

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université M'Hamed Bougara - Boumerdes

Faculté Des Sciences De L'ingénieur

Département Génie Des Procédés Industriels

MEMOIRE

Présenté par

Mr : LOULACHI Ali

Pour l'obtention du Diplôme de Magister en Génie Des Polymères

Option : Chimie Physique Des Polymères Fibreux

THEME

Etude des performances dans un système mixte tensioactif-polymère dans les fluides de forage. Aspect stabilité des argiles et endommagement du réservoir

Devant le jury composé de :

Mr Nacer eddine Djelali	Professeur	U.M.B.B	Président
Mr Abbes Benbakhti	Docteur (Maître de recherche)	C.R.D	Examineur
Mr Djamel Aliouche	Professeur	U.M.B.B	Examineur
Mr Mohamed Khodja	Docteur (Maître de recherche)	C.R.D	Rapporteur

Année universitaire 2008-2009

Résumé:

L'objectif de ce travail est déterminé les caractéristiques rhéologiques des suspensions de bentonite sans et avec l'ajout de polymère/tensioactif; les propriétés rhéologiques de complexes argile-additif et de comprendre les mécanismes d'interactions entre les feuillets d'argile et le polymère. Les mesures rhéologiques, apporté à la compréhension du caractère rhéologique des mélanges eau bentonite additif anioniques (Xanthane, LAS), ainsi que l'application de se mélange dans les boues à base d'eau. Face aux problèmes d'endommagement au niveau du réservoir, l'impact des fluides de forage est appréhendé par l'étude des processus d'endommagement de la roche. Un de nos objectifs était de corréliser les résultats globaux obtenus pour la formulation complète de boue avec l'endommagement induit par les additifs seuls. Les essais réalisés ont montré l'influence de la nature, de la composition chimique, et de la granulométrie des additifs.

Abstract:

The aim of the present work is to determine the rheological of bentonite suspensions with and without polymer/surfactant addition, the rheological characterization of clay-additive mixtures was then used to understand the interaction between the clay particles and polymer/surfactants. Experimental measurements rheology were used to study the rheological character of the water-bentonite-anionic additive mixtures (Xanthane, LAS), and the application of this mixture in water based mud was studied. Faced with problems of reservoir formation damage the effect of drilling fluids was apprehended by a formation damage study. Our objective was to correlate the global results obtained by a whole drilling fluid system with the damage generated by individual components. The tests showed the influence of the nature, composition and particle size of additives used in fluids.

ملخص

أن تؤدي إلى وصف، الهدف من هذا العمل هو دراسة الانسياب للبتونيت مع او بدون البوليمر / عنصر ذات فعالية سطحية خصائص الانسياب للصلصال و العنصر المضاف وفهم آليات التفاعل بين طبقات من الصلصال والبوليمر. قياسات (LAS) الكزانان (البنتونيت - المضاف الانيونى-الانسياب تساهم في فهم السلوك الانسيابي لمزائج المياه و تطبيق هذه الخلائط في سوائل الحفر نضرا للمشاكل والأضرار التي لحقت بالخرانات البترولية تأثير سوائل الحفر هي التي تنشئ من خلال دراسة عملية للضرر من الصخور. أحد أهدافنا هو ربط النتائج الإجمالية لصياغة كاملة مع الأضرار الناجمة عن المواد المضافة وحدها. وقد أظهرت التجارب تأثير الطبيعة ، التركيب الكيميائي ، وحجم الجسيمات والمواد المضافة.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Centre de Recherche et Développement (C.R.D) SONATRACH département gisement, dirigé par Mr Fetehi Ferfara.

Mes premiers remerciements vont à mon rapporteur, Mohamed Khodja Docteur C.R.D. SONATRACH de m'avoir confié ce travail, pour son soutien et pour tout ce que j'ai appris de lui durant les années de mémoire. Merci.

Je remercie l'ensemble des membres du jury. Sincères remerciements Nacer eddine Djilali président de jury et examinateur de cette thèse. Mr Abbes Benbakhti et Djamel Aliouche pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit.

Je tiens à remercier Adel Benchabane pour leur aide sur une grande partie de se travail.

Je tiens à remercier beaucoup mes parents, ma famille, mes amis, toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant les années de mémoire.

Sommaire

Sommaire

Résumé
Remerciements
Liste des figures
Liste des tableaux
Nomenclature
Abréviations utilisées

INTRODUCTION

PARTIE 1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I. Les fluides de forage.

1. Les fluides de forage	4
2. Fonctions des fluides de forage	5
3. Composition des différents types	5
4. Les fluides à base d'eau	6
5. Propriétés des fluides de forage	7
6. La rhéologie des fluides de forage	7
6.1 La viscosité plastique (VP)	8
6.2 La contrainte seuil ou « Yield point » (YP)	8
7. Notion de mouvement laminaire de cisaillement	8
7.1 Contrainte de cisaillement	9
7.2 Déformation ou vitesse de cisaillement	10
7.3 Equation d'état	10
8. Modèles rhéologiques	11
9. Propriétés de filtration des fluides de forage	12

Chapitre II. Mécanismes et processus d'endommagement de la roche réservoir

1. Définition	14
2. Endommagement de la formation réservoir par les boues de forage	14
2.1 Physiquement	14
2.2 Chimiquement	14
2.3 Bactérie	14
3. Endommagement de la peau (skin damage) & son effet sur la Perméabilité	15
4. L'endommagement de la formation pendant les opérations	15
5. Les Mécanismes de l'endommagement de formations	16
5.1 Les mécanismes physiques	16
<i>Invasion des solides de la boue</i>	16
<i>Altération de mouillabilité et les effets sur la surface d'adsorption</i>	17
<i>Phase Trapping</i>	17
<i>Waterblock</i>	17
<i>Gasblock</i>	18
<i>Migration des fines</i>	18
5.2 Mécanisme chimique :	18
<i>Gonflement des argiles</i>	18
<i>Formation des précipités insoluble</i>	19
5.3 Mécanisme thermodynamique	19
<i>Température de vieillissement</i>	20

Chapitre III. Microstructure et propriétés colloïdales de bentonite

1. Introduction	21
2. Les matériaux argileux	21
3. Classification des argiles	22
4. Les smectites	24
5. Microstructure de la bentonite	26
5.1 Le feuillet	27
5.2 La particule primaire	28
5.3 L'agrégat	28
6. Le système bentonite-eau	30
6.1 Dispersion des feuillets	31
6.2 Rôle des cations compensateurs	33
7. Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite	34

Chapitre VI. Systèmes eau– bentonite– additif (Polymère/tensioactif)

1. Introduction	35
2. Systèmes eau – (Polymère/tensioactif)	35
2.1 Polymères	35
2.1.1 Polyanioniquecellulose (PAC)	35
2.1.2 Xanthane:	36
2.1.3 Polysaccharides en solution aqueuse	37
2.2 Alkyl benzene sulfonate (LAS ou LABS)	38
3. Système eau – bentonite – macromolécule	41
3.1 Mécanisme d'adsorption	41
3.2 Mélange à base d'additif neutre	43
3.3 Mélange à base d'additif cationique	44
3.4 Systèmes eau – bentonite – additif anionique	44
3.4.1'Adsorption	44
3.4.2 Cinétique d'adsorption	47
3.4.3 Rhéologie des suspensions bentonite – additif anionique	48

PARTIE 2. ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre V. Caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite et des polymères.

1. Moyens expérimentaux	52
2. Préparation des échantillons de bentonite	54
3. Mesures à taux de cisaillement imposé	55
3.1 Etat déstructuré	55
3.2 Préparation	55
3.3 Mesure	55
4. Conclusion	57
5. Rheologie des polymères (Xanthan, PAC)	58
6. Mode de préparation des solutions polymères	58
7. Essais en écoulement	58
Loi de puissance	58
8. Conclusion	61

Chapitre VI. *Rhéologie des mélanges bentonite– additif anionique (xanthane- LAS).*

1. Caractérisation des mélanges bentonite – Xanthane	63
1.1 Effet de l'âge et de l'histoire mécanique	65
1.2 Essais en écoulement	66
2. Discussion	68
3. Couplage LAS- Xanthane dans une suspension de bentonite	69
4. Conclusion	71
5. Essais d'application des mélanges Bentonite-LAS-Xanthane dans les fluides de forage	72

Chapitre VII. L'endommagement de la roche réservoir.

1. Essais de déplacement par les fluides de forage:	76
A. Procédure et Méthodologie	76
B. Endommagement par les fluides à base d'eau (WBM) water-based mud)	77
C. Etude des interactions argile-polymère et effet sur l'endommagement	79
Conclusion générale	83
Perspective	86
Bibliographie	87
Annexe	

Liste des figures:

Chapitre 1:

Figure(1.1): Cycle du fluide sur le site de forage.....	04
Figure(1. 2): Forces agissant sur deux éléments de couches voisines.....	09
Figure (1. 3): Mouvement laminaire de cisaillement entre deux plans parallèles.....	10
Figure (1. 4): Lois de comportement élémentaires.....	11
Figure (1. 5): Les différentes zones de pénétration du fluide de forage en circulation	13

Chapitre 3:

Figure (3. 1): Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.....	21
Figure (3. 2): a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets b) Représentation schématique [Luckham et Rossi (1999)] de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.....	24
Figure (3. 3): Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.....	25
Figure (3. 4): Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	27
Figure (3. 5): Les différents types d'espaces poreux.....	29
Figure (3. 6): Représentation schématique de l'état gel	30
Figure (3. 7): Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite.....	31

Chapitre 4:

Figure (4. 1): Structure primaire de la gomme xanthane.....	36
Figure (4. 2): Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*) séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$).....	37
Figure (4.3.a): Molécules d'un tensioactif dispersées. b) Micelle sphérique. c) Micelle cylindrique (l est de l'ordre de quelques nanomètres ; L peut atteindre plusieurs micromètres.....	39
Figure. (4. 4): Définition de la concentration C^* au delà de laquelle les micelles sont enchevêtrées (exemple d'une micelles géantes enchevêtrées).....	40
Figure (4. 5): Formule de la molécule de Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS).....	40
Figure (4. 6): a) Schéma des différentes séquences d'un polymère adsorbé sur une surface argileuse. b) Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption.....	41

Figure (4. 7): Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère non ionique par des particules de bentonite en fonction de la concentration de polymère.....	43
Figure (4. 8): a) Adsorption de la gomme de xanthane par 8.5% de bentonite naturelle à différente concentration de sel [M'bodj <i>et al.</i> (2004)]. b) Potentiel zêta pour une bentonite naturelle en fonction de la concentration de SDS.....	46
Figure (4. 9): Cinétique d'adsorption du système CMC – montmorillonite, [NaCl]=0.2M, $C_{\text{argile}} = 10\text{g/l}$	47
Figure (4. 10): a) La contrainte seuil du mélange bentonite – xanthane – NaCl en fonction de la concentration du polymère et de l'électrolyte [M'bodj <i>et al.</i> (2004)]. b) Rhéogrammes d'un mélange CMC – montmorillonite et de ses constituants en solution aqueuse.....	49

Chapitre 5:

Figure(5.1.a) Rhéoteste.....	52
Figure (5. 1.b) LS40.....	52
Figure (5.2a) Géométrie de mesure Rhéoteste	52
Figure(5.2b) Géométrie de mesure LS40	52
Figure (5. 2c) Image microscopique de la bentonite de MAGHNIA.....	53
Figure (5. 3) Rhéogrammes de la suspension de bentonite en 3 % âgée de 2, 4, 6 et 8 jours.....	56
Figure (5. 4) -A- Rhéogrammes des suspensions de bentonite 3% après (2, 4, 6) jours. -B- Rhéogrammes des suspensions de bentonite 6% après (2, 4, 6) jours.....	57
Figure (5. 5) A- Rhéogrammes (grande vitesse de cisaillement) de la solution de Xanthane (flovis) en fonction de la concentration B- Rhéogrammes (petite vitesse de cisaillement) de la solution de Xanthane (flovis) concentration 0.1%.....	60
Figure (5. 6) A- Rhéogrammes (petite vitesse de cisaillement) de la solution de PAC en fonction de la concentration B- Rhéogrammes (petite vitesse de cisaillement) de la solution de PAC.....	60

Chapitre 6:

Figure 6. 1 (a, b, c) Courbes d'écoulement de deux mélanges bentonite –Xanthan en "solution" et en "poudre" âgés de 1 à 3 jours.....	64
Figure (6. 2): Courbes d'écoulement des mélanges "bentonite –Xanthane" en solution âgés de 1 à 3 jours.....	65
Figure (6. 3) –a- Rhéogrammes de la bentonite de base, des solutions aqueuses de Xanthane	

et des mélanges bentonite – (xanthane 0.1, 0.2, 0.3).....66

Figure (6. 3) –b- Rhéogrammes de la bentonite de base, et des mélanges bentonite – (LAS 0.01, 0.1%).....67

Figure (6. 4) : (a) Rhéogrammes de la suspension de base et les mélanges bentonite- (LAS, Xantane et LAS-Xanthane) (b) Rhéogrammes des mélanges bentonite-LAS-Xanthane à différentes concentrations de LAS (0,01 ; 0,02 et 0.1%) et de Xanthane (0,1 ; 0,2 et 0.3%).....70

Figure (6. 5) Mixeur Hamilton beach.....72

Figure (6. 6) Viscosimetre Fann 35.....72

Figure (6. 7) API filtre presse.....72

Chapitre 7:

Figure (7. 1): Principe de l'équipement utilisé pour les essais de déplacement.....76

Figure (7. 2): Diffractogrammes des échantillons (A, B, C_p, C', D, E).....79

Figure (7. 3): Diffractogrammes des échantillons (donner les correspondances, F G H I)....81

Liste des tableaux:

Chapitre 1:

Tableau (I. 1): Principaux additifs utilisés dans les fluides de forage.....6

Chapitre 3:

Tableau (III. 1): Classification des phyllosilicate 2:1.....23

Chapitre 5:

Tableau (5. 1): Composition Minéralogique de la bentonite.....53

Tableau (5. 2) : Composition Chimique Elémentaire53

Tableau (5. 3): Propriétés physico-chimiques.....53

Chapitre 6:

Tableau (VI. 1): Formulation(I).....73

Tableau (VI. 2): Formulation(II).....73

Tableau (VI. 3): Formulation (III).....73

Tableau (VI. 4): Formulation (IV).....74

Chapitre 7:

Tableau (VII.1) : Résultats des tests de déplacements avec des fluides à base d'eau (WBM).....78

Abréviations:

- A** : surface (cm^2).
- C** : coefficient de colmatage (%).
- c** : concentration.
- c_e** : concentration en polymère à l'équilibre.
- c_i** : concentration initiale en polymère (mg/l).
- c*** : concentration de recouvrement géométrique.
- dF** : force de cisaillement.
- dS** : la surface élémentaire.
- K** : Perméabilité (mD).
- k** : la consistance du fluide.
- K_{air}** : perméabilité à l'air en mD.
- K_f** : perméabilité finale (mD).
- K_i** : perméabilité initiale (mD).
- L₆₀₀** : lecture à 600 rpm sur le rhéomètre FANN 35.
- L₃₀₀** : lecture à 300 rpm sur le rhéomètre FANN 35.
- m** : masse d'argile introduite (g).
- Pa** : Pascal.
- Q** : Débit (mL/mn).
- V** : volume total de l'échantillon (l).
- VA** : viscosité apparente (cP = mPa.s).
- VP** : viscosité plastique (cP = mPa.s).

Lettres grecques:

- η** : viscosité (cP).
- Y_p** : "yield value" ou contrainte de seuil (Pa ou lb/100ft²).
- τ** : contrainte de cisaillement (N/m²).
- $\dot{\gamma}$** : vitesse de cisaillement s'exprime en (s⁻¹).
- c_P** : centi poise (cp = mPa.s).
- Γ** : la quantité de polymère adsorbé en mg/g.
- ΔP** : Différence de pression (psi).

\emptyset : la fraction volumique de tensioactifs.

Φ : porosité en %.

ψ : potentiel Zêta (mV).

ζ : Longueur de corrélation

Abréviations utilisées:

API : “American Petroleum Institute“.

CMC : Carboxyméthylcellulose.

C.C.M : concentration micellaire critique.

LAS, LABS ou (ABSL) : (tensioactif) linéaire alkyl benzène sulfonate.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MET : Microscopie électronique à transmission.

PAC : Cellulose Polyanionique, “Polyanionic cellulose“.

PAF : perte au feu a 1100°C.

PHPA : Polyacrylamide partiellement hydrolysé.

PVA : polyvinylalcohol.

SDBS : dodecyl benzène sulfonate de sodium.

SDS : Dodecyl sulfate de sodium.

WBM : Boue à l’eau, “Water-based Mud”.

XCD (Flovis) : xanthane.

Introduction

Introduction

Dans une boue de forage à base d'eau, la bentonite n'est pas le seul élément viscosifiant. Des polymères sont souvent ajoutés au fluide de forage pour lui conférer les propriétés adéquates lui permettant de remplir de nombreuses fonctions et donc, de permettre un bon déroulement des opérations de forage. La boue de forage doit tout d'abord créer une pression hydrostatique permettant d'assurer la stabilité des parois forées et d'empêcher la venue de fluides provenant des nappes souterraines traversées. Elle doit également former un "cake" pour limiter la filtration vers la paroi poreuse, permettre de remonter à la surface les déblais de la roche broyée par le trépan et assurer leur maintien en suspension lors de l'arrêt des opérations de forage par sa capacité de former une structure tridimensionnelle au repos.

En effet, l'addition de polymères aux fluides de forage provoque une modification importante des propriétés rhéologiques. En général, les lois de comportement de ces matériaux s'avèrent complexes en raison, notamment, de leur caractère thixotrope, rhéofluidifiant à seuil et de leur rigidité qui leur confère un comportement viscoélastique. La bonne connaissance des propriétés rhéologiques du fluide, ainsi que la compréhension des interactions de nature physicochimique au sein de ces systèmes colloïdaux chargés sont des éléments précieux pour adapter la composition du fluide aux conditions de forage. La littérature actuelle est très riche de contributions traitant, d'une part, les propriétés rhéologiques et colloïdales des suspensions d'argile (sans et avec additif) et, d'autre part, la nature des interactions entre leurs composantes. Néanmoins, la relation entre les propriétés rhéologiques et la micro-structure de ces suspensions n'a pas été bien établie, notamment pour les mélanges "argile-additif anionique" utilisés souvent dans la formulation des fluides de forage.

L'objectif principal de ce travail de procéder à la caractérisation des propriétés rhéologiques de complexes argile-additif, et déterminer le degré d'endommagement de la roche réservoir causé par cette formulation de boue qui contient la bentonite additif anionique. Nous présentons ce travail en deux grandes parties:

Partie I : Synthèse bibliographique, organisée autour de quatre chapitres :

- I) Généralités sur les fluides à base d'eau, ses fonctions ainsi que les notions de rhéologie, propriétés et des principaux paramètres des fluides de forage.
- II) Les mécanismes et les processus d'endommagement de la roche réservoir pendant les opérations de forage
- III) La microstructure de la bentonite, ses propriétés de gonflement et de dispersion, les modes d'associations entre les particules dans les systèmes bentonite-eau.
- IV) L'analyse des comportements rhéologiques des suspensions de bentonite, ainsi que l'effet de l'ajout de différents additifs (polymères et tensioactifs) sur les propriétés rhéologiques des suspensions argileuses.

Partie II : Etude expérimentale, articulée autour de trois chapitres

- V) Le cinquième chapitre consiste à étudier expérimentalement la rhéologie des suspensions de bentonite, sans additifs, à deux différentes concentrations (3 et 6%). Le but est de comprendre le comportement rhéologique de ces suspensions argileuses dans leurs états déstructuré, avant l'ajout de polymère. Ainsi que le comportement rhéologique des solutions aqueuse de Xanthane seule et de polyanionique cellulose à différentes concentrations et à différentes vitesses de cisaillement.
- VI) L'étude expérimental du comportement rhéologique des mélanges bentonite-additif à nécessite un travail préliminaire en utilisant un seul polymère type. Il s'agit du Xanthane (XCD) ou (Flovis), utilisé souvent comme additif dans les boues de forage.

Le but de la première partie est d'étudier expérimentalement l'effet de l'ajout d'additifs anioniques sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'effet de l'addition simultanée d'un tensioactif (LAS) et d'un polymère (Xanthane) sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite. Les résultats rhéologiques sont en régimes stationnaires (courbes d'écoulement).

VII) le septième consiste en deux parties:

La première est pour évaluer le degré d'endommagement de réservoir par les boues à base d'eau par des essais de déplacements

La deuxième partie portée sur l'analyse par diffraction des échantillons bentonite en poudre, bentonite dans l'eau et les mélanges bentonite-polymère, Kaolin en poudre, kaolin dans l'eau et le mélange kaolin (Xanthane, PAC) et finalement conclusion générale.

PARTIE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I. *Les fluides de forage.*

1. Les fluides de forage	4
2. Fonctions des fluides de forage	5
3. Composition des différents types	5
4. Les fluides à base d'eau	6
5. Propriétés des fluides de forage	7
6. La rhéologie des fluides de forage	7
6.1 La viscosité plastique (VP)	8
6.2 La contrainte seuil ou « Yield point » (YP)	8
7. Notion de mouvement laminaire de cisaillement	8
7.1 Contrainte de cisaillement	9
7.2 Déformation ou vitesse de cisaillement	10
7.3 Equation d'état	10
8. Modèles rhéologiques	11
9. Propriétés de filtration des fluides de forage	12

1. Les fluides de forage :

Le forage pétrolier fait partie de l'ensemble des opérations nécessaires pour localiser et extraire de la roche réservoir les hydrocarbures présents dans le sous-sol. Plusieurs forages sont nécessaires pour aboutir à l'exploitation d'un gisement : forages d'exploitation pour confirmer la présence d'hydrocarbures, forages d'évaluation qui permettent d'estimer la viabilité économique du développement, et enfin les puits de développement qui aboutissent à la mise en production [Garcia et al. (1968)].

Le fluide de forage, appelé aussi boue de forage, est un système composé de différents constituants liquides (eau, huile) et/ou gazeux (air ou gaz naturel) contenant en suspension d'autres additifs minéraux et organiques (argiles, polymères, tensioactifs, déblais, ciments, ...). Le fluide de forage était déjà présenté en 1933 lors du premier Congrès Mondial du pétrole, où il a fait l'objet de cinq communications [Darley et Gray, (1988)].

Le fluide est préparé dans des bacs à boues, il est injecté à l'intérieur des tiges jusqu'à l'outil d'où il remonte dans l'annulaire, chargé des déblais formés au front de taille (Figure 1.1). A la sortie du puits, il subit différents traitements, tamisage, dilution, ajout de produits, de façon à éliminer les déblais transportés et à réajuster ses caractéristiques physico-chimiques à leurs valeurs initiales. Il est ensuite réutilisé [Landriot, (1968)].

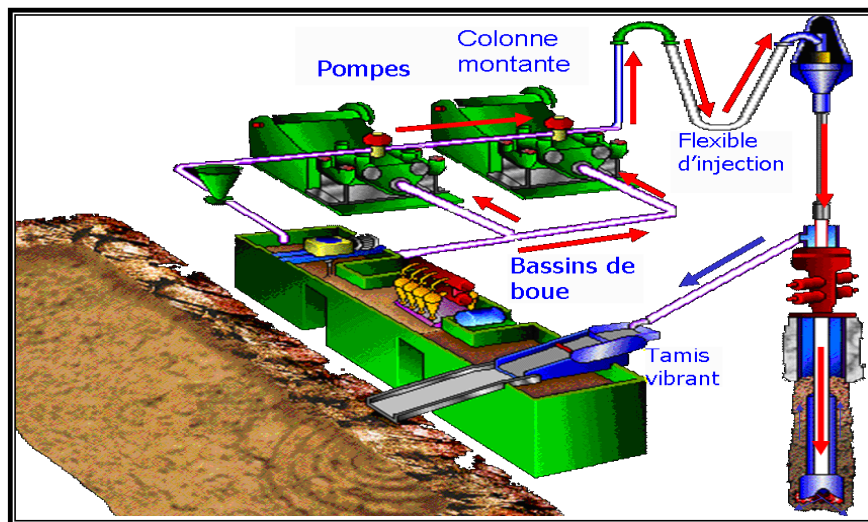


Figure (1.1) : Cycle du fluide sur le site de forage [Schlumberger, (1997)]

2. Fonctions des fluides de forage :

La plupart des manuels de fluide de forage listent entre 10 à 20 fonctions que le fluide de forage exécute tout en forant un puits [Ryen et al. (1968)]. En général, les principaux rôles du fluide de forage sont :

- Assurer la remontée des déblais du fond du puits jusqu'à la surface grâce à la circulation d'un fluide visqueux dans l'espace annulaire.
- Maintenir les déblais en suspension lors d'un arrêt de circulation dans le but d'empêcher la sédimentation des déblais grâce à la nature thixotropique du fluide afin de redémarrer le forage sans coincement.
- Refroidir et lubrifier l'outil de forage pour éviter l'usure rapide des pièces métalliques en mouvement.
- Maintenir les parois du puits en raison de la pression hydrostatique exercée par le fluide en écoulement qui est en général supérieure à la pression des formations forées, ce qui permet d'empêcher la déstabilisation des terrains et de contrôler la venue des fluides de formation traversée.

Du fait de cette différence de pression, le fluide va filtrer dans les formations perméables et déposer un film sur la paroi appelé «cake de filtration». Ce cake permet de réduire la perméabilité des parois et d'isoler le fluide de forage de la formation réservoir à moins que ce film ne devienne pas épais afin d'éviter une diminution du diamètre nominal du trou et un risque de coincement. [Ryen et al. (1968); Landriot (1968)].

3. Composition des différents types de boue :

Historiquement, les fluides de forage ont évolué d'un simple mélange d'eau et d'argile appelé "boue " vers des systèmes de plus en plus complexes composés d'eau ou huile avec une multitude d'additifs répondant aux caractéristiques requises et aux problèmes rencontrés. Les fluides de forage sont des fluides complexes classés en fonction de la nature de leurs constituants de base. Traditionnellement, les fluides de forage ont été classés en trois catégories selon le fluide de base utilisé dans leur préparation: l'air, l'eau ou l'huile [Ryan et Chillingar, (1996)].

Les propriétés exigées des boues de forage sont multiples et peuvent parfois même être contradictoires. Les boues doivent par exemple être très visqueuses pour assurer la remontée des déblais, mais la viscosité ne doit pas être trop élevée afin de limiter les pertes de charge dues à l'écoulement et afin d'éviter la fracturation de la formation. De nombreux composants multifonctions sont donc ajoutés à la boue pour lui conférer les propriétés désirées. Il est possible de classer grossièrement ces composants en 20 catégories [Economides et al. (1988)].

Tableau (I.1) Principaux additifs utilisés dans les fluides de forage

1	Contrôleur d'alcalinité	11	Lubrifiant
2	Bactéricides	12	«Décoïnant »
3	Anti-calcium	13	Inhibiteur de gonflement des argiles
4	Inhibiteur de corrosion	14	Produits facilitant la séparation
5	Anti-mousse	15	Stabilisateur haute température
6	Agent moussant	16	Défloculant
7	Emulsifiant	17	Viscosifiant
8	Réducteur de filtrat	18	Alourdissant
9	Floculant	19	Fluide de base aqueux (saumure)
10	Colmatant	20	Fluide de base oléagineux

4. Les fluides à base d'eau :

Ces fluides sont souvent désignés par "Water-Based Muds" ou WBM. Ils sont dans la plupart des cas constitués par des suspensions de bentonites dans l'eau (30 à 60 g/L) dont les caractéristiques rhéologiques et de filtration sont souvent ajustées par des polymères. La nature des électrolytes et leur concentration dans les formulations de boues à l'eau sont choisies en prenant en compte les caractéristiques de la formation (activité de l'eau des formations argileuses, dissolution des formations salines).

Parmi les additifs on peut trouver i) des viscosifiants: argiles naturelles (souvent des bentonites), polymères synthétiques ou biopolymères; ii) des réducteurs de filtrat servant à consolider le cake de filtration pour limiter l'invasion par le fluide: amidons, carboxyméthylcelluloses ou CMC, celluloses polyanioniques (PAC), ou résines; iii) des inhibiteurs de gonflement et de dispersion des argiles: KCl, glycérol, silicates ou divers polymères comme le polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA), les polyalkylèneglycols (PAG); iv) des agents alourdissant comme la barytine ("barite" ou sulfate de baryum BaSO₄) et la calcite (carbonate de calcium CaCO₃) qui sont les plus utilisés pour assurer à la boue une densité convenable.

Enfin pour réduire les problèmes de pertes et d'endommagement v) des colmatants, additifs plutôt exotiques comme des granuleux (coquilles de noix), des fibreux (fibres de bois, canne à sucre), et des lamellaires (coquilles d'huîtres, céréales) [(Herz haft, 2001; Peysson, 2004)].

5. Propriétés des fluides de forage:

Tout comme la formulation des boues, le contrôle et la caractérisation des boues de forage sont réalisés selon des normes précises éditées par l'API (API 13A, 2004). Les tests relatifs à l'étude des caractéristiques des fluides de forage sont généralement basés sur quatre paramètres: densité, viscosité, filtrat et réactivité [Ryan et Chillingar, (1996)].

Certaines mesures sont réalisées systématiquement sur tous les forages (viscosité, densité, filtration) et d'autres en fonction des besoins (taux de gaz, alcalinité). A partir des mesures réalisées et des connaissances acquises, on ajuste si nécessaire la composition de la boue en "temps réel" en ajoutant certains produits ou en reformulant la boue.

6. La rhéologie des fluides de forage :

Le terme "rhéologie" signifie l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière. Cette définition a été acceptée lorsque la société américaine de rhéologie a été fondée en 1929 [SOR (1930)]. Elle est apparue pour palier l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides à décrire les propriétés de matériaux intermédiaires entre solide et liquide. [Ferguson et Kemblowski (1991)] ; [Couarraze et Grossiord (2000)].

La connaissance du comportement rhéologique des boues de forage est d'une importance capitale pour bien cerner tout son écoulement et pour savoir par quelle loi rhéologique cette boue est régie. La loi la plus simple du comportement est représentée par le modèle dit newtonien, tandis que les autres types de fluides sont qualifiés de non newtoniens. Les caractéristiques les plus recherchées par l'étude rhéologiques sont :

6.1 La viscosité plastique (VP) :

Elle dépend avant tout de la teneur en solides contenus dans la boue. Une augmentation de viscosité plastique ne pourra être donc combattue que par l'élimination des solides. Par ailleurs, la viscosité plastique est également liée à la taille des particules, et à leur forme.

$$VA = L_{600} / 2 \quad (\text{cP}) \quad \text{Équation (1.1).}$$

$$VP = L_{600} - L_{300} \quad (\text{cP}) \quad \text{Équation (1.2).}$$

L_{600} et L_{300} sont les lectures respectives à 600 rpm et 300 rpm sur le rhéomètre FANN 35.

6.2 La contrainte seuil ou « Yield value » (YP) :

Les solides présents dans la boue de forage influencent un paramètre autre que la viscosité plastique ; c'est la contrainte seuil plus connue sous le nom de yield value ou yield point. La contrainte seuil est la mesure de résistance initiale à franchir pour que le fluide s'écoule. Cette résistance est due aux forces électrostatiques attractives localisées sur ou près de la surface des particules. C'est une mesure dynamique. La contrainte seuil dépend des types des solides présents, de leurs charges de surface, respectives, de la concentration de ces solides, du type et la concentration des autres ions ou sels qui peuvent être présents.

$$YP = L_{300} - VP \quad (\text{lb}/100\text{ft}^2) \quad \text{Équation (1.3).}$$

L_{600} et L_{300} sont les lectures respectives à 600 rpm et 300 rpm sur le rhéomètre FANN 35.

VP: Viscosité plastique.

7. Notion de mouvement laminaire de cisaillement :

Un matériau soumis à un ensemble de forces est susceptible de se déformer, les mouvements des différents points du matériau dépendent bien entendu de la répartition et de l'intensité des forces appliquées. Un mouvement laminaire de cisaillement est engendré pour certaines distributions de ces forces. Au cours d'un tel mouvement, on considère que le matériau présente une structure en lamelles, en couches adjacentes. La déformation du matériau s'effectue par glissement relatif des différentes couches, sans qu'il y ait transfert de matière d'une couche à l'autre. Les mouvements laminaires de cisaillement sont engendrés à l'aide de rhéomètres. C'est à partir de tels mouvements que peuvent être déterminés les paramètres rhéologiques des fluides.

7.1 Contrainte de cisaillement:

La contrainte de cisaillement (notée τ) est la grandeur dynamique fondamentale en rhéologie. Au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement, deux couches successives au contact l'une de l'autre se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre. Il apparaît à l'interface de ces deux couches des forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche : elles sont appelées force de cisaillement (figure (1. 2)).

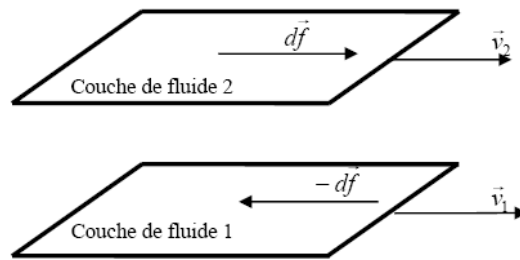


Figure (1. 2): Forces agissant sur deux éléments de couches voisines

En supposant que la couche (1) est animée d'une vitesse v_1 supérieure à la vitesse v_2 de la couche (2), la couche (1) exerce sur la couche (2) une force de cisaillement dF parallèle au mouvement et tendant à accélérer la couche (2). La couche (2) exerce pour sa part sur la couche (1), une force de cisaillement $-dF$ tendant à la freiner. En rapportant ces forces de cisaillement à l'unité de surface, on définit la contrainte de cisaillement τ (équation 1.4) :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad \text{Équation (1.4).}$$

τ : représente une force par unité de surface ; elle s'exprime en newton par m^2 ou bien plus commodément en Pascal (Pa) et dS est la surface élémentaire de l'entité considérée.

Il est à noter que dans le calcul de la résultante des forces, les forces de pression s'exerçant perpendiculairement à la surface ne sont pas prises en compte, du fait de leur faible valeur en comparaison des forces de cisaillement.

7.2 Déformation ou vitesse de cisaillement:

Ces deux grandeurs constituent les grandeurs cinématiques fondamentales en rhéologie. La définition de la déformation de cisaillement est présentée dans le cas particulier le plus simple d'un mouvement de cisaillement présentant une symétrie plane. Le matériau est cisailé entre deux plans parallèles, l'un mobile, l'autre immobile (figure 1.3).

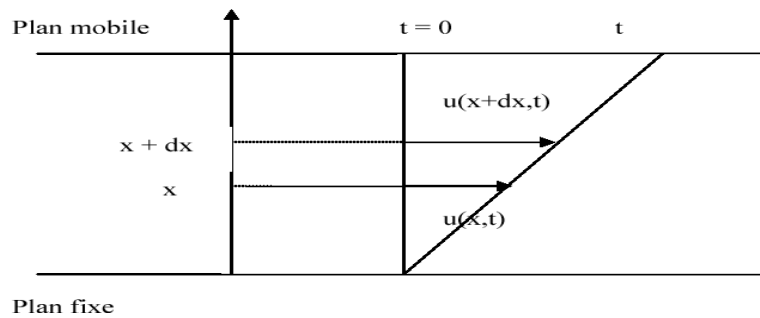


Figure (1. 3): Mouvement laminaire de cisaillement entre deux plans parallèles.

On considère arbitrairement que les particules de matière de deux couches adjacentes se trouvent à l'instant $t = 0$ dans une section droite. A l'instant t postérieur, les particules auront parcouru la distance $u(x, t)$ pour la particule située à l'abscisse x et $u(x+dx,t)$ pour la particule située à l'abscisse $x+dx$.

La déformation de cisaillement est définie par l'équation 1.5 :

$$\gamma = \frac{du(x,t)}{dx} \quad \text{Équation (1.5).}$$

Cette grandeur est sans dimension ; elle ne dépend pas du déplacement $u(x,t)$ lui-même mais de la variation de ce déplacement lorsqu'on passe d'une couche à une couche infiniment proche.

L'expression de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) est donnée par l'équation 1.6, il s'agit de la dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{Équation (1.6)}$$

$\dot{\gamma}$ La dimension de l'inverse d'un temps et s'exprime en s^{-1} .

7.3 Equation d'état.

La détermination de ces deux grandeurs (contrainte de cisaillement et déformation ou vitesse de cisaillement) permet de définir l'équation rhéologique d'état du matériau, c'est-à-dire la relation les unissant ($\tau = f(\gamma)$ ou bien $\tau = f(\dot{\gamma})$). Les rhéogrammes sont les courbes traduisant graphiquement l'équation rhéologique d'état du matériau. La représentation la plus

courante consiste à exprimer la variation de la contrainte de cisaillement avec celle de la vitesse de cisaillement.

8. Modèles rhéologiques:

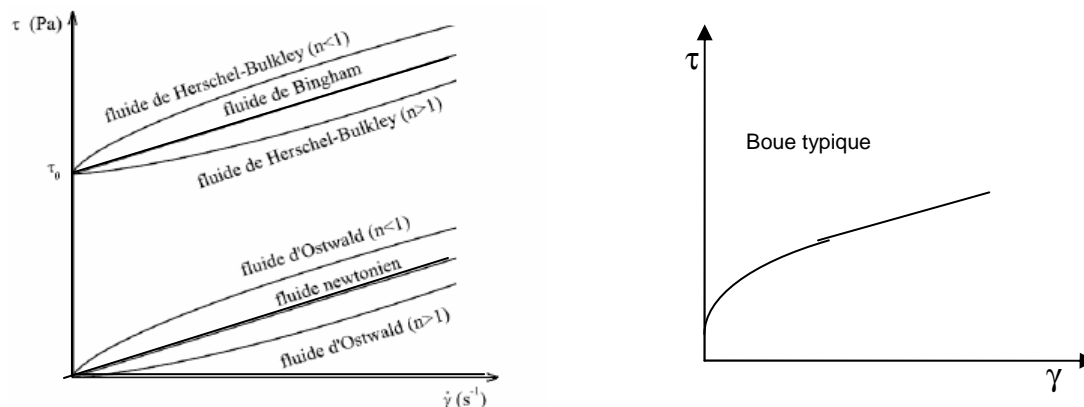


Figure (1. 4): Lois de comportement élémentaires.

De nombreux modèles, reliant la contrainte de cisaillement τ au gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$, ont été développés afin de décrire les comportements rhéologiques les plus couramment rencontrés. Le cas le plus simple correspond à celui des fluides newtoniens (fig.1.4):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Équation (1.7)}$$

Viennent ensuite les fluides dont les propriétés ne dépendent pas du temps et dont la relation : $\tau = f(\dot{\gamma})$ peut s'écrire en loi de puissance. Cette loi permet de décrire la rhéofluidification ou le rhéoépaississement d'un grand nombre de fluides. Un fluide est rhéofluidifiant lorsque sa viscosité apparente diminue avec le gradient de cisaillement. Cela peut être dû par exemple à un alignement de molécules anisotropes dans le sens de l'écoulement ou à une destruction des structures moléculaires [Barnes et al. (1989)]. Un fluide rhéoépaississant voit sa viscosité apparente augmenter avec le cisaillement. C'est une caractéristique non-newtonienne plus rare que le caractère rhéofluidifiant. Le plus souvent, et pour décrire ces deux types de fluide, d'un point de vue phénoménologique, on utilise une loi de puissance, proposée par Ostwald-de Waele(1925). Elle a pour expression:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Équation (1.8)}$$

La viscosité s'écrit alors : $\eta = k \dot{\gamma}^{(n-1)}$, k est une constante et n un exposant qui traduit l'écart au comportement newtonien pour lequel $n = 1$. Si $n < 1$ le fluide est rhéofluidifiant et si

$n > 1$ le fluide est rhéoépaississant. En réalité un fluide n'est en général rhéofluidifiant que pour une certaine gamme de taux de cisaillement (fig.1.4). Pour les faibles cisaillements, on observe souvent un comportement newtonien, avec un plateau de viscosité à une valeur μ appelée viscosité à cisaillement nul. Pour des cisaillements élevés on observe aussi un plateau viscosité de valeur μ appelée viscosité à cisaillement infini. Il existe d'autres modèles plus sophistiqués que la loi de puissance pour décrire le comportement de la viscosité en fonction du cisaillement [Barnes et al. (1989) ; Couarraze et Grossiord (2000)]. Le modèle de Carreau-Yassuda [Bird et al. (1987)] et de Cross (1965), par exemple, tiennent compte du plateau de la viscosité à cisaillement nul et infini. Ils s'écrivent respectivement :

$$\eta - \eta_{\infty} / \eta_0 - \eta_{\infty} = (1 + (\lambda + \dot{\gamma})^a)^{(n-1)/a} \quad \text{Équation (1.9).}$$

$$\eta - \eta_{\infty} / \eta_0 - \eta_{\infty} = 1 / (1 + \lambda \dot{\gamma}^n). \quad \text{Équation (1.10).}$$

Où a et n sont des constantes, λ est un temps caractéristique de relaxation et η_0 et η_{∞} sont respectivement la viscosité à cisaillement nul et à l'infini en [Pa.s].

Les modèles d'Ostwald-de Waele, de Carreau-Yassuda et de Cross représentent des comportements sans contrainte seuil. Dans le cas des "fluides à seuil" on ajoute la contrainte seuil (τ_0). Si la contrainte appliquée reste inférieure à cette valeur critique (τ_0), le matériau se comporte comme un solide. Dans le cas contraire, le matériau retrouve le comportement d'un fluide. Les deux modèles les plus utilisés pour caractériser les fluides à seuils sont, respectivement, le modèle de Bingham (1922) et le modèle de Herschel-Bulkley (1926) (fig.1.4)

$$\tau = \tau_0 + VP \dot{\gamma} \quad \text{Équation (1.11).}$$

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad \text{Équation (1.12).}$$

Où VP est la viscosité plastique, k la consistance du fluide et n l'indice d'écoulement. Ces deux modèles permettent de représenter le comportement rhéologique de beaucoup de fluides au delà de la contrainte seuil. On note qu'on peut trouver dans la littérature beaucoup d'autres modèles avec différents paramètres [Roberts et al. (2001); Mendes et Dutra (2004)].

9. Propriétés de filtration des fluides de forage:

La filtration du fluide de forage se produit sous l'effet de la pression différentielle (différence entre la pression du fluide et celle de la formation) lorsque le fluide se trouve au contact d'un paroi poreuse et perméable. La pression dans le puits étant supérieure à celle de

la formation, du liquide pénètre dans la formation tandis que les solides présents dans la boue sont déposés (cake). Deux sortes de filtration ont lieu pendant le forage: la filtration statique, lors de l'arrêt de la circulation du fluide, et la filtration dynamique au cours de la circulation du fluide, qui entraîne une érosion du cake formé.

Les propriétés de filtration des fluides de forage doivent être aussi évaluées et contrôlées par des tests régis par les recommandations de l'API. Ce sont des tests en régime statique utilisant un filtre-presse standardisé.

La filtration du fluide de forage au travers des parois du puits peut avoir des conséquences importantes, d'une part sur le déroulement des opérations (stabilité des parois du puits, avancement de l'outil, coincement de la garniture par pression différentielle, en particulier dans les zones inclinées) et d'autre part, lorsque l'on atteint le réservoir, sur l'endommagement des zones productrices Figure (1.5). Dans les deux cas l'augmentation de la durée de forage ou la diminution de la productivité comporte des incidences économiques défavorables. Vu l'intérêt des phénomènes de filtration dans l'endommagement du réservoir par les fluides de Forage.

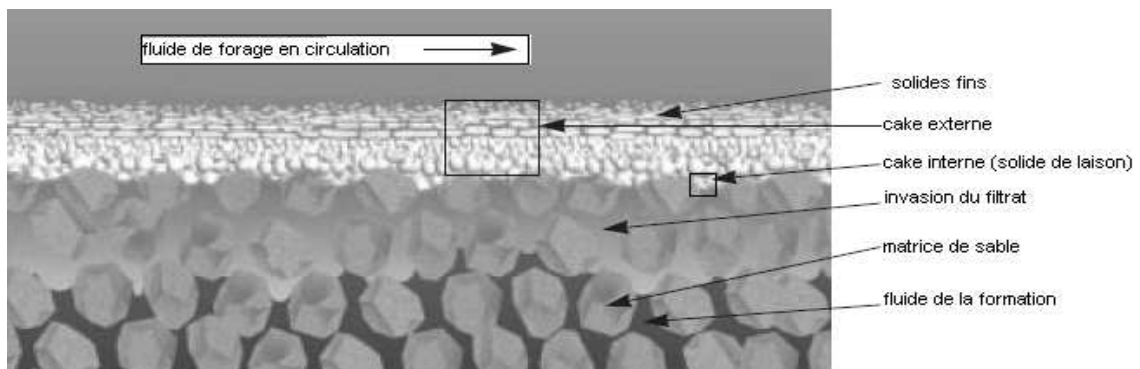


Figure (1. 5) : Les différentes zones de pénétration du fluide de forage en circulation [CD manual of drilling fluids, MI-SWACO].

Chapitre II.

Mécanismes et processus d'endommagement de la roche réservoir.

1. Définition	14
2. Endommagement de la formation réservoir par les boues de forage	14
2.1 Physiquement	14
2. 2 Chimiquement	14
2. 3 Bactérie	14
3. Endommagement de la peau (skin damage) & son effet sur la Perméabilité	15
4. L'endommagement de la formation pendant les opérations	15
5. Les Mécanismes de l'endommagement de formations	16
5.1 Les mécanismes physiques	16
<i>Invasion des solides de la boue</i>	16
<i>Altération de mouillabilité et les effets sur la surface d'adsorption</i>	17
<i>Phase Trapping</i>	17
<i>Waterblock</i>	17
<i>Gasblock</i>	18
<i>Migration des fines</i>	18
5.2 Mécanisme chimique :	18
<i>Gonflement des argiles</i>	18
<i>Formation des précipités insoluble</i>	19
5.3 Mécanisme thermodynamique	19
<i>Température de vieillissement</i>	20

1. Définition

L'endommagement de la couche réservoir est défini comme étant une réduction de la capacité de production de pétrole, d'eau ou de gaz se trouvant dans la formation. Il est connu depuis longtemps comme une source de réduction de la production de pétrole et de gaz dans de nombreux réservoirs.

2. Endommagement de la formation réservoir par les boues de forage:

La plupart des puits du pétrole et du gaz sont forés en utilisant les fluides de forage à base d'eau. L'introduction des solides et des polymères de la boue à la fois dans la formation, interfèrent avec les fluides qui saturent les pores. La réaction entre les particules fines de la formation et/ou l'incompatibilité de la saumure de réservoir avec le filtrat de boue à un grand effet sur l'endommagement du réservoir

La formation peut être endommagée de différentes façons :

2.1 Physiquement:

- (a) l'invasion des solides de la boue bloquant les canaux de pore.
- (b) le rétrécissement des capillaires du a l'adsorption des polymères envahis.
- (c) waterblock, émulsion bloc, et de gaz bloc.

2. 2 Chimiquement:

La formation peut être endommagée par :

- la réaction entre le filtrat et le contenu des pores et / ou de la matrice.
- le gonflement ou la dispersion des argiles.
- la précipitation par la réaction entre le filtrat de la boue et le contenu des pores ainsi que la solution de sels et les minéraux de la matrice.

2.3 Bactérie:

La formation peut être endommagée par des colonies de bactéries et de leurs précipités, bloquant les canaux des pores

3. Endommagement de la couche superficielle (skin damage) & son effet sur la Perméabilité:

L'endommagement de la couche superficielle (skin damage) est causé par l'invasion des fluides de forage, réduisant ainsi la perméabilité de réservoir. Une perméabilité élevée du réservoir présente un envahissement plus important par rapport à une zone de faible perméabilité. Mais le pourcentage de pertes en termes de perméabilité pour une zone perméable est plus petit que dans une zone à faible perméabilité. Car la zone perméable à des pores de grandes tailles qui ne sont pas complètement bloquées par les matières solides. Par contre pour la zone à faibles tailles de pore, les solides et le filtrat de la boue probablement bloqués les pores réduisant d'une manière importante la perméabilité.

4. L'endommagement de la formation pendant les opérations :

L'endommagement de la formation peut se produire lors des opérations de :

Forage:

Par l'invasion des solides et des particules de boue

- Bouchage des pores
- Mouvement des particules
- Invasion de filtrat de boue
- Gonflement, floculation, la dispersion et la migration d'argile.
- Les effets d'interaction fluide- fluide aboutissant à la formation d'émulsion eau / bloc, ou l'échelle biologique
- Modification de la structure des pores de la roche réservoir par action trépan.

Tubage et cimentation

Complétion

Stimulation des puits

Production

Récupération secondaire pour les puits injecteurs

Récupération assistée (EOR : Enhanced Oil Recovery)

5. Les Mécanismes de l'endommagement de formations :

Ils sont basés sur l'invasion des solides et du filtrat de la boue dans la formation, ainsi que l'interaction entre les fluides de forage et la roche réservoir et/ou le contenu des pores. Le degré d'endommagement dépend des caractéristiques pétrophysiques et de la composition de la roche réservoir, filtrat de boue et les solides qui s'écoulent dans les conditions dynamiques.

Les mécanismes de l'endommagement de la formation ou réduction de la perméabilité peuvent être classés principalement en quatre catégories.

5.1 Les mécanismes physiques :

Physiquement, la formation peut être endommagée par :

Invasion des solides de la boue :

L'invasion des solides des boues artificielles et les solides non amovibles produits pendant le forage ou l'interaction de l'outil dans la formation sont les causes principales de l'endommagement de la formation.

Les particules plus petites que l'ouverture de pores flottent dans le filtrat de boue. Ces derniers formeront à l'intérieur des pores des ponts de restriction entre les grains des minéraux internes.

Les particules colloïdales des fluides de forage qui peuvent bloquer les flux de migration et les canaux sont les suivants: argile, déblaie « cuttings », agents alourdissant, différents polymères, bouchon colmatant. Une grande partie du croûte « cake » sera éliminé par l'action de la mèche de l'outil de forage et la circulation de la boue de forage, mais la plupart des matières solides à l'intérieur peuvent être prises au piège. Ces solides créent un effet de la couche superficielle « skin effect » résultant en une chute de pression de formation. Si ces particules ne sont pas éliminées complètement lorsque le puit est mis en production, ils bloquent la roche. L'invasion de ces particules colloïdales peut être contrôlé suffisamment par l'ajout des particules de la taille convenable pour le fluide de forage. Le type d'endommagement (interne & externe) ainsi que son processus est fonction des dimensions particule/pores, de leur forme, de la vitesse du fluide, de la concentration de particules et de leurs charges de particule et les parois des pores.

Altération de mouillabilité et les effets sur la surface d'adsorption :

Plusieurs additifs des fluides de forage sont utilisés pour améliorer les propriétés rhéologiques, la stabilité, le contrôle d'émulsion, l'inhibition de la corrosion, la réduction du torque ect. Ils sont composés d'additifs polaires ou de surfactants qui peuvent être préférentiellement adsorbés sur la surface de la roche. L'adsorption physique de ces composés peut provoquer des réductions physiques de la perméabilité par l'occlusion des pores, dans le cas de haut poids moléculaire de polymères en particulier dans les milieux poreux à faible perméabilité où les petits pores peuvent facilement être colmatés par des polymères à longue chaîne moléculaires.

Nombreux additifs chimiques tels que les émulsifiants, les inhibiteurs de la corrosion, les agents de contrôle de l'alcalinité, les bactéricides, sont normalement utilisés dans les différentes opérations pétrolière peuvent interagir négativement avec le réservoir liquide/roche, change la tension interfaciale et modifie le régime préférentiel de mouillabilité de la roche (mouillable de l'eau à l'huile ou l'inverse). Ce changement réduit la perméabilité de la roche et la production des hydrocarbures dans les région envahie du réservoir et qui peut affecter le rapport de production eau / huile du puit.

Phase Trapping :

La perte de filtrat de boue dans la formation durant l'opération de forage en overbalance

Waterblock:

Le filtrat de la boue à base d'eau des fluides de forage déplace le contenu des pores et change le taux de saturation dans la zone envahie. Pour produire à partir de ces formations, les fluides non mouillants ont pour rôle de chasser le filtrat piégé dans les pores pour lesquels une pression critique ou un seuil de pression est nécessaire. Ce phénomène est connu sous le nom de "Waterblock".

Emulsionblock :

Le contact du filtrat de la boue à base d'eau avec le pétrole existant dans les pores peut former une émulsion stable, qui nécessite encore plus de pression pour être piloté à partir de la formation.

Gasblock :

La réaction entre le filtrat et le contenu des pores et / ou de la matrice peut entraîner la production de gaz. Cette phase supplémentaire diminue la perméabilité relative d'autres phases.

Migration des fines :

La migration des fines est le mouvement naturel des particules présentes dans les pores qui peut être induit pendant le forage par le filtrat des fluides de forage dans la formation causé par overbalance.

La migration des fines est également identifiée comme étant la principale cause de réduction de la perméabilité dans les milieux poreux. Les particules fines peuvent, soit provenir directement de la boue de forage ou libérées de la formation suite à l'invasion de filtrat.

Différents types de migration des fines y compris la non-expansion authigènes des minéraux argileux (Koalinite, chlorides, etc), expansion authigènes des minéraux argileux (montmorillonite), de quartz et de carbonates sont identifiés. Ces fines adhèrent librement aux parois des pores et sont libérées sous forme colloïdale à cause des forces hydrodynamiques exercées par le fluide. La libération des fines et les solides de la boue peuvent boucher les pores et réduire la perméabilité.

5.2 Mécanisme chimique :

La formation peut être endommagée par la réaction entre le filtrat et le contenu des pores et / ou de la matrice. Les causes chimiques de l'endommagement de la formation sont le gonflement et la dispersion des argiles, les produits de précipitation dus aux réactions entre le filtrat de la boue et le contenu des pores ainsi que les solutions salées et les éléments de la matrice.

Gonflement des argiles :

Presque tous les grès contiennent des argiles, qui peuvent être endommagées par le filtrat de la boue à base d'eau d'où la réduction de la perméabilité de la formation. Les argiles détritiques ont été ancrées dans la matrice au cours de la phase de sédimentation. Ces argiles normalement font partie intégrante de la matrice rocheuse et, par conséquent, ne sont pas mobiles. Les argiles diagénétiques ont été transportées dans les canaux de pores après la phase de

sédimentation par les eaux souterraines en circulation. Ce dernier type d'argile peut restée en tant que particules libres dans les pores ou les canaux peuvent couvrir leurs surfaces.

La nature et le contenu des électrolytes dans le filtrat influencent les mécanismes d'hydratation de l'argile. Les argiles détritiques peuvent se gonfler et réduire les canaux des pores. Les argiles peuvent être libérées des pores de la surface et transportées par le filtrat plus loin dans la formation. Elles peuvent s'introduire dans des capillaires des autres zones de la formation et induire un blocage.

Les argiles minérales sont plus petites avec une structure plate, ont leur surface plus grande et, par conséquent, ont tendance à réagir avec les fluides d'injection. Les argiles les plus couramment associées à la formation sont : smectite, illite, koalinite, chlorite. Ces argiles minérales sont sensibles à la composition, le pH et la force ionique de l'eau environnante. La smectite est considérée comme la plus endommageant. Cette argile s'hydrate et se gonflent 20 fois par rapport à sa taille normale et de réduire le rayon de l'écoulement dans un pore où se trouvent également les installations et la migration des particules. Mais le gonflement des argiles affaiblit la structure de matrice, et abaisse leur vitesse critique. L'Illite et la kaolinite, toutes considérées comme non- gonflantes, sont hydratables et peuvent contribuer à la migration des fines dans la formation.

Formation des précipités insoluble :

La plupart des problèmes d'endommagement des formations sont dus aux interactions fluide- fluide ou roche- fluide. L'endommagement dû à des réactions chimiques est lié aux fluides mis en place avec les fluides de réservoir ou la minéralogie de la roche. La différence de composition chimique entre le filtrat de la boue et les composés présents dans la roche peut conduire à des effets indésirables qui aboutissent à la formation de matières organiques (paraffines et asphaltènes) et inorganiques (CaCO_3 , BaSO_4 SrSO_4 et FeCO_3).

5.3 Mécanisme thermodynamique :

La stabilité des boues de forage à base d'eau est affectée d'une part par les charges électriques et par des barrières mécaniques existantes entre les particules dispersées dans le système. Cette stabilité est aussi affectée par la température de vieillissement, la présence d'électrolyte ainsi que le cisaillement.

Température de vieillissement :

Pendant le forage, les fluides de forage sont exposés à la température statique et dynamique du vieillissement. L'augmentation de la température augmente l'énergie cinétique des particules dans le système et les molécules incorporées dans les fluides de forage. Une température plus élevée augmente également la dissociation de l'eau, de sorte que la valeur du pH du fluide de forage diminue. La température influe sur les fluides de forage en affectant leurs composants hydratés. L'augmentation de la température entraîne la scission de liens dipôle eau-polymères et/ou les liens dipôle eau-argile et aussi la dégradation des polymères. Du à la scission du dipôle de l'eau des couches hydratées d'argiles et des polymères, la quantité de l'eau libre dans la boue augmente de manière significative. La dégradation des couches hydratées des argiles et des polymères se traduit aussi par la formation d'un cake poreux et perméable

L'influence des électrolytes et du cisaillement :

Le traitement des fluides de forage avec des électrolytes entraîne une diminution de différence de concentration en ions et donc à une dégradation des couches hydratées d'argiles et des polymères et par conséquent la quantité de l'eau libre dans le fluide de forage augmente. Le cisaillement de la boue provoque l'étirement des molécules du polymère, fractionnement de dipôles de l'eau des couches d'hydratation de polymère et de l'argile et enfin la scission de filaments de polymères par le passage de son point critique de cisaillement dans des conditions extrêmement élevées de cisaillement.

Tel que discuté ci-dessus, des températures plus élevées, le traitement des électrolytes et le cisaillement élevé de la boue peuvent provoquer la dégradation des couches hydratées de polymères et d'argiles. Du à la formation d'un filtre cake poreux et perméable, une grande quantité de filtrat se dissipe dans la formation et déplace le contenu de pores qui cause plus l'endommagement (phénomène de changement de la saturation) [Syed Zeeshan Jilani (2000)].

Chapitre III. *Microstructure et propriétés colloïdales de bentonite.*

1. Introduction	21
2. Les matériaux argileux	21
3. Classification des argiles	22
4. Les smectites	24
5. Microstructure de la bentonite	26
5.1 Le feuillet	27
5.2 La particule primaire	28
5.3 L'agrégat	28
6. Le système bentonite-eau	30
6.1 Dispersion des feuillets	31
6.2 Rôle des cations compensateurs	33
7. Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite	34

1. Introduction

L'argile utilisé dans ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [Laribi *et al.* (2005)]. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentonitiques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactées). A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une *suspension eau- argile*. L'origine de l'usage de la boue est sans aucun doute les forages pétroliers [Besq (2000)]. Elle permet, du fait de ses propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences du forage, telles que la stabilité de l'ouvrage (par imprégnation du terrain et par fabrication d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) et l'évacuation des déblais [Jozja (2003); Besq (2000)].

2. Les matériaux argileux:

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [Le Pluart (2002)]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure (3.1).

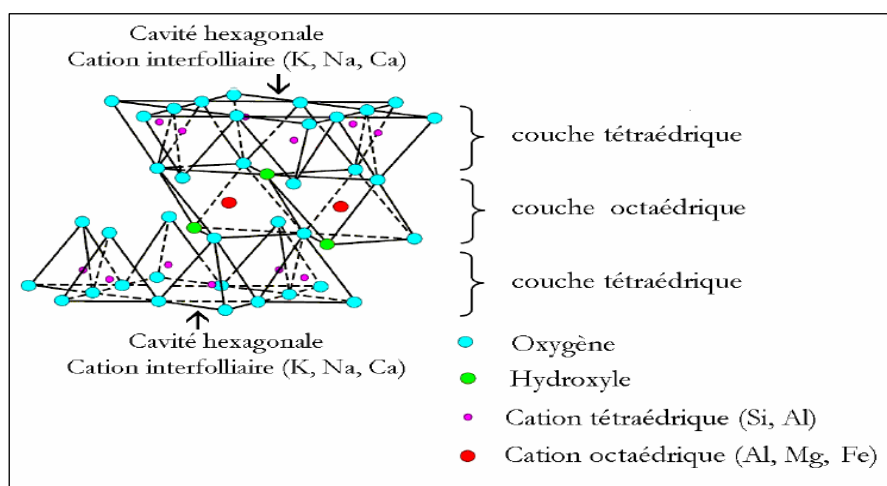


Figure (3.1): Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [Luckham et Rossi (1999)].

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [Caillère *et al.* (1982)]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

3. Classification des argiles:

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [Jozja (2003)]

- i) *Minéraux à 7 Å* : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- ii) *Minéraux à 10 Å* : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- iii) *Minéraux à 14 Å* : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- iv) *Minéraux interstratifiés* : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau (III.1), les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

i) *Kaolinite* : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ par demi-maille [Pédro (1994)].

Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [Jozja (2003)].

ii) *Smectites* : La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de

l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite).

Tableau (III.1) : Classification des phyllosilicate 2:1 [Jozja (2003)].

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques
1: 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₃)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₃)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2: 1	SMECTITES		
	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺
	1.2	Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄
	MICAS		
	2	Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺
	4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées [Viallis-Terrisse (2000)].

iii) Illite : Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée

par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [Jozja (2003) ; M'bodj *et al.* (2004)].

4. Les smectites:

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, ce type de phyllosilicates est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (figure 3.1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [Jozja (2003)]. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

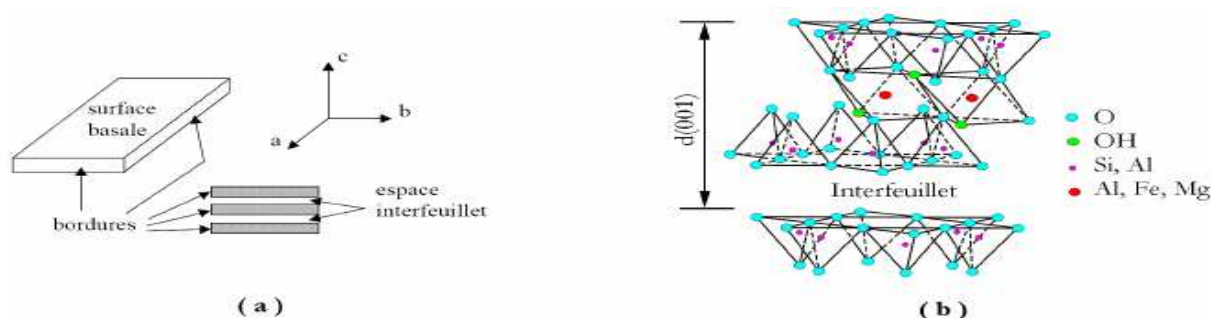


Figure (3.2) : a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets [Viallis-Terrisse (2000)].
b) Représentation schématique [Luckham et Rossi (1999)] de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" figure (3.2.a). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14\AA [Viallis-Terrisse (2000)]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire fig.(3.2.b). Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'"argiles gonflantes"

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des

cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de $7 \cdot 10^{-3} \text{ e}/\text{Å}^2$. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface [Viallis-Terrisse (2000)].

Pour les phyllosilicates, les espaces qui se trouvent entre les feuillets (figure 3.2) peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides dans le cas où les feuillets sont neutres et occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assure la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [Pédro (1994)]. Ces cations peuvent être soit *secs* soit *hydratés*. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Dans le cas des smectites où les cations compensateurs sont hydratés avec la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourant à leur écartement, on parle de *minéraux expansibles*. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (Figure 3.3).

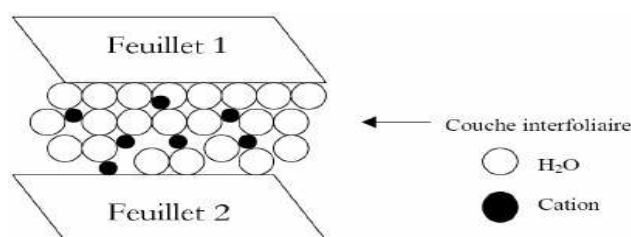


Fig. (3.3) : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [Jozja (2003)].

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa *Capacité d'Echange Cationique (CEC)* définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100g de minéral calciné. Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [Glaeser (1953)] :

i) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) : La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [Caillère *et al.* (1982)], la distance entre

les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

ii) Les phénomènes de bordure (CEC externe): Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [Jozja (2003)]. Langmuir (1997) a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite.

En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100grammes d'argile [Viallis-Terrisse (2000)].

5. Microstructure de la bentonite:

Pour comprendre la microstructure de la bentonite, nous présentons dans ce paragraphe une revue bibliographique sur la microstructure de la montmorillonite en prenant en considération les différents types de minerais et d'empilements de particules constituant l'argile en question. Cette démarche est motivée par :

- (i) la forte présence de la montmorillonite dans la littérature [Didier (1972); Luckham et Rossi (1999); Duràn *et al.* (2000); Tombàcz et Szekeres (2004)],
- (ii) le fait que les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés [Le Pluart (2002)]

- (iii) la bentonite en général, particulièrement celle étudiée ici, est constituée en grande partie par ce type de minéral.

En plus de leur facteur de forme exceptionnel [L/e généralement compris entre 100 et 1000] (fig.3.4), les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX) [Pons (1980)], la Microscopie Electronique à Transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la figure 3.4 la présentation des différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par Le Pluart *et al.* (2004). Nous présentons donc dans cette partie les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle des montmorillonites.

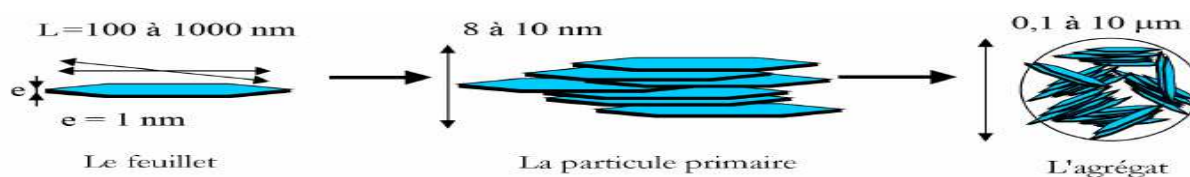


Fig. (3.4): Structure multi-échelle de la montmorillonite [Le Pluart *et al.* (2004)].

5.1 Le feuillet:

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille [Le Pluart (2002)]. Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des

feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calciue" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

5.2 La particule primaire:

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements : (i) *Empilement ordonné* où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (plutôt pour les kaolinites ou illites). (ii) *Empilement semi-ordonné* (ou désordre translationnel). Dans ce cas, les feuillets successifs présentent des translations "semi définies". Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres. (iii) *Empilement désordonné* (ou désordre turbostratique). Dans ce cas, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [Pons (1980) ; Pédro (1994)].

5.3 L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure. 1.4 [Le Pluart (2002)]. Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein *d'agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. [Tessier (1975)], en prenant pour référence les données de [Mering et Oberlin (1971)] et de [Van Olphen (1963)], portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules (détaillés plus loin) : l'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé *unité morphologique* ; le dernier niveau d'organisation est constitué par les *super-agrégats*, où se regroupent les agrégats.

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée. Il en résulte différents types de structuration comme, par exemple, dans le cas de la montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, même si elles sont relativement limitées du fait que les particules possèdent une certaine rigidité [Luckham et Rossi (1999); Jozja (2003)].

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. [Touret *et al.* (1990)] ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (Figure 3.5) :

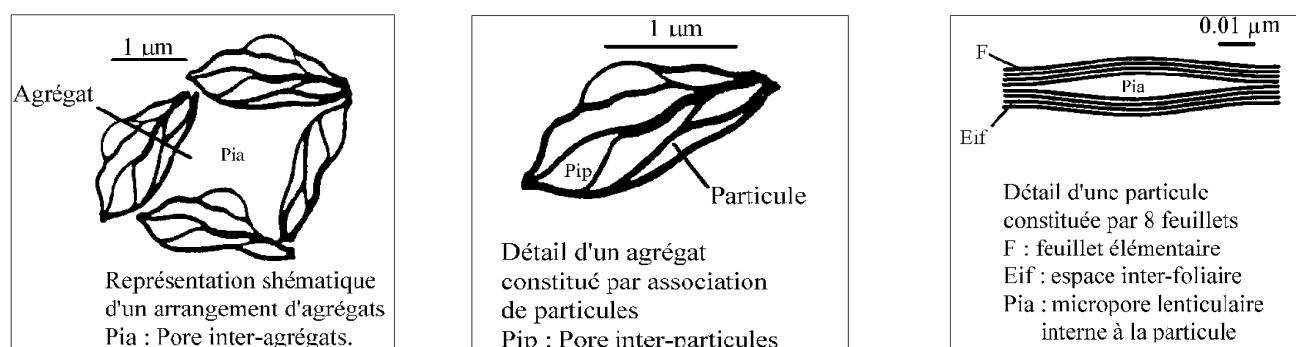


Fig. (3.5): Les différents types d'espaces poraux [Touret *et al.* (1990)].

i) L'espace interfoliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.

(ii) L'espace interparticulaire séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [Pusch (1982)]. Dans ce type d'espace, la double couche, qui sera traitée en détail plus loin, peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.

(iii) L'espace interagrégat a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche (fig3.5).

6. Le système bentonite-eau:

Les particules de la bentonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets vont contribuer à accentuer les interactions bentonite-eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å [Touret *et al.* (1990)]. Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite.

Les particules sont séparées les unes des autres par une quantité d'eau, relativement importante, mais elles ne sont cependant pas indépendantes. Du fait de la très grande étendue des feuillets dans leur plan et des forces d'attraction interfeuille, il se forme des connections entre particules par rapprochement de deux zones de feuillets extérieurs à deux particules adjacentes, ou par interaction entre feuillets que l'on détaillera par la suite [Luckham et Rossi (1999)]. Comme cela a été expliqué plus haut, les particules ainsi connectées forment des agrégats ou des super-agrégats suivant la densité des suspensions. Cette organisation est caractéristique de ce qu'on appelle "*milieu granulaire*".

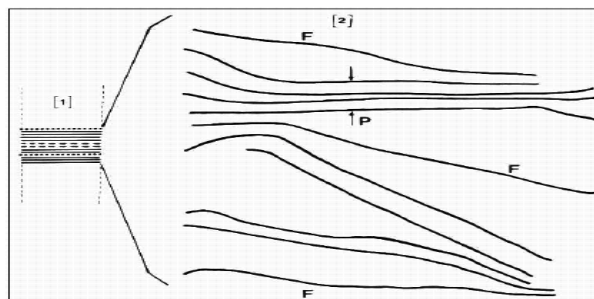


Fig. (3.6) : Représentation schématique de l'état gel [Jozja (2003)].

Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, on désigne l'état de la bentonite hydratée sous le terme de "*gel*". Ces types de gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Å fig. (3.6). L'ensemble forme un réseau très souple, aux propriétés importantes de viscosité et de thixotropie [Glaeser (1953) ; Jozja (2003)].

6.1 Dispersion des feuillets:

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce comportement est traité en détail par différents auteurs [Norrish (1954); Swartzen-Allen et Matijevic (1974); Van Olphen (1977); Luckham et Rossi (1999)].

Si on essaye de comprendre le phénomène de gonflement au niveau de l'organisation structurale de la bentonite, on peut distinguer deux échelles différentes : (i) *une dispersion interparticulaire* où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires; (ii) *une hydratation interfeuillets* où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule [Hendricks *et al.* (1940); Pons(1980)].

Le phénomène d'hydratation interfeuillelet augmente la distance entre les feuillets (distance basale) comme le montre la figure 3.7 [Luckham et Rossi (1999)]. Auparavant, des études par diffraction des rayons X réalisées sur des phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes [Ben Brahim (1985)]. En outre, d'autres auteurs ont étudié la montmorillonite et ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches

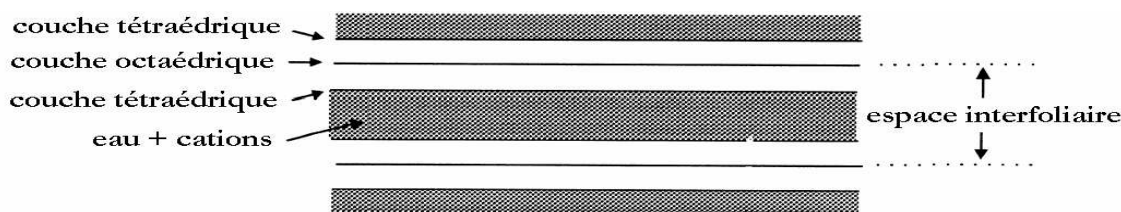


Fig. (3.7) : Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite [Luckham et Rossi (1999)].

d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6 ; 15,6 ; 18,6 ; 21,6 Å respectivement [Bradley *et al.* (1937); Mering (1949); Pons (1980); Ben Rhaiem *et al.* (1986), Bérend (1991)]. A ce stade et à des faibles états d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaires, le minéral de montmorillonite reste dans un état qu'on qualifie de solide hydraté [Pons *et al.* (1981); Ben Rhaiem *et al.* (1986)].

Lorsque l'insertion de l'eau se poursuit, dans un système de montmorillonite hydratée, au-delà de 4 couches, on parle dans la littérature du processus "de gonflement". Il est principalement dû à la formation, entre feuillets adjacents, de ce qu'on appelle "double couche diffuse" qui sera détaillée plus loin [Norrish (1954); Luckham et Rossi (1999)]. Les

distances interfoliaires passent brusquement de 21,6 Å (hydrate à 4 couches d'eau) à 30 Å et au-delà, sans que l'on puisse mettre en évidence de distances comprises entre ces deux valeurs [Pons *et al.* (1987); Bérend (1991)]. Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite [Le Pluart (2002)].

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Cela a été établi à travers une succession de travaux antérieurs effectués sur les phyllosilicates en général et la montmorillonite en particulier [Hendricks *et al.* (1940); Norrish (1954); Pons (1980); Ben Rhaiem *et al.* (1986); Bérend (1991)]. L'aptitude d'un phyllosilicate à s'hydrater se résume donc dans la concurrence entre : (i) l'énergie d'attraction des molécules d'eau qui se traduit par la somme des interactions eau-cations, eau-eau et eau-feuillets et (ii) l'énergie de cohésion interfeuillets qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets. Par conséquent, lorsque la cohésion reste élevée, l'hydratation devrait être limitée à quelques couches d'eau. Le cas typique est la montmorillonite-Ca, pour laquelle l'énergie attractive est inférieure à l'énergie cohésive dès l'adsorption de la deuxième couche d'eau. Par contre, dans les systèmes où la cohésion interfeuillets devient très faible devant l'énergie attractive, le nombre de couches d'eau insérées peut devenir très élevé, conduisant, comme dans le cas de la montmorillonite-Na, à la dispersion des feuillets [Pons *et al.* (1981); Ben Rhaiem *et al.* (1986)]. Dans la littérature, on trouve une nomenclature bien spécifique à ces deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit des gonflements "cristallin" et "osmotique" [Norrish (1954); Didier (1972)] :

(i) *Gonflement cristallin* de la montmorillonite ou, également, du gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105° C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets.

L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs. Dans le cas d'une montmorillonite-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce type de mécanisme. [Norrish (1954); Ben Rhaiem *et al.* (1986)].

(ii) *Gonflement osmotique*, appelé également gonflement "macroscopique" ou gonflement "libre". Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de

potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre. Dans le cas de montmorillonite-Na, on parle du gonflement cristallin mais aussi du phénomène de gonflement osmotique. Ce dernier résulte de la formation d'une couche diffuse. L'épaisseur de celle-ci, qui dépend de l'ion considéré et des caractéristiques de la solution, peut atteindre 100 nm. La raison du gonflement osmotique est la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace interfeuillet) et externe, avec une concentration inférieure en Na^+ . Cause de la fixation électrostatique de Na^+ , cette différence ne peut être compensée que par une quantité supplémentaire d'eau entrant dans l'espace interfeuillets [Egloffstein (2001); Kozaki *et al.* (2005)].

6.2 Rôle des cations compensateurs:

Le gonflement tel que nous venons de le décrire peut être qualifié d'idéal. Il n'est en fait observé que dans des conditions bien précises, dépendant du couple matériau- cation compensateur. [Hendricks *et al.* (1940)] se sont les premiers intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Ultérieurement, des études ont montré l'existence de deux groupes de cations compensateurs [Norrish (1954); Pons *et al.* (1981) et (1982); Ben Rhaiem *et al.* (1986); Touret *et al.* (1990); Faisandier *et al.* (1997)] :

(i) Les cations qui permettent d'obtenir *la dispersion maximum* pour la montmorillonite mais également pour, tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation. Ces cations sont : Na^+ , Li^+ , K^+ et Ag^+ .

(ii) Les cations qui ne permettent qu'*une hydratation limitée* à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral) : Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} .

Norrish (1954) a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant : Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ puis Cs^+ . Ce classement est bien logique à partir du moment où les cations Li^+ et Na^+ permettent d'obtenir une dispersion maximale alors que les cations Ca^{2+} et Cs^+ ne permettent qu'une hydratation limitée. Ce n'est que le K^+ qui pose un problème, tantôt il se comporte comme Na^+ et tantôt comme Ca^{2+} .

Faisandier (1997) montré que le potassium provoque la formation d'un système hétérogène où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 10 Å). De plus, d'autres auteurs ont montré que la présence

de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [Bereket *et al.* (1997); Auboiron (1998); Kozaki *et al.* (1999)].

7. Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite:

Pour bien comprendre le comportement de la bentonite en suspension aqueuse ainsi que l'interaction entre les particules argileuses, il est intéressant d'étudier de près les interactions entre les feuillets et les différents paramètres influant la stabilité colloïdale du système bentonite-eau. Dans la littérature, le terme colloïde désigne tout système dispersé dont les dimensions varient de 1 à 100nm. L'utilisation de ce terme n'est cependant pas aussi restrictive; elle est appliquée pour des structures plus "grossières" résultant d'assemblages d'éléments colloïdaux comme les suspensions argileuses de bentonite qui peuvent avoir une distribution granulométrique de l'ordre du micron [Bonifas (1998); Besq (2000); Corvisier (2001)].

La stabilité des dispersions des suspensions colloïdales dépend fortement de la charge électrique existant à l'interface entre la particule et le milieu liquide. Les particules argileuses présentant une charge négative sur leurs surfaces extérieures [Caillère *et al.* (1982)], le scénario "idéal", où les particules argileuses sont dispersées dans l'eau, semble évident. Dans ce cas, les particules se repoussent entre elles à cause des forces électrostatiques. Elles n'ont donc aucune tendance à s'agglomérer et, par conséquent, la suspension demeure stable. Cependant, la réalité est beaucoup plus complexe, le caractère stable ou instable des suspensions aqueuses de bentonite étant lié à la nature des cations compensateurs et aux dimensions et interactions entre les "doubles couches électriques" existant autour de chaque particule. Dans la littérature, la stabilité colloïdale des particules chargées se résume, en grande partie, à l'étude de la distribution des charges électriques sur les surfaces des particules argileuses hydratées (la double couche électrique) et à l'étude des différentes conditions de stabilité ou d'agrégation à travers la combinaison entre toutes les forces d'attraction et de répulsion dans le système (la théorie DLVO) [Luckham et Rossi (1999)]. Ces modèles (double couche électrique et la théorie DLVO) sont nécessaires à la compréhension des interactions entre feuillets qui vont permettre, à leur tour, la compréhension de la rhéologie des suspensions aqueuses de bentonite.

Chapitre IV. *Systèmes eau– bentonite– additif (Polymère/tensioactif).*

1. Introduction	35
2. Systèmes eau – (Polymère/tensioactif) :	35
2.1 Polymères	35
2.1.1 Polyanioniquecellulose (PAC)	35
2.1.2 Xanthane	36
2.1.3 Polysaccharides en solution aqueuse	37
2.2 Alkyl benzene sulfonate (LAS ou LABS)	38
3. Système eau – bentonite – macromolécule	41
3.1 Mécanisme d'adsorption	41
3.2 Mélange à base d'additif neutre	43
3.3 Mélange à base d'additif cationique	44
3.4 Systèmes eau – bentonite – additif anionique	44
3.4.1'Adsorption	44
3.4.2 Cinétique d'adsorption	47
3.4.3 Rhéologie des suspensions bentonite – additif anionique	48

1. Introduction

Les polymères et les tensioactifs sont couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, ces matériaux sont ajoutés dans des suspensions argileuses pour améliorer leurs propriétés colloïdales et rhéologiques. Prenons l'exemple des fluides de forage: la boue doit assurer la stabilité des parois forées, empêcher la venue de fluides provenant des nappes souterraines, limiter la filtration vers la paroi poreuse, permettre de remonter à la surface les déblais de la roche broyée par le trépan et assurer leur maintien en suspension lors de l'arrêt des opérations de forage. Pour optimiser ces fonctions, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des propriétés rhéologiques du fluide et comprendre la nature des interactions entre les additifs et l'argile. Cela permet de bien adapter la composition du fluide et les paramètres d'écoulement aux conditions de forage [Cartalos *et al.* (1990); Caenn et Chillingar (1996)].

2. Systèmes eau – (Polymère/tensioactif) :

2.1 Polymères

Les polymères en solution aqueuse sont d'une très grande variété, ce qui a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, leurs natures, ou encore leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides. En effet, en milieu aqueux, certains polymères portent des charges positives ou négatives et deviennent ainsi des "polyélectrolytes" tel que le polyanionique cellulose et le xanthane. Ces deux polymères, utilisés dans la présente étude, appartiennent à la famille des polysaccharides hydrosolubles [Baudez (2001) ; Esquenet (2003) ; Feret (1992)].

Nous commençons, dans les sous-paragraphes suivants, par introduire le PAC et le xanthane, puis nous passons à leurs propriétés en solution aqueuse à travers la littérature.

2.1.1 Polyanionique cellulose (PAC):

Une caractéristique du PAC est le degré de substitution (DS) du groupe carboxyméthyl qui est supérieure à 0,8. Le polyanionique cellulose est employé principalement comme réducteur de filtrat pour les boues à base d'eau douce et d'eau de mer mais il agit également en tant que

viscosifiant dans ces systèmes. Le PAC est disponible en deux catégories (viscosité élevée et faible), ce qui donne le même degré de réduction de filtrat mais différents degrés de viscosité. La température de dégradation du PAC est environ de 149 °C et il n'est pas sensible à la dégradation bactérienne [Senthil Kumar et al. (2003)].

2.1.2 Xanthane:

La gomme de xanthane (ou xanthane) est définie comme un polysaccharide exocellulaire synthétisé à partir d'un processus de fermentation d'une culture pure du microorganisme *Xanthomonas campestris*. Ce polymère est commercialisé essentiellement sous forme d'une poudre de couleur blanche à crème. Bien que son prix soit relativement élevé, la gomme de xanthane trouve des applications industrielles nombreuses et variées, grâce à ses propriétés rhéologiques exceptionnelles a cause de sa structure en double élices lui conférant rigidité importante. On l'utilise dans l'industrie pétrolière, en cosmétique, dans la formulation des peintures, dans l'industrie alimentaire, etc.[Simon (2001); Muñoz *et al.* (2001); Esquenet (2003)].

La gomme de xanthane utilisée dans notre travail est de MISWACO, La structure du polymère est représentée sur la figure (4.1).

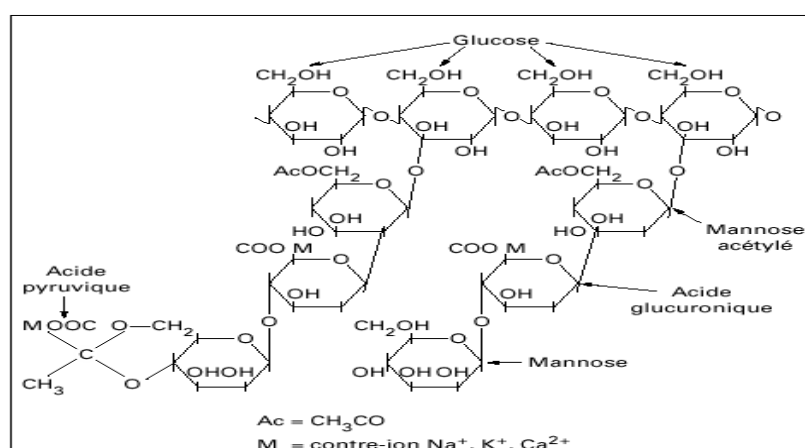


Figure (4.1) : Structure primaire de la gomme xanthane [Melton, L.D. & al. (1976)]

La présence des charges négatives sur la chaîne de xanthane facilite l'interaction soluté-eau, d'où l'hydrosolubilité de la gomme dès 10 °C. Par contre, il est insoluble dans les solvants organiques les auteurs [Esquenet (2003); Simon (2001)] ont résumé les différents facteurs

conditionnant la vitesse d'hydratation de la gomme en deux parties: *i*) l'agitation, la température et la finesse des grains ont un impact positif, et *ii*) la présence d'électrolytes, compétiteurs vis-à-vis du polysaccharide pour l'eau, a un effet négatif.

2.1.3 Polysaccharides en solution aqueuse :

Dans l'eau, les polysaccharides s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent au cours du temps [Mitchell (1979)]. Le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère dépend des interactions polymère-solvant, mais il est lié également aux interactions polymère – polymère à partir d'une certaine concentration. Cette concentration critique est appelée *concentration de recouvrement géométrique* c^* , elle délimite deux domaines de concentrations : *dilué* et *semi-dilué* [De Gennes (1979)]. Le régime semi-dilué peut se diviser lui-même en deux sous régimes : *non enchevêtré* et *enchevêtré* [Southwick *et al.* (1981)].

En solutions diluées ($c \ll c^*$), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre chaînes de polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum (fig.4.2)

En revanche, pour des solutions plus concentrées, des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère-polymère deviennent prédominantes. Dans ce cas, la solution est dite *semi-diluée* et la concentration est supérieure à c^* (fig.4.2)

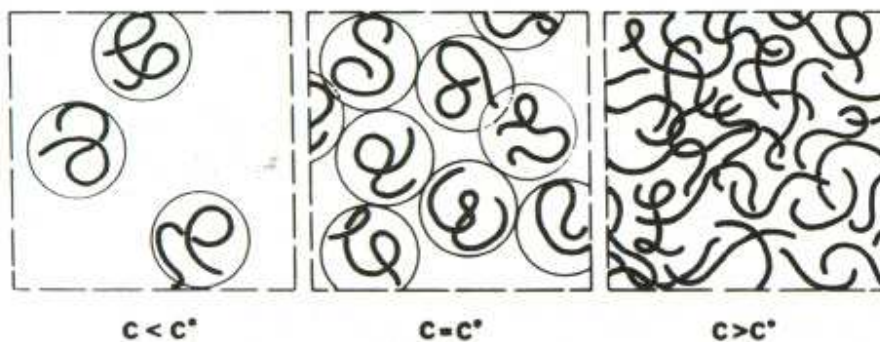


Fig. (4.2): Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*) séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$) [De Gennes (1979)]

Lorsque les Polymères sont de même nature, on aura plutôt des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire ou les polymères son pas de même nature, les interactions sont essentiellement

attractives et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entre eux. Ces deux cas d'attraction résument le fait que certains polysaccharides se comportent comme des épaississants s'ils sont seuls et comme des gélifiants s'ils sont associés à un autre type de polysaccharides [De Gennes (1979)].

2.2 Alkyl benzene sulfonate (LAS ou LABS):

Les tensioactifs sont des molécules qui ont une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Ces molécules, dites "amphiphiles", sont composées de deux parties d'affinité chimique différente: une tête polaire hydrophile (qui peut être chargée ou neutre) et une queue aliphatique hydrophobe (figure 4.3.a) [Drappier (2004)].

Placées en solution aqueuse, les molécules de tensioactif s'organisent de façon à satisfaire ces deux affinités opposées et forment des structures qui ont la caractéristique de pouvoir atteindre des échelles mésoscopiques, c'est-à-dire dont la taille est intermédiaire entre le microscopique et le macroscopique. À faible concentration, les molécules de tensioactifs sont dispersées (Fig4.3.a).

À partir de la concentration micellaire critique ($C.C.M$) elles s'agrègent par exemple en micelles sphériques (Fig. 4.3.b) ou cylindriques (Fig. 4.3.c). C'est une micelle géante a une longue chaîne dont sa longueur est très grande devant son rayon (quelques microns devant quelques nanomètres) et ressemble sous cet aspect à un polymère. Dans ces systèmes, les têtes hydrophiles sont au contact avec l'eau et les queues hydrophobes se rassemblent au coeur de la micelle formant une région sans solvant. Le rayon de la micelle est de l'ordre de la longueur d'une molécule de tensioactif [Israelachvili (1992) ; Daoud et Williams (1999)]. En fait, l'agrégation en micelle est très courante, mais ne constitue pas l'unique possibilité, et il existe une grande diversité de structures formées par les molécules amphiphiles.

La forme du rassemblement des molécules dépend de la température, de la concentration en tensioactif ou bien encore de la salinité (cas de micelles chargées). Ces différentes organisations au niveau microscopique induisent des différences d'aspect et/ou de comportement au niveau macroscopique. On observe ainsi différentes phases pour un système donné : phase de micelles géantes, phase lamellaire, nématique, etc... [Larson (1999)].

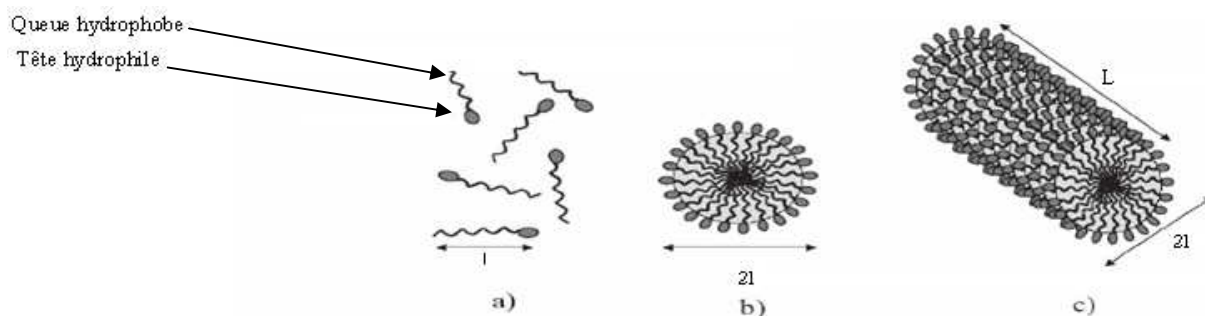


Fig. (4.3.a): Molécules d'un tensioactif dispersées. **b)** Micelle sphérique. **c)** Micelle cylindrique (l est de l'ordre de quelques nanomètres ; L peut atteindre plusieurs micromètres [Drappier (2004)].

On distingue trois principaux régimes en fonction de la concentration [Drappier (2004)] :

i) Le régime dilué dans lequel les micelles sont dispersées. Dans ce cas, la viscosité de la solution est donnée par la loi d'Einstein :

$$\eta = \eta_{\text{solvant}}(1 + 2.5 \varnothing)$$

Equation (4.1).

Où \varnothing est la fraction volumique de tensioactifs.

ii) régime semi-dilué : à partir d'une concentration critique notée c^* , les micelles s'enchevêtrent : c'est le régime semi-dilué. La longueur caractéristique du système est alors la distance moyenne entre deux enchevêtrements, appelée longueur de corrélation ξ (Fig. 4.4). Expérimentalement, c^* est la concentration pour laquelle la courbe de la viscosité à cisaillement nul change brutalement de pente (Fig. 4.4). On comprend intuitivement que l'enchevêtrement des micelles dans le régime semi-dilué rend la solution beaucoup plus visqueuse que dans le régime dilué [Drappier (2004)].

iii) régime concentré : Lorsque la longueur de corrélation ξ devient de l'ordre de la longueur de persistance l_p , on est dans le régime concentré. La longueur de persistance est la longueur pour laquelle on peut considérer que la micelle est rigide Fig. (4.4) [Drappier (2004)].

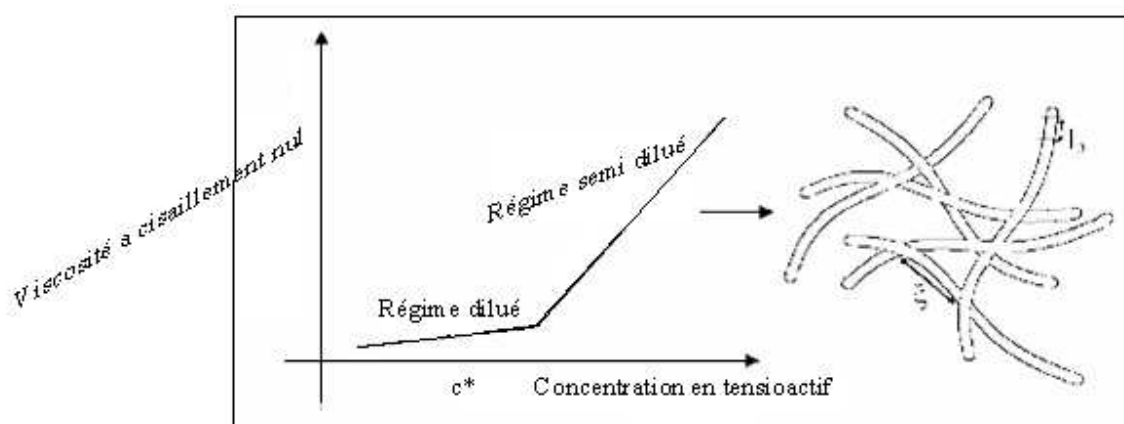


Fig. (4.4) : Définition de la concentration c^* au delà de laquelle les micelles sont enchevêtrées (exemple d'une micelles géantes enchevêtrées) [Drappier (2004)].

Le tensioactif qui a été utilisé dans le présent travail est l'alkyl benzène sulfonate (LAS). Il s'agit d'un tensioactif anionique, sa molécule est constituée d'une chaîne aliphatique et un cycle Benzénique. Elle a une tête polaire formée d'un groupement sulfonate. La tête polaire se dissocie dans l'eau, le groupement reste attaché à la chaîne, tandis que le contre-ion Na^+ est libéré en solution. La structure du LAS est représentée sur la figure (4.5) Ce surfactant est généralement utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce qui explique sa présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampoings et les dentifrices ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle et à lessive. Il est totalement biodégradable, ce qui motive sa valorisation et son utilisation dans les fluides de forage.

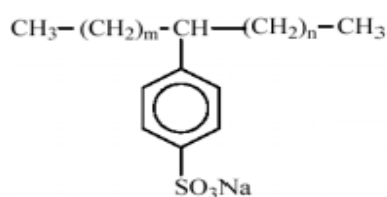


Fig. (4.5) : Formule de la molécule de Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS)

3. Système eau – bentonite – macromolécule :

3.1 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation des constituants d'une phase liquide ou gazeuse sur une surface solide. Dans le cas de l'adsorption de polymère par les surfaces de particules argileuses, les macromolécules s'adsorbent généralement par segments de chaînes appelés "trains". Entre deux trains consécutifs, ces macromolécules forment une "boucle". Le segment de chaîne situé avant le premier train ou après le dernier est appelé "queue" fig. (4.6.a) [De Gennes (1987) ; Mongondry (2003)].

Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la macromolécule adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de type Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène [Israelachvili (1992); Tadros (2003)]. L'adsorption des polymères sur les surfaces d'argile conduit généralement à un système stérique stable ou à une floculation par ponts, ce qui a des conséquences sur la rhéologie et la stabilité du système [Chang *et al.* (1992)]. A noter que la littérature actuelle est très riche de contributions traitant de l'interaction argile-polymère, où la détermination de la quantité de polymère adsorbée par l'argile est au centre de sujet. Les thèmes portent généralement sur l'effet de la nature structurale de l'additif ou de l'argile, la nature des cations existant dans le système, le poids moléculaire et la charge du polymère ou encore l'effet de la force ionique (ou salinité) du milieu [Luckham et Rossi (1999); Breen (1999); Ramos-Tejada *et al.* (2001), (2003); Simon *et al.* (2002); Mpofu *et al.* (2004)].

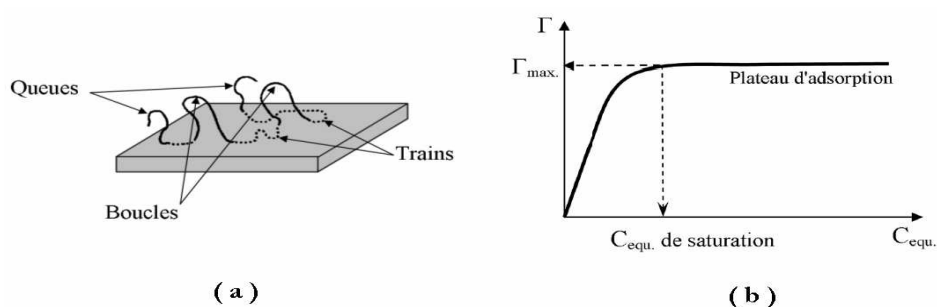


Fig. (4.6): a) Schéma des différentes séquences d'un polymère adsorbé sur une surface argileuse.
b) Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption. [Mongondry (2003)].

En pratique, l'affinité du polymère pour l'adsorbant est caractérisée à température constante par des *isothermes d'adsorption*. Ces derniers représentent la quantité de polymère adsorbé (adsorbat) en fonction de la concentration en *polymère libre* dans le milieu dispersant, appelée *concentration en polymère à l'équilibre* C_e . Pour normaliser ces isothermes, on rapporte la quantité de produit adsorbé Γ à l'unité de surface accessible ou à l'unité de masse adsorbante si la surface spécifique n'est pas déterminée. Les courbes obtenues présentent le plus souvent deux domaines (fig. 4.6.b) : Pour les plus faibles concentrations d'adsorbat à l'équilibre (C_e), on observe une croissance plus ou moins rapide suivant son affinité pour la surface. Au-delà d'une certaine concentration il apparaîtra, un plateau qui détermine la quantité Γ_{\max} maximale adsorbée sur la surface dans ces conditions [Feret (1992), Mongondry (2003)].

En général, la détermination de la quantité de polymère fixé à la surface des particules argileuses (Γ) se fait d'une manière indirecte par différence des quantités introduite et restante dans le surnageant. Cette méthode a l'avantage de ne pas modifier le système étudié par l'ajout de marqueur sur l'adsorbat [Feret (1992)]. Dans ce cas, la détermination de l'isotherme d'adsorption se fait de la façon suivante :

- Le surnageant est séparé par centrifugation pendant un temps défini, généralement suivant la viscosité du mélange. Pour connaître la teneur en polymère dans le surnageant, on emploie souvent une méthode d'analyse spectrophotométrique [Chang *et al.* (1992), Ramos-Tejada *et al.* (2001) et (2003), Yang *et al.* (2003)].
- La quantité de polymère adsorbé est alors déterminée par différence des teneurs initiale et finale en polymère en appliquant la relation suivante :

$$\Gamma = (C_i - C_e)V/m \quad \text{Equation (4.2).}$$

Avec: C_i : concentration initiale en polymère (mg/l)
 C_e : concentration en polymère du surnageant (mg/l)
 m : masse d'argile introduite (g)
 V : Volume total de l'échantillon (l)

Γ est alors exprimé en mg/g d'argile sèche introduite. Néanmoins, la détermination de Γ devient peu précise dans le cas de faible adsorption du fait de l'imprécision dans le calcul de la différence

3.2 Mélange à base d'additif neutre :

Dans le cas de l'adsorption de macromolécules *neutres* sur des argiles, leur fixation à la surface serait majoritairement due à la création de liaisons hydrogène entre des groupes hydroxyle, quand il y en a, et des atomes fortement électronégatifs comme l'oxygène. D'autres liaisons de type Van Der Waals sont également envisagées [Luckham et Rossi (1999)]. Dans ce type d'adsorption, la fraction des segments "trains" (p) est généralement autour de 0.4. Cette fraction p constitue un paramètre important pour déterminer l'énergie de l'adsorption du polymère par les particules argileuses [Breen (1999)]. On a reproduit sur la figure (4.7) une représentation schématique du phénomène d'adsorption d'un polymère non ionique sur des particules de bentonite [Isci *et al.* (2004)]. Il s'agit de (poly)(vinyl alcohol) (PVA) ajouté à des suspensions argileuses à différentes concentrations. Les auteurs rapportent que l'adsorption du PVA par les surfaces de particules change la répartition des charges de la double couche électrique. Ainsi, les propriétés rhéologiques et la stabilité des suspensions argileuses peuvent être ajustées en jouant sur la concentration du PVA dans le système (figure 4.7). D'autre part, en utilisant la diffraction des rayons X, [Isci *et al.* (2004)] ils ont montré que le PVA s'introduit entre les feuillets des particules notamment pour la bentonite calcique qu'ils ont utilisée. Cela est généralement un paramètre supplémentaire, à prendre en considération, pour la compréhension de la réponse macroscopique des mélanges eau – bentonite – polymère neutre [Chang *et al.* (1992); Luckham et Rossi (1999); Schmidt *et al.* (2000), (2002); Rossi *et al.* (2003a), (2003b); Alemdar *et al.* (2005a), (2005b)].

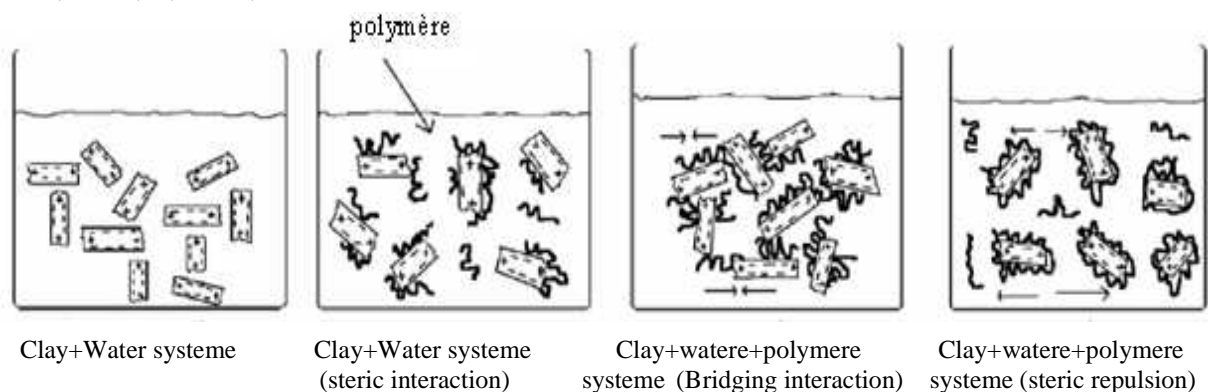


Fig. (4.7): Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère non ionique par des particules de bentonite en fonction de la concentration de polymère [Isci *et al.* (2004)].

3.3 Mélange à base d'additif cationique :

Les particules d'argile en solution aqueuse ont une forte charge négative. Par conséquent, l'adsorption d'un polymère ou tensioactif *cationique* sur une surface chargée négativement se fait par interactions coulombiennes entre les groupes cationiques du polymère et la surface d'argile [Dau et Lagaly (1998); Breen (1999); Janek et Lagaly (2003); Alemdar *et al.* (2005a); Isci *et al.* (2005)]. On admet généralement que les polycations ont une attractivité instantanée sur la surface d'argile, dans ce cas peu de boucles sont formées (fraction des trains adsorbé : $p > 0.7$). Ainsi, la quantité de polymère adsorbée demeure plus importante [Breen (1999)]. Dans ce cas, le processus d'adsorption est essentiellement irréversible puisque la désorption exige la désorption simultanée de tous les segments de train ainsi que la diffusion du polycation loin de la surface d'argile dans la solution [Breen (1999)]. Cette éventualité est peu probable et devient très difficile à imaginer même si quelques auteurs ont signalé une modeste désorption pour des systèmes similaire [Claesson *et al.* (1994)].

3.4 Systèmes eau – bentonite – additif anionique:

3.4.1'Adsorption:

Dans la littérature, la caractérisation des systèmes eau – argile – macromolécule anionique est étudiée généralement en tenant compte de la force ionique du système [Ferret (1992); Tadros (1996); Ece *et al.* (1999); Breen (1999); Güngör *et al.* (2001); Yalçın *et al.* (2002); Alemdar *et al.* (2003); M'bodj *et al.* (2004)]. Dans son travail de thèse, [Ferret (1992)] s'est intéressé à l'affinité CMC–montmorillonite à l'aide d'isotherme d'adsorption, à différentes salinités et concentrations en argile. Il a confirmé expérimentalement le rôle prépondérant de la force ionique du système dans l'adsorption de ce polyélectrolyte sur l'argile.

- Aux faibles forces ioniques, la quantité de polymère adsorbé atteint rapidement une valeur limite peu élevée, quel que soit le taux de charge du polyelectrolyte. D'après l'auteur [Ferret (1992)], il peut s'agir d'une adsorption de type électrostatique sur les faces latérales de l'argile chargée positivement.
- Aux salinités plus élevées, l'adsorption est plus importante sans présenter de saturation nette aux concentrations en polymère étudiées. Dans ce cas, les macromolécules s'adsorbent sur

l'ensemble de la surface de l'argile, par des liaisons hydrogène, grâce à l'écrantage des répulsions électrostatiques.

Ces mêmes constatations ont été relevées par [Breen (1999)] en citant des travaux antérieurs dont le travail de [Mortensen (1962)] rapportant que les ions polyvalents assurent des ponts entre les groupes anioniques du polymère et les sites négatifs sur les surfaces d'argile. Par ailleurs, [Breen (1999)] rapporte que l'adsorption dans ce type de systèmes est moins importante par rapport à d'autre type de polymères. On admet, généralement que dans le cas des polyanions, l'adsorption est assurée par une fraction relativement faible de segments de train. Cela a été relevé par [Breen (1999)] en signalant que les travaux sur l'adsorption des polyanions ne sont pas explicites, sur ce point, comparativement à ce qui a été prouvé pour les polymères neutres ou cationiques.

Sur la figure (4.8.a) est reproduit l'effet de NaCl sur l'adsorption de la gomme de xanthane par 8.5% de bentonite naturelle [M'bodj *et al.* (2004)]. On remarque qu'à partir 0% de NaCl, l'adsorption augmente avec la concentration de xanthane jusqu'à obtenir un plateau à partir de 1000ppm. Contrairement à ce qui a été dit par [Ferret (1992)], et sans évoquer l'interaction électrostatique aux bords des particules d'argile, [M'bodj *et al.* (2004)] pensent que l'adsorption du xanthane, en absence du sel, est assurée par les forces de van der Waals et les liaisons d'hydrogène. Également que cette dernière explication apparaît beaucoup plus logique, surtout que nous savons maintenant que les bords ne sont pas toujours de charges positives

D'autre part, la fig. (4.8.a) montre une forte adsorption du xanthane pour des concentrations plus élevées d'électrolyte. L'explication donnée par [M'bodj *et al.* (2004)] est semblable à celle de [Ferret (1992)]. Les auteurs pensent que cette augmentation d'adsorption pourrait être expliquée par l'effet écran favorisé par la présence de l'électrolyte dans le système.

Par ailleurs, et contrairement aux suspensions argile – polymère anionique, les mélanges à base de *tensioactifs anioniques* sont moins abordés dans la littérature [Ece *et al.* (1999); Güngör *et al.* (2001); Yalçın *et al.* (2002); Alemdar *et al.* (2003)].

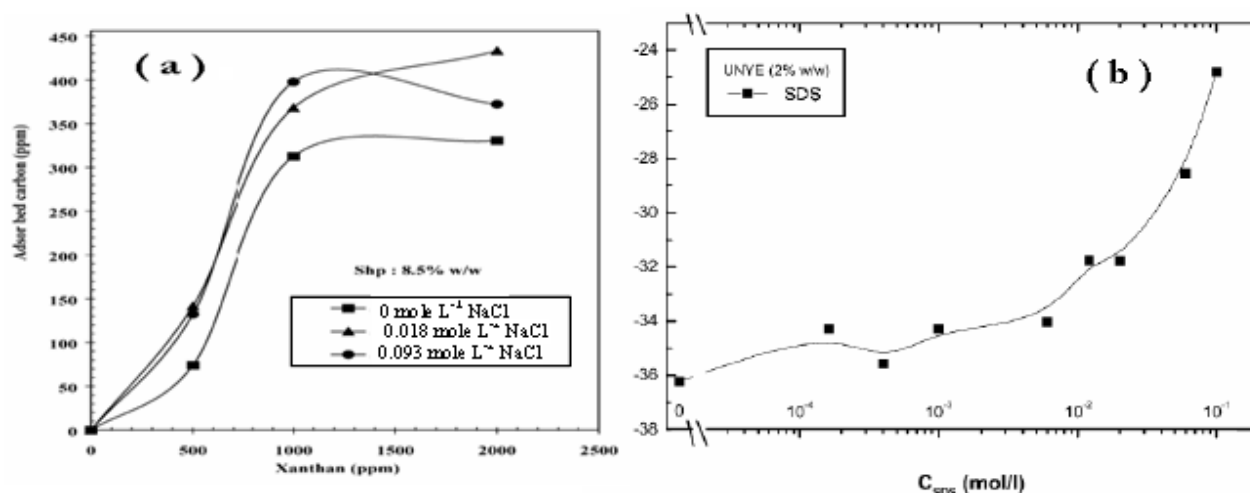


Fig.(4.8): a) Adsorption de la gomme de xanthane par 8.5% de bentonite naturelle à différentes concentrations de sel [M'bodj *et al.* (2004)]. **b)** Potentiel zêta pour une bentonite naturelle en fonction de la concentration de SDS [Güngör *et al.* (2001)].

Les tensioactifs étudiés par ces auteurs, de la même équipe de recherche, sont principalement l'Alkyle benzène sulfonate linéaire (ABSL), le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) et le SDS. En étudiant l'influence des électrolytes, polymères et tensioactifs, Ece *et al.* (1999) rapportent que l'influence des tensioactifs anioniques sur des boues à base de montmorillonite est plus complexe que sur un autre type d'argile. Ces auteurs expliquent que pour des faibles concentrations de tensioactif, la tête négative de l'additif peut s'attacher aux bords des particules chargées positivement par attraction électrostatique. Cela empêche la formation des liaisons face-bord, ce qui explique la diminution de la viscosité pour cette gamme de concentration. D'après [Ece *et al.* (1999)], l'ajout supplémentaire d'ABSL favorise le rassemblement des bords hydrophiles qui forment des floculations ponts, ce qui explique l'augmentation de la viscosité de la suspension de bentonite après une certaine concentration d'additif.

Dans un autre travail dédié aux mélanges bentonite – SDS, [Güngör *et al.* (2001)] ont réalisé des mesures zétamétriques et spectrométriques IR pour mettre en évidence la nature de l'interaction bentonite – SDS. Ils ont conclu que l'augmentation de la viscosité en fonction de la concentration du tensioactif est associée à la diminution du potentiel $|\zeta|$ (fig. 4.8.b). Les auteurs

adoptent l'explication initiée par [Ece *et al.* (1999)] où les têtes de l'additif sont supposées avoir des liaisons électrostatiques avec les bords des particules. Dans ce cas, les queues du tensioactif se joignent pour former des clusters favorisant la floculation de la suspension. D'autre part, [Güngr *et al.* (2001)] avancent l'éventualité que le SDS peut intervenir au niveau inter-foliaire. Cela est démenti expérimentalement, sur deux tensioactifs anioniques : SDS et Lauryle sulfate d'ammonium (ALS), par des diffractions par rayons X [Yalçin *et al.* (2002)] ; [Benchabane et Bekkour (2006)].

3.4.2 Cinétique d'adsorption:

La cinétique d'adsorption est étudiée par la détermination de la quantité adsorbée Γ après des temps de contact variables du mélange polymère – argile. Sur la figure (4.9) un exemple de courbes obtenues par Feret (1992) pour un système CMC – montmorillonite – NaCl. La courbe présente un plateau d'équilibre après une dizaine d'heures de contact. Il s'agit d'une cinétique lente par rapport à la cinétique d'adsorption dans les systèmes à polymères cationiques (généralement de l'ordre d'une heure). D'autre part, [Feret (1992)] a trouvé des temps d'équilibre de l'ordre de 12 heures pour les systèmes : polyacrylamide – montmorillonite mettant en jeu des liaisons hydrogène dans l'adsorption de ce polymère neutre sur la surface d'argile.

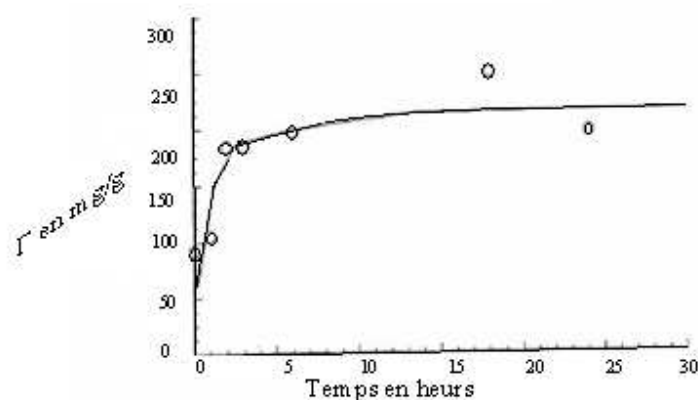


Fig. (4.9): Cinétique d'adsorption du système CMC – montmorillonite, $[\text{NaCl}] = 0.2\text{M}$, $C_{\text{argile}} = 10\text{g/l}$ [Feret (1992)].

3.4.3 Rhéologie des suspensions bentonite – additif anionique :

Les interactions entre particules d'argiles déterminent d'une manière directe le comportement rhéologique de la suspension. Ainsi, la présence d'un additif organique dans le système aura une influence sur le comportement d'ensemble quel que soit le type d'interaction macromolécules – particules [Chang *et al.* (1992); Feret (1992); Luckham et Rossi (1999); Ramos-Tejada *et al.* (2001); Heinz *et al.* (2004); M'bodj *et al.* (2004); Isci *et al.* (2005)]. Dans les paragraphes suivants, nous présentons l'effet de l'ajout d'additifs sur la contrainte seuil et sur la viscosité des polymères et les tensioactifs anioniques.

En général et à des faibles cisaillements et salinités, et quel que soit la quantité ou le type de la macromolécule anionique adsorbée, la contrainte seuil disparaît ou diminue fortement lorsque quelques macromolécules sont adsorbées sur les bords [Feret (1992)]. Pour cet auteur, les chaînes adsorbées perturbent la formation d'une structure de l'argile en château de carte, les suspensions présentant dans ce cas un comportement simple en écoulement.

Par contre, lorsque le polymère s'adsorbe sur toute la surface, à force ionique élevée, la rhéologie des mélanges devient dépendante de la couche adsorbée, notamment de son épaisseur et du type de polymère employé. Evidemment, ces résultats sont liés à la masse moléculaire du polymère, comme le montre Feret dans son travail de thèse [Feret (1992)].

L'auteur en conclut que dans le cas d'un polymère de petite masse moléculaire, le seuil de contrainte reste négligeable. Ce type d'additif a un rôle de dispersant des particules d'argile, empêchant la formation de toute structure interparticulaire au repos. Dans le deuxième cas, où la masse moléculaire du polymère est plus élevée, l'influence de l'additif sur les mélanges devient plus complexe. Dans ce cadre, Feret (1992) a montré que pour des faibles concentrations en CMC (10^6 g/mol), la contrainte seuil devient négligeable et la structure de l'argile au repos est détruite. Lorsque la quantité de polymère adsorbé augmente, un seuil de contrainte réapparaît et augmente rapidement. Un résultat similaire est présenté récemment par M'bodj *et al.* (2004) sur les mélanges bentonite–xanthane–NaCl. On remarque sur la figure (4.10.a) que les plus faibles contraintes seuil correspondent au mélange de la plus faible salinité (NaCl=0%). A des fortes concentrations de sel, M'bodj *et al.* (2004) ont montré que l'adsorption du xanthane augmente avec la concentration de polymère, ce qui diminue sa tendance à se disperser (fig. 4.8.a).

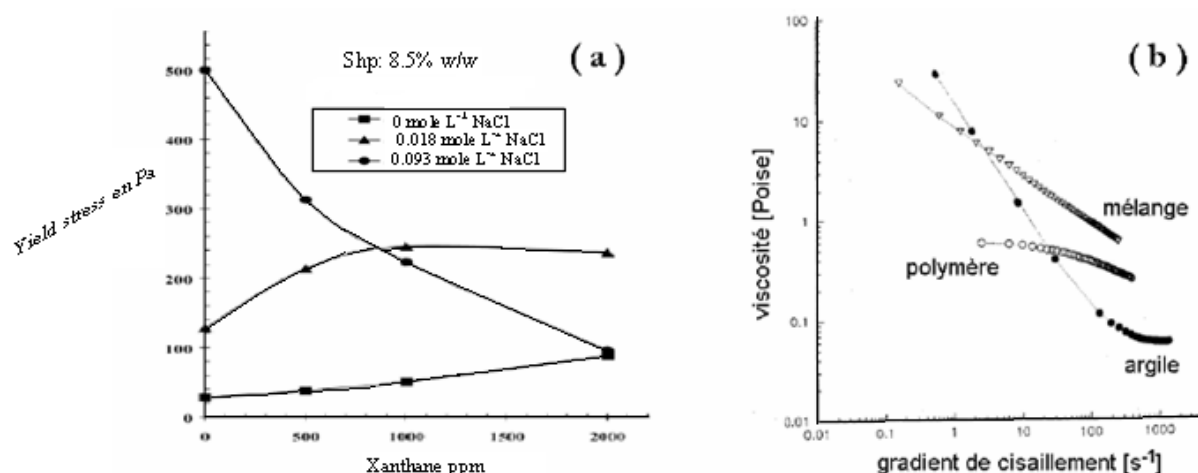


Fig. (4.10): a) La contrainte seuil du mélange bentonite – Xanthane – NaCl en fonction de la concentration du polymère et de l'électrolyte [M'bodj *et al.* (2004)]. **b)** Rhéogrammes d'un mélange CMC – montmorillonite et de ses constituants en solution aqueuse [Feret (1992)].

Dans ce cas, à forte force ionique, l'effet écran des charges rend la configuration du polyélectrolyte plus compacte autour des particules de bentonite. Ce qui isole davantage les agrégats solides en diminuant les contacts entre eux. Cela favorise la création d'un réseau tridimensionnel discontinu facilitant le cisaillement et par conséquent la diminution de la contrainte seuil (fig.4.10.a).

Du point de vue viscosité, la présence de polymère anionique entraîne généralement une augmentation remarquable de la viscosité des suspensions de bentonite [Feret (1992) ; Heinz *et al.* (2004) ; M'bodj *et al.* (2004)]. Pour Feret (1992), cela prouve que l'argile n'est pas le seul élément qui contrôle la rhéologie du mélange. Ainsi l'auteur remarque que dans le cas des mélanges argile – polymère, la variation de la viscosité devient plus régulière que celle de la suspension argileuse (fig.4.10.b).

PARTIE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

Partie expérimentale

Le but de l'étude expérimentale, déterminé les caractéristiques rhéologiques des complexes argile-additif anioniques (polymère, tensioactif), ainsi que l'application de ses mélanges dans les boues à base d'eau et voir le degré d'endommagement de réservoir causé par ses mélanges.

Cette partie expérimentale articulée autour de deux grandes parties: partie rhéologie et partie endommagement

I) Partie rhéologie

- Le cinquième chapitre consiste à étudier d'abord la rhéologie des suspensions de bentonite, sans additifs, pour bien comprendre le comportement rhéologique de ces suspensions argileuses et après la rhéologie des deux polymères (xanthane et polyanionique cellulose),
- Le sixième chapitre consacré pour la rhéologie des mélanges bentonite-additif anionique en utilisant au début un seul polymère type. Il s'agit du Xanthane (Flovis), utilisé souvent comme additif dans les boues de forage. Le but est d'étudier l'effet de l'ajout de Xanthane sur la suspension de bentonite et après l'effet de tensioactif sur la suspension de bentonite et enfin l'effet de l'addition simultanée d'un tensioactif (LAS) et d'un polymère (Xanthane) sur la suspension de bentonite. Les résultats rhéologiques sont en régimes stationnaires (courbes d'écoulement).

II) Partie endommagement

- Le dernier chapitre pour évaluer le degré d'endommagement de réservoir par des essais de déplacements et des analyses de diffraction des échantillons bentonite en poudre, bentonite dans l'eau et les mélanges bentonite-polymère, Kaolin en poudre, kaolin dans l'eau et le mélange kaolin (Xanthane, PAC) et en fin conclusion générale.

Chapitre V. *Caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite et des polymères.*

1. Moyens expérimentaux	52
2. Préparation des échantillons de bentonite	54
3. Mesures à taux de cisaillement imposé	55
3.1 Etat déstructuré	55
3.3 Préparation	55
3.3 Mesure	55
4. Conclusion	57
5. Rheologie des polymères (Xanthan, PAC)	58
6. Mode de préparation des solutions polymères	58
7. Essais en écoulement	58
Loi de puissance	58
8. Conclusion	61

Partie expérimentale

Le but de l'étude expérimentale, déterminé les caractéristiques rhéologiques des complexes argile-additif anioniques (polymère, tensioactif), ainsi que l'application de ses mélanges dans les boues à base d'eau et voir le degré d'endommagement de réservoir causé par ses mélanges.

Cette partie expérimentale articulée autour de deux grandes parties: partie rhéologie et partie endommagement

I) Partie rhéologie

- Le cinquième chapitre consiste à étudier d'abord la rhéologie des suspensions de bentonite, sans additifs, pour bien comprendre le comportement rhéologique de ces suspensions argileuses et après la rhéologie des deux polymères (xanthane et polyanionique cellulose),
- Le sixième chapitre consacré pour la rhéologie des mélanges bentonite-additif anionique en utilisant au début un seul polymère type. Il s'agit du Xanthane (Flovis), utilisé souvent comme additif dans les boues de forage. Le but est d'étudier l'effet de l'ajout de Xanthane sur la suspension de bentonite et après l'effet de tensioactif sur la suspension de bentonite et enfin l'effet de l'addition simultanée d'un tensioactif (LAS) et d'un polymère (Xanthane) sur la suspension de bentonite. Les résultats rhéologiques sont en régimes stationnaires (courbes d'écoulement).

II) Partie endommagement

- Le dernier chapitre pour évaluer le degré d'endommagement de réservoir par des essais de déplacements et des analyses de diffraction des échantillons bentonite en poudre, bentonite dans l'eau et les mélanges bentonite-polymère, Kaolin en poudre, kaolin dans l'eau et le mélange kaolin (Xanthane, PAC) et en fin conclusion générale.

Le but de ce chapitre expérimental est d'étudier le comportement rhéologique des suspensions de bentonite seule (sans additifs) et le comportement des polymères Xanthane seule et PAC seule en solution aqueuse par des essais d'écoulement. Notre objectif est de comprendre le comportement rhéologique des suspensions de bentonite seule (sans additif), des solutions de xanthane et de polyanionique cellulose (sans présence d'argile). Cela nous permettra par la suite d'étudier l'effet de l'ajout de polymère (l'objet de prochain chapitre) sur le comportement rhéologique des suspensions argileuses.

La première partie sera consacrée à la caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite seule.

La deuxième partie portera sur l'étude des deux polymères (Xanthane et polyanionique cellulose) à différentes concentrations et à différentes vitesses de cisaillement.

1. Moyens expérimentaux:

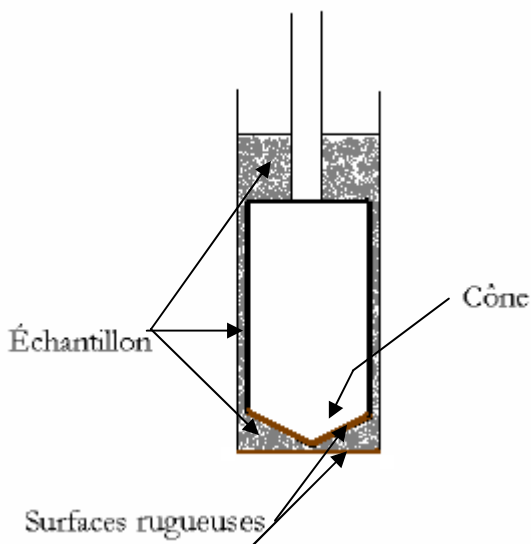
La caractérisation rhéologique des suspensions d'argile a été effectuée à l'aide de deux rhéomètres rotatifs à vitesse de cisaillements imposés Le premier à grande vitesse de cisaillement et le deuxième petite vitesse de cisaillement (respectivement Rheotest et Low Shear 40) équipés de géométries cône-plan diamètre : 3.6 cm, angle : 0.3° pour Rheotest et cône- cône 0.65cm pour le Low Shear 40



Figure (5. 1.a): Rhéoteste

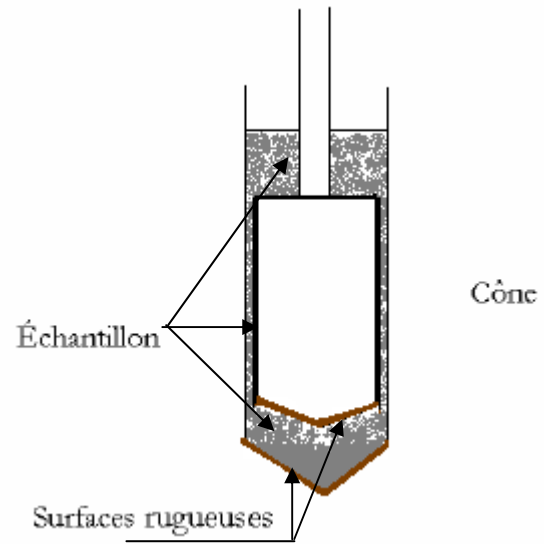


Figure (5. 1.b): LS40



Figure(5.2a): Géométrie de mesure Rhéoteste

Le fluide est cisailé entre un plan et un cône.



Figure(5.2b): Géométrie de mesure LS40

Le fluide est cisailé entre deux cônes.

- **Propriétés de la Bentonite de Maghnia:**

Tableau (5. 1): Composition Minéralogique de la bentonite

Échantillon	Minéraux argileux		Minéraux non argileux			
	Illite	Mont	Calci.	Dolomite.	Felds	Quartz
Teneur %	5	95	4	-	Tr.	13

Tr: traces.

Tableau (5. 2) : Composition Chimique Élémentaire

Echant.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	PAF
Argile Brute	56.92	16.94	1.25	1.86	1.62	3.40	0.24	0.04	0.09	0.02	17.80

PAF : perte au feu a 1100°C.

Tableau (5. 3): Propriétés physico-chimiques

Echantillon	Densité (g/cm ³)	Humidité (%)	C.E.C (méq/100 g)	pH (25 °C)	PAF (%)
Argile de Maghnia	2.4 à 2.6	8 à 12	70 à 90	8	16 à 18

Analyse par microscope électronique à Balayage de la bentonite de Maghnia.

L'analyse par microscope électronique à balayage a été effectuée au Laboratoire Géologie-CRD/Sonatrach avec un microscope électronique à balayage du type Philips XL-20. Cette analyse a permis de visualiser la structure en feuillet de l'échantillon de bentonite

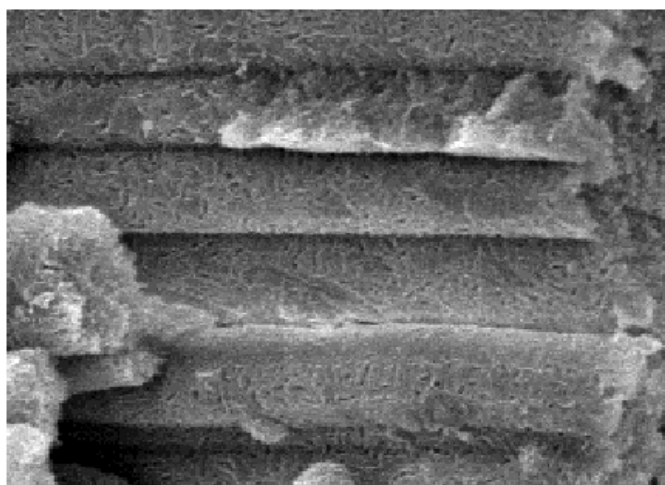


Figure (5. 2c): Image microscopique de la bentonite de MAGHNIA

2. Préparation des échantillons de bentonite:

L'argile utilisée est une bentonite de forage de Maghnia. Puisque le protocole de préparation a un grand effet sur l'état final de la suspension et par conséquent, sur son comportement rhéologique, il existe deux protocoles l'un des protocoles préparatoires permet d'avoir des échantillons relativement *restructurés*, alors que le deuxième a été défini pour obtenir des suspensions relativement *déstructurées*. Pour ce travail on a choisi le deuxième protocole.

i) Etat restructuré:

Dans cette Etat la préparation consiste à mélanger la poudre de bentonite, à la concentration voulue, dans de l'eau distillé. Ce mélange est par la suite agité pendant 4 heures sous *agitation mécanique ou mécanique* afin d'obtenir l'homogénéisation de la suspension. La suspension obtenue est laissée au repos, durant 24 heures, puis agitée doucement durant 1 heure avant de mettre l'échantillon sous la géométrie de mesure pendant 1 heure juste avant d'effectuer la mesure.

ii) Etat destructuré:

Dans cette section, la préparation s'est faite en mélangeant la poudre de bentonite, à la concentration voulue dans de l'eau distillée. Pour assurer le gonflement et l'homogénéisation du fluide, les suspensions obtenues sont agitées à l'aide d'un agitateur *magnétique ou mécanique* en continu pendant 4 heures. La suspension obtenue est laissée au repos, durant 24 heures, puis agitée doucement durant 1 heure avant de mettre l'échantillon sous la géométrie de mesure pendant un temps relativement court (uniquement 10 minutes). Ce protocole permettrait d'avoir un état relativement destructuré de la suspension.

Par ailleurs, le pH d'une suspension argileuse est un paramètre lié directement à la structure de la suspension elle-même. Ainsi, le changement de pH modifie la structure de la suspension et, par conséquent, son comportement macroscopique. Nous avons donc contrôlé systématiquement la valeur du pH pour toutes les suspensions étudiées entre (9-10,5) avec l'ajout d'une base de NaOH. Dans ce cas, les faces et les bords des particules argileuses sont chargés négativement, ce qui induit la formation d'une structure tridimensionnelle ouverte, où les liaisons Face-Face sont favorisées [Van Olphen (1977), Benna *et al.* (1999), Luckham et Rossi (1999), Duràn *et al.* (2000), Ramos-Tejada *et al.* (2001), Tombàcz et Szekeres (2004)].

3. Mesures à taux de cisaillement imposé

3.1 Etat déstructuré:

3.2 Préparation:

La préparation s'est faite en mélangeant la poudre de bentonite, à la concentration voulue (3 et 6%)g/g dans de l'eau distillée. Pour assurer le gonflement et l'homogénéisation du fluide, les suspensions obtenues sont agitées (agitation mécanique) en continu pendant 4 heures afin d'obtenir l'homogénéisation. L'échantillon ayant été laissé au repos durant 24 heures, puis agitée doucement pendant 1 heure avant de mettre l'échantillon sous la géométrie de mesure pendant un temps relativement court (uniquement 10 minutes). Ce protocole permettrait d'avoir un état relativement déstructuré de la suspension. La différence entre état déstructuré et l'état structuré réside dans le fait que dans le deuxième cas, l'échantillon à maintenus au repos, sous la géométrie de mesure, durant 1 heure ce qui explique la différence structurelle des deux mesures.

3.3 Mesure

Pour nos mesures nous avons suivi la procédure suivante :

Juste après la préparation (suspension agitée durant 4 heures) l'échantillon ayant été laissé au repos 24 heures. Quotidiennement, et après un repos de 24 heures, chaque échantillon est agité agitation *magnétique* durant 1 heure, puis un rhéogramme est tracé suivant le même protocole (10 minutes de repos sous la géométrie de mesure). Cette procédure est répétée tous les jours. La figure (5.3) représentés les rhéogrammes obtenus pour les suspensions de bentonite de 3% g/g (*bentonite de base*) étudiées. Les courbes sont obtenues à 2 jours d'intervalle avec le protocole préparatoire décrit précédemment.

A noter que les propriétés rhéologiques des suspensions ont été mesurées en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (Rhéoteste) avec une géométrie de mesure de type plan-cône (3.6 cm, 0.3°).

On remarque sur cette figure une différence remarquable entre le deuxième et le quatrième jour. Cette différence diminue avec le temps et reprend entre le sixième et le huitième jour. Trois paramètres entrent en compétition et définissent ainsi la reproductibilité d'un rhéogramme, à savoir : le gonflement de la bentonite dans l'eau, le repos et l'histoire mécanique de l'échantillon.

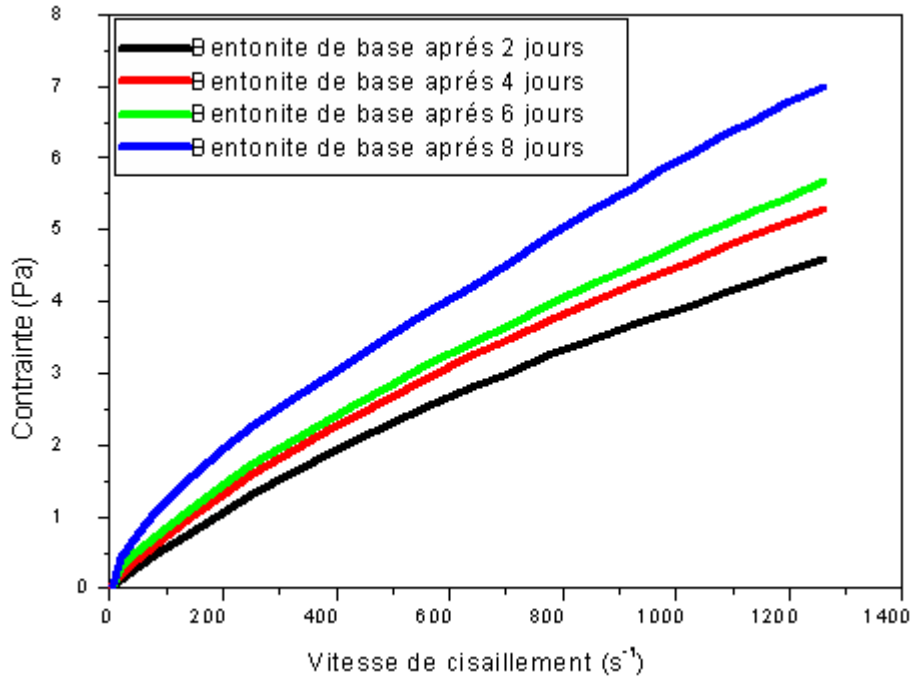


Figure (5. 3): Rhéogrammes de la suspension de bentonite en 3 % âgée de 2, 4, 6 et 8 jours.

La figure (5.4) présente les rhéogrammes des suspensions de bentonite (3, et 6%) juste après (48 heures) et après 6 jours (âgées de 144hrs). On remarque que, la contrainte seuil est négligeable dans la gamme des concentrations présentées sur la figure et que la viscosité de la suspension augmente avec l'âge (vieillessement).

Metznew (1956) parle d'un comportement rhéologique en loi de puissance (fluide d'Ostwald-De Waele) dans le cas des fluides de forage. On remarque sur la figure (5.4) que cela s'applique aussi pour les suspensions de bentonite *destructurées*. En effet, l'équation utilisée pour reproduire les rhéogrammes est celle de Herschel-Bulkley fig. (5.4). Dans ce cas, la contrainte seuil est pratiquement nulle pour toutes les concentrations. Ce qui fait la différence avec les suspensions concentrées et/ou structurées où la contrainte seuil est non nulle. Ces observations ont été aussi évoquées par [Benchabane et Bekkour (2006)].

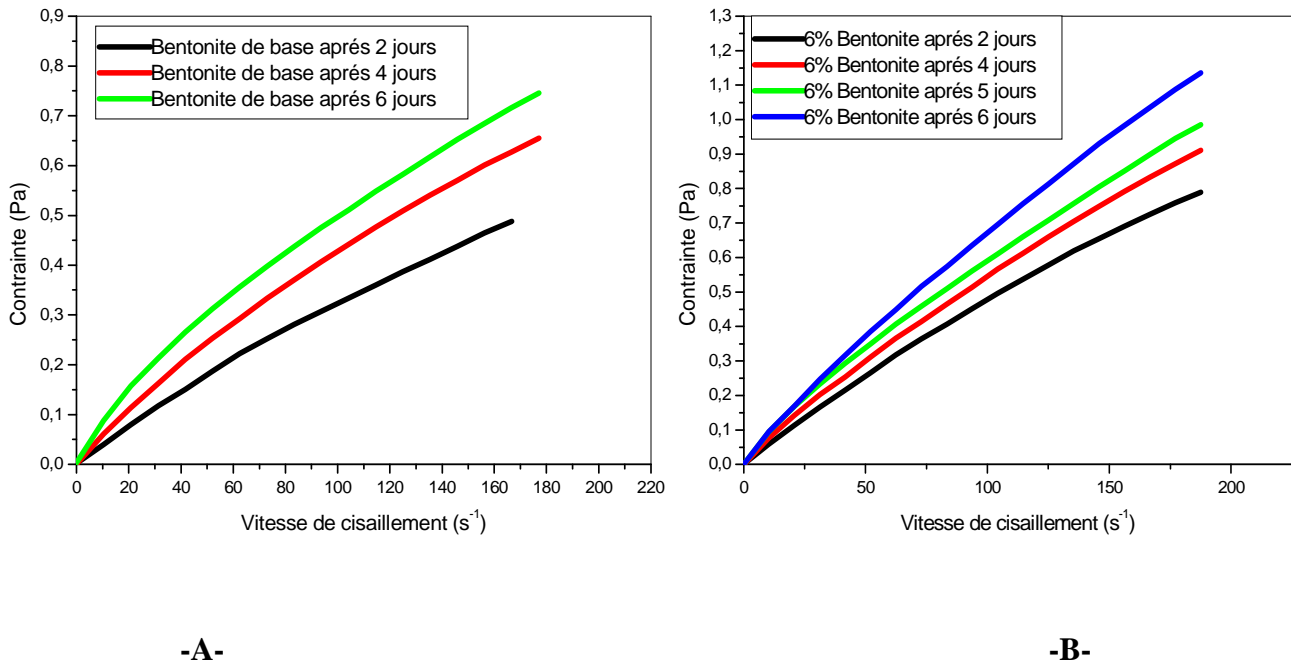


Figure (5. 4) -A- Rhéogrammes des suspensions de bentonite 3% après (2, 4, 6) jours.

-B- Rhéogrammes des suspensions de bentonite 6% après (2, 4, 5, 6) jours.

4. Conclusion:

L'étude expérimentale des suspensions de bentonite à différentes concentrations (3 et 6%), nous a permis de mieux comprendre le système argile-eau avant l'ajout de polymère. Nous avons caractérisé des suspensions, relativement destructurées. On a traité d'abord l'évolution du comportement d'écoulement de ces suspensions en fonction de leur âge. On en a conclu que lorsque l'on suit un certain protocole de préparation, les suspensions de bentonite montrent une reproductibilité de rhéogrammes au bout d'une semaine. Par ailleurs, le modèle de Herschel-Bulkley a permis de reproduire d'une manière satisfaisante le comportement de ces suspensions relativement *destrutturées*. Dans ce cas, la contrainte seuil est pratiquement nulle, ce qui fait la différence avec les suspensions concentrées et/ou structurées. [Benchabane, A. et K. Bekkour (2006)].

5. Rheologie des polymères (Xanthan, PAC):

L'étude expérimentale du comportement rhéologique des mélanges bentonite–additif a nécessité un travail préliminaire en utilisant un seul polymère type. Il s'agit du Xanthane (Flovis), utilisé souvent comme additif viscosifiant dans les boues de forage.

Le but de cette partie est d'étudier expérimentalement le comportement rhéologique de la solution aqueuse de xanthane et PAC par des essais d'écoulement. Le xanthane utilisé dans cette partie de ce travail est un polymère de masse moléculaire élevée (2×10^6 g/mole)

6. Mode de préparation des solutions polymères:

La préparation des solutions des polymères xanthane et PAC a été réalisée en utilisant de l'eau déminéralisée à température ambiante. Le polymère est dissout sous agitation mécanique durant 4 heures le premier jour et la laissé au repos pendant 24h l'échantillon est homogénéisé à l'aide d'un agitateur *magnétique* durant 1 heure chaque jour avant chaque mesure

Les solutions caractérisées sont à : (0.1, 0.2, 0.3%) g/g de Xanthane. Tous les essais rhéologiques, sur des solutions de Xanthane, ont été effectués après une agitation *magnétique* d'une heure.

7. Essais en écoulement:

La figure 5.5 (A et B) montre des courbes d'écoulement respectivement à des grandes et faibles vitesse de cisaillement des solutions de xanthane à différentes concentrations.

La figure 5.6 (A et B) montre des courbes d'écoulement à des petites vitesses de cisaillement des solutions de PAC à différentes concentrations.

- **Loi de puissance:**

Pour modéliser le comportement rhéologique des solutions de Xanthane, plusieurs chercheurs utilisent souvent le modèle Herschel-Bulkley pour mieux représenter, à la fois les petites et les grandes déformations, Pour les fluides à seuils par contre et pour la modélisation des solutions PAC ils utilisent souvent le modèle d'Ostwald-de Waele (équ. 1.8) $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$ [Ghannam et Esmail (1997) ; Edali *et al.* (2001); Gómez-Díaz et Navaza (2002)]. En effet, ce modèle à deux paramètres corrèle le comportement d'écoulement des solutions de PAC pour les grandes gammes de cisaillement, la viscosité s'écrit sous la forme: $\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{-(1-n)}$ où k est la

consistante du fluide et n est l'indice d'écoulement qui traduit l'écart avec le comportement newtonien ($n = 1$).

Les propriétés rhéologiques des solutions de xanthane dépendent en premier lieu du degré d'association des molécules et donc du régime de concentration en polymère dans lequel on se place. La masse moléculaire est un paramètre qui influe largement sur les résultats rhéologiques, une fois dispersée dans l'eau, les molécules de haut poids moléculaire du xanthane forment des agrégats complexes par les liaisons hydrogènes et l'enchevêtrement des chaînes du polymère. En raison de ces réseaux fortement ordonnés et enchevêtrements, les solutions de xanthane montrent une viscosité élevée à faibles taux de cisaillement. Mais à plus grands taux on remarquera une diminution de la viscosité, dû à la désagrégation du réseau et à l'alignement des différentes macromolécules dans la direction du cisaillement.

Le modèle de Herschel Bulkely est celui qui convient pour décrire les propriétés rhéologiques des solutions, de xanthane dont le comportement est celui d'un fluide pseudoplastique avec une contrainte seuil [Jasim. A et al. (2004)].

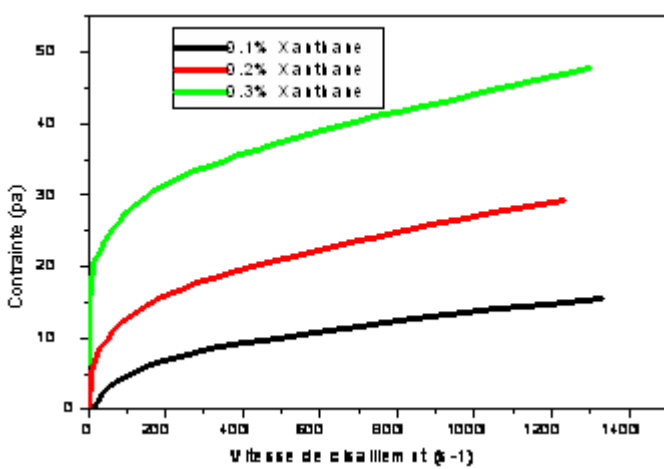
L'allure des courbes des solutions de xanthane présentent un point d'inflexion marquant le passage d'un comportement rhéofluidifiant à un comportement Rhéoépaississant (fig. 5.5 B). On observe également la présence d'une contrainte seuil, et surtout cette allure est plus claire à des petites vitesses de cisaillement.

De même que les solutions de xanthane, les courbes d'écoulement des solutions de PAC qui montrent un caractère pseudoplastique (rhéofluidifiant) obéissant au modèle rhéologique de loi de puissance, où la viscosité augmente avec l'augmentation de concentration du PAC est diminuée avec l'augmentation du taux de cisaillement.

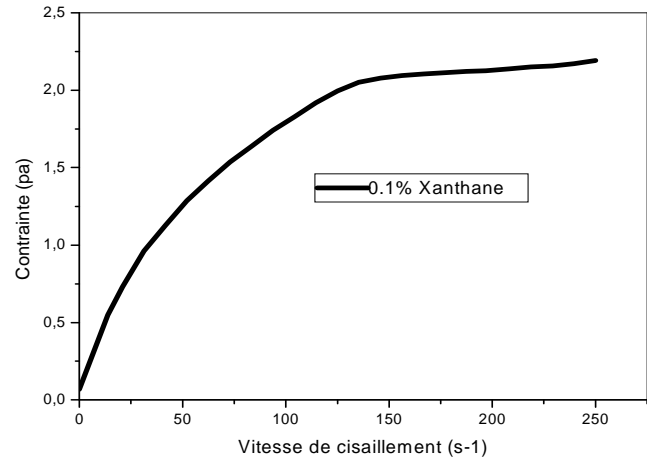
Le PAC est un polymère cellulosique de type carboxyméthylcellulose ayant une conformation de pelote flexible, contrairement à celle de la gomme de xanthane qui est un polysaccharide se présentant sous forme d'une hélice semi-rigide.

Ce comportement est expliqué par le fait que les groupes carboxy dans la molécule du PAC causent une bonne dispersion de PAC dans l'eau, aboutissant à l'augmentation des frictions entre les molécules. La dissociation de l'ion Na^+ du PAC qui cause l'apparition des sites négatifs le long de la chaîne du polymère. Une répulsion mutuelle entre les charges créées ont par conséquent un allongement linéaire due au fait que les chaînes sont enroulées aléatoirement, et par conséquent la viscosité augmente [Sethy].A et al. (2003)].

Pour le PAC la contrainte seuil est négligeable et assure un comportement dit rhéofluidifiant obéissant au model rhéologique de loi de puissance.



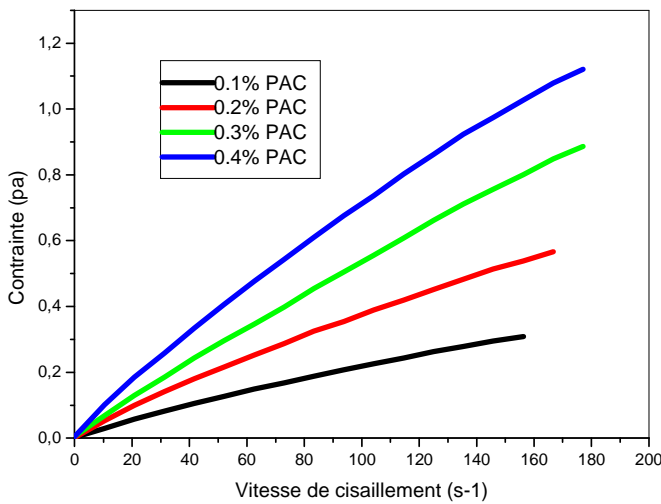
-A-



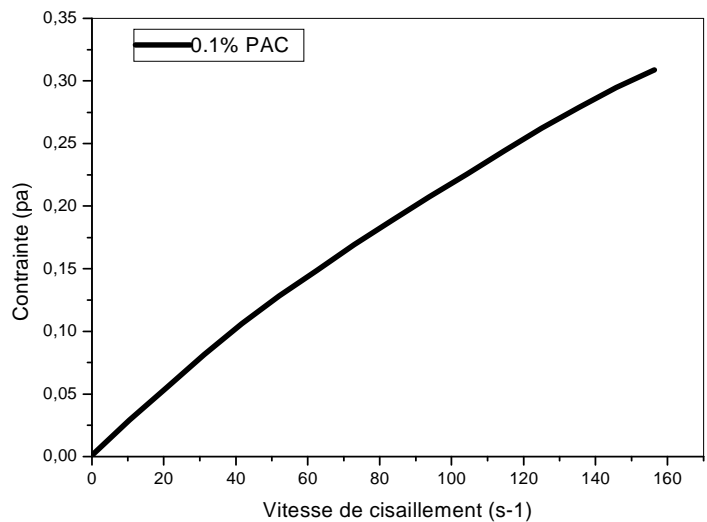
-B-

Figure (5. 5) A- Rhéogrammes (grande vitesse de cisaillement) de la solution de Xanthane (Flovis) en fonction de la concentration

B- Rhéogrammes (petite vitesse de cisaillement) de la solution de Xanthane (Flovis) concentration 0.1%.



-A-



-B-

Figure (5. 6) A-Rhéogrammes (petite vitesse de cisaillement) de la solution de PAC en fonction de la concentration

B- Rhéogrammes (petite vitesse de cisaillement) de la solution de PAC.

8. Conclusion:

Nous avons étudié dans cette deuxième partie le comportement rhéologique des solutions de xanthane et PAC (0.1, 0.2, 0.3) g/g Il a été montré que le modèle de Ostwald-de convient pour le PAC parcontre pour le xanthane le modèle de Herschel-Bulkley est mieux représenté car il entre Dans le cas des "fluides à seuil" et présente un point d'inflexion marquant le passage d'un comportement rhéofluidifiant à un comportement Rhéoépaississant

Chapitre VI. *Rhéologie des mélanges bentonite–additif anionique (xanthane- LAS).*

1. Caractérisation des mélanges bentonite – Xanthane	63
1.1 Effet de l'âge et de l'histoire mécanique	65
1.2 Essais en écoulement	66
2. Discussion	68
3. Couplage LAS- Xanthane dans une suspension de bentonite	69
4. Conclusion	71
5. Essais d'application des mélanges Bentonite-LAS-Xanthane dans les fluides de forage	72

Le but de ce chapitre est d'étudier expérimentalement l'effet de l'ajout d'additifs anioniques sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite. Dans les précédents chapitres, nous avons étudié la rhéologie des suspensions de bentonite (sans additif) et des solutions de Xanthane (sans présence d'argile). Comme suite logique, nous commençons ici par une caractérisation rhéologique des mélanges bentonite–Xanthane, puis nous passons à l'effet d'autres additifs (LAS et Xanthane). Ce chapitre se décline en trois parties:

Dans la première partie Il s'agit d'étudier l'effet de l'ajout de xanthane (polymère semi-rigide) et de LAS ou LABS (tensioactif anionique) à différentes concentrations sur la rhéologie des suspensions de bentonite afin de mettre en évidence l'effet de la nature structurale des additifs anioniques sur la rhéologie des mélanges argile-polymère.

La deuxième partie est consacrée à l'effet de l'addition simultanée d'un tensioactif LABS ou (LAS) et d'un polymère (Xanthane) sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite. Les résultats sont essentiellement rhéologiques en régimes stationnaires (courbes d'écoulement).

La troisième partie est consacrée pour l'application des mélanges bentonite–Xanthane-LAS dans des formulations des fluides de forage.

1. Caractérisation des mélanges bentonite – Xanthane:

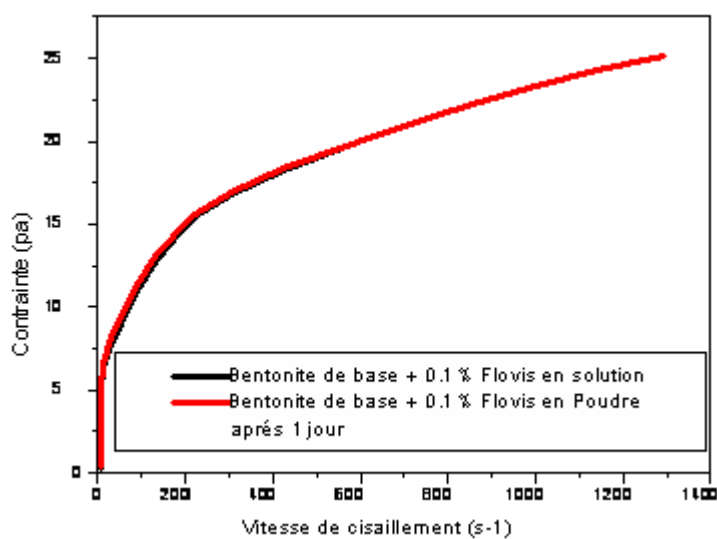
Pour préparer les mélanges bentonite-xanthane il existe deux modes opératoires

mode i) préparer d'abord la suspension d'argile en solution par la dispersion de la poudre de bentonite, à la concentration voulue, dans de l'eau distillée. Ensuite y ajouter le polymère en solution a concentration voulue ou l'agitation magnétique se faite en continu pendant 4 heures.

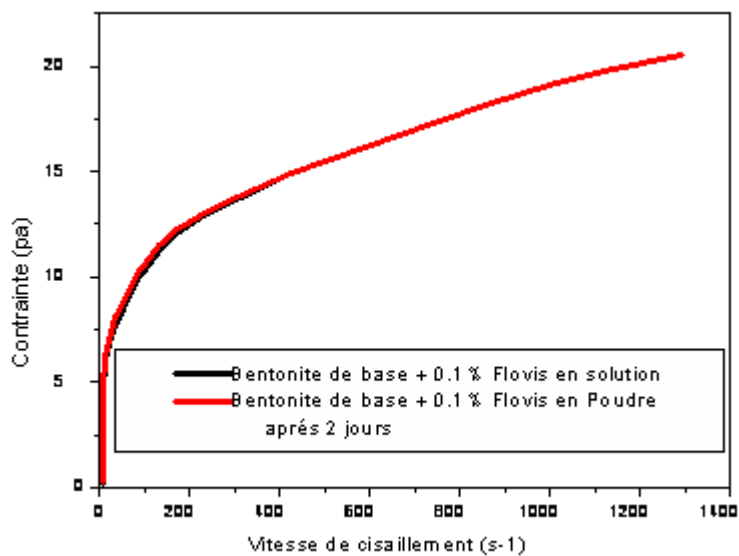
mode ii) préparer une suspension d'argile en solution par la dispersion de la poudre de bentonite, à la concentration voulue, dans de l'eau distillée. L'homogénéisation est obtenue par agitation magnétique. On ajoute par la suite le polymère en poudre a concentration voulue. l'échantillon agitée en continu pendant 4 heures à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour les deux méthodes l'homogénéisation de bentonite est obtenue par agitation mécanique pendant 4, après un repos de 24 heures, l'échantillon est agité *magnétiquement* durant 1 heure. On ajoute par la suite le Xanthane soit en solution et / ou en poudre et on agite en continu pendant 1 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Pour la solution de polymère la préparation est faite 48h avant d'addition suivant le protocole §V.5

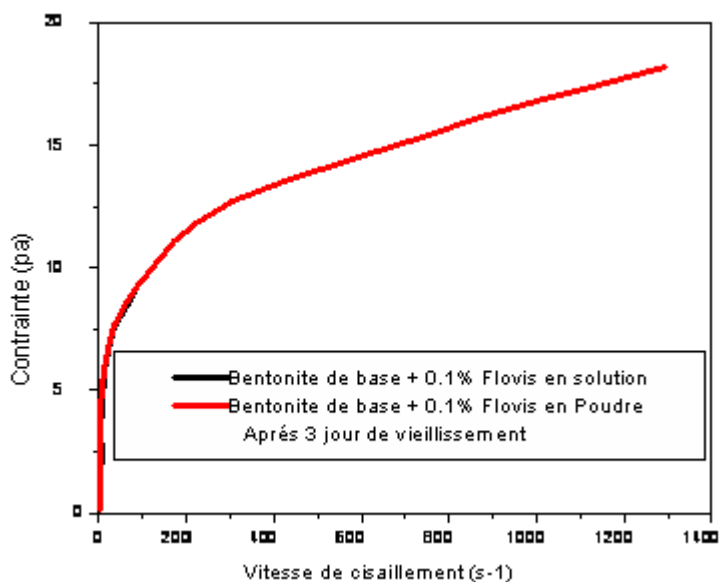
Les figures 6.1 (a), (b), (c) montrent que la viscosité du mélange bentonite-xanthane pour le cas d'ajout du xanthane à l'état poudre est légèrement supérieure au petites vitesses de cisaillement et sa diminuer dans le temps, Ceci peut être expliqué par l'homogénéisation pour cela le reste du travail la préparation des mélanges se faite en solution ou suivant le (**mode i**)



-a-



-b-



-c-

Figure 6. 1 (a, b, c) Courbes d'écoulement de deux mélanges bentonite –Xanthan en "solution" et en "poudre" âgés de 1 à 3 jours.

1.1 Effet de l'âge et de l'histoire mécanique:

La suspension de bentonite, a été préparée suivant le protocole décrit dans le paragraphe (V.3.1). Pour préparer les mélanges bentonite-Xanthane, nous avons d'abord préparé une suspension d'argile par la dispersion de la poudre de bentonite, à la concentration voulue, dans de l'eau distillée. L'homogénéisation est obtenue par agitation mécanique pendant 4 heures. On ajoute par la suite le Xanthane en poudre et / ou en solution, on agite en continu pendant 1 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Dans ces conditions à faible force ionique, la quantité de polymère adsorbé par les particules d'argiles atteint rapidement une valeur limite peu élevée [Ferret (1992) ; Tadros (1996)].

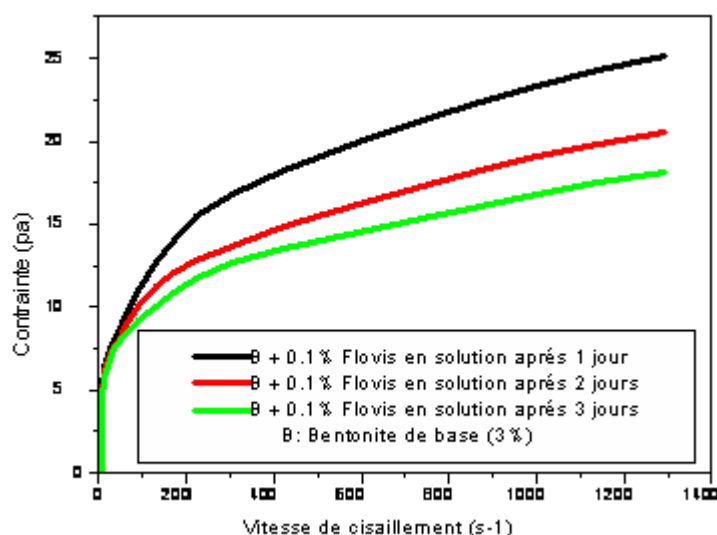


Figure (6. 2): Courbes d'écoulement des mélanges "bentonite –Xanthane" en solution âgés de 1 à 3 jours.

En plus du mécanisme d'adsorption, plusieurs autres paramètres interviennent, tels que l'histoire mécanique de la suspension. Nous avons suivi la même procédure que celle appliquée pour les suspensions de bentonite (sans additif), la figure (6.2) montre les résultats obtenus à 24 heures d'intervalle. Ces courbes d'écoulement sont obtenues pour le mélange bentonite (3%) –Xanthane (0.1%) prélevés après l'agitation quotidienne. Un rhéomètre à vitesse de cisaillement imposé (rhéoteste) a été utilisé. Avant le début du test, l'échantillon est laissé au repos sous la géométrie de mesure durant 10 minutes.

De même que pour le cas la suspension de bentonite sans additif (Fig.5.3) on remarque selon la figure (6.2) une différence remarquable de viscosité après les premiers jours. Cette différence diminue avec le temps.

1.2 Essais en écoulement:

Les tests d'écoulement ont été réalisés sur des mélanges à l'équilibre (préparés suivant le protocole décrit en §.V.3.1). Quatre échantillons de même concentration ont été préparés avec trois concentrations de Xanthane (flovis) (0.1, 0.2, 0.3%) La suspension est agitée pendant 1 heure avant de prélever l'échantillon. Ce dernier est alors laissé au repos, sous la géométrie de mesure, pendant 10 minutes avant d'effectuer la mesure. Sur la figure (6.3.a) sont tracés les rhéogrammes de : solutions de polymère (0.1, 0.2, 0.3 de xanthane) et la suspension de bentonite de base (3%) et des mélanges "bentonite 3% - (Xanthane 0.1, 0.2, 0.3)". Il est à noter que le pH de toutes les suspensions varie entre 9.5 et 10.8 ce qui montre que le milieu est toujours basique après l'ajout de l'additif. Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été mesurées, respectivement, à l'aide d'un rhéomètre à vitesse imposé

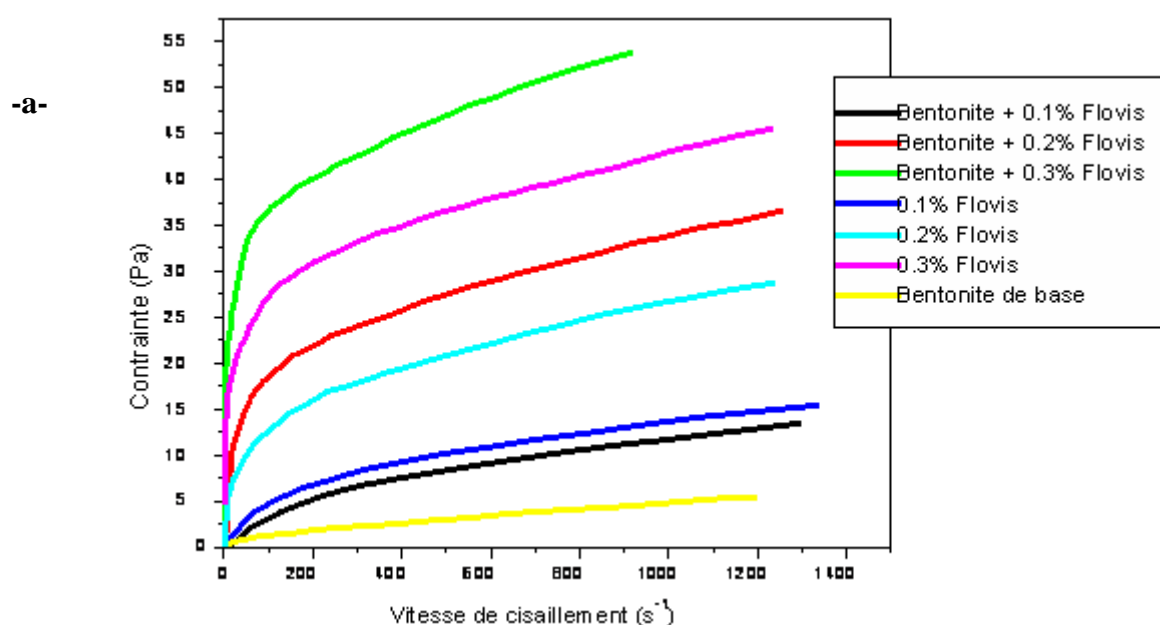
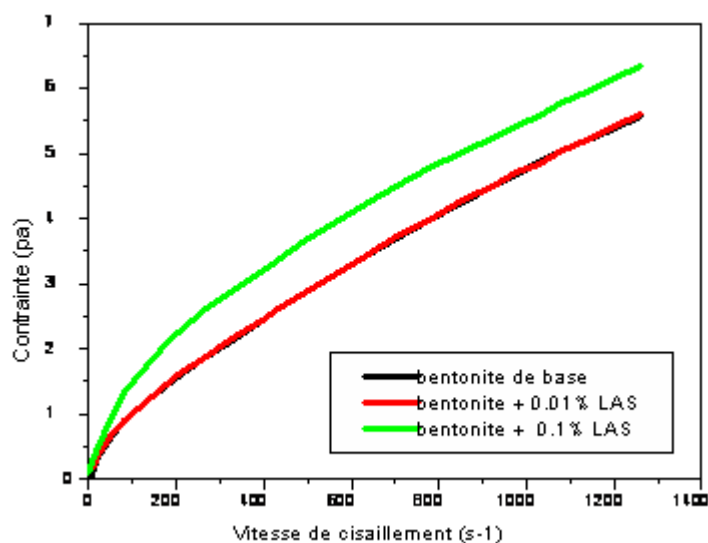


Figure (6. 3) –a- Rhéogrammes de la bentonite de base, des solutions aqueuses de Xanthane et des mélanges bentonite – (xanthane 0.1, 0.2, 0.3).



-b-

Figure (6.3) –b- Rhéogrammes de la bentonite de base, et des mélanges bentonite – (LAS 0.01, 0.1%)

Pour étudier l'effet des additifs sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite, des mélanges bentonite – (LAS), à deux différentes concentrations (0.01 et 0.1%) ont été préparés suivant le protocole décrit en (§.V.3.1). L'ajout et l'agitation du LAS de la même façon que le polymère.

On observe sur la figure 6.3.a, une petite variation entre le comportement de la solution de Xanthane (0,1%) et le mélange (bentonite (3%) – Xanthane (0.1%)). Lorsque l'on ajoute 0.1% de Xanthane à la suspension de bentonite de base, la variation de la viscosité de mélange diminue légèrement puis il y a une augmentation lorsque la concentration de xanthane augmente. Pour tenter d'expliquer ce comportement, on revient sur les conclusions de M'bodj *et al.* (2004). Ces auteurs ont montré qu'à 0% de NaCl, l'adsorption augmente avec la concentration de xanthane. Ils suggèrent que l'adsorption du polymère anionique (xanthane) est assurée par des forces de van der Waals et des liaisons d'hydrogène.

D'après Breen (1999), la quantité de polymère adsorbé est assurée par une fraction de segments de train. Lorsque l'on augmente la concentration de bentonite, la fraction de train adsorbé augmente et la quantité de polymère libre dans le système diminuera. Par conséquent, les contacts entre les chaînes de polymère diminuent aussi, ce qui entraîne la diminution de la viscosité de l'ensemble (en se basant sur le principe que dans ce type de systèmes c'est le contact polymère-polymère qui définit la rhéologie de l'ensemble).

Lorsque la concentration de la bentonite dépasse un certain seuil ($c \geq 3\%$), un autre paramètre entre en jeu : Il s'agit de l'encombrement du système colloïdal. Le frottement entre les particules solides inhomogènes (1-100 μm) devient plus important et le fluide résiste davantage au cisaillement.

Les rhéogrammes des solutions de Xanthane décrivent un comportement rhéofluidifiant où la viscosité augmente avec la concentration de polymère. A concentration égale, la viscosité apparente est supérieure à celle des solutions. Elle est toujours supérieure à celle de la suspension de bentonite de base. L'allure des courbes d'écoulement des mélanges est proche de celle des solutions de Xanthane avec un comportement en loi de puissance sur un très large domaine de vitesses de cisaillement. Cela a permis d'appliquer le modèle de Herschel-Bulkley.

On remarque que l'allure générale des courbes des mélanges bentonite-xanthane est identique à celle des solutions de polymère avec augmentation de la viscosité apparente et de la contrainte seuil. Il est intéressant de noter que le comportement rhéologique du polymère en solution prime sur celui de l'argile en suspension, c'est le polymère qui gouverne le comportement macroscopique de l'ensemble.

2. Discussion:

On a vu dans cette partie que lorsque l'on ajoute un polymère à une suspension d'argile, les interactions mènent à l'adsorption du polymère par les surfaces d'argile. Les interactions pendant l'adsorption ne sont que le résultat d'une compétition entre les forces de Van der Waals, les liaisons d'hydrogène et les forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion [M'bodj *et al.* (2004)]. Dans le cas des mélanges bentonite-Xanthane, on peut classer les interactions en deux grands groupes :

- Une interaction de type électrostatique entre les chaînes anioniques de polymère et les charges positives existant sur les bords des particules d'argile. Cette éventualité est improbable dans notre cas puisque à $\text{pH} \sim 10$, les bords et les faces des particules d'argiles sont chargés négativement [Luckham et Rossi (1999) ; Duràn *et al.* (2000)].

- Une interaction entre les charges négatives d'argile et le polymère anionique par l'une des trois possibilités suivantes : (i) l'échange ionique se produit entre les ions OH^- des surfaces d'argile et la partie anionique du polymère, (ii) des liaisons hydrogènes peuvent se former entre les particules d'argile et les chaînes de polymère ou (iii) le cation Ca^{2+} , ou tout autre cation existant naturellement dans la bentonite, peut établir des ponts électrostatiques entre la partie anionique du polymère et la surface de la particule d'argile [Yalçin *et al.* (2002)].

3. Couplage LAS- Xanthane dans une suspension de bentonite:

Dans cette partie, on s'intéresse à l'effet produit par l'addition simultanée d'un tensioactif (LAS) et d'un polymère (Xanthane) anioniques sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite. Nous présenterons les résultats d'une étude portant sur les propriétés rhéologiques des mélanges en régimes stationnaire (courbes d'écoulement).

Pour étudier l'effet de l'ajout du couple LAS-Xanthane sur le comportement rhéologique d'une suspension d'argile, une suspension de bentonite (sans additif) et des mélanges bentonite-(LAS, Xanthane et LAS-Xanthane) à différentes concentrations ont été préparés suivant le *mode i*. Le mélange bentonite-LAS-Xanthane est obtenu en ajoutant le Xanthane au mélange bentonite-LAS déjà homogénéisé avec une agitation de 1 heures supplémentaires, avec un pH qui variant entre 9 et 10.5. Chaque suspension est systématiquement agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure, et - pour les mesures rhéologiques- L'échantillon laissé au repos pendant 15 minute puis 10 minutes sous la géométrie de mesure.

La figure (6.4. a) montre les courbes d'écoulement de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-LAS, -Xanthane et -LAS-Xanthane. On observe que le tensioactif (LAS) à 0,01% ne change pas le comportement rhéologique de la suspension de base dans la gamme des vitesses de cisaillement étudiées. On rappelle que le comportement rhéologique du Xanthane en solution sur celui de l'argile en suspension (figure 6.3). La viscosité apparente des mélanges est supérieure à celle de la suspension de base et augmente avec la concentration du polymère. Le troisième mélange présenté sur la figure 6.4 (a) est composé comme suit :

Bentonite + LAS (0,02%) + Xanthane (0,1; 0,2 et 0.3%). On remarque que la présence d'une faible quantité de LAS permet d'augmenter la viscosité et la contrainte seuil des mélanges

bentonite- Xanthane d'une manière considérable. Cette augmentation reste stable après une certaine concentration de tensioactif. Ceci est confirmé par les courbes de la figure 6.4 (b) montrant le comportement viscosimétrique des mélanges bentonite + Xanthane + LAS à des concentrations de 0,01 ; 0,02 et 0.1% de LAS.

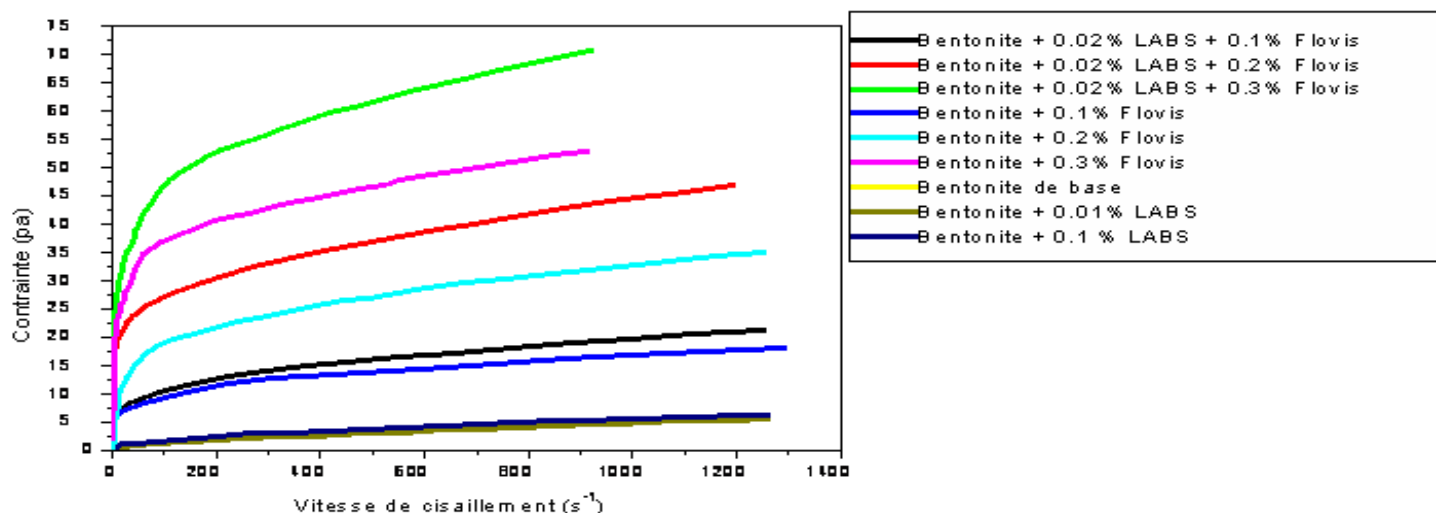
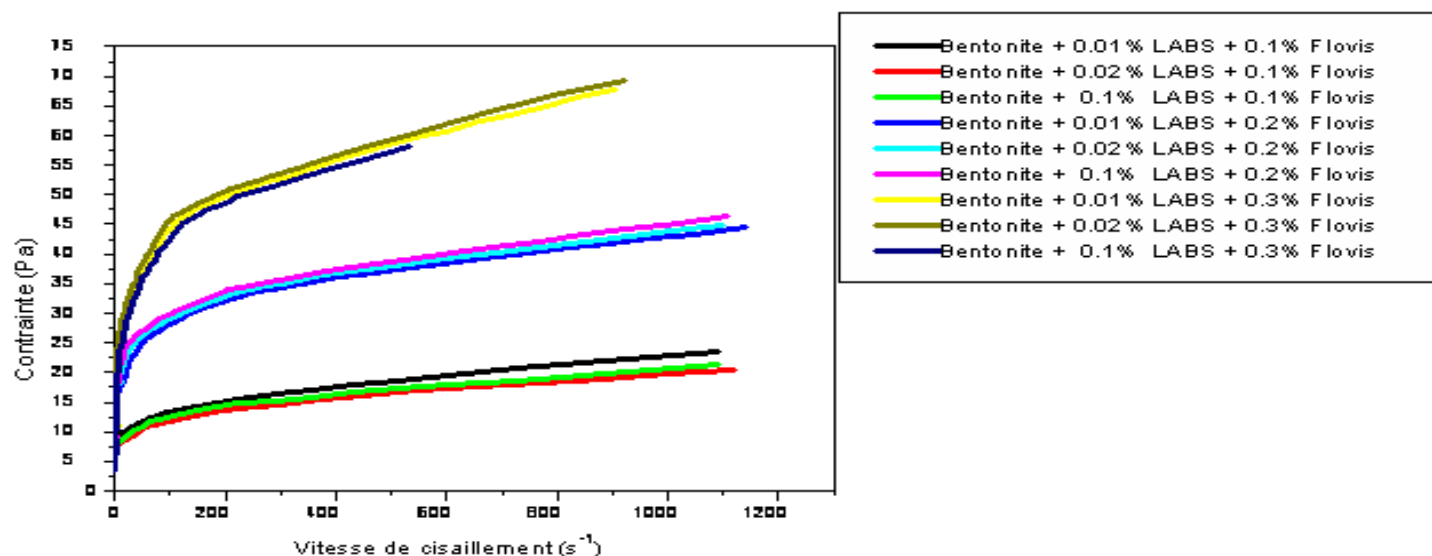


Figure (6.4) : (a) Rhéogrammes de la suspension de base et les mélanges bentonite-(LAS, Xantane et LAS-Xanthane).



(b) Rhéogrammes des mélanges bentonite-LAS-Xanthane à différentes concentrations de LAS (0,01 ; 0,02 et 0.1%) et de Xanthane (0,1 ; 0,2 et 0.3%).

4. Conclusion:

On a étudié dans ce chapitre l'effet de l'ajout de polymères anioniques xanthane (semi- rigide) sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite.

Nous avons traité l'ajout simultané de LAS et Xanthane dans la suspension de bentonite de base. Ces systèmes (bentonite-LAS- Xanthane) montrent une augmentation considérable de la viscosité, la contrainte seuil à partir d'une concentration très faible de LAS (0,02%). Au-delà de cette concentration, le comportement rhéologique des mélanges bentonite- LAS- Xanthane demeure stable pour une concentration de polymère constante.

5. Essais d'application des mélanges Bentonite-LAS-Xanthane dans les fluides de forage:

L'importance de cette partie de travail est d'étudier le comportement d'un nouveau système de fluide de forage à base d'eau préparé avec l'intégration d'un nouveau additif (tensioactif). A ce sujet, il est à rappeler que les fluides de forage à base d'eau conventionnels sont composés essentiellement d'un mélange de polymère, de bentonite et sans la présence de tensioactif. Notre objectif est d'étudier l'influence de ce nouveau additif sur les propriétés des fluides à base d'eau dans l'espoir d'apporter une amélioration dans les propriétés à savoir, les propriétés rhéologiques, de filtration, de stabilité thermique, ou d'inhibition

Le mode opératoire de préparation des formulations des boues est le même protocole de préparation des Couplage LAS-Xanthane dans une suspension de bentonite. Seulement l'ajout de PAC en solution et l'agitation des formulations se fait suivant les normes. Le mixage avec le Hamilton beach. La rhéologie avec rhéomètre recommandé par l'API (Fann 35 A) et un filtre presse API pour la mesure du filtrat (Voire figures 6,5; 6.6 et 6.7).



Fig. (6. 5) Mixeur Hamilton beach
filtre presse



Fig. (6. 6) Viscosimetre Fann 35



Fig. (6. 7) API

Formulation (I):

Tableau (VI.1).

	%	Caractéristique du fluide						Filtrat ml
		d	VP (cP)	VA (cP)	YP lb/100ft ²	Gel ₀ lb/100ft ²	Gel ₁₀ lb/100ft ²	
Bentonite	3	1.03	5	8	6	3	4	11
Xanthane	0.1							
PAC	0.5							

Formulation (II):

Tableau (VI.2).

	%	Caractéristique du fluide						Filtrat ml
		d	VP (cP)	VA (cP)	YP lb/100ft ²	Gel ₀ lb/100ft ²	Gel ₁₀ lb/100ft ²	
Bentonite	3	1.03	8	12	8	4	5	9.5
Xanthane	0.1							
PAC	1							
LAS	0.02							

Formulation (III):

Tableau (VI.3).

	%	Caractéristique du fluide						Filtrat ml
		d	VP (cP)	VA (cP)	YP lb/100ft ²	Gel ₀ lb/100ft ²	Gel ₁₀ lb/100ft ²	
Bentonite	3	1.03	9	14	12	5	6	9.5
Xanthane	0.2							
PAC	1							
LAS	0.02							

Formulation (IV):

Tableau (VI.4).

	%	Caractéristique du fluide						
		d	VP (cP)	VA (cP)	YP ² lb/100ft ²	Gel ₀ ² lb/100ft ²	Gel ₁₀ ² lb/100ft ²	Filtrat ml
Bentonite	3	1.03	9	18	22	7	8	9.5
Xanthane	0.3							
PAC	1							
LAS	0.02							

Les tableaux VI (1; 2; 3; 4) montrent que pour les formulations de boue On remarque que la présence d'une faible quantité de LAS permet d'augmenter la viscosité apparente et la contrainte seuil à 25% et l'ajout du xanthane (viscosifiant) fait augmenter la rhéologie des formulations d'une manière drastique.

Chapitre VII. L'endommagement de la roche réservoir.

1. Essais de déplacement par les fluides de forage	76
A. Procédure et Méthodologie	76
B. Endommagement par les fluides à base d'eau (WBM) water-based mud)	77
C. Etude des interactions argile-polymère et effet sur l'endommagement	79
Conclusion générale	83
Perspective	86
Bibliographie	87
Annexe	

Le problème de l'endommagement des réservoirs par les fluides de forage, ne peut être totalement évité à cause de la surpression nécessaire que doit exercer la colonne de boue sur le réservoir. Notre approche tentera non seulement d'appréhender l'impact des fluides de forage et des méthodes d'étude des processus d'endommagement des roches réservoirs, mais également l'incidence de cet endommagement sur la production pétrolière. Nous examinerons le colmatage par les fluides de forage avec l'étude de l'évolution de l'endommagement par les différents additifs utilisés. Ce phénomène est étroitement lié à la nature de la roche et aux interactions fluides de forage- roche.

Dans une première partie, quelques essais de déplacement par les fluides de forage sont réalisés sur des échantillons de roche (plugs) et des constatations sur la variation des perméabilités en fonction des différents additifs utilisés dans la formulation des fluides de forage.

Une deuxième partie portera sur l'analyse par diffraction des rayons X de quelques échantillons modèle tels que : bentonite en poudre, bentonite dans l'eau, et les mélanges bentonite- polymère, Kaolin en poudre, kaolin dans l'eau et les mélanges kaolin (xanthane, PAC) afin d'analyser le comportement de quelques minéraux, souvent rencontrés au niveau du réservoir, vis-à-vis des additifs conventionnels présents dans les fluides de forage. La bentonite est prise en tant qu'exemple d'une argile considérée la plus réactive comparativement aux autres minéraux argileux. La kaolinite est le type d'argile le plus abondant et causant les problèmes d'endommagement par les fines vu sa forme (hexagonale), sa faible réactivité et sa dimension.

1. Essais de déplacement par les fluides de forage:

A. Procédure et Méthodologie

Les essais sont réalisés sur des échantillons cylindriques (plugs) prélevés des carottes de la roche réservoir. Après élimination de la contamination par des opérations de lavage, une opération de saturation sous vide des plugs durant plus de 24h par une eau de gisement a été réalisée afin de simuler les conditions in situ de la roche réservoir.

Les tests de déplacement sont réalisés majoritairement dans des conditions statiques, à 80°C et, avec une différence de pression de 20 kgf/cm².

Détermination de la perméabilité initiale (K_i) : L'échantillon à étudier est placé dans le porte carotte de la cellule Hassler (Figure 7.1) sous une pression de confinement de 1500 psi. Un drainage au Soltrol 130 (huile isoparaffinique de référence) est effectué pendant un certain temps (avec un volume égal à environ dix fois le volume des pores). Après stabilisation de l'écoulement, une mesure de débit à chaud (80°C) permet de déterminer la perméabilité initiale (K_i) suivant la formule de DARCY :

$$K = \frac{Q\eta L}{\Delta P A} 1000$$

Equation (7.1).

K: Perméabilité (mD)

Q: Débit (mL/mn).

η: Viscosité du fluide (cP).

L: Longueur de l'échantillon (cm).

ΔP: *Différence de pression* (psi).

A : Surface de l'échantillon (cm²).

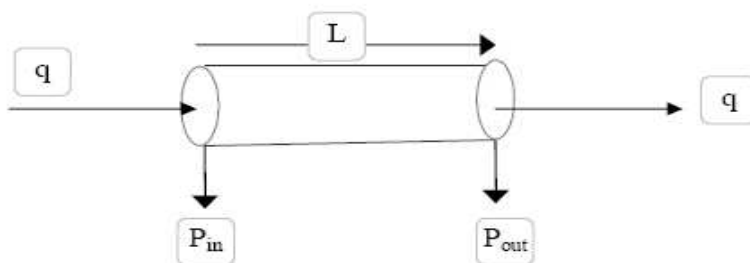


Figure (7.1) : Principe de l'équipement utilisé pour les essais de déplacement

Test de colmatage : la boue à tester doit être bien homogénéisée. La cellule de boue, le Porte carotte et tout le circuit est chauffé à 80°C. Une fois la température atteinte, le fluide de forage est injecté à travers l'échantillon sous pression. Le filtrat est prélevé à intervalles de temps réguliers et ceci pendant toute l'opération d'endommagement qui dure trois heures.

Détermination de la perméabilité finale (Kf) : L'échantillon ainsi colmaté par la boue subira un décolmatage à chaud par une circulation d'huile dans le sens production jusqu'à l'obtention d'un fluide en écoulement clair et stable. Le débit (Q) est mesuré, puis la perméabilité finale est calculée.

Le taux (pourcentage) de colmatage, C, est déterminé d'après l'équation (7.2) :

$$\%C = \frac{K_i - K_f}{K_i} \cdot 100 \quad \text{Equation (7.2)}$$

B. Endommagement par les fluides à base d'eau (WBM) Water-Based Mud :

En raison des problèmes causés par les fluides à base d'eau, une première série d'expériences a été réalisée avec l'utilisation d'échantillons perméables et relativement homogènes (grès de Berea). Ces échantillons de grès sont caractérisés par la présence de quartz qui est l'élément le plus abondant avec un pourcentage moyen de 66,17 %.

Le ciment est carbonaté (calcite et sidérite) et peu argileux localement. On constate également la présence de feldspath en faible pourcentage et souvent altéré, ainsi que la sidérite. Ces grès présentent une très bonne porosité de type intergranulaire interconnectée. Ils sont très poreux à ciment rare représenté par quelques plages de calcite et d'argile. Les grès utilisés présentent une grande perméabilité à l'air de l'ordre de 900 mD avec une porosité de 20%. Ils constituent donc un milieu poreux important très susceptible de colmatage (endommagement) par invasion du filtrat du fluide utilisé.

Les résultats des tests montrent des volumes de filtrats cumulés de l'ordre de 2 à 25mL de liquide; cela dépend bien sûr des fluides testés. Les plus grands volumes ont été obtenus avec les suspensions de bentonite à faible concentration (3g/L), alors que les suspensions de bentonite + polymère ont donné des volumes moins importants (Tableau. VII.1). Pour les mélanges (polymère + bentonite), le pourcentage de colmatage moyen est de l'ordre de 70%.

De plus, on remarque que les particules d'argile sont arrêtées très rapidement lors de la filtration, surtout dans des échantillons assez perméables (Grès de Berea), alors qu'on observe une filtration sélective des polymères qui peuvent pénétrer beaucoup plus profondément dans la roche. Certainement, cela est étroitement lié à la nature, aux dimensions, à la viscosité et à la charge du polymère en solution. Le polymère forme ainsi un film sur l'échantillon de roche et empêche l'écoulement du fluide. Le mélange argile-polymère donne la formation du cake.

Tableau (VII.1) : Résultats des tests de déplacement avec des fluides à base d'eau (WBM)

Ech.	K_{air} (mD)	Φ (%)	Epaisseur du cake (mm)	Filtrat cumulé (mL)	Système	C (%)
G.B	924	23,86	4	24,5	3g/L bentonite	75
G.B	941	21,59	3	15	30g/L bentonite	76,1
G.B	930	21,42	2,5	8	60g/L bentonite	75
G.B	945	22,38	1	5	30g/L bent.+ 1g/L XCD	-
G.B	938	24,68	1	5	30g/L bent.+1.5g/L XCD	-
G.B	924	22,22	1	5,5	30g/L bent.+ 2g/L XCD	-
G.B	941	22,77	2	6,5	30g/L bent.+ 2.5g/L XCD	-
G.B	964	23,98	1,5	7,5	30g/L bent.+3g/L XCD	-
G.B	955	25,01	1	4,5	30g/L bent.+ 3.5g/L XCD	-
G.B	964	24,20	1	3,5	30g/L bent.+ 4g/L XCD	-

G.B : Grès de Berea

XCD: Xanthane.

Bent: bentonite.

K_{air} : perméabilité à l'air en mD

Le taux ou pourcentage de colmatage (%C) est déterminé d'après l'équation (VII.2)

Φ : porosité en %.

Sharma (1985) et Cuiec (1987) ont montré que les fluides à base d'eau (WBM) n'affectent pas la mouillabilité du réservoir mais réduisent drastiquement la perméabilité de la roche. Ceci est dû à l'influence de la structure chimique des différents polymères qui tendent à s'adsorber sur les composés hydrophiles de la roche réservoir. L'endommagement par invasion du fluide dans la formation augmente la saturation en eau dans la roche.

Cet effet est plus important si les additifs du fluide ne sont pas retenus dans le cake mais envahissent profondément dans le réservoir (Argillier et al., 1999 ; Sharma, 1985 ; Sánchez et al., 2004 ; Audibert et Dalmazzone, 2006).

C. Etude des interactions argile-polymère et effet sur l'endommagement

D'une façon générale, les fluides émulsionnés sont souvent préconisés pour le forage de la phase réservoir. Cependant, vu les contraintes environnementales, on fait souvent appel à des fluides à base d'eau. La synthèse des mécanismes d'endommagement montre l'effet important des interactions roche-fluide sur l'endommagement de la roche réservoir. Dans cet objectif, nous avons opté pour la technique de diffraction des rayons X afin d'expliquer les phénomènes contribuant à cet endommagement. Les figures 7.2 et 7.3 regroupent les spectres obtenus pour les différents cas étudiés.

La bentonite utilisée est un échantillon de bentonite de Maghnia utilisée pour le forage pétrolier. On note en plus de la montmorillonite qui est le minéral principal [$\text{Na}_x (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$], la présence d'autres minéraux tels que : le Quartz (SiO_2), l'Orthoclase ($\text{K}_{0.94} \text{Na}_{0.06} (\text{Al}, \text{Si})_3 \text{O}_8$), l'Albite ($(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$), l'Illite ($\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9 (\text{OH})_3)$), la Kaolinite ($\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$), du sel : Halite (NaCl), et des carbonates : la Calcite (CaCO_3) et la dolomite ($\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$).

Au sujet de la Kaolinite, il s'agit d'une argile de référence de la CMS (Clay Mineral Society, USA).

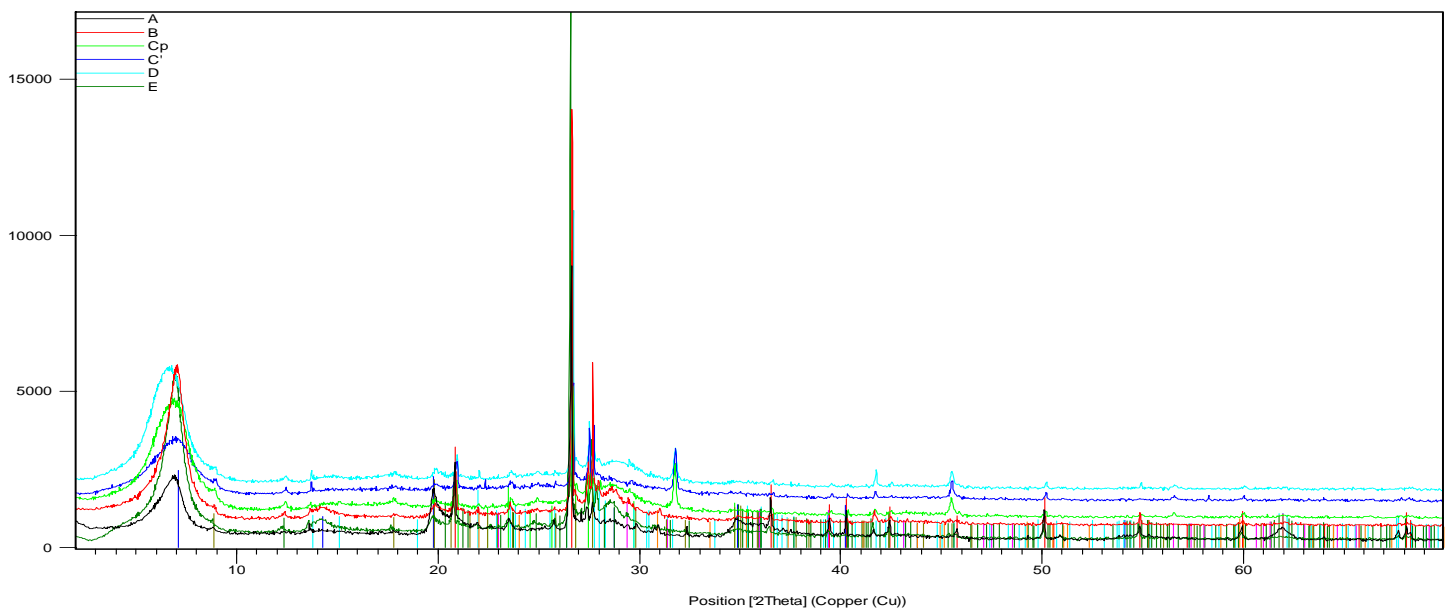


Figure (7. 2): Diffractogrammes des échantillons (A, B, C_p, C', D, E).

- A: Bentonite en suspension 3%.
- B: Bentonite en poudre.
- C_p: Bentonite + 0.1 Xanthane en poudre.
- C': Bentonite + 0.1 Xanthane en solution.
- D: Bentonite + 0.1 PAC.
- E: Bentonite + 0.1 LAS.

- Entre A et B, on remarque nettement la différence dans les distances, ce qui peut être expliqué par l'effet de l'hydratation sur l'échange des ions (insertion du sodium par un éventuel échange avec le calcium), donc B (12,91 Å) et A (12,37 Å). De même qu'une différence dans la cristallinité due au gonflement et à la bonne dispersion.
- Dans B il apparaît un pic relatif à la beidellite (argile sodique) confirmant l'insertion de Na (entre 6,17 et 6,30 Å) par effet d'humidification.
- Entre C_p et C' (Bentonite et XCD en poudre et en solution), on note une augmentation des distances par rapport à A (C_p : 12,75 Å) et encore un élargissement du pic pour le cas du C' (12,66 Å). Ce qui peut être lié à l'adsorption du XCD sur les argiles de la suspension de bentonite. Cette constatation est corroborée par les mesures de rhéologie du mélange Xanthane en poudre-suspension de bentonite où la viscosité est légèrement supérieure à celle du mélange Xanthane en solution. Cette variation peut

être expliquée par une différence dans les quantités adsorbées du XCD (Xanthane) pour les deux modes de mélange (ajout du polymère en solution et en poudre).

- Avec D (bentonite + PAC), la distance augmente (13,23A°) ce qui explique la possibilité d'une insertion du PAC par adsorption sur la suspension de bentonite. Un éventuel lien peut être signalé au sujet des propriétés de filtration du PAC et son rôle dans la formation du cake.
- Avec E (Bentonite+LAS), la distance est encore plus importante ce qui peut être expliquée par une bonne adsorption et intercalation du LAS dans la bentonite (12,50A°).

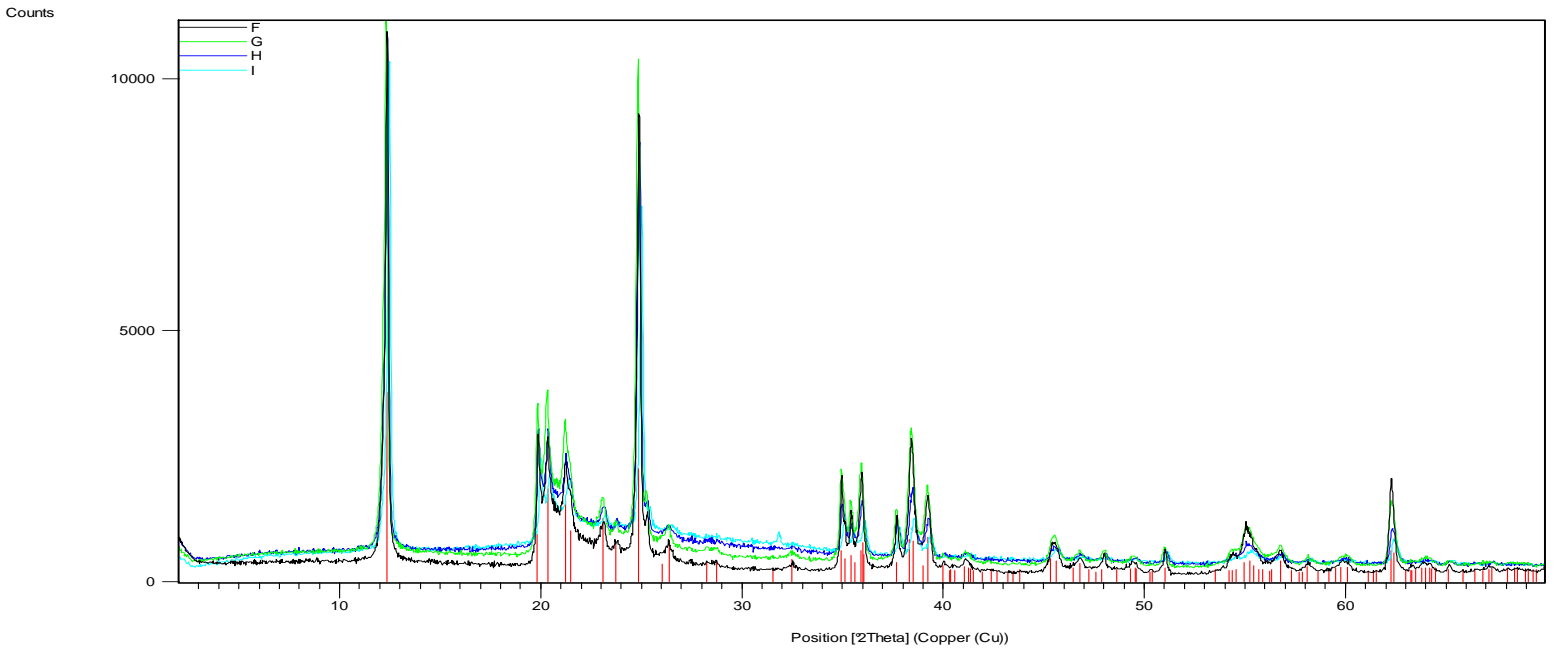


Figure (7. 3): Diffractogrammes des échantillons (Kaolin et Kaolin+additifs)

- F: Kaolin en poudre.
- G: Kaolin en solution aqueuse
- H: Kaolin + XCD en solution
- I: Kaolin + PAC en solution

Au sujet des interactions Kaolinite-additifs, on remarque qu'il n'y a pas de différence considérable dans les distances réticulaires obtenues. Les valeurs observées peuvent être liées principalement aux effets de l'hydratation. On rappelle que le kaolin est le type d'argile le plus abondant dans le réservoir et causant les problèmes d'endommagement par les fines vu sa forme et sa dimension. Cependant, les distances obtenues n'écartent pas l'éventualité d'une adsorption superficielle des polymères, d'où l'intérêt de suivre la cinétique d'adsorption et de rechercher des corrélations entre la quantité de polymère adsorbée et la variation des perméabilités.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE:

L'objectif principal de cette thèse était d'aboutir à une caractérisation des propriétés rhéologiques de complexes argile- additif, et de contribuer à comprendre la relation entre les propriétés rhéologiques mesurées et la structure microscopique de ces suspensions.

Nous avons commencé par une synthèse bibliographique sur les boues de forage et les mécanismes d'endommagement au niveau de réservoir avant mettre l'accent sur la microstructure et les propriétés colloïdales et rhéologiques des (i) suspensions de bentonite, (ii) solutions de polymère ou tensioactif, et (iii) mélanges bentonite-(polymère ou tensioactif). Il en ressort que la littérature actuelle est très riche de contributions traitant, d'une part, les propriétés rhéologiques de ces fluides à structure, et d'autre part, la nature des interactions entre leurs composantes.

Néanmoins, la relation entre les propriétés rhéologiques et la microstructure de ces suspensions n'a pas été bien établie, notamment pour les mélanges "argile- additif anionique" à faible force ionique. Ainsi, cette analyse bibliographique nous a servi à comprendre l'origine microscopique des propriétés rhéologiques des fluides étudiés [bentonite-(xanthane, LAS)], souvent utilisés dans la formulation des fluides de forage.

La partie expérimentale a été entamée par une étude rhéologique des suspensions de bentonite déstructurées. Le but était de mieux comprendre le système eau- bentonite, à concentrations d'application du fluide de forage (3, 6%), avant l'ajout de polymère et/ou de tensioactif. Dans cette partie, le comportement rhéologique de la suspension bentonite déstructurées suit le model de Herschel-Bulkley ($\tau=0$) avec une contrainte seuil quasi-nulle.

L'étude expérimentale du comportement rhéologique des mélanges bentonite–additif anionique a nécessité un travail préliminaire en utilisant un polymère type. Le xanthane (Flovis, $2 \cdot 10^6$ g/mole) qui à été choisi vu son large utilisation dans la formulation des boues de forage. Le comportement rhéologique de xantane permet d'appliquer le modele de Herschel-Bulkley par contre pour le PAC peut penser à celui Ostwald-de au le modèle d'Herschel-Bulkley ($\tau=0$).

Le sixième chapitre de ce mémoire a été dédié à l'étude expérimentale de l'effet de l'ajout d'additifs anioniques sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite : un polymère semi-rigide (gomme de xanthane) et un tensioactif (LAS), à différentes

concentrations. Nous avons montré que la nature structurale de l'additif agit directement sur le comportement d'écoulement des suspensions étudiées. Ces résultats pourraient être liés au phénomène d'adsorption mais aussi à l'importante résistance au cisaillement due à l'état structurel rigide du xanthane. Dans le cas de l'ajout de LAS, nous pensons surtout à l'effet stérique sur les particules d'argile [Benchabane. A et Bekkour. K (2006)].

- (a) Associé généralement au système argile – tensioactif, qui est à l'origine des observations. Dans ce cas, on parle dans la littérature des mêmes possibilités pour les systèmes bentonite-(Xanthane), c'est-à-dire : des échanges ioniques entre les ions OH^- des surfaces d'argile et la partie anionique des polymères, des liaisons d'hydrogène ou des ponts cationiques entre la partie anionique de l'additif et la surface de la particule argileuse [Benchabane et Bekkour (2005a) ; (2006)].
- (b) Dans la deuxième partie, nous avons traité l'ajout simultané de LAS et Xanthane dans la suspension de bentonite de base. Ces systèmes (bentonite- LAS-Xanthane) montrent une augmentation considérable de la viscosité et la contrainte seuil à partir d'une concentration très faible de LAS (0,02%). Au-delà de cette concentration, le comportement rhéologique des mélanges bentonite-LAS-Xanthane demeure stable pour une concentration de polymère constante.
- (c) La dernière partie de ce chapitre a porté sur application des mélanges étudiés précédemment dans les formulations de boue de forage. On constate que la présence d'une faible quantité de LAS permet d'augmenter la viscosité apparente et la contrainte seuil à 25% et l'ajout du xanthane (viscosifiant) fait augmenter la rhéologie des formulations d'une manière drastique.

Pour le dernier chapitre une partie a été consacrée pour évaluation de l'endommagement des réservoirs par les fluides de forage à base d'eau, les essais de déplacement ont été réalisés sur des échantillons cylindriques prélevés des carottes de la roche réservoir et une deuxième partie sur l'analyse par diffraction des rayons X de quelques échantillons modèle tels que : bentonite le Kaolin, la bentonite est prise en tant qu'exemple d'une argile considérée la plus réactive comparativement aux autres minéraux argileux. La kaolinite est le type d'argile le plus abondant

et causant les problèmes d'endommagement par les fines, on a constaté que la bentonite peut gonflé et causé l'endommagement jusqu'au 75%. Par contre le kaolin ne gonfle pas.

Perspective (recommandation):

Ce travail pourrait être approfondi et complété, notamment dans plusieurs directions:

- étudier le comportement rhéologique de ces suspensions argileuses dans leurs états restructuré ainsi l'aspect viscoélastique, les essais de fluage et d'oscillations des suspensions étudiées.
- Pour l'affinité du travail l'utilisation de différents masse moléculaire de polymère et voir l'effet sur la rhéologie avec le changement de l'ordre d'ajout (polymère- bentonite, bentonite-polymère)
- Voir l'effet des sels sur la rhéologie des polymères seule et sur les mélanges (bentonite-polymère) et (bentonite- polymère- tensioactif).
- Etudier l'effet
 - 1- Des polymères et le tensioactif (LABS) seule sur la mouillabilité de la roche
 - 2- Des mélange et voir l'effet de synergisme polymère tensioactif.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

A

- Alemdar, A., N. Güngör and F. B. Erim, "Effect of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate on the flow behavior of purified bentonite dispersion" *Journal of Materials Science Letters* **22**, 89-90 (2003).
- Alemdar, A., N. Oztekin, N. Gungor, O. I. Ece and F. B. Erim, "Effects of polyethyleneimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions" *Colloids Surf. A* **252**, 95-98 (2005a).
- Alemdar, A., N. Güngör, O. I. Ece and O. Atici, "The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG" *J. Mater. Sci.* **40**, 171-177 (2005b).
- Auboiroux, M., "Affinité de différents cations métalliques (Co²⁺, Ni²⁺, Cu¹⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications.," **Thèse** de l'Université de d'Orléans (1998).

B

- Barnes, H. A., J. F. Hutton and K. Walters, "An Introduction to Rheology" Elsevier Science Publishers B.V (1989).
- Baudez, J. C., "Rhéologie et physico-chimie des boues résiduelles pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage," **Thèse** de doctorat de l'ENGREF (2001).
- Ben Brahim, J., "Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillettes dans les hydrates homogènes à deux couches d'eau de la beidellite Na," **Thèse** de doctorat de l'Université d'Orléans (1985).
- Benchabane, A. et K. Bekkour " Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles -polymères. Effets de l'ajout de polymères" **Thèse** de doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I (2006).
- Benna, M., N. Kbir-Arighuib, A. Magnin and F. Bergaya, "Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 442-455 (1999).
- Ben Rhaïem, H., D. Tessier and C. H. Pons, "Comportement hydrique et evolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques" *Clay Minerals* **21**, 9-29 (1986).
- Bereket, G., A. Z. Arog and M. Z. Ozel, "Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite" *J. Colloid Interface Sci.* **187**, 338-343 (1997).
- Bérend, I., "Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95," **Thèse** d'Université (Institut National Polytechnique de Lorraine) (1991).
- Besq, A., "Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil," **Thèse** de doctorat de l'Université de Poitiers (2000).
- Bingham, E. C., "Fluidity and plasticity" McGraw-Hill (1922).
- Bird, R. B., R. C. Armstrong and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids" Wiley, New York (1987).

Bibliographies

Bonifas, J. L., "Contribution à l'étude de la viscosité de suspensions de bentonite," **Thèse** de doctorat de l'ULP (1998).

Bradley, W. F., R. E. Grim and G. F. Clark, "A study of the behavior of montmorillonite on wetting" *Zeitschrift für Kristallographie* **97**, 260-270 (1937).

Breen, C., "The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites" *Appl. Clay Sci.* **15**, 187- 219 (1999).

C

Caenn, R. and G. V. Chillingar, "Drilling fluids: State of the art" *J. Petrol. Sci. Eng.* **14**, 221-230 (1996).

Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, **Tomes 1 et 2**, 184p et 189p (1982).

Cartalos, U., P. Baylocq, J. Lecourtier and J.-M. Piau, "Caractérisation rhéologique et modélisation structurale des systèmes argile-polymère" *Revue de l'institut français du pétrole* **52**, 285-297 (1990).

CD manual of drilling fluids, MI-SWACO.

CD Schlumberger « introduction au forage pétrolier ».

Chang, S. H., R. K. Gupta and M. E. Ryan, "Effect of the adsorption of polyvinyl alcohol on the rheology and stability of clay suspensions" *J. Rheol.* **36**, 273-287 (1992).

Claesson, P. M., M. A. G. Dahlgren and L. Eriksson, "Forces between polyelectrolyte-coated surfaces: relations between surface interaction and floc properties" *Colloid. Surf. A* **93**, 293-303 (1994).

Corvisier, P., "Ecoulement de fluides thixotropes dans des conduites droites ou présentant des singularités," **Thèse** de doctorat de l'Université Henri Poincaré (2001).

Couarraze, G. and J. L. Grossiord, "Initiation à la rhéologie" 3e éd., Tec & Doc Lavoisier, 300p. (2000).

Cross, M. M., "Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems" *J. Colloid Sci.* **20**, 417-437 (1965).

Cuiec, L.E. "The effect of drilling fluids on rock surface properties". SPE Pap. 15707, presented at the fifth SPE Middle east oil Show, Manama, Bahre in, Mach 7-10 (1987).

D

Daoud, M. and C. E. Williams, "Soft Matter Physics" Springer-Verlag (1999).

Darley, H.C.H. et Gray, G.R. Composition and properties of drilling and completion fluids. 5th Ed., Gulf Professional Publishing, Houston, TX, 630p (1988).

Dau, J. and G. Lagaly, "Surface Modification of Bentonites. II. Modification of Montmorillonite with Cationic Poly(ethylene oxides)" **71**, 983-1004 (1998).

De Gennes, P. G., "Polymers at an interface; a simplified view" *Advances in Colloid and Interface Science* **27**, 189-209 (1987).

De Gennes, P. G., "Scaling Concepts in Polymer Physics" Cornell University Press (1979).

Didier, G., "Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision," **Thèse** de l'Université Claude Bernard, Lyon (1972).

Bibliographies

Drappier, J., "Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement dans les fluides complexes," **Thèse** de doctorat de l'Université Paris VII (2004).

Duràn, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* **229**, 107-117 (2000).

E et F

Ece, Ö. I., N. Güngör and A. Alemdar, "Influences of Electrolytes, Polymers and a Surfactant on Rheological Properties of Bentonite-Water Systems" *J. Incl. Phenom. Macro.* **33**, 155-168 (1999).

Edali, M., M. N. Esmail and G. H. Vatistas, "Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions" *J. Appl. Polym. Sci. Rheol.* **79**, 1787-1801 (2001).

Egloffstein, T. A., "Natural bentonites--influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs" *Geotextiles and Geomembranes* **19**, 427-444 (2001).

Esquenet, C., "Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semirigides et de polysaccharides associatifs," **Thèse** de doctorat de l'Université Joseph Fourier (2003).

Faisandier, K., "Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement," **Thèse** de l'Université de d'Orléans (1997).

Feret, B., "Interactions dans les systèmes montmorillonite/Carboxyméthylcellulose : application aux fluides de forage," **Thèse** de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (1992).

Ferguson, J. and Z. Kemplowski, "Applied Fluid Rheology" Elsevier Applied Science, 323p. (1991).

G et H

Garcia C., Parigo P., « *Boues de Forage* », Institut Français du Pétrole (I.F.P), société des éditions Technip, (1968).

Ghannam, M. T. and M. N. Esmail, "Rheological properties of carboxymethyl cellulose" *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 289-301 (1997).

Glaeser, R., "Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables.," **Thèse** de doctorat d'état de Université Paris VI (1953).

Gómez-Díaz, D. and J. M. Navaza, "Rheological characterization of aqueous solutions of the food additive carboxymethyl cellulose" *EJEAFChem* **1**, 12-22 (2002).

Güngör, N., A. Alemdar, O. Atici and I. O. Ece, "The effect of SDS surfactant on the flow and zeta potential of bentonite suspensions" *Mater. Lett.* **51**, 250-254 (2001).

Heinz, A., R. Hermanns Stengele and M. Pltze. Rheological properties of bentonite suspensions modified with polymers. *Annual transactions of the Nordic rheology society* 2004, p. 221-226.

Hendricks, S. B., R. A. Nelson and L. T. Alexander, "Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Cations" *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1457-1464 (1940).

Herschel, W. H. and R. Bulkley, "Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollosungen" **39**, 290-300 (1926).

Bibliographies

Herzhaft, B., « Les fluides de forage : un exemple de fluides complexes industriels », 36ème colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie (GFR 2001), Marne-la-Vallée France, 10-12 octobre (2001).

I, J et K

Isci, S., E. Günister, . I. Ece and N. Gungor, "The modification of rheologic properties of clays with PVA effect" *Mater. Lett.* **58**, 1975-1978 (2004).

Isci, S., F. S. Guner, O. I. Ece and N. Gungor, "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant" *Prog.Org. Coat.* **54**, 28-33 (2005).

Israelachvili, J., "Intermolecular and surface forces" Academic Press, London, second edition (1992).

Janek, M. and G. Lagaly, "Interaction of a cationic surfactant with bentonite: A colloid chemistry study" *Colloid Polymer Sci.* **281**, 293-301 (2003).

Jasim Ahmed, H.S. Ramaswamy "Effect of high-hydrostatic pressure and concentration on rheological characteristics of xanthan gum", *Food Hydrocolloids* 18, 367–373, 2004.

Jozja, N., "étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).

Kozaki, T., A. Fujishima, N. Saito, S. Sato and H. Ohashi, "Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite" *Engineering Geology* **81**, 246-254 (2005).

L

Landriot G., « Fluide de forage », édition Technip (1968).

Langmuir, D., "Aqueous Environmental Geochemistry" Prentice Hall, 600p (1997).

Laribi, S., J.-M. Fleureau, J.-L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib, "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol. Acta* 44, 262-269 (2005).

Larson, R. G., "The structure and rheology of complex fluids" Oxford University Press edition (1999).

Le Pluart, L., "Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).

Le Pluart, L., J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J.-F. Gerard, "Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors" *Appl. Clay Sci.* 25, 207-219 (2004).

Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92 (1999).

M, N et O

M'bodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan" *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 675-684 (2004).

Bibliographies

- Mering, J. and A. Oberlin, "The smectites" in "The Electron-Optical Investigation of Clays". J. A. Gard Eds., Mineralogical Society, London. p195 (1971).
- Mering, J., "L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée." *Acta Cryst.* **2**, 371-377 (1949).
- Melton, L.D. & al. " Covalent structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*: evidence from partial hydrolysis studies ", *Carbohydrate Research*, vol. 46, 245-257 (1976).
- Mitchell, J. R., "Rheology of polysaccharides solutions and gels" In *Polysaccharides in foods*, J.M.V. Blanshard and J.R. Mitchell, eds, 51-72, Butterworth, London (1979).
- Mongondry, P., "Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs," Université du Maine - Le Mans (2003).
- Mortensen, J. L., "Adsorption of hydrolysed polyacrylonitrile on kaolinite. In: Swineford, A. (Ed.) , *Clays and Clay Miner.*, Proc. 9th Natl. Clay Conf., West Lafayette, IN. Pergamon, New York, pp." 530-545 (1962).
- Mpofu, P., J. Addai-Mensah and J. Ralston, "Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions: effect of polymer structure type" *Minerals Engineering* **17**, 411-423 (2004).
- Muñoz, J., N. E. Hudson, G. Vélez, M. C. Alfaro and J. Ferguson, "Rheological behaviour of spraydried egg yolk/xanthan gum aqueous dispersions" *Rheol. Acta* **40**, 162-175 (2001).
- Norrish, K., "The swelling of montmorillonite" *Disc. Faraday Soc.* **18**, 120-134 (1954).
- Ostwald, W., "About the rate function of the viscosity of dispersed systems" **36**, 99–117 (1925).
- P et R**
- Pédro, G., "Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)". Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p, 47-64 (1994).
- Pons, C. H., "Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eausmectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron," **Thèse** de doctorat de L'Université d'Orléans (1980).
- Pons, C. H., F. Rousseaux and D. Tchoubar, "Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites; I, Etude du système eaumontmorillonite- Na en fonction de la température" *Clay Minerals* **16**, 23-42 (1981).
- Pons, C. H., F. Rousseaux and D. Tchoubar, "Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites; II, Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température" *Clay Minerals* **17**, 327-338 (1982).
- Pons, C. H., H. Ben Rhaiem, D. Tessier and C. Clinard, "Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux" dans "Micromorphologie des sols, Proc. VII Int. Meet. Micromorphology", 37-42 (1987).
- Pusch, R., "Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite" *Can.Geotech. J.* **19**, 381-387 (1982).

Bibliographies

- Ramos-Tejada, M. M., J. De Vicente, A. Ontiveros and J. D. G. Durón, "Effect of humic acid adsorption on the rheological properties of sodium montmorillonite suspensions" *J. Rheol.* **45**, 1159-1172 (2001).
- Ramos-Tejada, M. M., A. Ontiveros, R. del Carmen Plaza, A. V. Delgado and J. D. G. Durón, "A rheological approach to the stability of humic acid/clay colloidal suspensions" *Rheol. Acta* **42**, 148-157 (2003).
- Roberts, G. P., H. A. Barnes and P. Carew, "Modelling the flow behaviour of very shear-thinning liquids" **56**, 5617-5623 (2001).
- Rossi, S., P. F. Luckham and T. F. Tadros, "Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺-montmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer ethyleneoxide and polypropylene oxide-polyethylene oxide ABA copolymers" *Colloids Surf. A* **215**, 1-10 (2003a).
- Rossi, S., P. F. Luckham, N. Green and T. Cosgrove, "NMR solvent relaxation studies of Na⁺-montmorillonite clay suspensions containing non-ionic polymers" *Colloids Surf. A* **215**, 11-24 (2003b).
- Ryaen, C., George V. et Chillingar, "Drilling fluids : state of the art, *Journal of petroleum science and engineering* **14**, 221- 230 (1996).

S

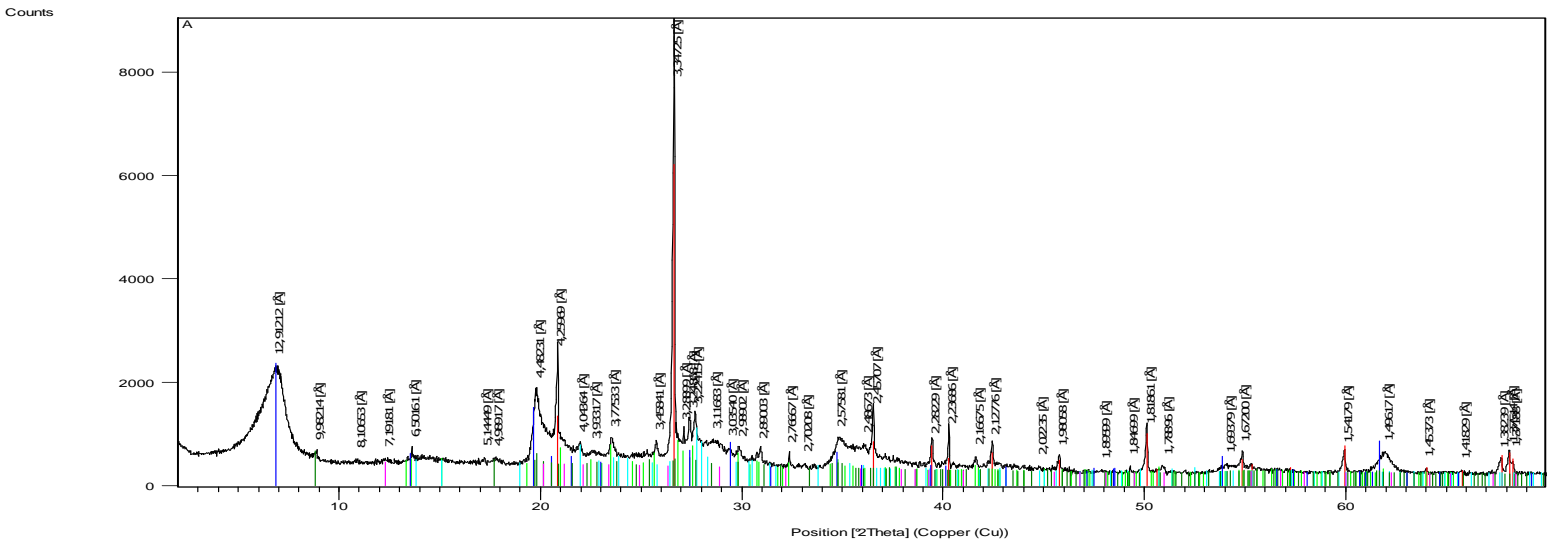
- Schmidt, G., A. I. Nakatani, P. D. Butler, A. Karim and C. C. Han, "Shear Orientation of Viscoelastic Polymer-Clay Solutions Probed by Flow Birefringence and SANS" *Macromolecules* **33**, 7219-7222 (2000).
- Schmidt, G., A. I. Nakatani and C. C. Han, "Rheology and flow-birefringence from viscoelastic polymer-clay solutions" **41**, 45-54 (2002).
- Senthil Kumar A, Vikas Mahto & Sharma V P "Behaviour of organic polymers on the rheological properties of Indian bentonite-water based drilling fluid system and its effect on formation damage", *Indian Journal of Chemical technology*, Vol. 10, pp. 525-530, September (2003).
- Sharma, M. Surfactant in polymer-based drill-in fluids results in an increase in relative permeability when it is compared to the same systems, SPE no 14302, in: proceedings of the SPE Annual Technical Conference and exhibition, Las Vegas, Nevada, September 22-25 (1985)
- Simon, J.-L., "Gomme xanthane : agent viscosant et stabilisant" *Techniques de l'Ingénieur, traité Agroalimentaire* **F3**, F4300 1-8 (2001).
- Simon, S., D. Le Cerf, L. Picton and G. Muller, "Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: a SEC-MALLS study of molar masses influence" *Colloids Surf. A* **203**, 77- 86 (2002).
- SOR, "The Minutes of the Meeting of the Society of Rheology, Held at the Wardman-Park Hotel, Washington, D. C., December 19--20, 1929" *J. Rheol.* **1**, 211 (1930).
- Southwick, J. G., A. M. Jamieson and J. Blackwell, "Quasi-Elastic Light Scattering Studies of Semidilute Xanthan Solutions" *Macromolecules* **14**, 1728 - 1732 (1981).
- Swartzen-Allen, S. L. and E. Matijevic, "Surface and colloid chemistry of clays" *Chem. Rev.* **74**, 385- 400 (1974).

T, V et Y

Bibliographies

- Tadros, T. F., "Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions" *Adv. Colloid Interface Sci.* **68**, 97-200 (1996).
- Tadros, T., "Interaction forces between particles containing grafted or adsorbed polymer layers" *Adv. Coll. Int. Sci.* **104**, 191-226 (2003).
- Tessier, D., "Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Application à l'étude de 4 pâtes argileuses "calciques" en voie de dessiccation," **Thèse** ingénieur CNAM, Paris (1975).
- Tombàcz, E. and M. Szekeres, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes" *Appl. Clay Sci.* **27**, 75-94 (2004).
- Touret, O., C. H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy, "Etude de la repartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau" *Clay Minerals* **25**, 217-233 (1990).
- Viallis-Terrisse, H., "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.," Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne (2000).
- Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" Ed. Inter science, New York (1963).
- Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" Willey, New York (1977).
- Yalçın, T., A. Alemdar, ض. I. Ece and N. Güngr, "The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants" *Mater. Lett.* **57**, 420-424 (2002).
- Y. Peysson, "Solid/Liquid Dispersions in Drilling and Production". *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 59, No. 1, pp. 11-21 (2004).

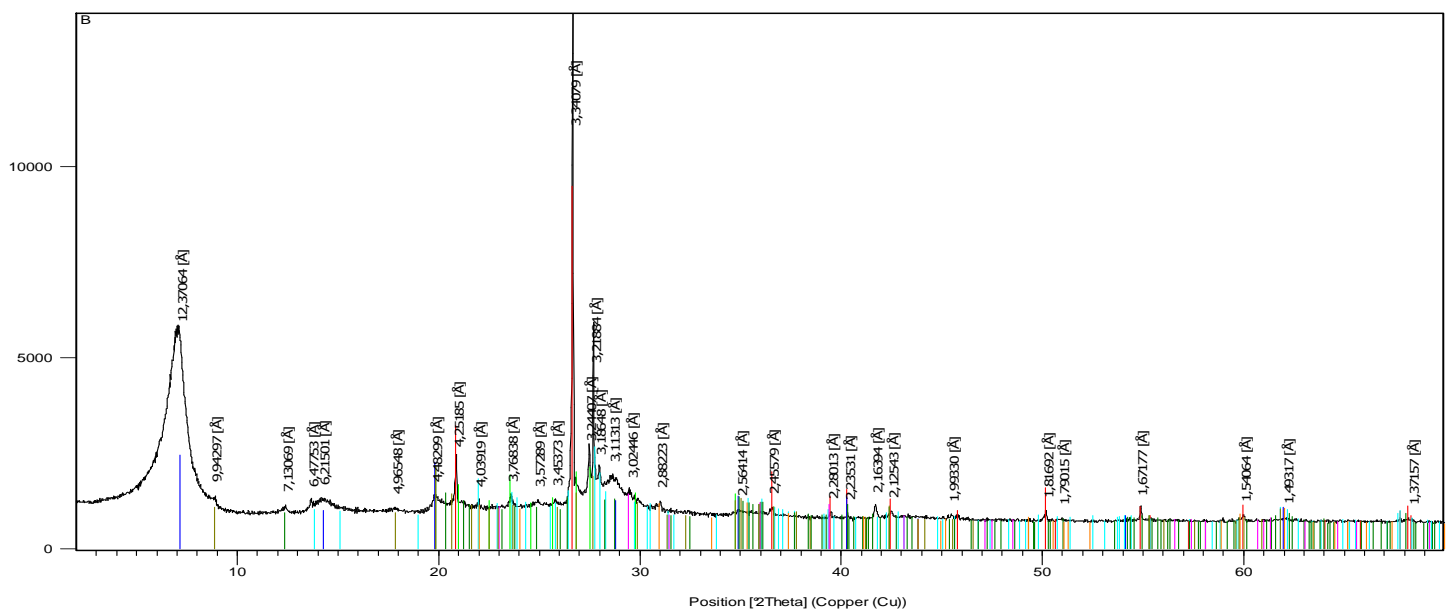
Annexe



Diffractogrammes du Bentonite en poudre (A).

1	Quartz	Si O_2
2	Orthoclase	$(\text{K}_{0.94} \text{Na}_{0.06}) (\text{Al Si}_3 \text{O}_8)$
3	Montmorillonite	$\text{Na}_x (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot z \text{H}_2 \text{O}$
4	Albite, calcian, ordered	$(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$
5	Illite	$\text{K} (\text{Al}_4 \text{Si}_2 \text{O}_9 (\text{OH})_3)$
6	Kaolinite	$\text{H}_4 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_9$
7	Calcite	Ca C O_3

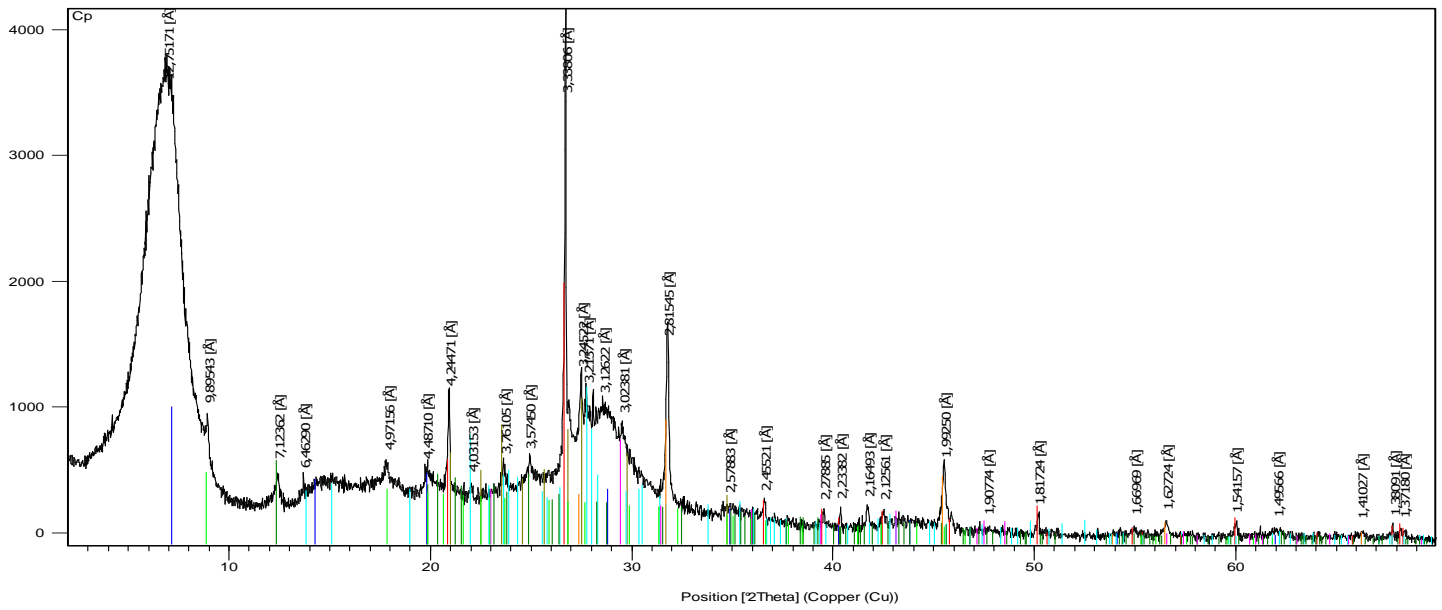
Probablement présence de zéolithe en trace



Diffractogrammes du Bentonite en suspension 3% (B).

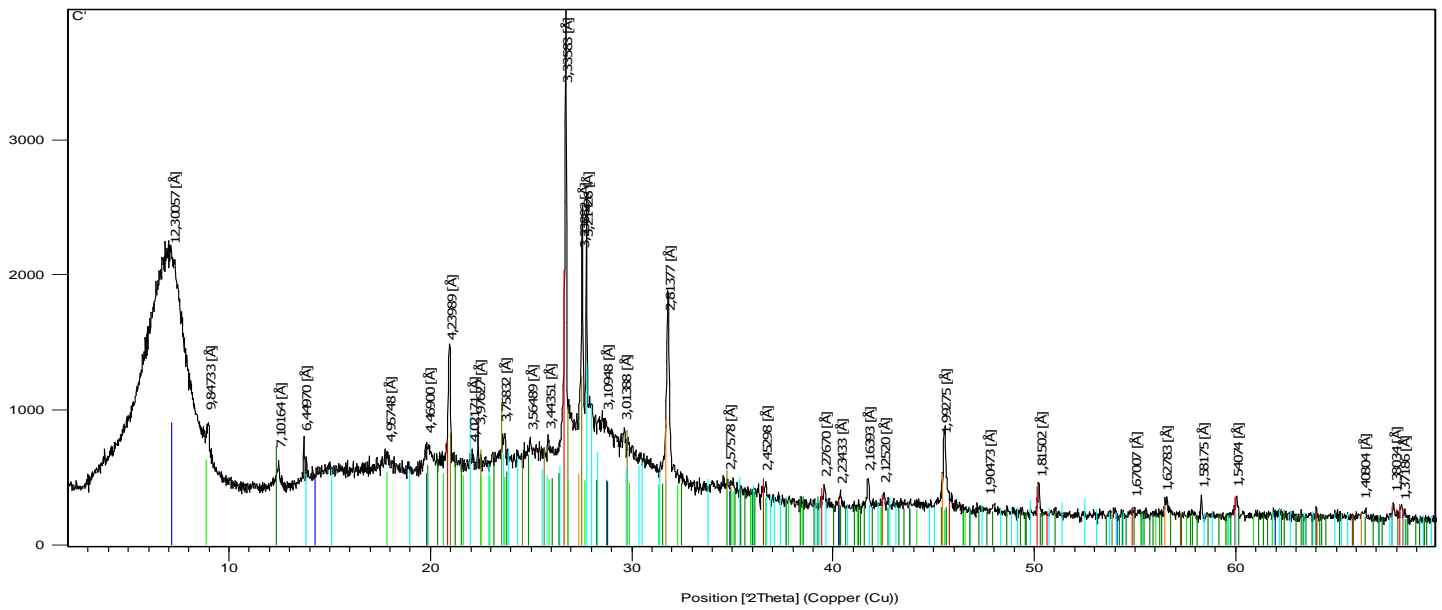
- 1 Quartz, syn Si O_2
- 2 Orthoclase $\text{K (Al , Fe) Si}_2 \text{ O}_8$
- 3 Albite, calcian, ordered $(\text{ Na , Ca) (Si , Al)}_4 \text{ O}_8$
- 4 Beidellite-12A $\text{Na}_{0.3} \text{ Al}_2 (\text{ Si , Al)}_4 \text{ O}_{10} (\text{ O H)}_2 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O}$
- 5 Kaolinite 1\ITA\RG $\text{Al}_2 (\text{ Si}_2 \text{ O}_5) (\text{ O H)}_4$
- 6 Illite $\text{K Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ Al O}_{10} (\text{ O H)}_2$
- 7 Dolomite $\text{Ca Mg (C O}_3 \text{)}_2$
- 8 Calcite, syn Ca C O_3

Counts



Diffractogrammes du Bentonite + 0.1 Xanthane en poudre (c_p).

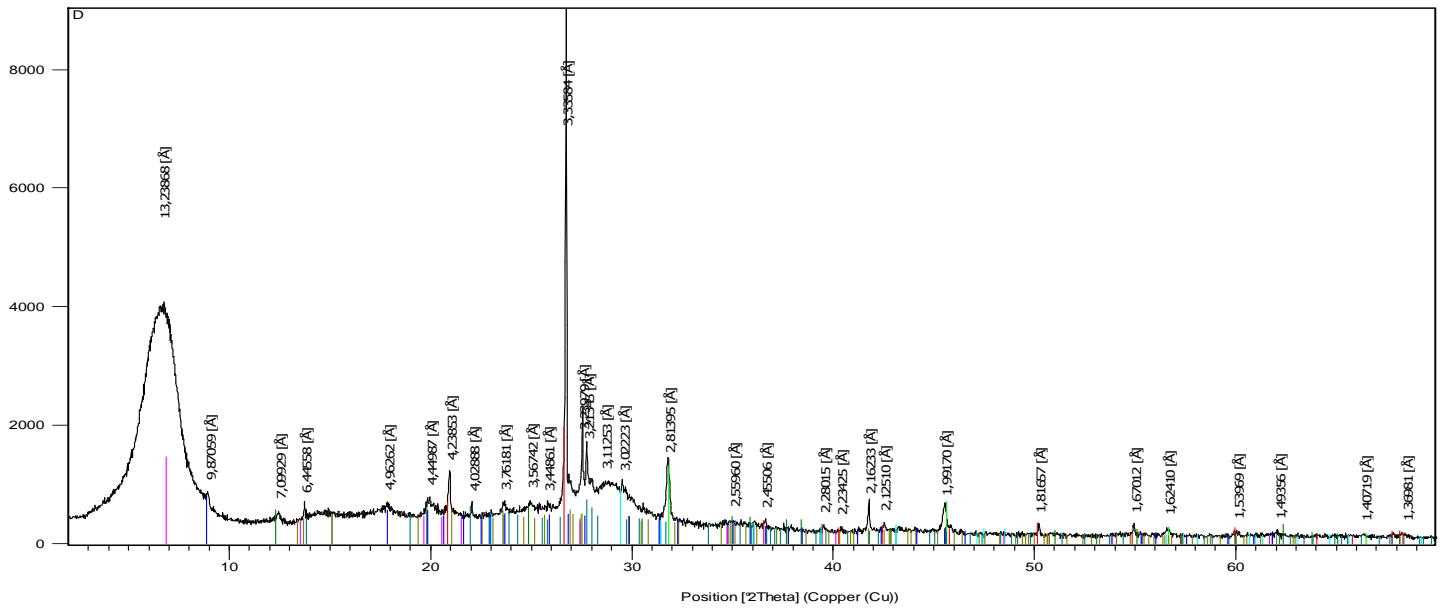
1	Quartz	Si O ₂
2	Orthoclase	K (Al , Fe) Si ₂ O ₈
4	Albite	(Na , Ca) (Si , Al) ₄ O ₈
4	Beidellite-12A	Na _{0.3} Al ₂ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ! 2 H ₂ O
5	Kaolinite 1\ITA\RG	Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄
6	Illite	K Al ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂
7	Calcite	CaCO ₃
8	Halite	Na Cl



Diffractogrammes du Bentonite + 0.1 Xanthane en solution (C').

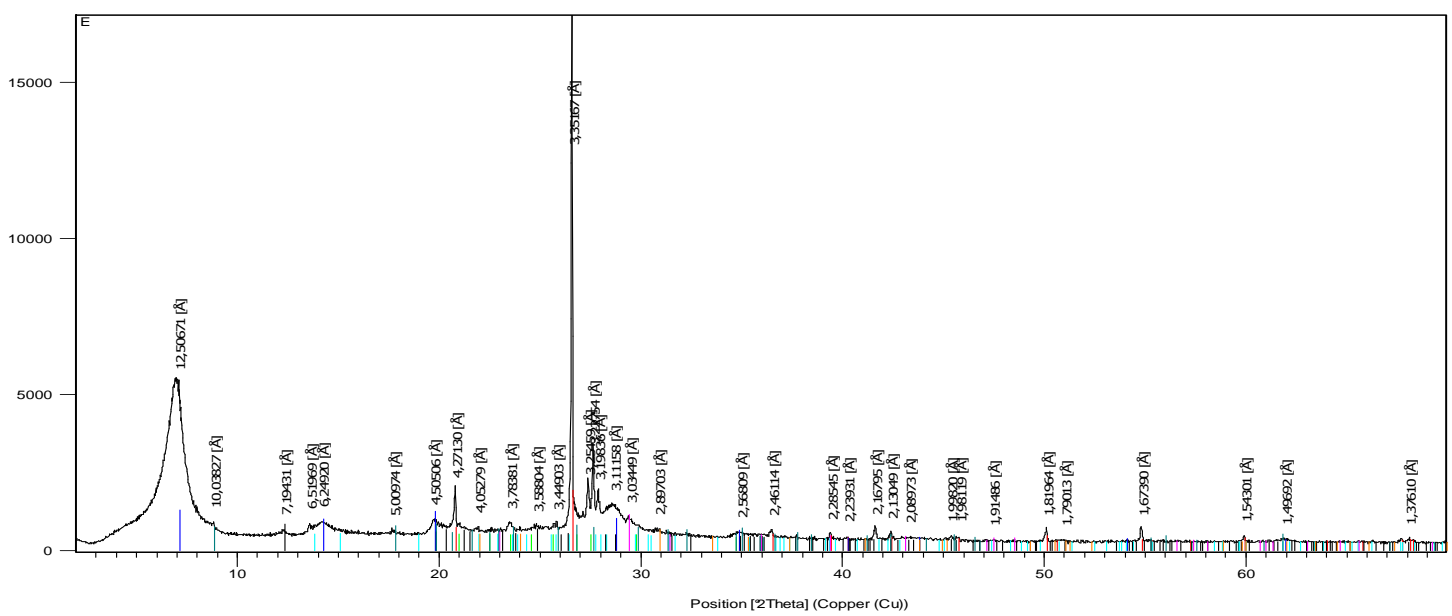
1	Quartz	Si O_2
2	Orthoclase	$\text{K (Al , Fe) Si}_2 \text{ O}_8$
3	Albite	$(\text{Na , Ca}) (\text{Si , Al})_4 \text{ O}_8$
4	Beidellite-12A	$\text{Na}_{0.3} \text{ Al}_2 (\text{Si , Al})_4 \text{ O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O}$
5	Kaolinite 1\ITA\RG	$\text{Al}_2 (\text{Si}_2 \text{ O}_5) (\text{OH})_4$
6	Illite	$\text{K Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ Al O}_{10} (\text{OH})_2$
7	Calcite	Ca C O_3 trace
8	Halite	Na Cl

Counts



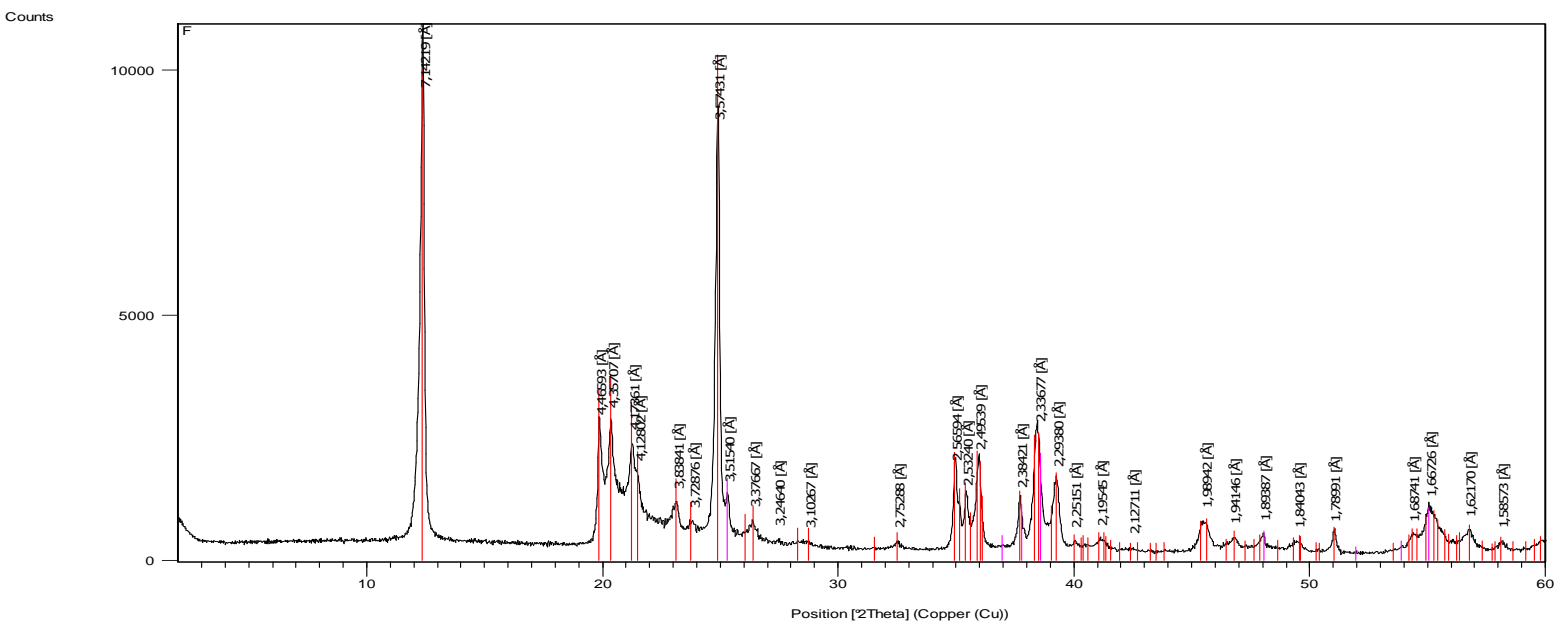
Diffractogrammes du Bentonite + 0.1 Pac(D).

1	Quartz	Si O_2
2	Albite	$(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$
3	Orthoclase	$\text{K Al Si}_3 \text{O}_8$
4	Montmorillonite	$\text{Nax} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot z \text{H}_2 \text{O}$
5	Kaolinite 1Md	$\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$
6	Illite	$\text{K Al}_2 \text{Si}_3 \text{Al O}_{10} (\text{OH})_2$
7	Calcite	Ca C O_3
8	Halite, syn	Na Cl



Diffractogrammes du Bentonite + 0.1 LAS (E).

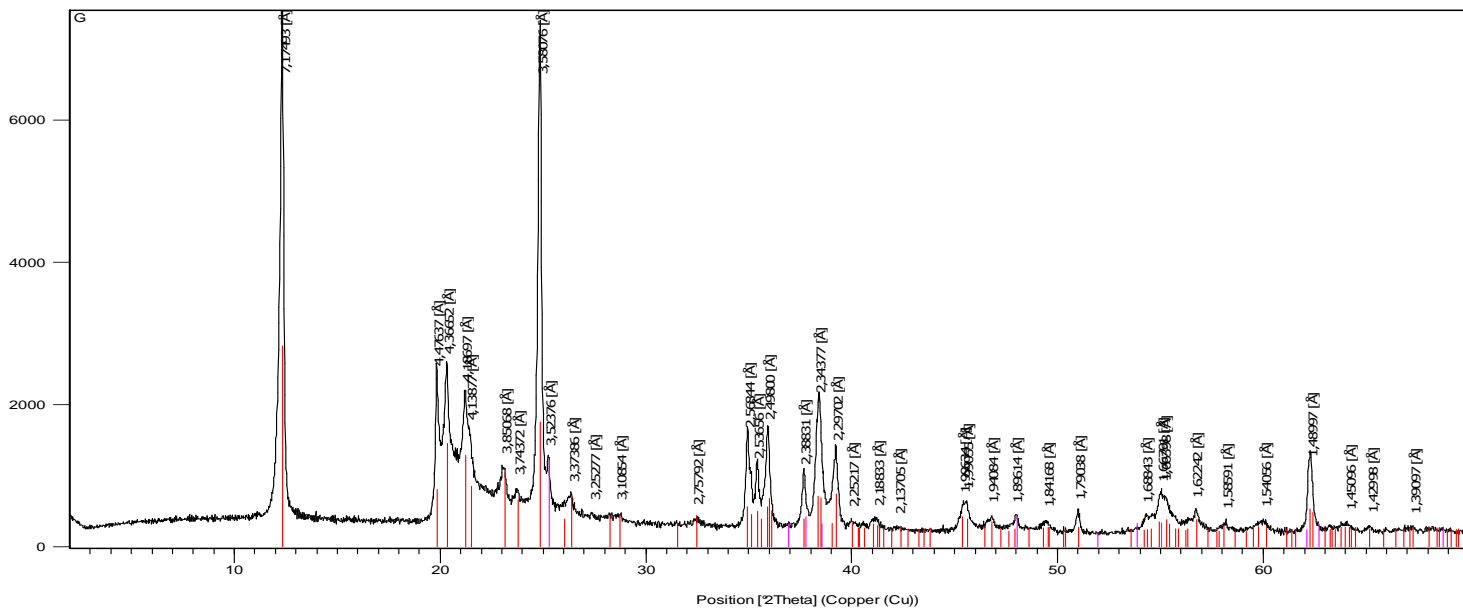
- 1 Quartz, syn Si O_2
- 2 Orthoclase $\text{K (Al , Fe) Si}_2 \text{ O}_8$ -
- 3 Albite, calcian, ordered $(\text{ Na , Ca }) (\text{ Si , Al })_4 \text{ O}_8$
- 4 Beidellite-12A $\text{Na}_{0.3} \text{ Al}_2 (\text{ Si , Al })_4 \text{ O}_{10} (\text{ O H })_2 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O}$
- 5 Kaolinite 1\ITA\RG $\text{Al}_2 (\text{ Si}_2 \text{ O}_5) (\text{ O H })_4$
- 6 Illite $\text{K Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ Al O}_{10} (\text{ O H })_2$
- 7 Calcite, syn Ca C O_3
- 8 Dolomite $\text{Ca Mg (C O}_3)_2$



Diffractogrammes du Kaolin en poudre (F)

Kaolinite 1\ITA\RG

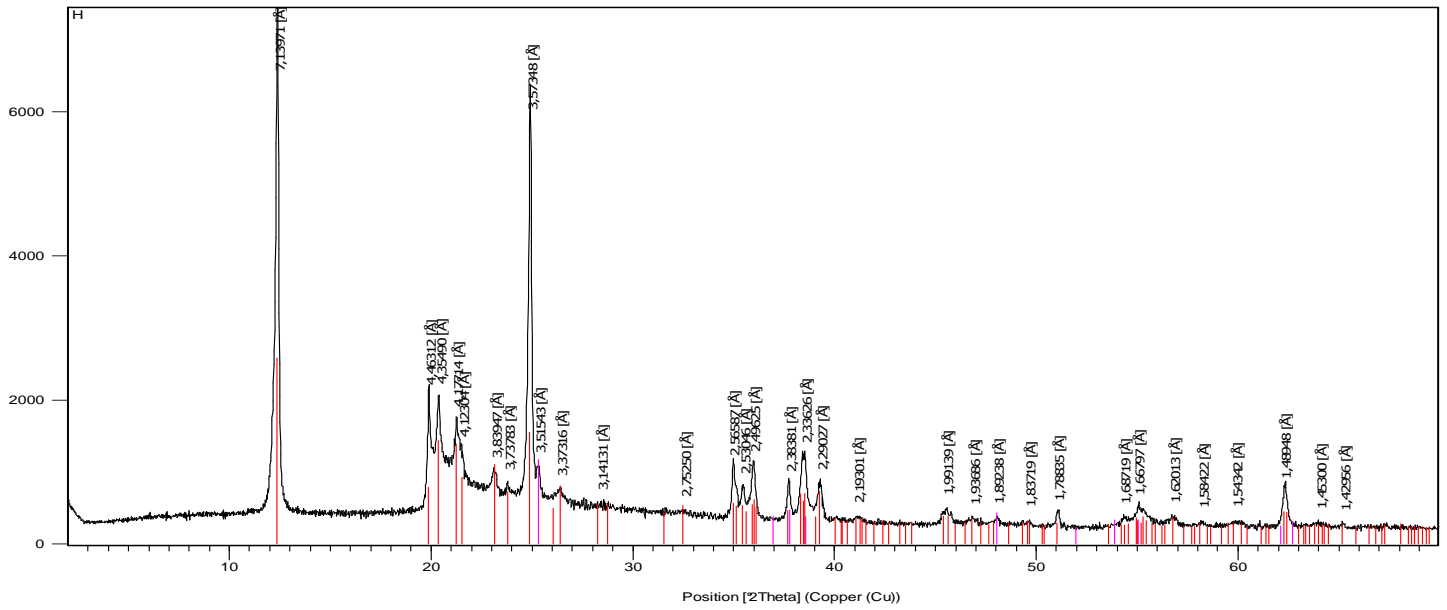




Diffractogrammes du Kaolin en solution aqueuse (G).

Kaolinite 1\ITA\RG Al₂ (Si₂ O₅) (O H)₄

Counts

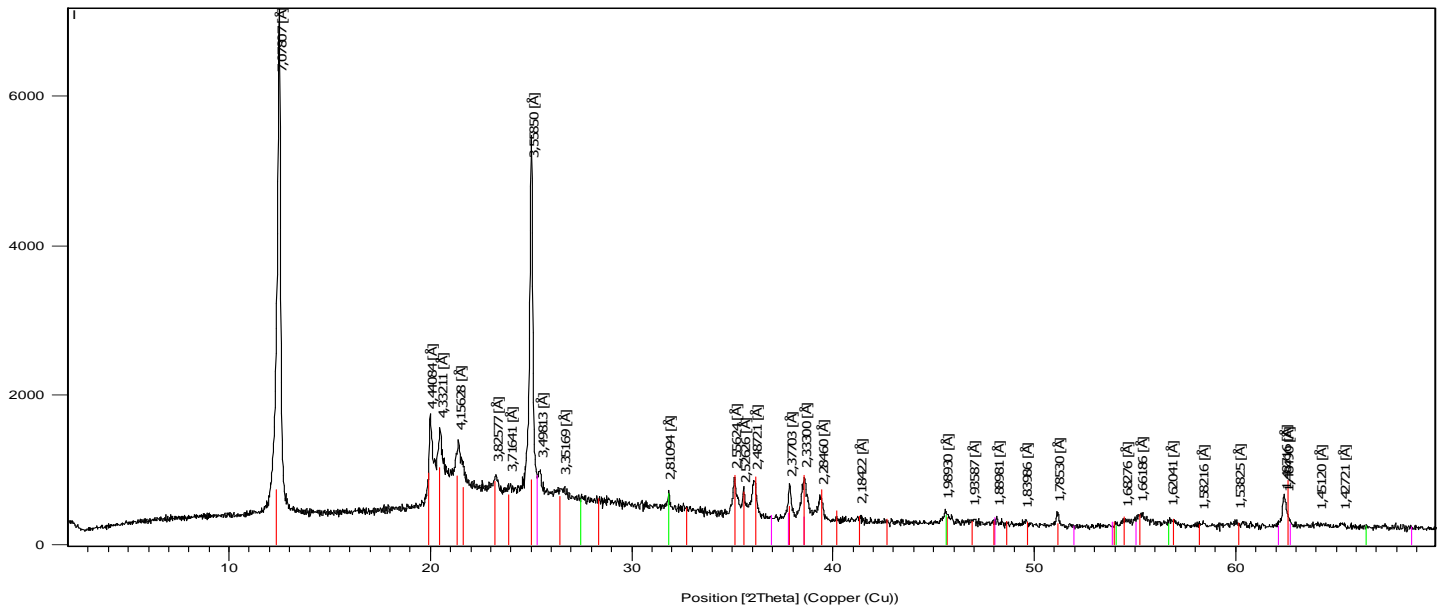


Diffractogrammes du Kaolin + XCD en solution (H).

Kaolinite 1\ITA\RG

 $\text{Al}_2 (\text{Si}_2 \text{O}_5) (\text{OH})_4$

Counts



Diffractogrammes Kaolin + Pac en solution (I).

1. Kaolinite 1T $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
2. Halite, syn NaCl

