaines de réflectance, indiquant que la formation de la mésophase dans cet échantillon est bien avancée à ce stade. Observation avec une lame d'onde.
- c) 550°C - À température plus élevée, la microtexture montre un aspect amorphe. De plus, le bitume se présente morphologiquement en 2 phases: de grands fragments formés par la coalescence d'unités de solide insoluble naissant, et de petites particules de taille voisine d'un micron.
- d) 550°C - Le bitume est amorphe, non-graphitisant, bien que les mesures de réflectance indiquent qu'il est faiblement anisotrope. Observation avec une lame d'onde.
- e) Mesures de biréflexion de la phase insoluble du résidu produit par la pyrolyse des saturés de Boscan, sous lumière réfléchi, à 546nm.

M



(e)

Planche 14 Microscopie photonique des résidus pyrolytiques de la fraction saturée issus de l'huile de Boscan

Planche 16 Résidu pyrolytique de la fraction aromatique

- a) 450°C - Le résidu solide de la pyrolyse de la fraction aromatique de Boscan est anisotrope et faiblement réfléchissant. La surface semble rugueuse en dépit du polissage, à cause de la présence de vacuoles produites par la dégazéification lors de la formation de la phase insoluble.
- b) 450°C - La mésophase offre un grain fin indiqué par l'aspect finement tacheté de la surface et les bords irréguliers des particules, contrairement à ce que montrent les résidus réfringents observés à des températures élevées (>450°C). Observation avec une lame d'onde.
- c) 500°C - L'image montre une grande particule de profil incrustée dans la résine. La mésophase de bitume forme une mosaïque grossière dans le centre de la particule. Noter la diminution de la taille des domaines de réflectance près des bords supérieurs de la particule.
- d) 500°C - La même particule vue sous lumière réfléchiée et en utilisant une lame d'onde. Le contraste entre les orientations des DOM indiqué par les différentes zones de couleur, est plus net par rapport à l'exemple précédent.
- e) 550°C - A la différence du résidu produit à 500°C, la microtexture est une mosaïque granuleuse fine et uniforme, montrant peu de différence dans l'organisation latérale relative des DOM. Le pore visible dans la particule de bitume correspond probablement à une bulle dégazéification.
- f) 550°C -. Image (e) vu avec la lame d'onde.
- g) Mesures de biréflexance des résidus insolubles de la pyrolyse de la fraction aromatique de l'huile de Boscan à 546nm. L'écart entre R_{\min} et R_{\max} est indicative du degré d'anisotropie optique de l'échantillon.

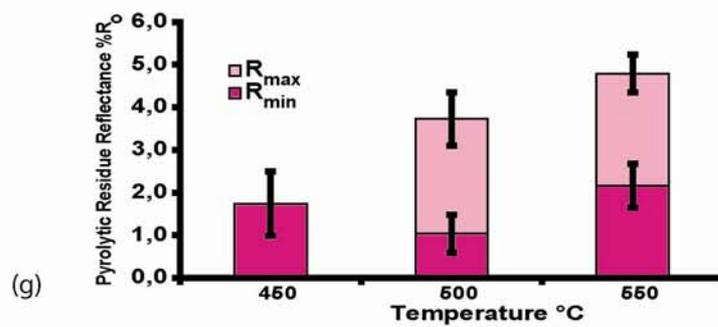
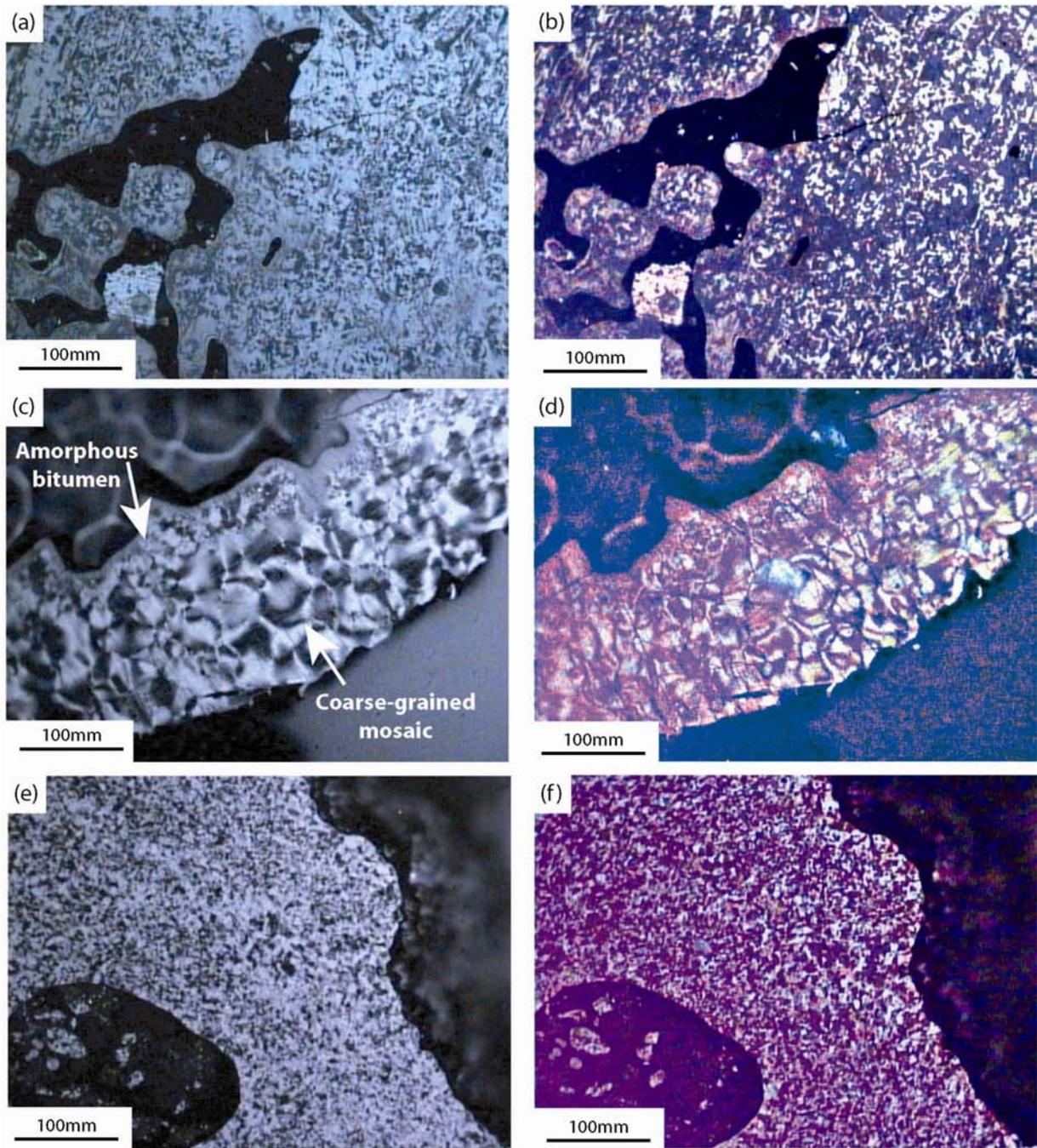


Planche 16. Microscopie photonique des résidus pyrolytiques de la fraction aromatique issus de l'huile de Boscan

Planche 17 Résidu pyrolytique de la fraction résine

- a) 400°C - Photomicrographie du « pré »bitume isotrope formé à 400°C par pyrolyse de la fraction des résines de l'huile de Boscan. Le bitume a un aspect mou et granulaire semblable aux bitumes naturels présentés dans le chapitre 3 (voir planche 14).
- b) 400°C - Même image qu'en (a), vue à travers une lame d'onde.
- c) 450°C - En lumière polarisée, ce résidu insoluble pyrolytique montre la plus grande taille de domaine de réflectance observée dans n'importe quel échantillon. La taille de ces domaines atteint 100µm.
- d) 450°C – Même image qu'en (c) obtenue en utilisant une lame d'onde afin d'augmenter la résolution des limites des domaines de réflectance.
- e) 500°C - L'échantillon est toujours fortement anisotrope sous la lumière polarisée, mais une diminution de la taille des domaines de réflectance est notable par rapport à (c) et à (d). Noter la taille décroissante des domaines de réflectance depuis le centre vers les bords des particules. Noter également les vacuoles produites par l'expulsion de gaz lors du craquage du résidu solide.
- f) Même image qu'en (e), prise avec une lame d'onde.
- g) Le dernier échantillon dans la série du résidu pyrolytique de la fraction résine a retenu un peu du caractère anisotrope de ceux qui l'ont précédé dans le champ des températures. La texture est ici une mosaïque à grain fin. On observe des petites billes de la taille d'un micron semblables à celles visibles dans le résidu de haute température des saturés (voir planche 15, c et d).
- h) Même image qu'en (g) vue avec une lame d'onde.
- i) Mesures de biréflexion sur les résidus insolubles de la pyrolyse de la fraction des résines de l'huile de Boscan, à 546nm.

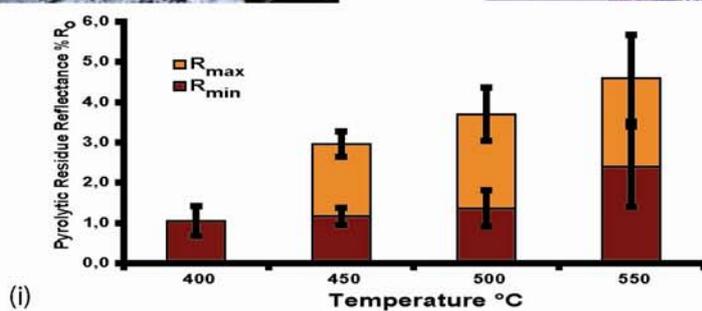
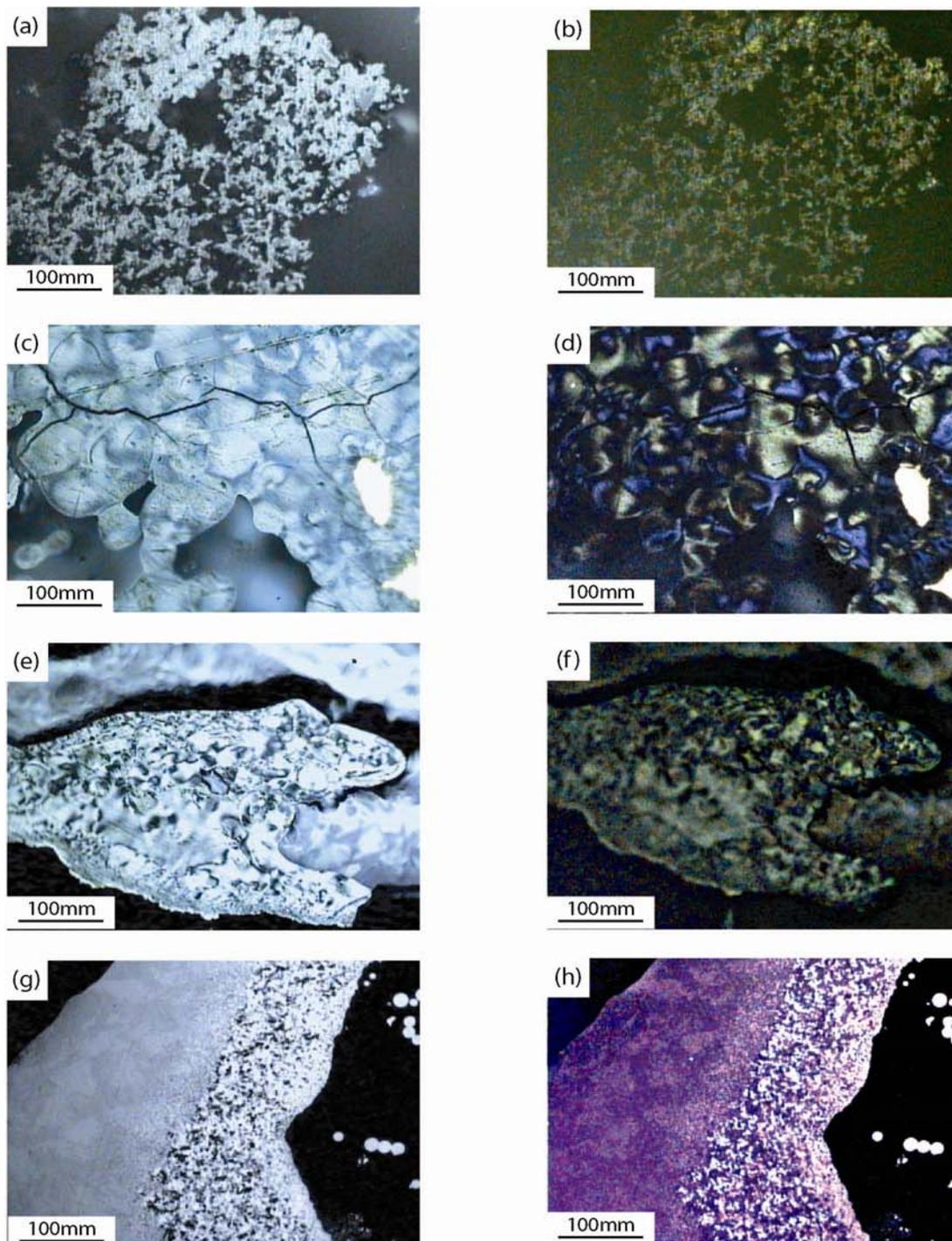
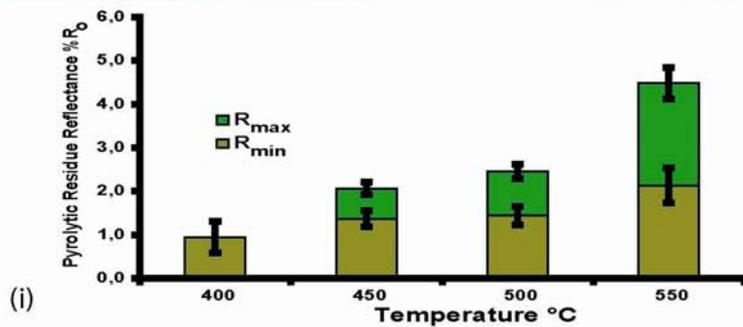
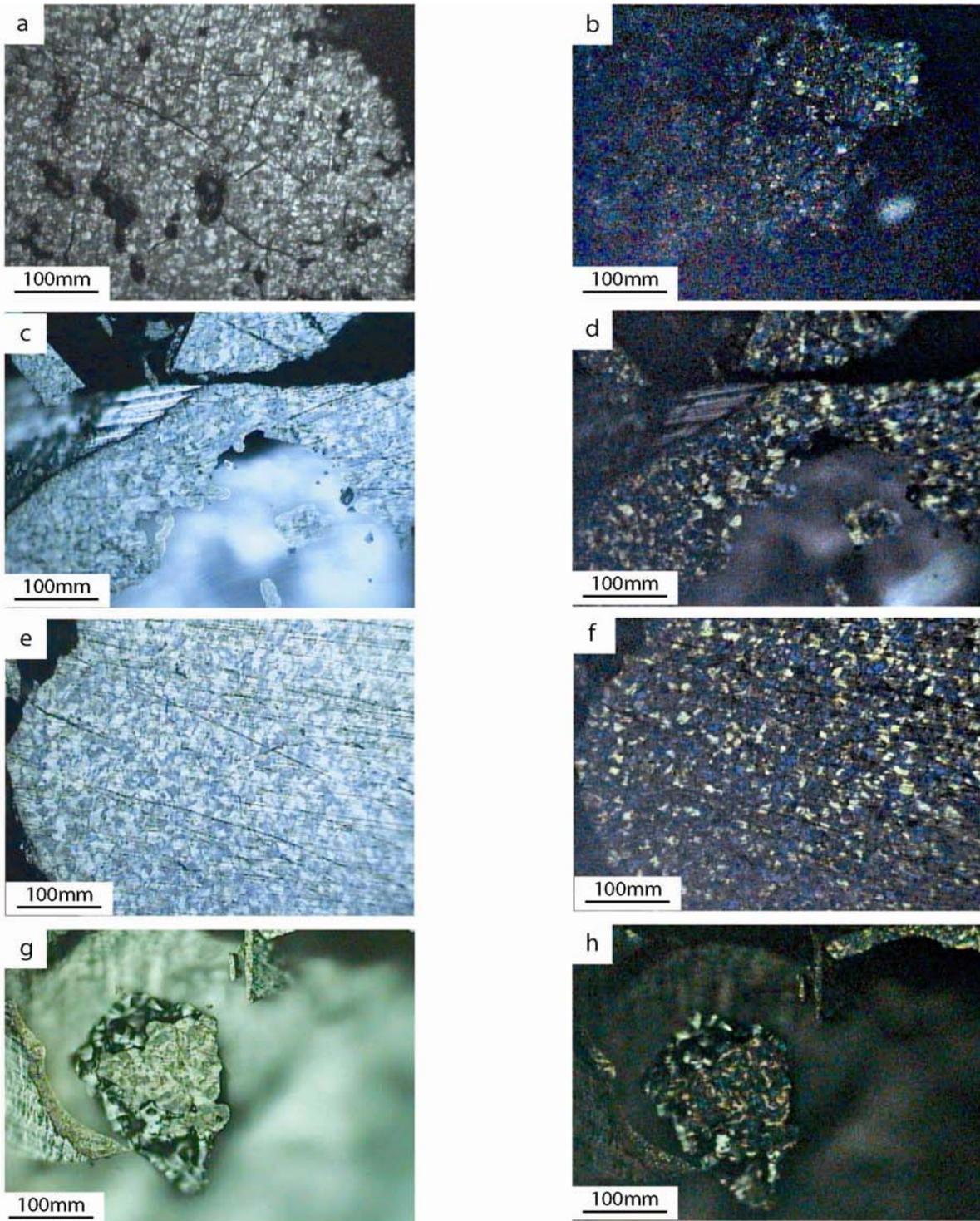


Planche 17. Microscopie photonique des résidus pyrolytiques de la fraction résine issus de l'huile de Boscan

Planche 18 Résidu pyrolytique de la fraction asphaltène

- a) 400°C - Photomicrographie de résidu insoluble des asphaltènes pyrolytiques prise en lumière polarisée réfléchi. La morphologie granulaire de la surface ressemble à celle du bitume naturel pyrolysé (voir le chapitre 3 et la planche 14).
- b) Même image qu'en (a) vue à travers une lame d'onde. Le bitume est de basse réflectance, et faiblement anisotrope.
- c) 450°C - Photomicrographie du résidu de pyrolyse d'asphaltènes à plus haute température, prise en lumière polarisée réfléchi. Les petites billes visibles sur le bord inférieur du fragment suggèrent une formation du bitume par coalescence de telles particules.
- d) Même image qu'en (c) prise avec une lame d'onde. La microtexture est une mosaïque assez grossière. La taille maximum des domaines de réflectance est de l'ordre de 20µm
- e) 500°C - Grande particule de résidu pyrolytique d'asphaltène, prise en lumière polarisée réfléchi. Les rayures sur la surface sont un artefact dû au polissage.
- f) Même image qu'en (e) vue à travers une lame d'onde. La microtexture est semblable à celle vue dans en (d).
- g) 550°C - Petit fragment de résidu pyrolytique d'asphaltène vu en lumière polarisée réfléchi. Les surfaces angulaires non polies mais réfléchissantes vues en dessous du plan de l'image ressemblent donnent l'impression d'une substance graphitique.
- h) Même image qu'en (g) vue à travers une lame d'onde. En dépit de la nature pré-graphitique du bitume, la structure aromatique reste assez désorganisée, comme en témoigne la mosaïque grossière.
- i) Mesures de biréfectance prises sur les résidus insolubles de pyrolyse de la fraction des asphaltènes de l'huile de Boscan, à 546nm.



PI
 anche 18. Microscopie photonique des résidus pyrolytiques de la fraction asphaltène issus de l'huile de Boscan

4.3.4. Réflectance des résidus pyrolytiques des SARA

Les mesures de réflectance des résidus des fractions SARA ont été effectuées en utilisant la même technique que pour les résidus pyrolytiques de bitumes (section 3.3.4). Des minimums et des maximums de réflectance sont recensés ci-dessous dans la figure 60. Le nombre de points de mesure pour le résidu de chaque fraction a été déterminé par la quantité de résidu disponible permettant un montage et un polissage dans la résine. Par conséquent des données de réflectance n'ont pu être acquises que pour les résidus de fractions saturées chauffées à 500-550°C et pour des résidus de fractions aromatiques chauffées à 450-500°C.

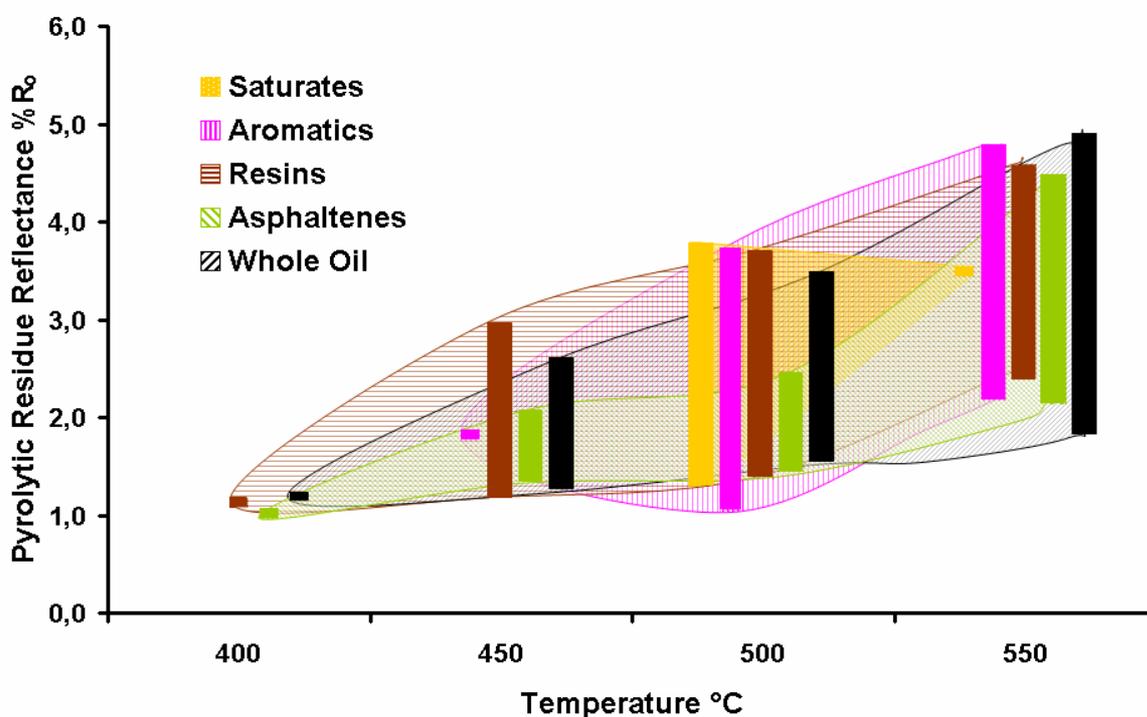


Figure 60. Valeurs de la réflectance de résidus pyrolytiques d'huile brute de Boscan et de ses fractions SARA. Les barres indiquent les minimums et les maximums de réflectance. Les secteurs ombragés montrent l'évolution thermique de la biréflectance. Des données de réflectance pour les résidus de pyrolyse des différentes fractions de SARA sont données dans les planches 15 à 18.

Les résidus insolubles précoces produits par la pyrolyse des fractions riches en NSO (résines + asphaltènes) et de l'huile brute à 400°C sont isotropes. La valeur de leur réflectance a donc été calculée comme la moyenne des valeurs mesurées. À des températures plus élevées les minimums et les maximums de biréflectance ont été calculées à partir de deux distributions gaussiennes. Les histogrammes de réflectance de chaque échantillon sont regroupés dans l'annexe 4. Tous les échantillons développent un fort niveau d'anisotropie dès la formation de quantités significatives de résidu solide. Le seul résidu pour lequel on ignore s'il développe un

stade précoce isotrope est celui qui se forme à partir de la fraction saturée, à cause de la trop faible quantité de résidu formé en dessous de 500°C. Globalement la réflectance augmente rapidement dans tous les cas entre 450 et 500°C sauf dans celui des asphaltènes.

La même chose est vraie pour les intervalles de biréfectance, dans tous les échantillons. Cependant, le résidu de la fraction saturée formé à 550°C est presque amorphe (voir la planche 15), et présente seulement un faible niveau de biréfectance. À ce stade le résidu de la fraction asphaltène montre une biréfectance et une anisotropie comparables à celles des autres fractions (à l'exception des saturés), contrairement à la biréfectance faible de cette fraction aux températures inférieures à 500°C. L'interprétation et les implications de ces résultats sont discutées à la fin de ce chapitre.

4.4. Discussion des résultats de la pyrolyse des fractions SARA de l'huile de Boscan

4.4.1. Bilan massique et structure chimique.

Les résultats du calcul du bilan massique pour la pyrolyse des fractions SARA de l'huile brut de Boscan indiquent que la réponse thermique de chaque fraction est différente. Certaines des remarques les plus évidentes font partie de l'interprétation des résultats. Toutes les fractions produisent un résidu insoluble lors de la pyrolyse mais les fractions plus lourdes et riches en composés NSO (les résines et les asphaltènes) semblent avoir une tendance beaucoup plus importante pour la formation de matière insoluble par des moyens thermiques. Le début de l'insolubilisation se produit à une plus basse température dans les fractions contenant des composés riches en NSO et elles produisent également un rendement de résidu insoluble beaucoup plus important. Étant donné les données disponibles actuellement, il serait impossible de suggérer un mécanisme précis ou même généralisé pour la formation de la phase insoluble, car il est possible que plusieurs processus concordants soient responsables. Une des indications est la forme des courbes de formation de carbone résiduelles obtenues pour chaque fraction en fonction de la température (voir la figure 54, courbes en noir). Bien que les résines et les asphaltènes forment de grandes quantités de bitume à basse température, ce solide n'est pas entièrement réfractaire et il subit un craquage secondaire aux températures plus élevées (500-550°C). La même chose n'est pas vraie des fractions saturées et aromatiques. Ceci suggère que l'insolubilisation des fractions riches en NSO se produise par l'intermédiaire d'une étape de polymérisation, semblable peut-être à la formation de Wurtzilite (bitume naturel (Ruble & Philp, 1995) à de plus basses températures, suivies de condensation à températures élevées. La vulcanisation naturelle proposée par Ruble et Philp est due aux fonctionnalités soufrées induisant la polymérisation par des ponts C-S-C, et se produit à une plus basse température en raison de l'énergie inférieure d'activation pour la rupture/formation des liens C-S par rapport aux liens C-C. Lewan (1998) a postulé que c'est la formation des radicaux de soufre dans le kérogène lors de sa maturation thermique qui est un des principaux mécanismes pour la génération de pétrole depuis le kérogène – un mécanisme semblable pourrait expliquer l'insolubilisation du bitume naturellement riche en composés NSO. Cet argument expliquerait la formation précoce du résidu insoluble dans les fractions contenant des composés riches en NSO par rapport aux saturés et aux aromatiques. Ces derniers

pourraient former du résidu insoluble à température plus élevée par le craquage des liens C-C lors des réactions de condensation.

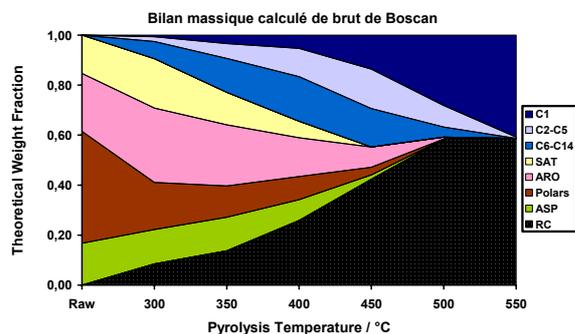


Figure 61. Bilan massique du brut de Boscan calculé à partir des bilans des fractions SARA

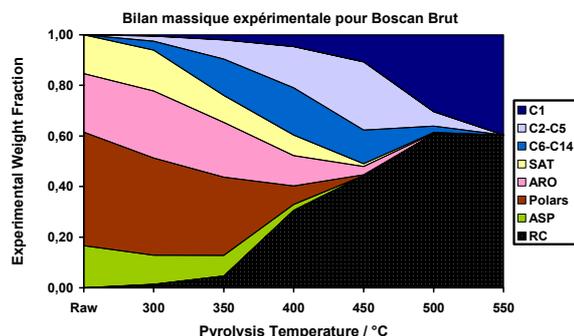


Figure 62. Bilan massique du brut de Boscan analysé d'après la pyrolyse expérimentale (4.3.1).

La figure 61 illustre le bilan massique théorique calculé à partir des bilans massiques expérimentaux pour chacun des fractions SARA, et recombinaison selon leurs proportions dans l'huile brute de Boscan. La figure 62 est le bilan massique obtenu par la pyrolyse expérimentale. Il y a plusieurs différences significatives entre les deux figures. Tout d'abord le résidu insoluble produit par la pyrolyse de l'huile entière trace pas la même courbe de formation et évolution. Appauvri à températures en dessous de 350°C, la formation de résidu est peut-être retardée par la présence des autres fractions, notamment celle des résines. Il faut rappeler que le bilan théorique est calculé à partir de la pyrolyse des fractions pures, et, donc, sans interaction avec les autres fractions. A températures supérieures à 350°C, la formation du résidu insoluble débute, et accroît très rapidement dans le cas expérimental, suggérant qu'une fois la température atteint un seuil thermique critique, l'insolubilisation commence et se propage très rapidement. Il est fort possible que les asphaltènes joue un rôle primaire (par exemple le craquage/polymérisation?) dans ce processus, ainsi que les résines (par exemple la perte de propriétés de solvatisation et craquage?). En fait il semble que les interactions entre toutes les fractions aient un rôle stabilisant, car la longévité des C₁₅₊.

Un autre facteur qui est susceptible d'influencer la cinétique de la formation de résidu insoluble est la présence des hydrocarbures légers et du gaz. Il faut noter qu'en milieu fermé ces éléments sont confinés donc les interactions entre les réactifs et les produits primaires et ces derniers avec des produits secondaires exercent une influence significative sur la composition finale du pyrolysate. Par exemple, le craquage des asphaltènes produit une liquide de poids moléculaire moyenne élevé. Bien que souvent riche en composants saturés, ce liquide est susceptible de contenir des quantités significatives de composés riches en NSO qui favorisent les réactions de cross-linking menant à l'insolubilisation. Ceci n'est pas le cas pour

les fractions saturée et aromatique. Le craquage secondaire de la fraction aromatique favorise les réactions de condensation qui mènent par la suite aux fortes quantités de résidu insoluble mais uniquement à température élevée, dues à la stabilité thermique de cette fraction. Par contre, la fraction saturée semble donner de grandes quantités d'hydrocarbures légers et de gaz, qui ne semblent pas favoriser la formation de résidu insoluble.

4.4.2. Propriétés optiques et structurales des résidus de Boscan SARA

En plus de l'influence sur la composition du pyrolysat, le milieu fermé a eu également un effet marqué sur les propriétés optiques et structurales du résidu insoluble produit. Le degré d'ordre, indiqué par la taille des domaines de réflectance dans les particules de bitume n'est pas uniforme. Il est important de noter que les domaines de réflectance vus dans les résidus pyrolytiques des fractions SARA du brut de Boscan ne sont pas équivalents aux DOM reconnaissables caractérisés au MET en fond noir d_{002} . Ces derniers ont une échelle plus petite de 3 ordres de grandeur, approximativement, que les domaines réfléchissants dans les particules de bitumes (nm plutôt que μm). En microscopie optique les domaines visibles sont de grands agrégats de DOM dans la même orientation dont les limites individuelles sont bien en dessous de la résolution de la microscopie optique. Néanmoins, les domaines de réflectance vus en microscopie optique sont aussi indicatifs du degré d'ordre des structures aromatiques dans l'échantillon.

Les plus grands domaines se forment au centre des particules dans lesquelles la mésophase n'a pas été volatisé. La mésophase est définie comme une phase semi-liquide jouant un rôle en tant que plastifiant, et dont la présence augmente le degré d'organisation des structures aromatiques planaires au point de former les domaines d'orientation moléculaires (DOM). La structure ultrafine du carbone bord des particules est beaucoup moins ordonnée et donc plus isotrope. On considère généralement que l'effet plastifiant de la mésophase est le plus efficace lorsque celle-ci a des caractéristiques voisines de celles du substrat dans lequel elle se forme (Fortin & Rouzaud, 1993).

Gentzis et Rahimi (2003) ont étudié des échantillons de coke formés dans des tours de fractionnement. Ils suggèrent que les cokes isotropes proviennent des maltènes et que les cokes anisotropes proviennent des asphaltènes, à une température suffisamment élevée. Cette hypothèse suppose que l'organisation aromatique finale résulte de l'association de grandes quantités de noyaux polyaromatiques déjà présents dans les asphaltènes. L'organisation des aromatiques est retardée par la présence des ponts moléculaire, particulièrement sous la forme

de C-O-C, mais l'effet de retardement est surmonté à température élevée. Cette théorie semble être pertinente dans le cas des saturés et des asphaltènes. L'ordre aromatique dans les asphaltènes est d'abord retardé, mais finalement se réalise et engendre de grands domaines de réflectance à température élevée une fois que les effets de réticulation des ponts éther sont rompus. La fraction saturée produit un résidu anisotrope (semi-coke) mais est à même de former du coke isotrope à température élevée en raison du contenu élevé de gaz dans le système fermé qui empêche la formation de mésophase et donc l'organisation des structures polyaromatiques.

Les produits issus des aromatiques et des résines sont plus difficiles à caractériser. Les deux fractions ont produit des résidus fortement anisotropes, dans lesquels le développement de l'anisotropie a été moins retardé que dans le résidu d'asphaltène. Il semble que la tendance à la formation de coke anisotrope dépend plus des capacités de plastification de la mésophase que de n'importe quel autre facteur. Cependant, le *taux* de formation de coke est commandé par les présences des polyaromatiques disponibles en tant que noyaux pour la formation du coke, comme le suggèrent Marsh *et al.* (1999). Ces noyaux sont déjà présents dans les molécules d'asphaltènes, souvent considérés comme des fragments macromoléculaires de kérogène (Behar & Pelet, 1984; Orr, 1986). Cependant, ces noyaux sont également aisément néoformés à partir des fractions d'aromatiques et de résines.

Dans une certaine mesure les données de réflectance confirment les arguments précédents. Les résidus de pyrolyse à basse température sont isotropes et faiblement réfléchissants, peut être à cause de leur contenu hétéroatomique. Le résidu de la fraction saturée atteint rapidement sa biréflexance maximum à des températures intermédiaires (450-500°C). A température plus élevée, la texture du résidu est isotrope bien qu'il ait toujours un très faible niveau de biréflexance (voir la planche 18). Il est dommage de n'avoir pu tirer aucune conclusion concernant le résidu de la fraction saturée en raison du manque de données dû lui-même au manque d'échantillon: les saturés produisent moins de résidu insoluble que n'importe quelle autre fraction.

Pour les autres fractions, y compris l'huile brute, la réflectance augmente systématiquement en fonction de la température, bien que cette propriété, comme la formation de grands domaines de réflectance, soit retardée dans les résidus d'asphaltènes aux températures intermédiaires (voir la figure 63), le plus probablement en raison des effets de réticulation des ponts éther et d'autres groupements hétéroatomiques.

Un point intéressant montré dans la figure 63 indique que pour une réflectance maximum évaluée à 3.5%R₀, les fractions riches en NSO (dont les résines et les asphaltènes)

maintiennent un contenu en hydrogène plus élevé que les composés aromatiques aux mêmes valeurs de réflectance.

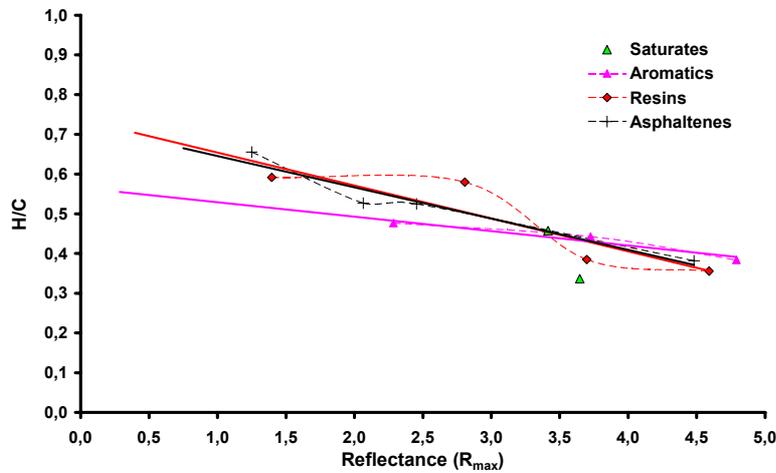


Figure 63. L'influence de l'H/C sur la SHR_o dans des résidus pyrolytiques des fractions SARA après pyrolyse

craquage secondaire à des températures plus élevées lorsque la condensation polyaromatique devient le processus dominant.

Cependant, en dépit des liens dégagés entre les données décrivant le comportement de réflectance, de la formation de mésophase, de l'anisotropie, de la composition chimique, aucune conclusion définitive satisfaisante n'a encore été tirée. Il est également important de noter qu'une grande partie de la bibliographie au sujet de la formation des résidus solides de fraction de pétrole ne s'applique qu'aux processus de raffinage à hautes températures, plutôt qu'à la dégradation thermique naturelle dans des gisements. Il est donc spéculatif d'appliquer directement les résultats de ces pyrolyses à d'autres situations de chauffage. Cependant, les résultats concernant les comportements relatifs des fractions SARA au cours de l'insolubilisation des huiles brutes et les caractéristiques des résidus sont assurément représentatifs de la réalité.

En outre, tandis que la fraction aromatique montre une bonne corrélation linéaire entre le contenu d'hydrogène et la réflectance, les résidus dérivés des fractions contenant des NSO subissent des fluctuations significatives, probablement liées à leur tendance à former une phase insoluble à de plus basses températures, et de subir un

Chapître 5

Conclusion

Les principaux objectifs de cette thèse ont été, d'une part, de mieux comprendre les processus menant à la formation du bitume insoluble au cours de l'altération thermique des huiles, telle quelle se produit fréquemment dans des réservoirs pétroliers et, d'autre part, de caractériser les propriétés physico-chimiques et optiques de ces bitumes. De nombreuses études antérieures ont mis en évidence que la présence de pyrobitume dans les réservoirs pétroliers, défini comme le résidu carboné naturel du craquage thermique, entraîne des effets néfastes sur la qualité de ces réservoirs pétroliers. En effet, ce produit peut agir comme un ciment organique provoquant une perte de porosité ainsi que de perméabilité (Lomando, 1992), conduisant à une forte diminution de la production de pétrole et même de gaz (Lorenz *et al.*, 1998).

Bien que le terme pyrobitume ait été pour la première fois employé par Abraham (1945) pour désigner les bitumes naturels solides insolubles dans CS₂, cette définition n'implique pas un mécanisme de formation des bitumes insolubles strictement thermique. Si l'insolubilisation est sans doute provoquée par une augmentation de température subie par le pétrole ou un bitume soluble peu mature (Rogers *et al.*, 1974), ce processus n'est pourtant pas le seul pour aboutir à la formation de bitume insoluble. Ainsi, un exemple classique d'un « pyrobitume » thermiquement peu mature est celui de la Wurtzilite, qui a fait l'objet d'une étude menée par Ruble et Philp (1995). Ces auteurs ont conclu que l'insolubilisation à basse température était probablement due à l'établissement de liaisons C-S-C, processus que ces auteurs ont nommé « vulcanisation naturelle ». Curiale (1986) a amélioré la définition du terme « pyrobitume » en distinguant, d'une part, les bitumes formés avant la génération du pétrole et, d'autre part, ceux produits après la génération du pétrole, mais n'a, hélas, pas fourni des critères analytiques pour distinguer ces deux types de bitumes. La présente thèse est une contribution à la connaissance des pyrobitumes résultant d'un changement thermique subi par des hydrocarbures dans des réservoirs pétroliers.

Les résultats de la thèse peuvent être globalement séparés en 3 parties, correspondant respectivement aux résultats fournis dans les chapîtres 2, 3, et 4.

Le chapitre 2 traite de l'étude d'une série naturelle d'échantillons appartenant à des carottes de réservoir imprégnées de bitume. La majorité de ces échantillons a été prélevée dans des

réservoirs carbonatés de la formation albienne de Pinda, dans le bassin inférieur du Congo et, plus précisément, du bloc 3 (Fig.9) (offshore de l'Angola). Cette série a été complétée par plusieurs échantillons de carottes contenant des bitumes provenant d'un réservoir jurassique carbonaté d'Abu Dhabi, exploité également en offshore. Au total, ces deux séries représentent 14 échantillons, prélevés entre ~2300m à ~3400m, et dont les valeurs du pouvoir réflecteur du bitume, comprises entre 0.55% et 2.40%, témoignent d'une large gamme d'évolution thermique. Le cadre géologique des réservoirs pétroliers angolais est présenté en détail par Tillement (1987), et celui du réservoir de l'Abu Dhabi par Alsharhan & Whittle (1995).

- Ces échantillons ont été soumis à un protocole analytique (section 2.2) conçu pour permettre la caractérisation des bitumes naturels de réservoir de la façon la plus précise possible par des méthodes géochimiques et pétrographiques. Les analyses ont mis en œuvre l'analyse élémentaire, la microscopie FTIR (μ FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique par transmission en fond noir d_{002} (MET), et la pyrolyse Rock Eval 6 (RE6). En amont, des traitements acides HF/HCl ont permis de séparer la fraction organique de la fraction minérale, permettant ainsi de concentrer le pyrobitume.
- Cependant, la pyrite, résistante à l'attaque acide, est restée un contaminant important gênant pour garantir la fiabilité de certaines des analyses géochimiques. Aussi, une méthode de séparation de la pyrite par un traitement ultrasonique cryogénique suivie par une centrifugation (Stankiewicz *et al.*, 1994) a été utilisée, sous une forme modifiée pour être appliquée aux pyrobitumes contenant de la pyrite. L'absence d'efficacité de cette méthode a été attribuée à la forte affinité entre la pyrite et le bitume (Hartgers *et al.*, 1995). Dans le cas des bitumes des réservoirs d'Angola les cristaux de pyrite incorporés dans la phase organique ont une taille micronique, ce qui indique qu'ils sont des produits secondaires de la thermo-réduction de sulfates (TRS) (Machel, 2001). Ainsi, bien qu'étant un facteur limitant pour les objectifs de cette étude, la présence de pyrite peut fournir des informations génétiques concernant l'origine du bitume des réservoirs. En fait, l'occurrence de ces microcristaux indique fortement que la consommation par TRS des composants aliphatiques les plus légers du pétrole est, au moins partiellement, responsable de la formation de bitume solide, mais pas forcément insoluble.

- L'extraction de la partie du bitume soluble au dichlorométhane (DCM) a donné des proportions très variables de matière extractible. Ces rendements variables reflètent, en partie, la quantité des hydrocarbures volatils retenus dans les pores pendant le stockage. Par ailleurs, ce résultat donne également une indication sur le développement de l'insolubilisation du bitume dans le réservoir. Celle-ci n'a pas de corrélation directe avec la valeur de la réflectance des bitumes (désignée sous le nom de « solid hydrocarbon reflectance » - SHR_o – par exemple, Landis & Castaño, 1995) obtenue pour la série. Bien que la réflectance du bitume ne soit pas calibrée avec les changements thermiques, comme l'est celle de la vitrinite (VR_o), elle fournit néanmoins un guide approximatif du degré d'évolution thermique du bitume (Bertrand, 1993). Cette approximation suggère donc que la cinétique d'insolubilisation dépend de facteurs autres que la température.
- La chromatographie en phase gazeuse des composés saturés de l'extrait des bitumes indique que la série homologue de n-alkanes est bien préservée jusqu'à C₄₀. Pour la série de l'Angola, la teneur de la fraction saturée est se situe entre 50% et 70% de l'extrait. Les fractions brutes de l'extrait sont, par ordre d'abondance : saturés > résines > aromatiques > asphaltènes. En dépit des faibles valeurs du rapport H/C observées pour cette série, les analyses FTIR de la phase solide montrent de forts pics aliphatiques (2900-3000cm⁻¹) qui indiquent une contribution significative d'hydrocarbures saturés à la composition globale de l'extrait.
- La réflectance du bitume ne montre aucune corrélation claire avec l'aromaticité globale (telle qu'elle est indiquée par la spectroscopie μFTIR) dans les échantillons de cette série. Cependant, les intensités relatives des pics dans la région 700-900cm⁻¹ indiquent que le degré de condensation des structures aromatiques cycliques conjuguées présente une forte relation avec la réflectance du bitume. La DRX a permis d'approcher l'aspect structural des ces composés en caractérisant le degré d'organisation des feuilletts aromatiques. Il en résulte que les structures planaires aromatiques (USB) regroupent, en moyenne 3 à 5 feuilletts aromatiques empilés, et ce malgré la variabilité importante des valeurs de réflectance des divers échantillons (de 0,55% – 2,4%). Cette absence d'organisation des plans aromatiques a été confirmée par microscopie optique en lumière polarisée. En effet, bien que montrant une forte

birélectance ($R_{\min} - R_{\max} > 1\%$ pour des échantillons présentant un $R_{\max} > 2.0\%$), les échantillons les plus matures apparaissent pourtant assez amorphes en lumière polarisée. Stasiuk (1997) a attribué les différentes apparences de la microtexture des cokes à la variation compositionnelle du précurseur de bitume (huile). Plus le précurseur est riche en composés NSO, moins le pyrobitume néoformé aura tendance à former un empilement important d'USB orientés dans le même plan (domaines d'orientation moléculaires ou DOMs). Ceci pourrait donc être le cas pour les bitumes de l'Angola qui se sont formés à partir d'huiles lourdes riches en composés NSO, ce qui a vraisemblablement empêché l'organisation de la structure moléculaire par réticulation à travers l'abondance des liaisons hétéroatomiques. L'analyse MET d_{002} , en fond noir, effectuée sur certains échantillons ayant subi un traitement thermique au préalable, a confirmé le caractère amorphe, et désordonné de la structure moléculaire des bitumes. Cette analyse a suggéré que la tendance des bitumes à former de grands domaines d'orientation moléculaire, et donc à développer un degré élevé d'anisotropie (et par conséquent de birélectance), dépend de la composition chimique du précurseur. Par exemple, l'échantillon 1, avec un rapport atomique initial H/C égal à 0.8, est constitué de DOM de grande taille, d'un diamètre compris entre 100 et 350Å, tandis que l'échantillon 2 (H/C initial = 0.6) a produit des petits DOM d'un diamètre < 100Å. Des résultats similaires ont été rapportés pour des vitrinites (Laggoun-Defarge *et al.*, 2003). Dans le cas des bitumes, le contrôle primaire est le rapport H/C. La réticulation par des atomes d'oxygène ne joue pas un rôle aussi important que dans les vitrinites. Les rapports O/C initiaux des bitumes sont généralement largement inférieurs à ceux observés dans des échantillons de charbons de rang équivalent.

- L'observation des sections minces en lumière blanche transmise indique que le bitume des réservoirs angolais est concentré dans les zones de forte porosité. Si on considère que des fluides visqueux ont pu migrer et s'accumuler préférentiellement dans les zones de forte porosité, ceci pourrait indiquer que l'huile introduite était riche en NSO. De plus, l'accumulation de bitume se produit préférentiellement sur les parois des pores et à la base des fissures ainsi que des pores verticaux. Ceci suggère que les interactions minérale-liquide, et probablement la ségrégation de l'huile par gravité, sont des processus ayant joué un rôle dans la formation de cette série de bitumes. Dans certains échantillons la présence de bitume était plus évidente dans les zones riches en argiles et ces dernières ont d'ailleurs été proposées en tant que catalyseurs de la

dégradation thermique du pétrole liquide et, donc, de la formation des bitumes (Espitalié *et al.*, 1984). La microscopie électronique à balayage a permis de montrer les différentes morphologies du bitume dans les pores du réservoir. Dans le réservoir d'Abu Dhabi le bitume se présente comme un tapis granulaire sur les parois des pores et les surfaces des grains, suggérant un mécanisme d'ensemencement au niveau des fractions fines, organiques ou minérales, servant de support au dépôt du bitume. Dans les échantillons provenant d'Angola, le bitume possède une surface plus lisse et est présent en quantité plus importante. Des surfaces nettement anguleuses et discontinues indiquent sa nature devenue fragile et cassante, à l'issue d'une élévation thermique. Cette morphologie est indicative du caractère visqueux et lourd du précurseur huileux.

- Le chapitre 3 présente les résultats de la maturation artificielle isotherme de deux bitumes naturels de réservoir par pyrolyse en milieu fermé dans des tubes en or jusqu'à des températures comprises entre 300 et 550°C, pendant une durée de 24h. Le premier échantillon, provenant d'Abu Dhabi, était moyennement mature, (1.3-1.5%R_o, 95% d'insoluble dans le DCM) ; le deuxième, provenant d'Angola, était immature (0.55%R_o, 78% insoluble DCM).
- Les bilans massiques présentés dans la section 3.3.1 prouvent qu'en dépit de leur insolubilisation naturelle, les deux bitumes peuvent subir un craquage thermique et produire des hydrocarbures liquides. Une première phase de production se produit entre 300 et 375°C. Une deuxième étape se produit jusqu'à 500°C environ, au cours de laquelle la proportion de résidu insoluble s'accroît, puisque les produits C₁₅₊ libérés lors de la première étape sont réincorporés dans la macrostructure résiduelle du bitume. Aux températures >450°C, une partie de la fraction C₁₅₊, notamment la fraction saturée, est transformée en produits plus légers qui subissent un craquage tertiaire générant du gaz humide puis, finalement, du méthane. Enfin, le dernier stade, entre 500 et 550°C, est caractérisé par une légère diminution du rendement en résidu insoluble due aux réactions de condensation. Ce dernier stade de craquage produit principalement du méthane et du pyrobitume extrêmement stable. Les courbes et les paramètres de pyrolyse Rock-Eval montrent l'évolution compositionnelle du bitume. Le pic S2b disparaît graduellement en faveur d'une petite bosse visible sur le signal S3 pyrolyse attribuée au carbone résiduel pourtant ici pyrolysable. En pyrolyse RE, l'augmentation de la température, conduit à une baisse progressive de l'indice

d'hydrogène qui correspond à la déshydrogénation du résidu solide. La forme des pics S2 montre systématiquement une descente brusque dans la partie finale de l'échelle de température, lorsque la condensation aromatique devient la réaction dominante.

L'aspect pétrographique des bitumes artificiellement maturés est notablement différent de celui de leurs équivalents naturels. Le bitume de réservoir d'Abu Dhabi semble contenir de petits fragments d'inertinite ou fusinite d'origine sédimentaire. Des mesures de réflectance n'ont donc été effectuées que sur l'échantillon immature de l'Angola. Tandis que le bitume d'Abu Dhabi reste optiquement assez isotrope au cours de l'augmentation de la température, la capacité de l'échantillon plus immature de l'Angola à produire des hydrocarbures C_{15+} , et particulièrement des NSO, est le facteur principal qui explique que s'y forment des textures de mosaïque brutes du coke. Cette phase mobile a agi en tant que mésophase (Fortin et Rouzaud, 1993) et a optimisé la l'organisation et l'orientation des USB pour former des DOM. La corrélation expérimentale entre l'évolution thermique de la réflectance des bitumes et celle des vitrinites (qui ont été également soumises à une maturation artificielle dans des conditions identiques de pyrolyse) indique un rapport non linéaire. Pour une maturité donnée, aux faibles valeurs de réflectance ($R_o < 1.1\%$), la vitrinite est plus réfléchissante que le bitume insoluble. Ceci est probablement dû à l'abondance de ses structures aromatiques autochtones provenant de la lignine des végétaux supérieurs. Cependant, au-dessus de cette valeur de réflectance de 1.1%, la réflectance du bitume solide de l'Angola évolue plus rapidement que celle de la vitrinite car le bitume produit plus facilement une mésophase plastique. Cette phase permet la réorientation des structures planaires aromatiques. Les unes et les autres apparaissent comme des facteurs favorables à l'augmentation de la réflectance. Cependant, il faut préciser que le bitume d'Abu Dhabi ne montre pas les mêmes caractéristiques optiques lors de l'augmentation de la température. Cette différence est liée à sa composition initiale. Par conséquent, une corrélation globale de la réflectance de la vitrinite et des bitumes, ne semble pas possible dans le cadre et les objectifs de ce travail.

Le chapitre 4 correspond à la troisième et dernière étape de ce travail. Elle a été consacrée à une étude expérimentale de l'influence de la composition des huiles brutes sur la formation des bitumes insolubles. Les résultats de la pyrolyse isotherme en milieu fermé, des fractions saturées, aromatiques, des résines et des asphaltènes (SARA), et de l'huile brute de Boscan (huile asphaltique du bassin de Maracaibo, Venezuela) démontrent que, par rapport à la fraction saturée et à la fraction aromatique, l'insolubilisation thermique est beaucoup plus importante dans les fractions lourdes contenant des NSO. Deux mécanismes conduisant à la formation de résidu insoluble ont été mis en évidence. Le premier se produit à basse

température (300-400°C) où seuls les résines et les asphaltènes produisent des quantités significatives de résidu insoluble (>20%). Ici, le schéma réactionnel est probablement un craquage des liens hétéroatomiques (notamment C-S) et une polymérisation de radicaux libres impliquant les fonctions NSO. Un tel mécanisme impliquant des radicaux soufrés en tant qu'intermédiaires exercent un contrôle important sur la cinétique de la formation du pétrole, a déjà été suggéré (Lewan, 1998). Il est donc fort possible d'envisager un processus similaire qui aurait un contrôle sur la formation des bitumes insolubles à partir des huiles brutes riches en NSOs. Ce mode de polymérisation pourrait alors aisément expliquer l'incorporation significative de la fraction C₁₅₊ saturée dans la macrostructure du bitume insoluble, d'une façon semblable à celle des composés saturés préservés dans la fraction d'asphaltènes d'huiles brutes (DiPrimio *et al.*, 2000). Le second mécanisme intervient à des températures plus élevées (400-500°C). Pendant cette seconde phase, l'augmentation rapide de la quantité de résidu insoluble issu de la fraction aromatique et, dans une certaine mesure, de la fraction saturée, suggère un mécanisme reposant sur la condensation des cycles aromatiques. A haute température (500-550°C) le craquage secondaire apparent subi par les résidus insolubles issus des fractions riches en NSO renforce cette hypothèse.

Les résultats pétrographiques indiquent que toutes les fractions SARA forment une mésophase qui accroît la formation d'un coke possédant une microtexture à mosaïque grossière. Ceci indique la formation de grands DOM dès 450°C. À températures plus élevées, l'abondance d'hydrocarbures légers, et particulièrement de gaz sec, agit en tant qu'inhibiteur à la formation des domaines latéralement étendus. Ce phénomène est particulièrement vrai pour la fraction saturée, la fraction la plus riche en hydrogène des fractions SARA. Les résines démontrent une très forte tendance à former une mésophase qui favorise la réorientation des USB vers les DOM (probablement encore à cause de l'énergie d'activation relativement basse pour la rupture des liaisons C-S), suivies par les composés aromatiques puis les saturés. Les asphaltènes ne forment pas de domaines de réflectivité aussi importants que ceux produits par la fraction des résines, probablement pour des raisons stériques, c'est-à-dire la forte réticulation de leur structure macromoléculaire.

References

- Abraham, H., (1945) *Asphalts and Allied substances*. Van Nostrand-Rheinhold, Princeton, NJ.
- Abraham, H., (1960) *Asphalts and Allied substances. Historical review and natural raw materials I*. Van Nostrand Rheinhold, Princeton.
- Acholla, F.V., Orr, W.L., (1993) Pyrite removal from kerogen without altering organic matter: The chromous chloride method. *Energy and Fuels*, **7**(3), 406-410.
- Alixant, J.-L., Frewin, N., Nederlof, P., Al Ruwehy, N., (1998) Characterisation of the Athel Silicilyte source rock/reservoir: petrophysics meets geochemistry. *Transactions of the SWPLA 39th Annual Logging Symposium*, **39**.
- Alsharhan, A.S., Whittle, G.L., (1995) Sedimentary-diagenetic interpretation and reservoir characteristics of the Middle Jurassic (Araej Formation) in the southern Arabian Gulf. *Marine and Petroleum Geology*, **12**(6), 615-628.
- Alvarez, A.G., Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., (1999) Pyrolysis of petroleum residues: analysis of semicokes by X-ray diffraction. *Carbon*, **37**(10), 1627-1632.
- Anderson, J.E., Cartwright, J., Drysdall, S.J., Vivian, N., (2000) Controls on turbidite sand deposition during gravity-driven extension of a passive margin: examples from Miocene sediments in Block 4, Angola. *Marine and Petroleum Geology*, **17**(10), 1165-1203.
- Austad, T., Hodne, H., Strand, S., Veggeland, K., (1996) Chemical flooding of oil reservoirs 5. The multiphase behavior of oil/brine/surfactant systems in relation to changes in pressure, temperature, and oil composition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **108**(2-3), 253-262.
- Bai, R., Joseph, D.D., (2000) Steady flow and interfacial shapes of a highly viscous dispersed phase. *International Journal of Multiphase Flow*, **26**(9), 1469-1491.
- Banerjee, D.K., Laidler, K.J., Nandi, B.N., Patmore, D.J., (1986) Kinetic studies of coke formation in hydrocarbon fractions of heavy crudes. *Fuel*, **65**(4), 480-484.
- Barb, C.F., Ball, J.O., (1944) *Hydrocarbons of the Uinta basin of Utah and Colorado: Review of geology and field work*, Golden, Col.,.
- Bariteau, A., (1998) Thermoréduction des sulphates (TSR) dans les réservoirs pétroliers apports de la modélisation et de l'experimentation; Rapport Interne IFP. IFP. pp. 42
- Barker, C.E., (1996) A comparison of vitrinite reflectance measurements made on whole-rock and dispersed organic matter concentrate mounts. *Organic Geochemistry*, **24**(2), 251-256.
- Barth, T., Seim, M., Christy, A.A., Kvalheim, O.M., (1995) Maturity trends in asphaltenes from pyrolysed source rocks and natural coals - multivariate modelling of diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectra. *Organic Geochemistry*, **23**(2), 139-158.

- Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., Vandenbroucke, M., (1992) Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. *Organic Geochemistry*, **19**(1-3), 173-189.
- Behar, F., Pelet, R., (1984) Characterization of asphaltenes by pyrolysis and chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **7**(1-2), 121-135.
- Behar, F., Ungerer, P., Kressman, S., Rudkiewicz, J.L., (1991) Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins : experimental simulation in a confined system and kinetic modeling. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **46**(1), 151-181.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., (1987) Chemical modelling of kerogens. *Organic Geochemistry*, **11**(1), 15-24.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalie, J., (1997) Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry*, **26**(5-6 SU -), 321-339.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Teermann, S.C., Hatcher, P.G., Leblond, C., Lerat, O., (1995) Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. *Chemical Geology*, **126**(3-4), 247-260.
- Belin, S., (1992) Application of backscattered imaging to the study of source rock microtextures. *Organic Geochemistry*, **18**.
- Belin, S., Faggionato, J.-L., Pradier, B., (1998) Combined method of petrography, geochemistry and petrophysics to characterize bitumen-bearing reservoirs: application to a North Sea sandstone. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, **169**(3), 373-380.
- Belinko, K., Denis, J.M., (1977) *A review of some chemical aspects of the formation of coke during thermal hydrocracking of bitumen*. Energy Mines and Resources Canada Canada Centre for Mineral and Energy Technology. Energy Research Program. Energy Research Laboratories, Ottawa.
- Beloff, E.J., (1972) Minacar asphaltite: an asphaltite from Argentina. *Fuel*, **51**(2), 156-159.
- Berkowitz, N., (1997) *Fossil hydrocarbons : chemistry and technology*. Academic Press, San Diego.
- Bertrand, P., Pittion, J.-L., Bernaud, C., (1986) Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its composition. *Organic Geochemistry*, **10**, 641-647.
- Bertrand, R., (1990) Correlations among the reflectances of vitrinite, chitinozoans, graptolites and scolecodonts. *Organic Geochemistry*, **15**(6), 565-574.
- Bertrand, R., (1993) Standardization of solid bitumen reflectance to Vitrinite in some Paleozoic sequences of Canada. *Energy Sources*, **15**(2), 269-288.
- Bertrand, R., Heroux, Y., (1987) Chitinozoan, Graptolite, and Scolecodont reflectance, as an alternative to Vitrinite and pyrobitumen reflectance in Ordovician and Silurian strata, Anticosti Island, Quebec, Canada. *AAPG Bull.*, **71**(8), 951-957.

- Bharati, S., (1997) *Ph.D. Thesis: Mobile and immobile migrated hydrocarbons in the Embla Field, North Sea*. Norwegian University of Science and Technology. pp. 197
- Bilkadi, Z., (1984) *Bitumen : a history*.
- Bilkadi, Z., (1996) *Babylon to Baku*. Stanhope-Seta, Surrey, England.
- Bishop, A.N., Abbott, G.D., (1995) Vitrinite reflectance and molecular geochemistry of Jurassic sediments : the influence of heating by Tertiary dykes (NW Scotland). *Organic Geochemistry*, **22**, 165-177.
- Bishop, A.N., Kearsley, A.T., Patience, R.L., (1992) Analysis of sedimentary organic materials by scanning electron microscopy: the application of backscattered electron imagery and light element X-ray microanalysis. *Organic Geochemistry*, **18**(4), 431-446.
- Bonnamy, S., Oberlin, A., Behar, F., (1987) Geochemical study of a series of biodegraded oils: microtexture and structures of their cokes, asphaltenes. *Organic Geochemistry*, **11**.
- Boulmier, J.L., Oberlin, A., Rouzaud, J.N., Villey, M., (1982) Natural organic matter and carbonaceous materials: a preferential field of application for transmission electron microscopy. *Scanning Electron Microscopy*, 1523-1538.
- Bourrat, X., Oberlin, A., Escalier, J.C., (1986) Microtexture and structure of semi-cokes and cokes. *Fuel*, **65**(11), 1490-1500.
- Bousingault, M., (1837) On the composition of bitumens. *Journal of the Franklin Institute*, **24**(2), 138-139.
- Brooks, B.T., (1952) Evidence of catalytic action in petroleum formation. *Industrial Engineering Chemistry*, **44**, 257-2577.
- Brown, J.K., Ladner, W.R., (1960) A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy II - A comparison with Infra-red measurement and the conversion to carbon structure. *Fuel*, **39**, 87-96.
- Brown, J.K., Ladner, W.R., Sheppard, N., (1960) A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy I - the measurement and interpretation of the spectra. *Fuel*, **39**, 79-86.
- Buchardt, B., Lewan, M.D., (1990) Reflectance of vitrinite-like macerals as a thermal maturity indicator for Cambrian-Ordovician Alum Shale. *AAPG Bull.*, **74**, 394-406.
- Bukowski, A., Milczarska, T., (1980) Free-radical polymerization of styrene in the presence of bitumen fractions. *Polymer Science U.S.S.R.*, **22**(4), 838-845.
- Burger, I., Sourieau, P., Combarous, M., (1985) The chemical alterations of hydrocarbons and the rock matrix. In: *Thermal methods of oil recovery*, pp. 63-88. Editions Technip, Paris.
- Burkle-Vitzthum, V., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., Dessort, D., Pradier, B., Brevart, O., (2004) Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions. *Organic Geochemistry*, **35**(1), 3-31.

- Burnham, A.K., Gregg, H.R., Ward, R.L., Knauss, K.G., Copenhaver, S.A., Reynolds, J.G., Sanborn, R., (1997) Decomposition kinetics and mechanism of n-hexadecane-1,2-¹³C₂ and dodec-1-ene-1,2-¹³C₂ doped in petroleum and n-hexadecane. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(17), 3725-3737.
- Burwood, R., (1999) Source rock control for lower Congo and Kwanza basin petroleum systems. In: *The oil and gas habitats of the South Atlantic*, **153**, Geological Society special publication (Ed. by N.R. Cameron, R.H. Bate, V.S. Clure), pp. 181-194. The Geological Society, London.
- Burwood, R., Cornet, P.J., Jacobs, L., Paulet, J., (1990) Organofacies variation control on hydrocarbon generation: a Lower Congo Coastal Basin (Angola) case history. *Organic Geochemistry*, **16**(1-3), 325-338.
- Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B., Paulet, J., (1992) Rifted margin source rock deposition: a carbon isotope and biomarker study of a West African lower cretaceous "Lacustrine" section. *Organic Geochemistry*, **19**(1-3), 41-52.
- Bustin, R.M., Ross, J.V., Rouzaud, J.-N., (1995) Mechanisms of graphite formation from kerogen: experimental evidence. *International Journal of Coal Geology*, **28**(1), 1-36.
- Bustin, R.M., Rouzaud, J.-N., Ross, J.V., (1995) Natural graphitization of anthracite: experimental considerations. *Carbon*, **33**(5), 679-691.
- Butler, R.M., (1991) *Thermal recovery of oil and bitumen*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Byrne, R., (1993) *Ph.D. Thesis: Thermal reactions and interactions of oxygen- and sulphur-containing model compounds of relevance to the coprocessing of coal and heavy oils/bitumen*. Alberta Office of Coal Research and Technology, University of Calgary. pp. 360
- Calemma, V., Rausa, R., (1997) Thermal decomposition behaviour and structural characteristics of asphaltenes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **40-41**, 569-584.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M., Berner, R.A., (1986) The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology*, **54**, 149-155.
- Carbognani, L., Espidel, Y., (1995) A comparison study of SARA fractions from conventional and heavy crude oils in relation to their deposition tendency in production pipelines. 6th Unitar Heavy Crude Oil and Tar Sands International Conference, Houston. pp. 551-560
- Cardott, B.J., (1991) Organic petrology of epi-impsonite at Page, Oklahoma, U.S.A. *Organic Geochemistry*, **17**(2), 185-191.
- Cardott, B.J., Ruble, T.E., Suneson, N.H., (1993) Nature of migrabitumen and their relation to regional thermal maturity, Ouachita Mountains, Oklahoma. *Energy Sources*, **15**(239-267).
- Carpentier, B., Le Bec, A., Gaulier, J.-M., Huc, A.-Y., Terken, J.M.J., Indrelid, S.S.L., (1998) Pyrobitumen risk assessment in deep targets using numerical modeling.

- Carr, A.D., Williamson, J.E., (1990) The relationship between aromaticity, vitrinite reflectance and maceral composition of coals: implications for the use of vitrinite reflectance as a maturation parameter. *Organic Geochemistry*, **16**(1-3), 313-323.
- Cassani, F., Eglinton, G., (1986) Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy oils : 1. Pyrolysis of asphaltenes: A technique for the correlation and maturity evaluation of crude oils. *Chemical Geology*, **56**(3-4), 167-183.
- Chandra Sekhar, M.V., Ternan, M., (1979) Pyrolysis of pitch derived from hydrocracked athabasca bitumen. *Fuel*, **58**(2), 92-98.
- Chen, H., Li, B., Yang, J., Zhang, B., (1998) Transformation of sulfur during pyrolysis and hydrolysis of coal. *Fuel*, **77**(6), 487-493.
- Chen, H., Li, B., Zhang, B., (2000) Decomposition of pyrite and the interaction of pyrite with coal organic matrix in pyrolysis and hydrolysis. *Fuel*, **79**(13), 1627-1631.
- Chilingarian, G.V., Yen, T.F., (1978) *Bitumens, asphalts, and tar sands*. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam.
- Clayton, C.J., (1991) Effect of maturity on carbon isotope ratios of oils and condensates. *Organic Geochemistry*, **17**(6), 887-899.
- Cojan, I., Renard, M., (1997) *Sédimentologie*. Masson, Paris.
- Collins, M.J., Bishop, A.N., Farrimond, P., (1995) Sorption by mineral surfaces: Rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(11), 2387-2391.
- Connan, J., (1984) Biodegradation of crude oils in petroleum reservoirs. In: *Advances in organic geochemistry, 1* (Ed. by J. Brooks, D. Welte), pp. 299-335. Academic Press, London.
- Connan, J., Deschesne, O., (1996) *Le bitume à Suse : collection du Musée du Louvre*. Réunion des musées nationaux, Paris.
- Connan, J., Le Tran, K., Van der Weide, B., (1973) Alteration of petroleum in reservoirs. 171-178.
- Connan, J., Nissenbaum, A., Dessort, D., (1992) Molecular archaeology: Export of Dead Sea asphalt to Canaan and Egypt in the Chalcolithic-Early Bronze Age (4th-3rd millennium BC). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**(7), 2743-2759.
- Copard, Y., Disnar, J.R., Becq-Giraudon, J.F., (2002) Erroneous maturity assessment given by T_{max} and HI Rock-Eval parameters on highly mature weathered coals. *International Journal of Coal Geology*, **49**(1), 57-65.
- Cornelius, C.D., (1987) Classification of natural bitumen: a physical and chemical approach. In: *Exploration for heavy crude oil and natural bitumen*, **25**, AAPG Studies in Geology (Ed. by Meyer R.F.), pp. 165-174. AAPG.
- Cortial, F., Gauthier-Lafaye, F., Lacrampe-Couloume, G., Oberlin, A., Weber, F., (1990) Characterization of organic matter associated with uranium deposits in the Francevillien Formation of Gabon (Lower Proterozoic). *Organic Geochemistry*, **15**(1),

73-85.

- Cross, M.M., (1999) *Ph.D. Thesis: Rates and mechanisms of thermochemical sulphate reduction*. Department of Earth Sciences, University of Manchester. pp.
- Cross, M.M., Manning, D.A.C., Bottrell, S.H., Worden, R.H., (2004) Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, In Press, Corrected Proof.
- Crysdale, B.L., Schenk, C.J., (1988) *Bitumen-bearing deposits of the United States*. Dept. of the Interior U.S. Geological Survey ;, Denver, CO.
- Curiale, J.A., (1986) Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results. *Organic Geochemistry*, **10**(1-3), 559-580.
- Curiale, J.A., (1988) Biological markers in grahamites and pyrobitumens. In: *Geochemical biomarkers* (Ed. by Yen T.F., Moldowan J.M.), pp. 1-24. Harwood Academic Publishers, New York.
- Curiale, J.A., Harrison, W.E., Smith, G., (1983) Sterane distribution of solid bitumen pyrolyzates. Changes with biodegradation of crude oil in the Ouachita Mountains, Oklahoma. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**(3), 517-523.
- Cvetkovic, O., Dragutinovic, V., Vrvic, M.M., Curiale, J.A., Ercegovic, M., Vitorovic, D., (1993) Evidence of stable kerogen composition during bacterial depyritization of an oil shale. *Organic Geochemistry*, **20**(1), 57-68.
- Dahl, J.E., Moldowan, J.M., Peters, K.E., Claypool, G.E., Rooney, M.A., Michael, G.E., Mello, M.R., Kohlen, M.L., (1999) Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature*, **399**(6731), 54-57.
- Del Rio, J.C., Martin, F., Gonzalez-Vila, F.J., Verdejo, T., (1995) Chemical structural investigation of asphaltenes and kerogens by pyrolysis-methylation. *Organic Geochemistry*, **23**(11-12), 1009-1022.
- Del Rio, J.C., Philp, R.P., Allen, J., (1992) Nature and geochemistry of high molecular weight hydrocarbons (above C40) in oils and solid bitumens. *Organic Geochemistry*, **18**(4), 541-553.
- Delano, W.H., (1893) *Twenty years' practical experience of natural asphalt and mineral bitumen*, London.
- Dieckmann, V., Horsfield, B., Schenk, H.J., (2000) Heating rate dependency of petroleum-forming reactions: implications for compositional kinetic predictions. *Organic Geochemistry*, **31**(12), 1333-1348.
- Dieckmann, V., Schenk, H.J., Horsfield, B., (2000) Assessing the overlap of primary and secondary reactions by closed- versus open-system pyrolysis of marine kerogens. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **56**(1), 33-46.
- DiPrimio, R., Horsfield, B., Guzman-Vegas, M., (2000) Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes. *Nature*, **406**, 173-176.

- Dolbier, R.A., (2001) Chlorite diagenesis in the Albian Pinda Formation. Cordilleran Section - 97th Annual Meeting, and Pacific Section, American Association of Petroleum Geologists, Universal City CA. April 9-11. pp.
- Dominé, F., Bounaceur, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., Dessort, D., Pradier, B., Brevart, O., (2002) Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model. *Organic Geochemistry*, **33**(12), 1487-1499.
- Domine, F., Dessort, D., Brevart, O., (1998) Towards a new method of geochemical kinetic modelling: implications for the stability of crude oils. *Organic Geochemistry*, **28**(9-10), 597-612.
- Donnet, J.-B., Ducret, J., Kennel, M., Papirer, E., (1977) Electron microscopic observations of the morphology of bitumens. *Fuel*, **56**(1), 97-100.
- Durand, B., (1980) *Kerogen, Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Technip, Paris.
- Durand, B., Niçoise, (1980) Procedures for kerogen isolation. In: *Kerogen, Insoluble organic matter from sedimentary rocks* (Ed. by B. Durand), pp. 35-54. Technip, Paris.
- Dutta, R.P., McCaffrey, W.C., Fray, M.R., Meuhlenbachs, K., (2001) Use of ¹³C Tracers to Determine Mass-Transfer Limitations on Thermal Cracking of Thin Films of Bitumen. *Energy and Fuels*, **15**(5), 1087-1093.
- Ehrenberg, S.N., Skjevraak, I., Gilje, A.E., (1995) Asphaltene-rich residues in sandstone reservoirs of Haltenbanken province, mid-Norwegian continental shelf. *Marine and Petroleum Geology*, **12**(1), 53-69.
- Elkins, L.F., (2001) Uncertainty of oil-in-place in unconsolidated sandstone reservoirs, - a case history. *Journal of Petroleum Technology*, **24**, 1315-1319.
- Ells, S.C., (1914) Preliminary report on the bituminous sands of northern Alberta; Government Printing Bureau. pp. iv, 92 xix
- Erdman, J.G., Ramsey, V.G., (1961) Rates of oxidation of petroleum asphaltenes and other bitumens by alkaline permanganate*1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **25**(3), 175-188.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., (1977) Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Révue de l'Institut Français de Pétrole*, **32**, 23-42.
- Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B., (1980) Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration. *AAPG Bull.*, **64**, 59-66.
- Espitalié, J., Makadi, K.S., Trichet, J., (1984) Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **6**(1-4), 365-382.
- Evans, C.R., Rogers, M.A., Bailey, N.J.L., (1971) Evolution and alteration of petroleum in western Canada. *Chemical Geology*, **8**(3), 147-170.
- Fernandez, A.L., Granda, M., Bermejo, J., Menendez, R., Bernad, P., (1998) Carbon precursors from Anthracene oil. Insight into the reactions of anthracene oil with sulfur.

- Energy and Fuels*, **12**(5), 949-957.
- Forbes, R.J., (1935) *Untersuchungen über die ältesten Anwendungen von Bitumen in Mesopotamien*. Arbeitsgemeinschaft der Bitumenindustrie, Berlin.
- Forbes, R.J., (1936) *Bitumen and petroleum in antiquity*. E. J. Brill, Leiden,.
- Forbes, R.J., (1937) *Das Bitumen in den funfzehn Jahrhunderten vor Drake (300-1860)*. Arbeitsgemeinschaft der Bitumen-Industrie, Berlin.
- Forbes, R.J., (1938) Neues zur ältesten Geschichte des Bitumens. In: *Bitumen*, pp. 3-32.
- Fortin, F., Rouzaud, J.N., (1993) The role of the molecular component in coke microtexture formation. *Fuel*, **72**(2 SU -), 245-250.
- Fowler, M.G., Kirste, D.M., Goodarzi, F., MacQueen, R.W., (1993) Optical and geochemical classification of Pine Point bitumens and evidence for their origin from two separate source rocks. *Energy Sources*, **15**(2), 315-337.
- Fu, B.C.H., Phillips, C.R., (1979) Plasticizing effectiveness of hydrocarbons in Athabasca bitumen. *Fuel*, **58**(8), 554-556.
- Gao, Z.-N., Chen, Y.-Y., Niu, F., (2001) Compressively matured solid bitumen and its geochemical significance. *Geochemical Journal*, **35**(3), 155-168.
- Gentzis, T., Goodarzi, F., (1990) A review of the use of bitumen reflectance in hydrocarbon exploration with examples from Melville Island, Arctic Canada. In: *Applications of thermal maturity studies to energy exploration*, S.E.P.M., Rocky Mountain Section (Ed. by Nuccio V.F., Barker C.E.), pp. 23-36.
- Gentzis, T., Rahimi, P., Malhotra, R., Hirschon, A.S., (2001) The effect of carbon additives on the mesophase induction period of Athabasca bitumen. *Fuel Processing Technology*, **69**(3), 191-203.
- Gentzis, T., Rahimi, P.M., (2003) A microscopic approach to determine the origin and mechanism of coke formation in fractionation towers**1. *Fuel*, **82**(12 SU -), 1531-1540.
- George, S.C., (1992) Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of a siltstone and an oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland. *Organic Geochemistry*, **18**(5), 705-723.
- George, S.C., (1993) Black Sandstones in the midland valley of Scotland: thermally metamorphosed hydrocarbon reservoirs? *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, **84**, 61-72.
- George, S.C., Llorca, S.M., Hamilton, P.J., (1994) An integrated analytical approach for determining the origin of solid bitumens in the McArthur Basin, northern Australia. *Organic Geochemistry*, **21**(3-4), 235-248.
- Gonzalez, G., Middea, A., (1988) The properties of the calcite--solution interface in the presence of adsorbed resins or asphaltenes. *Colloids and Surfaces*, **33**, 217-229.
- Goodarzi, F., (1985) Optical properties of vitrinite carbonized at different pressures. *Fuel*, **64**(2), 156-162.

- Goodarzi, F., Eckstrand, O.R., Snowdon, L., Williamson, B., Stasiuk, L.D., (1992) Thermal metamorphism of bitumen in Archean rocks by ultramafic volcanic flows. *International Journal of Coal Geology*, **20**(1-2), 165-178.
- Goodarzi, F., Gentzis, T., Jackson, G., MacQueen, R.W., (1993) Optical characteristics of heat-affected bitumens from the Nanisivik Mine, N.W. Baffin Island; Arctic Canada. *Energy Sources*, **15**(2), 359-376.
- Goodarzi, F., Macqueen, R.W., (1993) Geochemistry and petrology of bitumen with respect to hydrocarbon generation and mineralization. *Energy Sources*, **15**, 177-180.
- Goodarzi, F., Murchison, D.G., (1972) Optical properties of carbonized vitrinites. *Fuel*, **51**(4), 322-328.
- Goodarzi, F., Stasiuk, L.D., (1991) Thermal alteration of gilsonite due to bushfire, an example from southwest Iran. *International Journal of Coal Geology*, **17**, 333-342.
- Gopalan, S., Seehra, M.S., (1983) Effect of pyrite and pyrrhotite on free radical formation in coal. *Fuel*, **62**(7), 792-794.
- Greenwood, P.F., George, S.C., Pickel, W., Zhu, Y., Zhong, N., (2001) In situ analytical pyrolysis of coal macerals and solid bitumens by laser micro-pyrolysis GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 237-253.
- Gryglewicz, G., Wilk, P., Yperman, J., Franco, D.V., Maes, I.I., Mullens, J., Van Poucke, L.C., (1996) Interaction of the organic matrix with pyrite during pyrolysis of a high-sulfur bituminous coal. *Fuel*, **75**(13), 1499-1504.
- Guckert, K.D., Mossman, D.J., (2003) Pennsylvanian coal and associated bitumen at Johnson Mills, Shepody Bay, New Brunswick, Canada. *International Journal of Coal Geology*, **53**(3), 137-152.
- Halleck, H.W., Totten, J.G., (1841) *Bitumen: its varieties, properties, and uses*. P. Force, Washington,.
- Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S., De Leeuw, J.W., Yue, L., Crelling, J.C., (1995) The influence of mineral matter on the separation of amorphous marine kerogens using density gradient centrifugation. *Organic Geochemistry*, **23**(8), 777-784.
- Hatchett, C., (1798) *Observations on bituminous substances with a description of the varieties of the elastic bitumen*. Benjamin White and Son, London.
- Hayes, J.M., (1991) Stability of petroleum. *Nature*, **352**, 108-109.
- Head, I.M., Jones, D.M., Larter, S.R., (2003) Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. [Review]. *Nature*, **426**(6964), 344-352.
- Hellmuth, K.-H., (1989) Natural analogues of bitumen and bituminized radioactive waste; Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety. pp. 87
- Hetenyi, M., (1995) Simulated thermal maturation of type I and III kerogens in the presence, and absence, of calcite and montmorillonite. *Organic Geochemistry*, **23**(2), 121-127.
- Heydari, E., (1999) The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H₂S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi.

- American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **81**(1), 26-45.
- Hikita, T., Takahashi, I., Tsuru, Y., (1989) Hydropyrolysis of heavy oils. *Fuel*, **68**(9), 1140-1145.
- Hill, R.J., Tang, Y., Kaplan, R.C., (2003) Insights into oil cracking based on laboratory experiments. *Organic Geochemistry*, In Press.
- Hirano, K., Kouzu, M., Okado, T., Kobayashi, M., Ikenaga, N., Suzuki, T., (1999) Catalytic activity of iron compounds for coal liquefaction. *Fuel*, **78**(15), 1867-1873.
- Hofmann, I.C., Hutchison, J., Robson, J.N., Chicarelli, M.I., Maxwell, J.R., (1992) Evidence for sulphide links in a crude oil asphaltene and kerogens from reductive cleavage by lithium in ethylamine. *Organic Geochemistry*, **19**(4-6), 371-387.
- Horsfield, B., Douglas, A., (1980) The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 1119-1131.
- Horsfield, B., Schenk, H.J., Mills, N., Welte, D.H., (1992) An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: compositional and kinetic findings from closed system programmed-temperature pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **19**(1-3), 191-204.
- Hosterman, J.W., (1990) Chemistry and mineralogy of natural bitumens and heavy oils and their reservoir rocks from the United States, Canada, Trinidad and Tobago, and Venezuela. In: *U.S. Geological Survey circular, 1047*, pp. iv, 19. Dept. of the Interior U.S. Geological Survey, Denver, CO.
- Huang, D., (1999) Advances in hydrocarbon generation theory (I) Generation and evolution model for immature oils and hydrocarbons. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **22**, 121-130.
- Huc, A.-Y., Nederlof, P., Debarre, R., Carpentier, B., Boussafir, M., Laggoun-Défarge, F., Lenail-Chouteau, A., Bordas-Le Floch, N., (2000) Pyrobitumen occurrence and formation in a Cambro-Ordovician sandstone reservoir, Fahud Salt Basin, North Oman. *Chemical Geology*, **168**(1-2), 99-112.
- Huizinga, B.J., Tannenbaum, E., Kaplan, I.R., (1987) The role of minerals in the thermal alteration of organic matter - III. Generation of bitumen in laboratory experiments. *Organic Geochemistry*, **11**(6), 591-604.
- Huizinga, B.J., Tannenbaum, E., Kaplan, I.R., (1987) The role of minerals in the thermal alteration of organic matter--IV. Generation of n-alkanes, acyclic isoprenoids, and alkenes in laboratory experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1083-1097.
- Hunt, J.M., (1978) Characterization of bitumens and coals. *AAPG Bull.*, **62**, 301-303.
- Hunt, J.M., (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. W H Freeman & Co, New York.
- Hunt, J.M., Philp, R.P., Kvenvolden, K.A., (2002) Early developments in petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry*, **33**(9), 1025-1052.
- Hunt, J.M., Stewart, F., Dickey, P.A., (1954) Origin of hydrocarbons of Uinta basin, Utah. *AAPG Bull.*, **38**, 1671-1698.
- Hwang, R.J., Ortiz, J., (1998) Effect of CO₂ flood on geochemistry of McElroy oil. *Organic*

- Geochemistry*, **29**(1-3), 485-503.
- Hwang, R.J., Teerman, S.C., Carlson, R.M., (1998) Geochemical comparison of reservoir solid bitumens with diverse origins. *Organic Geochemistry*, **29**(1-3), 505-517.
- Ibarra, J., Munoz, E., Moliner, R., (1996) FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry*, **24**(6-7), 725-735.
- Ibarra, J.V., Moliner, R., Bonet, A.J., (1994) FTIR investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis. *Fuel*, **73**, 918-924.
- Jack, T.R., Sullivan, E.A., Zajic, J.E., (1979) Comparison of the structure and composition of cokes from the thermal cracking of Athabasca Oil Sands bitumen. *Fuel*, **58**(8), 585-588.
- Jacob, H., (1989) Classification, structure, genesis, and practical importance of natural solid oil bitumen ("migrabitumen"). *International Journal of Coal Geology*, **11**, 65-79.
- Jacob, H., (1993) Nomenclature, classification, characterization, and genesis of natural solid bitumen (migrabitumen). In: *Bitumens in ore deposits* (Ed. by Parnell J., Kucha H., Landais P.), pp. 11- 27. Springer-Verlag, New York.
- Jada, A., Salou, M., (2002) Effects of the asphaltene and resin contents of the bitumens on the water-bitumen interface properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **33**(1-3), 185-193.
- Jiménez, A., Iglesias, M.J., Laggoun-Defarge, F., Suárez-Ruiz, I., (1999) Effect of the increase in temperature on the evolution of the physical and chemical structure of vitrinite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **50**(2), 117-148.
- Jimenez Mateos, J.M., Romero, E., De Salazar, C.G., (1993) XRD study of petroleum cokes by line profile analysis: Relations among heat treatment, structure, and sulphur content. *Carbon*, **31**(7), 1159-1178.
- Jones, D.M., Douglas, A.G., Connan, J., (1988) Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, **13**(4-6 SU -), 981-993.
- Kalmykov, G.S., (1979) Recognition of vitrinite by reflectance in two optical (immersion) media. In: *Nakopleniye i preobrazoaniye sedikakhitov*, pp. 143-152. Nauka Press, Moscow.
- Kanasewich, E.R., (1999) *Seismic imaging of IN SITU bitumen reservoirs and the properties of porous media*. Aostr, Calgary, Alberta.
- Karacan, O., Kok, M.V., (1997) Pyrolysis analysis of crude oils and their fractions. *Energy and Fuels*, **11**(2), 385-391.
- Kelemen, S.R., Georgo, G.N., Gorbaty, M.L., (1990) Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals. 1. the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach. *Fuel*, **69**(August), 939-943.
- Kercher, A.K., Nagle, D.C., (2003) Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon*, **41**(1), 15-27.
- Khadim, M.A., Sarbar, M.A., (1999) Role of asphaltene and resin in oil field emulsions.

- Journal of Petroleum Science and Engineering*, **23**(3-4 SU -), 213-221.
- Khavari-Khorasani, G., (1983) Structure of Albertite from New Brunswick, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, **31**(2), 123-126.
- Khavari-Khorasani, G., Blayden, H.E., Murchison, D.G., (1979) Microscope photometry in studies of the molecular structure of carbonized bitumens and pyrobitumens. *Journal of Microscopy*, **116**(3), 337-349.
- Khavari-Khorasani, G., Michelsen, J.K., (1993) The thermal evolution of solid bitumens, bitumen reflectance, and kinetic modeling of reflectance: application in petroleum and ore prospecting. *Energy Sources*, **15**, 181-204.
- Khavari-Khorasani, G., Michelsen, J.K., Dolson, J.C., (1998) The factors controlling the abundance and migration of heavy vs. light oils, as constrained by data from the Gulf of Suez. Part II. The significance of reservoir mass transport processes. *Organic Geochemistry*, **29**(1-3), 283-300.
- Khavari-Khorasani, G., Murchison, D.G., (1979) The nature of Karelian shungite. *Chemical Geology*, **26**(1-2), 165-182.
- Khavari-Khorasani, G., Murchison, D.G., (1978) Thermally metamorphosed bitumen from Windy Knoll, Derbyshire, England. *Chemical Geology*, **22**, 91-105.
- Kidena, K., Bando, N., Kouchi, M., Murata, S., Nomura, M., (2000) Methyl group migration during heat treatment of coal in the presence of polycyclic aromatic compounds. *Fuel*, **79**(3-4), 317-322.
- King, L.H., (1963) On the origin of anthraxolite and impsomite; Research Report. Canada Department of Mines and Technical Surveys, Mines Branch. pp. 1-9
- Kirwan, R., (1796) *On the composition and proportion of carbon in bitumens and mineral coal*. George Bonham, Dublin.
- Kissin, Y.V., (1987) Catagenesis and composition of petroleum: Origin of n-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**(9), 2445-2457.
- Kissin, Y.V., (1990) Catagenesis of light cycloalkanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, **15**(6), 575-594.
- Kissin, Y.V., (1993) Catagenesis of light acyclic isoprenoids in petroleum. *Organic Geochemistry*, **20**(7), 1077-1090.
- Kissin, Y.V., (1998) Catagenesis of light aromatic compounds in petroleum. *Organic Geochemistry*, **29**(4), 947-962.
- Kister, J., Ruau, O., Landais, P., Alvarez, R., Diez, M.A., Pis, J.J., (1993) FTIR study of structural modifications induced by successive oxidation and artificial maturation reactions on raw and preheated coals. *Fuel Processing Technology*, **36**, 313-318.
- Klubov, B.A., (1983) *Prirodnye bitumy Severa*. Izd-vo "Nauka", Moskva.
- Klubov, B.A., (1993) A new scheme for the formation and classification of bitumens. *Journal of Petroleum Geology*, **16**(3), 335-344.

- Kovalevski, V.V., Buseck, P.R., Cowley, J.M., (2001) Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study. *Carbon*, **39**(2), 243-256.
- Kowalewski, I., Vandenbroucke, M., Huc, A.-Y., Taylor, M.J., Faulon, J.L., (1996) Preliminary results on molecular modeling of asphaltenes using structural elucidation programs in conjunction with molecular simulation programs. *Energy and Fuels*, **10**, 97-107.
- Kowalewski, I., Vandenbroucke, M., Huc, A.-Y., Taylor, M.J., Faulon, J.L., Behar, F., (1996) Modélisation moléculaire d'asphaltènes de l'huile Boscan. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **51**(1), 161-170.
- Krouse, H.R., Viau, C.A., Eliuk, L.S., Ueda, A., Halas, S., (1988) Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, **333**(2), 415.
- Kuo, L.-C., Michael, G.E., (1994) A multi-component oil-cracking kinetics model for modelling preservation and composition of reservoir oils. *Organic Geochemistry*, **21**(8-9), 911-925.
- Ladoo, R.B., (1920) The natural hydrocarbons; gilsonite, elaterite, Wurtzilite, Grahamite, ozcerite and others; reports of investigation. US bureau of mines. pp.
- Lafargue, E., Espitalié, J., Marquis, F., Pillot, D., (1998) Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and in soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **53**(4), 421-437.
- Laggoun-Défarage, F., Lallier-Vergès, E., Suarez-Ruiz, I., Cohaut, N., Jimenez-Bautista, A., Landais, P., Prado, J.G., (1994) Evolution of vitrinite ultrafine structures during artificial thermal maturation. In: *Vitrinite Reflectance as a maturity parameter; Applications and limitations, ACS symposium series* (Ed. by P.K. Mukhoypadhyay, W.G. Dow), pp. 194-205. American Chemical Society, Chicago.
- Laggoun-Défarage, F., Lallier-Vergès, E., Suarez-Ruiz, I., Cohaut, N.A., Landais, P., Rouzard, J.-N., (1995) Structural evolution of pure vitrinite during artificial coalification. *Coal Science*, 215-218.
- Laggoun-Defarge, F., Rouzard, J.-N., Iglesias, M.J., Suarez-Ruiz, I., Buillit, N., Disnar, J.-R., (2003) Coking properties of perhydrous low-rank vitrains. Influence of pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**(2), 263-276.
- Landais, P., Michels, R., Elie, M., (1994) Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation? *Organic Geochemistry*, **22**(3-5), 617-630.
- Landais, P., Rochdi, A., Largeau, C., Derenne, S., (1993) Chemical characterisation of torbanites by transmission micro-FTIR spectroscopy: Origin and extent of compositional heterogeneities. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2529-2539.
- Landis, C.R., Casteño, J.R., (1995) Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, **22**(1), 137-149.
- Laurent, P., Braekman-Danheux, C., Rouzard, J.-N., (1995) Microtextural study of cokes from hydropyrolysis of coals. *Fuel*, **74**(2), 201-207.

- Levine, J.R., Samson, I.M., Hesse, R., (1991) Occurrence of fracture-hosted Impsonite and petroleum fluid inclusions , Quebec City region, Canada. *AAPG Bull.*, **75**(1), 139-155.
- Lewan, M.D., (1997) Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(17), 3691-3723.
- Lewan, M.D., (1998) Sulphur-radical control on petroleum formation rates. *Nature*, **391**(6663), 164-166.
- Lewan, M.D., Ruble, T.E., (2002) Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **33**(12), 1457-1475.
- Leythaeuser, D., Borromeo, O., Mosca, F., di Primio, R., Radke, M., Schaefer, R.G., (1995) Pressure solution in carbonate source rocks and its control on petroleum generation and migration. *Marine and Petroleum Geology*, **12**(7), 717-733.
- Li, S., Liu, C., Que, G., Liang, W., (1999) Colloidal structures of vacuum residua and their thermal stability in terms of saturate, aromatic, resin and asphaltene composition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **22**(1-3), 37-45.
- Lisovsky, N.N., Gogonenkov, G.N., Petzoukha, Y., (1990) The Soviet Union's Tengiz field: a pre-Caspian depression giant oil and gas accumulation. In: *Oil and Gas Journal*, **88**, pp. 88-94.
- Lisovsky, N.N., Gogonenkov, G.N., Petzoukha, Y., (1992) The Tengiz oil field in the pre-Caspian basin of Kazakhstan (former USSR): supergiant of the 1980s. *AAPG Memoir*, **54**, 101-122.
- Liu, L., (2002) *Ph.D. Thesis*: Effect of solids on coke formation from Athabasca bitumen and vacuum residue. Dept. of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta. pp. 169
- Liu, Y., Hodek, W., van Heek, K.H., (1998) Characterization of tar, char and gas from pyrolysis of coal asphaltenes. *Fuel*, **77**(9-10), 1099-1105.
- Lomando, A.J., (1988) Solid hydrocarbon: a migration of fines problem in carbonate reservoirs. *AAPG Bull.*, **69**, 612.
- Lomando, A.J., (1992) The influence of solid reservoir bitumen on reservoir quality. *AAPG Bull.*, **76**(8), 1137-1152.
- Lopatin, N.V., (1971) Temperature and time as factors in coalification. *Akademiya Nauk SSSR Izvestiya, Seriya Geologicheskaya*, **3**, 95-106.
- Lorenz, J.C., Billingsley, R.L., Evans, L.W., (1998) Permeability reduction by pyrobitumen, mineralization, and stress along large natural fractures in sandstones at 18300 ft depth: destruction of a reservoir. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, **1**(1), 52-56.
- Lynch, J., George, E., Leblond, C., Bazin, D., (1999) Evolution of sulfur during pyrolysis of petroleum kerogens. *Journal of Synchrotron Radiation*, **6**(1), 661-663.
- Machel, H.G., (2001) Bacterial and thermochemical sulphate reduction in diagenetic settings - old and new insights. *Sedimentary Geology*, **140**, 143-175.

- Machel, H.G., Krouse, H.R., Sassen, R., (1995) Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, **10**(4), 373-389.
- Magasinski, A., Furdin, G., Mareche, J.F., Medjahdi, G., Albinia, A., Broniek, E., Jasienko-Halat, M., (2002) Graphitization, intercalation, and exfoliation of cokes and anthracites: a comparative study. *Fuel Processing Technology*, **79**(3), 259-264.
- Magnier, C., Huc, A.-Y., (1995) Pyrolysis of asphaltenes as a tool for reservoir geochemistry. *Organic Geochemistry*, **23**(10), 963-967.
- Mancuso, J.J., Kneller, W.A., Quick, J.C., (1989) Precambrian vein pyrobitumen: evidence for petroleum generation and migration 2 Ga ago. *Precambrian Research*, **44**(2), 137-146.
- Mango, F.D., (1990) The origin of light cycloalkanes in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**(1), 23-27.
- Mango, F.D., (1991) The stability of hydrocarbons under the time-temperature conditions of petroleum genesis. *Nature*, **352**(6331), 146-148.
- Mango, F.D., (1997) The light hydrocarbons in petroleum: a critical review. *Organic Geochemistry*, **26**(7/8), 417-440.
- Mango, F.D., (1999) Transition metal catalysis in the generation of natural gas. *Organic Geochemistry*, **24**(10-11), 977-984.
- Mango, F.D., (2001) Methane concentrations in natural gas: the genetic implications. *Organic Geochemistry*, **32**(10), 1283-1287.
- Mango, F.D., Hightower, J., (1997) The catalytic decomposition of petroleum into natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(24), 5347-5350.
- Mann, A.L., Patience, R.L., Poplett, I.J.F., (1991) Determination of the molecular structure of kerogens using ¹³C NMR spectroscopy 1. the effects of variation in kerogen type. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 2259-2268.
- Marikos, M.A., Laudon, R.C., Leventhal, J.S., (1986) Solid insoluble bitumen in the Magmont West orebody, Southeastern Missouri. *Economic Geology*, **81**, 1983-1988.
- Marquis, F., Menier, M., Espitalie, J., (1992) Rapport sur l'état d'avancement des travaux effectués à l'IFP en fin 1991 dans le cadre des fiches COPREP; IFP. pp. 20
- Marsh, H., Martínez-Escandell, M., Rodríguez-Reinoso, F., (1999) Semicokes from pitch pyrolysis: mechanisms and kinetics. *Carbon*, **37**(3), 363-390.
- Martínez-Escandell, M., Torregrosa, P., Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F., Santamaría-Ramírez, R., Gómez-de-Salazar, C., Romero-Palazón, E., (1999) Pyrolysis of petroleum residues: I. Yields and product analyses. *Carbon*, **37**(10), 1567-1582.
- Mastalerz, M., Bustin, R.M., (1996) Application of reflectance micro-Fourier Transform infrared analysis to the study of coal macerals: an example from the Late Jurassic to Early Cretaceous coals of the Mist Mountain Formation, British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, **32**(1-4), 55-67.

- Mastalerz, M., Glikson, M., (2000) In-situ analysis of solid bitumen in coal: examples from the Bowen Basin and the Illinois Basin. *International Journal of Coal Geology*, **47**(2-3), 207-220.
- Mastalerz, M., Glikson, M., Saxby, J.D., Golding, S.D., Szabo, L.S., (1996) Artificial maturation of vitrinite; gas generation, coal and residue characterization, by FTIR, electron microprobe, transmission electron microscopy (TEM), and carbon isotopes. Geological Society of America, 28th annual meeting, Denver, CO. USA. pp. 208
- Mastalerz, M., Wilks, K., Bustin, R.M., Ross, J.V., (1993) The effect of temperature, pressure and strain on carbonization in high-volatile bituminous and anthracitic coals. *Organic Geochemistry*, **20**(2), 315-325.
- Mazza, A.G., Cormack, D.E., (1988) Thermal cracking of the major chemical fractions of Athabasca Bitumen. *AOSTRA Journal of Research*, **4**(3), 193-208.
- McKinney, D.E., Behar, F., Hatcher, P.G., (1998) Reaction kinetics and n-alkane product profiles from the thermal degradation of ¹³C-labeled n-C₂₅ in two dissimilar oils as determined by SIM/GC/MS. *Organic Geochemistry*, **29**(1-3), 119-136.
- Melezhik, V.A., Fallick, A.E., Filippov, M.M., Larsen, O., (1999) Karelian shungite - an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry. *Earth-Science Reviews*, **47**(1-2), 1-40.
- Meyer, R.F., (1987) Exploration for heavy crude oil and natural bitumen : research conference. Tulsa, Okla., U.S.A. pp. 731
- Meyer, R.F., Medaisko, G.S., (1991) Heavy oil and natural bitumen deposits of Latin America; Dept. of the Interior U.S. Geological Survey ; pp. 32
- Michels, R., Burkle, V., Mansuy, L., Langlois, E., Ruau, O., Landais, P., (2000) Role of Polar Compounds as Source of Hydrocarbons and Reactive Medium during the Artificial Maturation of Mahakam Coal. *Energy and Fuels*, **14**(5), 1059-1071.
- Michels, R., Landais, P., Torkelson, B.E., Philp, R.P., (1995) Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis and high-pressure hydrous pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(8), 1589-1604.
- Michelsen, J.K., Khavari-Khorasani, G., (1990) Monitoring chemical alterations of individual oil-prone macerals by means of microscopical fluorescence spectrometry combined with multivariate data analysis. *Organic Geochemistry*, **15**(2), 179-192.
- Milner, C.W.D., Rogers, M.A., Evans, C.R., (1977) Petroleum transformations in reservoirs. *Journal of Geochemical Exploration*, **7**, 101-153.
- Minamidate, T., Takeda, N., Tsuzuki, N., Suzuki, M., Kajiwara, Y., (1995) Pyrobitumen from hydrous pyrolysis of oil and bitumen; implication for the interpretation of amorphous carbonaceous materials. AAPG Annual Convention, March 5-8. pp. 66-67
- Minskii, N.A., Saidov, M.N., (1961) The origin of bituminous matter in intrusive rocks. *Geologiya nefti i gaza*, **5**(5), 50-54.
- Monger, T.G., Fu, J.C., (1987) The nature of CO₂ induced organic deposition. 62nd Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Dallas,

- TX. September 27-30. pp.
- Monger, T.G., Trujillo, D.E., (1991) Organic deposition during CO₂ and rich gas flooding. SPE18063, 17.
- Monin, J.C., Audibert, A., (1984) Alteration of heavy crudes under high pressure conditions. Proceedings of the ACS national conference, pp.
- Monin, J.C., Audibert, A., (1987) Thermal cracking of heavy oil/mineral matrix systems. *SPE Oilfield Chemistry International Symposium*, SPE No 16269, 10.
- Monin, J.C., Connan, J., Oudin, J.L., Durand, B., (1990) Quantitative and qualitative experimental approach of oil and gas generation: Application to the North Sea source rocks. *Organic Geochemistry*, **16**(1-3), 133-142.
- Monin, J.C., Durand, B., Vandenbroucke, M., Huc, A.Y., (1980) Experimental simulation of the natural transformation of kerogen. *Physics and Chemistry of The Earth*, **12**, 517-530.
- Montgomery, D.S., (1981) Bitumen chemistry related to oil production and upgrading. *Advances in Petroleum Recovery and Upgrading*, Calgary, Alberta. May 24 - 26. pp. 32
- Monthioux, M., Landais, P., (1987) Evidence of free but trapped hydrocarbons in coals. *Fuel*, **66**(12), 1703-1708.
- Monthioux, M., Landais, P., (1989) Natural and artificial maturation of coal: Non-hopanoid biomarkers. *Chemical Geology*, **77**, 71-85.
- Monthioux, M., Landais, P., Durand, B., (1986) Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals. *Organic Geochemistry*, **10**(1-3), 299-311.
- Monthioux, M., Oberlin, M., Oberlin, A., Bourrat, X., Boulet, R., (1982) Heavy petroleum products: Microtexture and ability to graphitize. *Carbon*, **20**(3), 167-176.
- Moore, L.V., (1984) Significance, classification of asphaltic material in petroleum exploration. *Oil and Gas Journal*, October 8, 109-112.
- Moroz, L.V., Arnold, G., Korochantsev, A.V., Wasch, R., (1998) Natural Solid Bitumens as Possible Analogs for Cometary and Asteroid Organics: 1. Reflectance Spectroscopy of Pure Bitumens. *Icarus*, **134**(2), 253-268.
- Mossman, D.J., (1999) Carbonaceous substances in mineral deposits: implications for geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, **66**(1-2), 241-247.
- Mossman, D.J., Goodarzi, F., Gentzis, T., (1993) Characterization of insoluble organic matter from the Lower proterozoic huronian supergroup, Elliot Lake, Ontario. *Precambrian Research*, **61**(3-4), 279-293.
- Mossman, D.J., Nagy, B., (1996) Solid Bitumens: an assessment of their characteristics, genesis and role in geological processes. *Terra Nova*, **8**, 114-128.
- Moureau, M., Brace, G., (2000) *Comprehensive Dictionary of Earth Science*. Editions Technip, Paris.

- Mueller, E., Philp, R.P., Allen, J., (1995) Geochemical characterization and relationship of oils and solid bitumens from SE Turkey. *Journal of Petroleum Geology*, **18**, 289-307.
- Mukhopadhyay, P.K., Dow, W.G., (1993) Vitrinite reflectance as a maturity parameter. In: *American Chemical Society Symposium Series*, 570, pp. 288.
- Murchison, D.G., (1978) Optical properties of carbonised vitrinites. In: *Analytical methods for coal and coal products*, **2**, pp. 415. Academic press New York.
- Muscio, G.P., Horsfield, B., (1996) Neoformation of inert carbon during the natural maturation of a marine source rock: Bakken Shale, Williston basin. *Energy and Fuels*, **10**, 10-18.
- Nandi, B.N., Belinko, K., Ciavaglia, L.A., Pruden, B.P., (1978) Formation of coke during thermal hydrocracking of athabasca bitumen. *Fuel*, **57**, 265-268.
- Nicholson, P.T., Shaw, I., (2000) *Ancient Egyptian materials and technology*. Cambridge University Press, Cambridge ; New York.
- Nzoussi-Mbassani, P., Disnar, J.-R., Laggoun-Defarge, F., (2003) Organic matter characteristics of Cenomanian-Turonian source rocks: implications for petroleum and gas exploration onshore Senegal. *Marine and Petroleum Geology*, **20**(5), 411-427.
- Oberlin, A., Boulmier, J.L., Durand, B., (1974) Electron microscope investigation of the structure of naturally occurring and artificially metamorphosed kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 647-650.
- Orr, W.L., (1975) Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. *Advances in Organic geochemistry*, **10**, 571-597.
- Orr, W.L., (1986) Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. *Organic Geochemistry*, **10**(1-3), 499-516.
- Pahlavan, H., Rafiqul, I., (1995) Laboratory simulation of geochemical changes of heavy crude oils during thermal oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **12**, 219-231.
- Painter, P.P., Snyder, R.W., Starsinic, M., Coleman, M.M., Kuehn, D.W., Davis, A., (1981) Concerning the application of FT-IR to the study of coal: A critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. *Applied Spectroscopy*, **35**(5), 475-485.
- Parkash, S., Berkowitz, N., (1980) Mesophase behaviour in oil sand bitumen pitch. *Fuel*, **59**(6), 375-379.
- Parnell, J., Baron, M., Mann, P., Carey, P., (2003) Oil migration and bitumen formation in a hydrothermal system, Cuba. *Journal of Geochemical Exploration*, **78-79**.
- Parnell, J., Landais, P., Kucha, H., (1993) *Bitumens in ore deposits*. Springer-Verlag, Berlin ; New York.
- Parnell, J., Monson, B., Geng, A., (1996) Maturity and petrography of bitumens in the Carboniferous in Ireland. *International Journal of Coal Geology*, **29**(1-3), 23-38.
- Patience, R.L., Mann, A.L., Poplett, I.J.F., (1992) Determination of molecular structure of

- kerogens using ^{13}C NMR spectroscopy: II. The effects of thermal maturation on kerogens from marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**(7), 2725-2742.
- Patwardhan, S.R., (1979) Chlorination of petroleum bitumens. *Fuel*, **58**(5), 375-378.
- Pawlewicz, M.J., King, J.D., (1992) Vitrinite and solid bitumen reflectance : some correlations and applications. *USGS bulletin*, No. 2007(The Petroleum System - the Status of Research and Methods, 1992), 58-60.
- Peckham, S.F., (1895) What is bitumen? *Journal of the Franklin Institute*, **140**(5), 370-383.
- Peckham, S.F., (1898) The Technology of California bitumens. *Journal of the Franklin Institute*, **146**(1), 45-54.
- Peckham, S.F., (1909) *Solid bitumens, their physical and chemical properties ... together with a treatise on the chemical technology of bituminous pavements*. Myron C. Clark Publishing Co., New York and Chicago.
- Pelet, R., Behar, F., Monin, J.C., (1986) Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum. *Organic Geochemistry*, **10**(1-3), 481-498.
- Pepper, A.S., Dodd, T.A., (1995) Simple kinetic models of petroleum formation. Part II: oil-gas cracking. *Marine and Petroleum Geology*, **12**(3), 321-340.
- Peters, K.E., Fowler, M.G., (2002) Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management. *Organic Geochemistry*, **33**(1), 5-36.
- Pfeiffer, J.P., (1950) *The properties of asphaltic bitumen, with reference to its technical applications*. Elsevier, New York,.
- Pilligen, M.Z., (1674) *Bitumen & Lignum fossile bituminosum*, Altenburg.
- Pittion, J.-L., (1983) Bitumens in oil pools using examples taken from Abu Dhabi and Iraq. Organic geochemistry applied to oil exploration, IFP, Rueil-Malmaison. 12-15/12/83. pp.
- Planche, H., (1996) Finite time thermodynamics and the quasi-stability of closed-systems of natural hydrocarbon mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(22), 4447-4465.
- Potter, J., (1999) A genetic approach to the characterization of "Microbitumens"; implications for thermal maturity determinations. TSOP Annual Meeting, Snow Bird, Utah. pp. 11-13
- Pottorf, R.J., Tseng, H.-Y., Hicks, P.J., Putney, K.L., Curry, D.J., Mankiewicz, P.J., Gray, G.G. (2003) Timing, Distribution, and Origin of Bitumen Formation at Tengiz Field, Kazakhstan. Online Article.http://www.geolsoc.org.uk/template.cfm?name=Geochemistry_pottorf
- Powell, T.G., (1984) Some aspects of the hydrocarbon geochemistry of a Middle Devonian barrier reef complex, Western Canada. In: *Petroleum Geochemistry and source rock potential of Carbonate rocks*, **18**, AAPG Studies in Geology, pp. 45-62.
- Powell, T.G., MacQueen, R.W., (1984) Precipitation of sulphide ores and organic matter : sulphide reactions at Pine Point, Canada. *Science*, **224**, 63-66.

- Pradier, B., Landais, P., Rochdi, A., Davis, A., (1992) Chemical basis of fluorescence alteration of crude oils and kerogens--II. Fluorescence and infrared micro-spectrometric analysis of vitrinite and liptinite. *Organic Geochemistry*, **18**(3), 241-248.
- Pradier, B., Largeau, C., Derenne, S., Martinez, L., Bertrand, P., Pouet, Y., (1990) Chemical basis of fluorescence alteration of crude oils and kerogens--I. Microfluorimetry of an oil and its isolated fractions; relationships with chemical structure. *Organic Geochemistry*, **16**(1-3), 451-460.
- Pradier, B., Ruau, O., (2000) Ensuring thermal maturity profiles. ACS, San Francisco. pp.
- Price, L.C., (1982) Organic geochemistry of core samples from an ultradeep hot well (300°C, 7 km). *Chemical Geology*, **37**(3-4 SU -), 215-228.
- Price, L.C., (1993) Thermal stability of hydrocarbons in nature: limits, evidence, characteristics, and possible controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(14), 3261-3280.
- Price, L.C., DeWitt, E., (2001) Evidence and characteristics of hydrolytic disproportionation of organic matter during metasomatic processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(21), 3791-3826.
- Price, L.C., Schoell, M., (1995) Constraints on the origins of hydrocarbon gas from compositions of gases at their site of origin. *Nature*, **378**(6555), 368-371.
- Price, L.C., Wenger, L.M., (1992) Influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **19**(1-3), 141-159.
- Pusz, S., Krzto, A., Komraus, J.L., Martinez-Tarazona, M.R., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., (1997) Interactions between organic matter and minerals in two bituminous coals of different rank. *International Journal of Coal Geology*, **33**(4 SU -), 369-386.
- Pusz, S., Kwiecinska, B.K., Duber, S., (2003) Textural transformation of thermally treated anthracites. *International Journal of Coal Geology*, **54**(1-2 SU -), 115-123.
- Radke, M., Willsch, H., (1993) Generation of alkylbenzenes and benzo[b]thiophenes by artificial maturation of sulfur-rich coal. *Fuel*, **72**(8), 1103-1108.
- Rahimi, P., Gentzis, T., Cotté, E., (1999) Investigation of the Thermal Behavior and Interaction of Venezuelan Heavy Oil Fractions Obtained by Ion-Exchange Chromatography. *Energy and Fuels*, **13**(3), 697-701.
- Rahimi, P., Gentzis, T., Kubo, J., Fairbridge, C., Khulbe, C., (1999) Coking propensity of Athabasca bitumen vacuum bottoms in the presence of H-donors -- formation and dissolution of mesophase from a hydrotreated petroleum stream (H-donor). *Fuel Processing Technology*, **60**(2), 157-170.
- Richard, L., Helgeson, H.C., (1998) Calculation of the thermodynamic properties at elevated temperatures and pressures of saturated and aromatic high molecular weight solid and liquid hydrocarbons in kerogen, bitumen, petroleum, and other organic matter of biogeochemical interest. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(23-24), 3591-3636.

- Riciputi, L.R., Cole, D.R., Machel, H.G., (1996) Sulfide formation in reservoir carbonates of the Devonian Nisku Formation, Alberta, Canada: An ion microprobe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(2), 325-336.
- Riediger, C.L., (1993) Solid bitumen reflectance and Rock-Eval T_{max} as maturation indices: an example from the "Nordegg Member", Western Canada Sedimentary Basin. *International Journal of Coal Geology*, **22**, 295-315.
- Ritter, U., Myhr, M.B., Vinge, T., Aareskjold, K., (1995) Experimental heating and kinetic models of source rocks: comparison of different methods. *Organic Geochemistry*, **23**(1 SU -), 1-9.
- Rodríguez-Reinoso F., Martínez-Escandell M., Torregrosa P., Marsh H., Gómez de Salazar C., Romero-Palazón E., (2001) Pyrolysis of petroleum residues III. Kinetics of pyrolysis. *Carbon*, **39**(1), 61-71.
- Rogers, M.A., McAlary, J.D., Bailey, N.J.L., (1974) Significance of reservoir bitumens to thermal maturation studies, West Canada Basin. *AAPG Bull.*, **58**(9), 1806-1824.
- Rose, H.R., Smith, D.R., Hanna, J.V., Palmisano, A.J., Wilson, M.A., (1992) Comparison of the effects of minerals on aromatization reactions during kerogen pyrolysis. *Fuel*, **71**, 355-360.
- Rouzaud, J.N., Oberlin, A., Trichet, J., (1980) Interaction of uranium and organic matter in uraniferous sediments. *Physics and Chemistry of The Earth*, **12**, 505-516.
- Rouzaud, J.-N., Oberlin, A., (1990) The characterisation of coals and cokes by transmission electron microscopy. In: *Advanced methodologies in coal characterization*, **15**, *Coal Science and Technology* (Ed. by H. Charcosset). Elsevier science.
- Rozkosny, I., Machovic, V., Pavlikova, H., Hemelikova, B., (1994) Chemical structure of migrabitumens from Silurian Crinoidea, Prague Basin, Barrandian (Bohemia). *Organic Geochemistry*, **21**(10-11), 1131-1140.
- Ruau, O., Pradier, B., Landais, P., Gardette, J.L., (1996) Influence of deposition on the chemistry and the reflectance variations of the Brent coals. *Organic Geochemistry*, **25**(5-7), 325-339.
- Rubinstein, I., Strausz, O.P., (1979) Thermal treatment of the Athabasca oil sand bitumen and its component parts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**(12), 1887-1893.
- Ruble, T.E., Philp, R.P., (1995) Uinta basin Wurtzilite: a product of natural vulcanization. *Organic Geochemistry*, **22**(1), 127-136.
- Sadtler, S.P., (1895) Asphalts and bitumens. *Journal of the Franklin Institute*, **140**(3), 198-212.
- Sahuquet, B.C., Ferrier, J.J., (1982) Steam-Drive pilot in a fractured carbonated reservoir. *Journal of Petroleum Technology*, SPE9453, 880.
- Sajgo, C., (2000) Assessment of generation temperatures of crude oils. *Organic Geochemistry*, **31**(12), 1301-1323.
- Salmon, V., Derenne, S., Lallier-Vergès, E., Largeau, C., Beaudoin, B., (2000) Protection of

- organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale. *Organic Geochemistry*, **31**(5), 463-474.
- Salver-Disma, F., Tarascon, J.-M., Clinard, C., Rouzaud, J.-N., (1999) Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling. *Carbon*, **37**(12), 1941-1959.
- Sanaie, N., Watkinson, A.P., Bowen, B.D., Smith, K.J., (2001) Effect of minerals on coke precursor formation. *Fuel*, **80**(8), 1111-1119.
- Sassen, R., (1988) Geochemical and carbon isotopic studies of crude oil destruction, bitumen precipitation, and sulphate reduction in the deep Smackover Formation. *Organic Geochemistry*, **12**(4), 351-361.
- Sassen, R., Kennicutt, M.C. (1995) Geochemistry of Angolan Oils & Rocks. Study proposal.
- Satterberg, J., Arnarson, T.S., Lessard, E.J., Keil, R.G., (2003) Sorption of organic matter from four phytoplankton species to montmorillonite, chlorite and kaolinite in seawater. *Marine Chemistry*, **81**(1-2 SU -), 11-18.
- Saxby, J.D., (1970) Isolation of kerogen in sediments by chemical methods. *Chemical Geology*, **6**, 173-184.
- Schabron, J.F., Pauli, A.T., Rovani, J., Joseph F., Miknis, F.P., (2001) Predicting coke formation tendencies. *Fuel*, **80**(10), 1435-1446.
- Schabron, J.F., Pauli, A.T., Rovani, J.F., (2001) Non-pyrolytic heat induced deposition from heavy oils. *Fuel*, **80**(7), 919-928.
- Schabron, J.F., Pauli, A.T., Rovani Jr., J.F., (2002) Residua coke formation predictability maps. *Fuel*, **81**(17), 2227-2240.
- Schaffie, M., Ranjbar, M., (2000) Geochemical alteration of crude oils during thermal recovery processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **26**(1-4), 57-65.
- Schenk, H.J., DiPrimio, R., Horsfield, B., (1997) The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine, and fluviodeltaic origin by programmed temperature closed system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **26**(7-8), 467-481.
- Schenk, H.J., Horsfield, B., (1993) Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed-versus open-system pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(3 SU -), 623-630.
- Schenk, H.J., Horsfield, B., (1998) Using natural maturation series to evaluate the utility of parallel reaction kinetics models: an investigation of Toarcian shales and Carboniferous coals, Germany. *Organic Geochemistry*, **29**(1-3), 137-154.
- Schenk, H.J., Witte, E.G., Littke, R., Schwochau, K., (1990) Structural modifications of vitrinite and alginite concentrates during pyrolytic maturation at different heating rates. A combined infrared, ¹³C NMR, and microscopical study. *Organic Geochemistry*, **16**(4-6), 943-950.
- Schlepp, L., Elie, M., Landais, P., Romero, M.A., (2001) Pyrolysis of asphalt in the presence

- and absence of water. *Fuel Processing Technology*, **74**(2), 107-123.
- Seewald, J.S., (1994) Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature*, **370**(2), 285-287.
- Seewald, J.S., (2001) Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: constraints from mineral buffered laboratory experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(10), 1641-1664.
- Seewald, J.S., (2001) Model for the origin of carboxylic acids in basinal brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(21), 3779-3789.
- Seewald, J.S., (2003) Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. [Review]. *Nature*, **426**(6964), 327-333.
- Shaw, J.C., Tsuen, Leggit, S.M., Schramm, L.L., Rao, D.N., (1996) Pyrobitumen induced formation damage problems. *Society of Petroleum engineers*(SPE 31130), 579-590.
- Shaw, J.C., Tsuen, R., Leggit, S.M., (1997) Well productivity improvement by chemical removal of pyrobitumen. *Society of Petroleum Engineers*(37226), 161-167.
- Shi, Y., Orr, E.C., Shao, L., Eyring, E.M., (1999) Pyrite removal from Illinois #6 coal by CrCl₂ reduction and effect of pyrite on the coprocessing of Illinois #6 coal with waste automotive oil. *Fuel Processing Technology*, **59**(2-3), 79-94.
- Spangenberg, J.E., Macko, S.A., (1998) Organic geochemistry of the San Vicente zinc-lead district, eastern Pucará Basin, Peru. *Chemical Geology*, **146**(1-2), 1-23.
- Sparks, B.D., Kotlyar, L.S., O'Carroll, J.B., Chung, K.H., (2003) Athabasca oil sands: effect of organic coated solids on bitumen recovery and quality. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **39**(3-4), 417-430.
- Speight, J.G., Moschopedis, S.E., (1979) The production of low-sulphur liquids and coke from Athabasca bitumen. *Fuel Processing Technology*, **2**(4), 295-302.
- Spiecker, P.M., Gawrys, K.L., Trail, C.B., Kilpatrick, P.K., (2003) Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **220**(1-3), 9-27.
- Spötl, C., Houseknech, D.W., Burns, S.J., (1996) Diagenesis of an 'overmature' gas reservoir: the Spiro sand of the Arkoma Basin, USA. *Marine and Petroleum Geology*, **31**(1), 25-40.
- Stalker, L., Farrimond, P., Larter, S.R., (1993) Water as an oxygen source for the production of oxygenated compounds (including CO₂ precursors) during kerogen maturation. *Organic Geochemistry*, **22**(3-5), 477-486.
- Standal, S., Haavik, J., Blokhus, A.M., Skauge, A., (1999) Effect of polar organic components on wettability as studied by adsorption and contact angles. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **24**(2-4), 131-144.
- Stankiewicz, B.A., (1995) *Ph.D. Thesis: Geochemistry and petrology of coal and kerogen macerals*. Department of Geology, Southern Illinois University. pp. 272
- Stankiewicz, B.A., Kruge, M.A., Crelling, J.C., (1994) Density gradient centrifugation:

- Application to the separation of Macerals of type I, II, and III sedimentary organic matter. *Energy and Fuels*, **8**(6), 1513-1521.
- Stankiewicz, B.A., Kruge, M.A., Mastalerz, M., Salmon, G.L., (1996) Geochemistry of the alginite and amorphous organic matter from type II-S kerogen. *Organic Geochemistry*, **24**(5), 495-509.
- Stasiuk, L.D., (1993) Algal bloom episodes and the formation of bituminite and micrinite in hydrocarbon source rocks: evidence from the Devonian and Mississippian, northern Williston Basin, Canada. *International Journal of Coal Geology*, **24**, 195-210.
- Stasiuk, L.D., (1997) The origin of pyrobitumen in Upper Devonian Leduc Formation gas reservoirs, Alberta, Canada: an optical and EDS study of oil to gas transformation. *Marine and Petroleum Geology*, **14**(7-8), 915-929.
- Stasiuk, L.D., Fowler, M.G., (1994) Paleozoic hydrocarbon source rocks, Truro Island, Arctic Canada: Organic petrology, organic geochemistry and thermal maturity. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, **42**(4), 419-431.
- Stasiuk, L.D., Snowdon, L.R., (1997) Fluorescence micro-spectrometry of synthetic and natural hydrocarbon fluid inclusions: crude oil chemistry, density and application to petroleum migration. *Applied Geochemistry*, **12**, 229-241.
- Storvoll, V., Bjorlykke, K., Karlsen, D., Saigal, G., (2002) Porosity preservation in reservoir sandstones due to grain-coating illite: a study of the Jurassic Garn Formation from the Kristin and Lavrans fields, offshore Mid-Norway. *Marine and Petroleum Geology*, **19**(6), 767-781.
- Sun, Y., Puttmann, W., (1997) Metal accumulation during and after deposition of the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Applied Geochemistry*, **12**(5), 577-592.
- Sun, Y.-Z., (1998) Influences of secondary oxidation and sulfide formation on several maturity parameters in Kupferschiefer. *Organic Geochemistry*, **29**(5-7), 1419-1429.
- Tannenbaum, E., Huizinga, B.J., Kaplan, I.R., (1986) Role of minerals in thermal alteration of organic matter--II: a material balance. *AAPG Bull.*, **70**(9), 1156-1165.
- Tannenbaum, E., Kaplan, I.R., (1985) Role of minerals in the thermal alteration of organic matter--I: generation of gases and condensates under dry conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2589-2604.
- Thelen, E., (1951) *The properties of asphaltic bitumen*. Elsevier Publishing Co., Inc., New York.
- Thompson, K.F.M., (2002) Compositional regularities common to petroleum reservoir fluids and pyrolysates of asphaltenes and kerogens. *Organic Geochemistry*, **33**(7), 829-841.
- Thompson-Rizer, C.L., (1987) Some optical characteristics of solid bitumen in visual kerogen preparations. *Organic Geochemistry*, **11**, 385-392.
- Tillement, B., (1987) Insight into Albian carbonate geology in Angola. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, **35**(1), 65-74.

- Tissot, B.P., Welte, D.H., (1984) *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin.
- Toland, W.G., (1960) Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. *Journal of the American Chemical Society*, **82**, 1911-1916.
- Tomkeieff, S.I., (1954) *Coals and bitumens and related fossil carbonaceous substances : nomenclature and classification*. Pergamon Press, London.
- Torregrosa-Rodríguez, P., Martínez-Escandell, M., Rodríguez-Reinoso, F., Marsh, H., Gómez de Salazar, C., Romero-Palazón, E., (2000) Pyrolysis of petroleum residues II. Chemistry of pyrolysis. *Carbon*, **38**(4), 535-546.
- Tsuzuki, N., Takeda, N., Suzuki, M., Yokoi, K., (1999) The kinetic modeling of oil cracking by hydrothermal pyrolysis experiments. *International Journal of Coal Geology*, **39**(1-3), 227-250.
- Ulmishek, G.F. (2001) Petroleum geology and resources of the North Caspian Basin, Kazakhstan and Russia. USBG bulletin publication. <http://geology.cr.usgs.gov/pub/bulletins/b2201-b/>
- Ungerer, P., (1990) State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Organic Geochemistry*, **16**(1-3 SU -), 1-25.
- Ungerer, P., Behar, F., Villalba, M., Heum, O.R., Audibert, A., (1988) Kinetic modelling of oil cracking. *Organic Geochemistry*, **13**(4-6), 857-868.
- Ungerer, P., Faissat, B., Leibovici, C., Zhou, H., Behar, E., Moracchini, G., Courcy, J.P., (1995) High pressure-high temperature reservoir fluids: investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon. *Fluid Phase Equilibria*, **111**(2), 287-311.
- Ungerer, P., Pelet, R., (1987) Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature*, **327**, 52-54.
- Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A., (1995) Geochemical transformations of sedimentary sulfur. ACS symposium series ; 612., Washington, DC. pp. xi, 467
- Valle, P.J., Gjelberg, J.G., Helland-Hansen, W., (2001) Tectonostratigraphic development in the eastern Lower Congo Basin, offshore Angola, West Africa. *Marine and Petroleum Geology*, **18**(8), 909-927.
- Van Duin, A.C.T., Larter, S.R., (2001) Molecular dynamics investigation into the adsorption of organic compounds on kaolinite surfaces. *Organic Geochemistry*, **32**(1), 143-150.
- Van Krevelen, D.W., (1961) *Coal: Typology, chemistry, physics, constitution*. Elsevier Science, Amsterdam.
- Vandenbroucke, M., Behar, F., Rudkiewicz, J.L., (1999) Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea). *Organic Geochemistry*, **30**(9), 1105-1125.
- Vucelic, D., Markovic, V., Vucelic, V., Spiridonovic, D., Jovancicevic, B., Vitorovic, D., (1992) Investigation of catalytic effects of indigenous minerals in the pyrolysis of

- Aleksinac oil shale organic matter. *Organic Geochemistry*, **19**(4-6), 445-453.
- Waldo, G.S., Carlson, R.M., Moldowan, M.M., Peters, K.E., Penner-Hahn, J.E., (1991) Sulfur speciation in heavy petroleums: Information from X-ray absorption near-edge structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 801-814.
- Wang, S., Chung, K., Masliyah, J.H., Gray, M.R., (1998) Toluene-insoluble fraction from thermal cracking of Athabasca gas oil: formation of a liquid-in-oil emulsion that wets hydrophobic dispersed solids. *Fuel*, **77**(14), 1647-1653.
- Waples, D.W., (2000) The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics. *Organic Geochemistry*, **31**, 553-575.
- Wardlaw, N.C., McKellar, M., (1998) Wettability and connate water saturation in hydrocarbon reservoirs with bitumen deposits. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **20**, 141-146.
- Wavrek, D.A., Jarvie, D.M., Burgess, J.D., (1999) Characterization of solid reservoir bitumen: insights to formation mechanism, timing, and correlation. TSOP Annual Meeting, Snow Bird, Utah. pp. 7-10
- Wilhelms, A., Carpentier, B., Huc, A.-Y., (1994) New methods to detect tar mats in petroleum reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **12**(2), 147-155.
- Wilhelms, A., Larter, S.R., (1995) Overview of the geochemistry of tar mats North Sea and USA; implications for tar mat formation. In: *The Geochemistry of Reservoirs*, **86**, Geological Society Special Publications (Ed. by Cubitt J.M., E. W.A.), pp. 87-102, London.
- Wilkins, R.W.T., George, S.C., (2002) Coal as a source rock for oil: a review. *International Journal of Coal Geology*, **50**(1-4), 317-361.
- Wilson, N.S.F., (2000) Organic petrology, chemical composition, and reflectance of pyrobitumen from the El Soldado Cu deposit, Chile. *International Journal of Coal Geology*, **43**(1-4), 53-82.
- Witte, E.G., Schenk, H.J., Müller, P.J., Schwochau, K., (1988) Structural modifications of kerogen during natural evolution as derived from ¹³C CP/MAS NMR, IR spectroscopy and Rock-Eval pyrolysis of Toarcian shales. *Organic Geochemistry*, **13**(4-6), 1039-1044.
- Xianming, X., Dehan, L., Jiamo, F., Zufa, L., Jiagui, S., (2001) Dating hydrocarbon generation and migration based on bitumen reflectance. *Chinese Science Bulletin*, **46**(7), 611-614.
- Xianming, X., Wilkins, R.W.T., Dehan, L., Zufa, L., Jiamu, F., (2000) Investigation of thermal maturity of lower Palaeozoic hydrocarbon source rocks by means of vitrinite-like maceral reflectance - a Tarim Basin case study. *Organic Geochemistry*, **31**(10), 1041-1052.
- Yang, C., Hesse, R., (1993) Diagenesis and anchimetamorphism in an overthrust belt, external domain of the Taconian Orogen, southern Canadian Appalachians--II. Paleogeothermal gradients derived from maturation of different types of organic matter*1. *Organic*

Geochemistry, **20**(3), 381-403.

Yasar, M., Cerci, F.E., Gulensoy, H., (2001) Effect of asphaltenes on pyrolysis kinetics of saturates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **56**(2), 219-228.

Zakar, P., (1971) *Asphalt*. Chemical Pub. Co., New York,.

Appendix to Chapter 2

Sample	C	H	N	O	S	Fe	S _{org}	Pyrite	O/C	N/C	S/C
161446	43,42	2,26	0,97	5,31	22,07	8,4	12,47	18,00	0,09	0,019	0,11
161447	38,87	2,46	0,78	6,80	23,96	18,85	0,34	40,39	0,13	0,017	0,00
161448	54,36	3,08	0,71	5,32	17,93	14,9	0,88	31,97	0,07	0,011	0,01
161449	52,34	2,91	0,95	6,48	14,61	11,1	1,94	23,76	0,09	0,016	0,01
161450	65,24	3,89	1,50	6,43	8,38	5,45	0,10	11,68	0,07	0,020	0,00
161451	56,07	3,09	1,34	3,54	23,44	19,3	1,35	41,42	0,05	0,020	0,01
161452	67,68	3,58	1,71	6,43	9,89	7,25	0,13	15,54	0,07	0,022	0,00
161453	48,12	2,66	0,94	3,97	20,16	16,25	0,29	34,82	0,06	0,017	0,00
161454	25,05	1,50	0,54	5,90	32,13	25,35	0,45	54,32	0,18	0,018	0,01
161455	52,75	3,27	1,10	6,96	16,47	7,2	0,13	28,39	0,10	0,018	0,00
161456	45,19	2,98	1,05	7,49	15,8	13,2	0,24	28,29	0,12	0,020	0,00

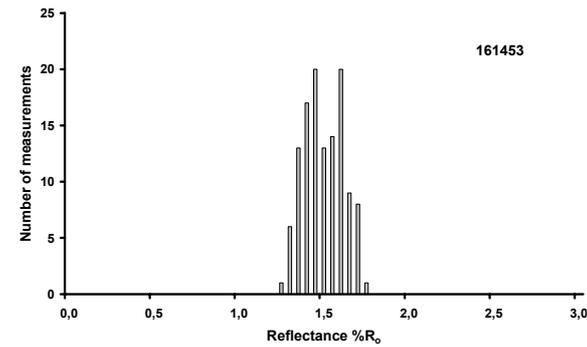
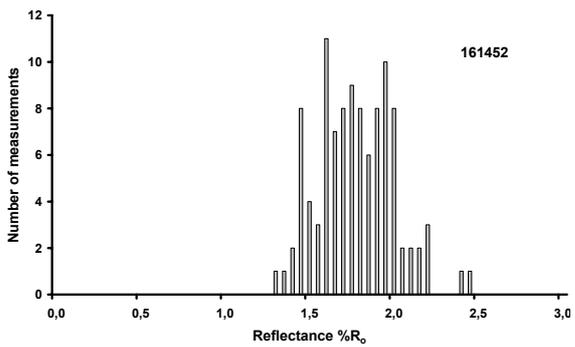
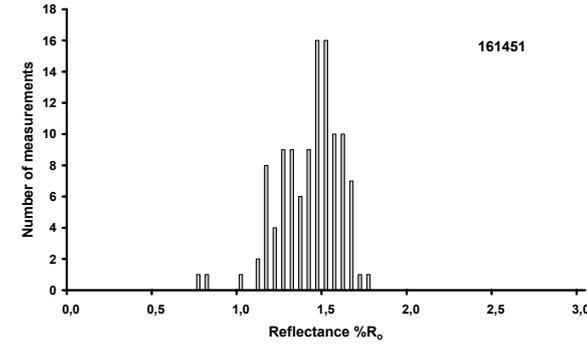
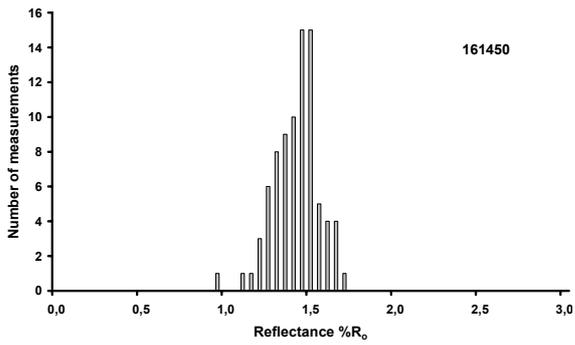
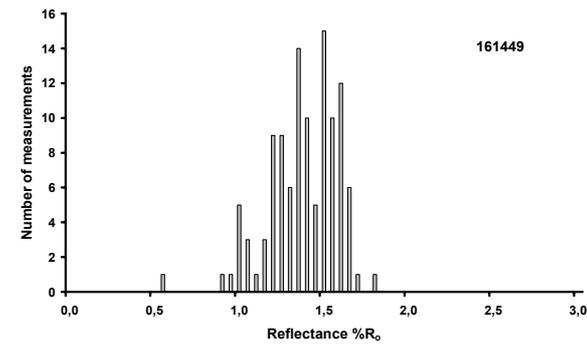
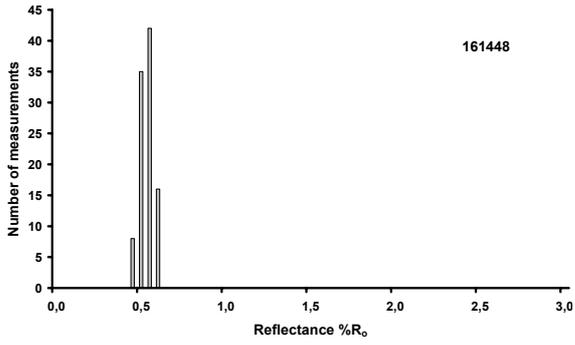
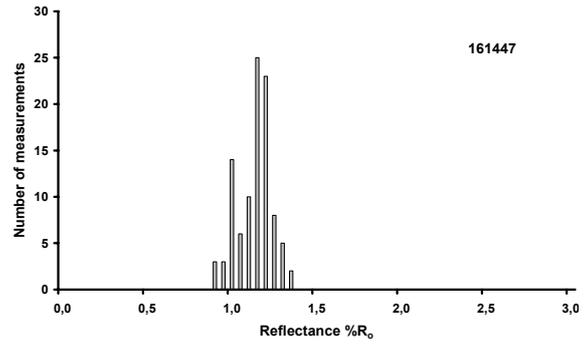
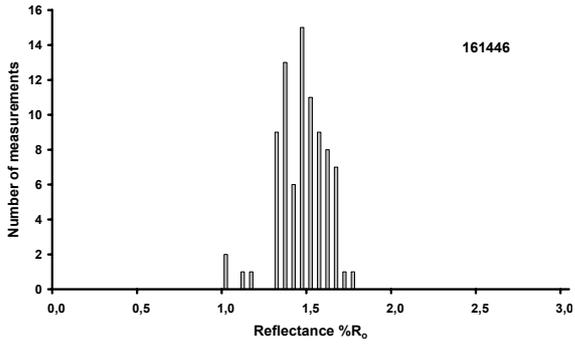
Elemental composition and selected elemental ratios for Angola solid reservoir bitumens before cryo-DGC treatment

Sample	C	H	N	O	S	Fe	S _{org}	Pyrite	O/C	N/C	S/C
161446	43,42	2,26	0,97	5,31	22,07	6,3	14,87	13,50	0,09	0,019	0,13
161447	41,46	2,32	0,60	4,15	24,41	20,1	1,44	43,07	0,08	0,012	0,01
161448	54,36	3,08	0,71	5,32	14,85	10,1	3,36	21,54	0,07	0,011	0,02
161449	52,34	2,91	0,95	6,48	14,61	10,5	2,61	22,50	0,09	0,016	0,02
161450	66,76	3,87	1,37	5,70	8,51	4,2	3,77	8,89	0,06	0,018	0,02
161451	56,07	3,09	1,34	3,54	18,31	15,5	0,60	33,21	0,05	0,020	0,00
161452	58,58	3,29	1,55	6,38	8,44	5,7	1,93	12,21	0,08	0,023	0,01
161453	70,26	4,43	1,55	5,95	10,31	6,0	3,45	12,86	0,06	0,019	0,02
161454	26,46	1,40	0,51	2,85	32,01	16,6	13,05	35,55	0,08	0,016	0,18
161455	54,83	3,46	1,18	5,79	16,16	13,3	1,02	15,43	0,08	0,018	0,01
161456	45,08	2,99	1,08	6,54	17,16	14,1	1,10	30,11	0,11	0,021	0,01

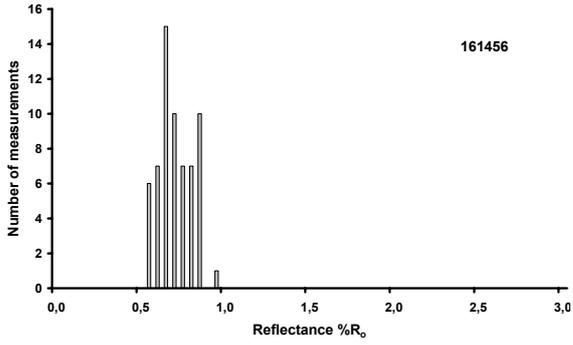
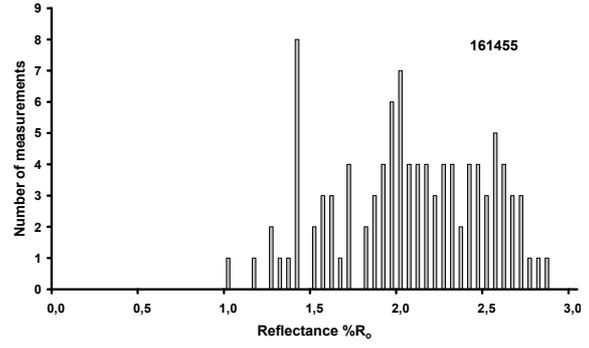
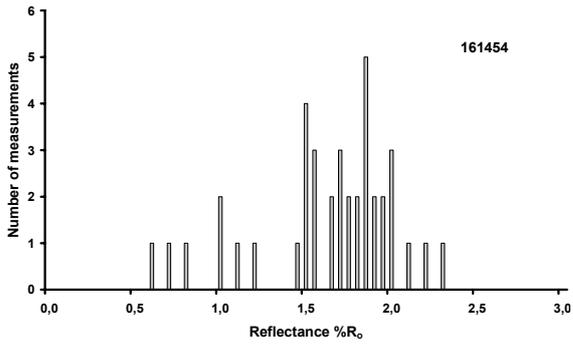
Elemental composition and selected elemental ratios for Angola solid reservoir bitumens before cryo-DGC treatment

Analysis	Depth	S1r	S2a	S2b	S3	T _{max}	RC / TOC	TOC	OI	HI
161446RB	3224.8	0.87	1.06	0.56	0.53	415	0.58	0.49	108	331
161447RB	3319.6	0.3	0.62	0.53	0.64	433	0.63	0.33	194	348
161448RB	2315.4	1.49	1.53	2.25	0.78	435	0.56	0.99	79	382
161450RB	2529.3	3.16	3.66	1.98	0.69	433	0.52	1.52	45	371
161451RB	2542.5	2.41	2.72	2.27	0.7	438	0.57	1.43	49	349
161449RB	2771.75	0.03	0	0	0.79	432	0.99	0.4	196	0
161452RB	3376	1.87	2.6	4.78	1.46	456	0.76	3.23	45	228
161453RB	3388	0.75	1.19	1.66	0.76	451	0.8	1.5	51	190
161454RB	2665.5	0.63	1.02	0.67	0.81	417	0.51	0.39	207	433
161455RB	3114.9	0.16	0.37	0.37	0.8	424	0.78	0.34	237	218
161456RB	3021.5	0.99	1.22	0.99	0.7	424	0.42	0.46	153	480
161446RD	3224.8	0	0	0,18	0,22	436	0,95	0,3	75	60
161447RD	3319.6	0	0	0,08	0,24	429	0,96	0,18	134	44
161448RD	2315.4	0	0	0,4	0,45	435	0,87	0,26	170	154
161449RD	2529.3	0	0	0,1	0,05	441	0,94	0,13	39	77
161450RD	2542.5	0	0	0,37	0,03	447	0,88	0,25	11	148
161451D2	2771.75	0	0	0,46	0,22	446	0,89	0,34	64	135
161452RD	3376	0	0	0,74	0,07	449	0,92	0,78	9	95
161453RD	3388	0	0	0,73	0,07	461	0,93	0,87	8	84
161454RD	2665.5	0	0	0,11	0,11	436	0,92	0,12	94	92
161455D2	3114.9	0,01	0	0,15	0,25	434	0,93	0,18	138	83
161456RD	3021.5	0	0	0,16	0,04	437	0,86	0,1	43	160
161446KB	3224.8	0,24	0,51	23,1	2,45	445	0,95	37,96	6	62
161447KB	3319.6	1,35	3,85	24,6	1,38	434	0,94	39,31	4	72
161448KB	2315.4	0,29	0,59	40,6	1,96	446	0,93	49,02	4	84
161449KB	2529.3	2,21	5,8	54,6	1,55	442	0,9	51,12	3	118
161450KB	2542.5	2,83	5,13	101	2,13	439	0,86	66,91	3	159
161451KB	2771.75	1,36	3,92	114	1,67	444	0,85	67,71	2	174
161452KB	3376	0,55	2,43	69,3	2,74	446	0,91	70,03	4	102
161453KB	3388	0,69	1,73	47,2	0,68	449	0,92	49,2	1	99
161454KB	2665.5	0,83	1,47	7,71	1,13	426	0,97	25,99	4	35
161455KB	3114.9	2,32	9,55	64,8	3,07	441	0,88	53,66	6	139
161456KB	3021.5	1,9	8,86	96,9	2,76	435	0,8	43,92	6	241

Rock Eval 6 parameters of Angola solid reservoir bitumens.

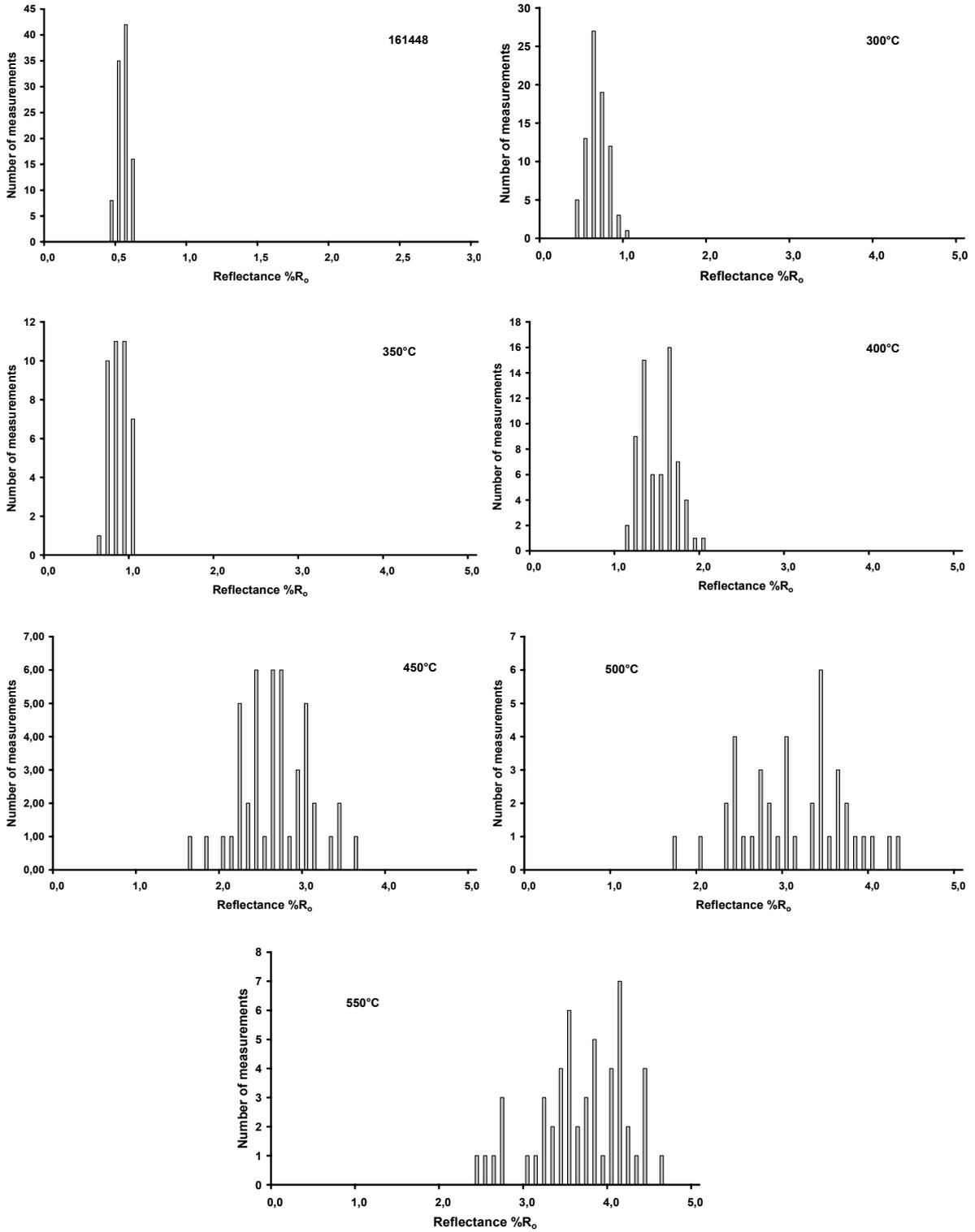


Reflectance histograms for Angola reservoir bitumen series.



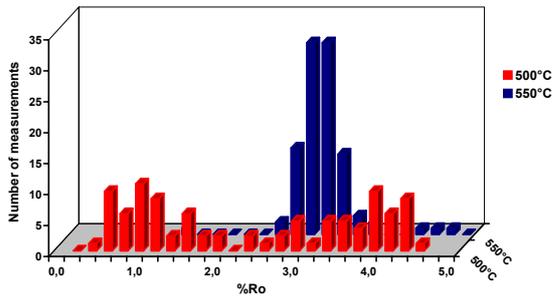
Reflectance histograms for Angola reservoir bitumen series.

Appendix to Chapter 3

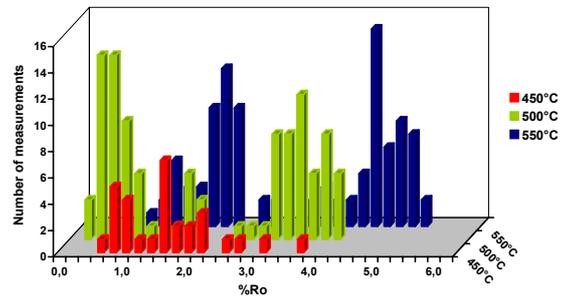


Reflectance histograms for Angola pyrolytic bitumen series.

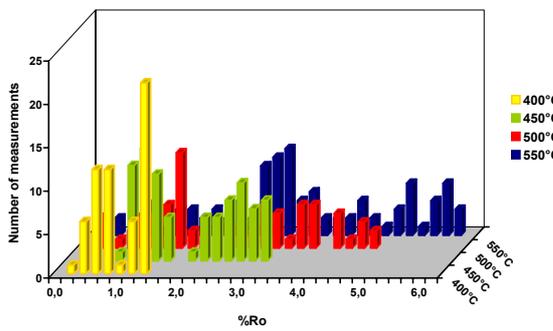
Appendix to Chapter 4



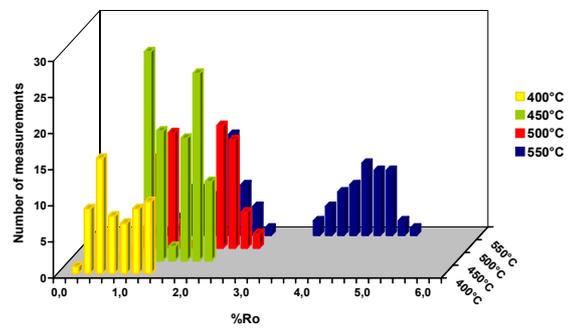
Saturates



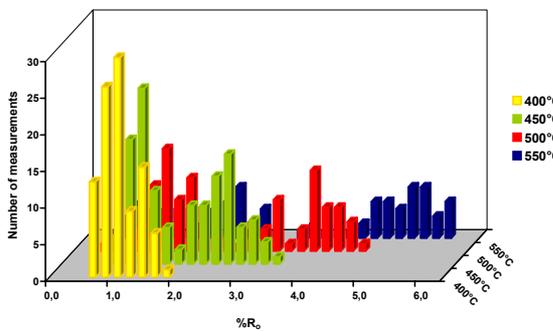
Aromatics



Resins



Asphaltenes



Boscan whole oil

Reflectance histograms for pyrolytic residues of Boscan SARA fractions.

Resumé

La dégradation thermique des hydrocarbures dans des gisements conduit à la formation de gaz et d'un résidu insoluble carboné, connu sous le nom de pyrobitume, dont la présence réduit considérablement la porosité et la perméabilité des réservoirs pétroliers.

Cette thèse concerne l'étude géochimique et pétrographique d'une série de bitumes naturels d'Angola et d'Abu Dhabi, ainsi qu'une approche expérimentale de maturation artificielle de bitume solide immature et de l'huile brute par la pyrolyse au milieu fermé.

La formation du pyrobitume dépend fortement de la composition du précurseur d'huile. Le contenu en NSO a une forte influence sur le seuil de la température de formation, et le rendement de pyrobitume. Il semble y avoir au moins deux mécanismes de formation du pyrobitume : les huiles « normales » subissent un craquage et une condensation, alors que celles riches en NSO, plutôt une insolubilisation prématurée par polymérisation.

Abstract

The thermal degradation of hydrocarbons in petroleum reservoirs leads to formation of gas and an insoluble, carbon-rich residue known as pyrobitumen, whose presence is severely detrimental to the poro-perm qualities of the reservoir.

This thesis presents the parallel study of a series of naturally occurring reservoir bitumens from Angola and Abu Dhabi, and an experimental study of artificial maturation of both immature solid bitumen and crude oil by closed system pyrolysis.

Results indicate that pyrobitumen formation is strongly dependent on the composition of the oil precursor. Specifically, NSO content appears to exhibit a strong control on the temperature threshold for formation, and the quantity of pyrobitumen. There appear to be at least two mechanisms for pyrobitumen formation. Normal oils undergo cracking and condensation reactions, leading to small amounts of graphitising, refractive pyrobitumen. However, NSO-rich oils tend to undergo polymerisation to solidify prematurely.