



**HAL**  
open science

# Effet des échanges ioniques sur la stabilité des milieux poreux argileux

Esperanza Souto

► **To cite this version:**

Esperanza Souto. Effet des échanges ioniques sur la stabilité des milieux poreux argileux. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994. Français. NNT : 1994INPL053N . tel-01776589

**HAL Id: tel-01776589**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776589v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

96 INPL053N

# L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

## THESE

Présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
pour obtenir le grade de

Docteur de l'INPL

Spécialité: Génie des Procédés et Chimie-Physique

BIU NANCY  
Service Commun de Documentation  
INPL  
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3  
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

par

**Esperanza SOUTO**

Sujet:

### **EFFET DES ECHANGES IONIQUES SUR LA STABILITE DES MILIEUX POREUX ARGILEUX**

Soutenu le 29 avril 1994 devant la commission d'examen:

Président M. M. SARDIN

Rapporteurs M. P. BEHRA

M. A. FOISSY

inateurs Mme B. BAZIN

M. F. THOMAS



D 136 001300 0



1360013000

[17] 1994 SOUTO, E. Gh INPL 053N

# L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

## THESE

Présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
pour obtenir le grade de

Docteur de l'INPL

Spécialité: Génie des Procédés et Chimie-Physique

BIU NANCY  
Service Commun de Documentation  
INPL  
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3  
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

par

**Esperanza SOUTO**

Sujet:

## **EFFET DES ECHANGES IONIQUES SUR LA STABILITE DES MILIEUX POREUX ARGILEUX**

Soutenu le 29 avril 1994 devant la commission d'examen:

Président M. M. SARDIN

Rapporteurs M. P. BEHRA

M. A. FOISSY

Examineurs Mme B. BAZIN

M. F. THOMAS

## RESUME

Cette étude est consacrée à l'effet des échanges cationiques sur la stabilité des milieux poreux argileux. Elle allie résultats expérimentaux et modélisation. Le milieu poreux étudié est un grès argileux naturel riche en illite originaire des Vosges. Les expériences, menées en réacteur fermé et en écoulement sur des carottes de grès naturellement consolidées, ont permis de relier les réductions de perméabilité du milieu poreux aux compositions transitoires engendrées par échange cationique, lors du remplacement de la solution en place par une solution de salinité plus faible.

Pour des solutions aqueuses de chlorure de cation alcalin à pH neutre ou basique, la diminution de la salinité injectée provoque un échange cationique entre les cations alcalins et les protons de l'eau. Il en résulte une composition transitoire déstabilisante caractérisée par une salinité faible et un pH élevé. Les variations transitoires de pH sont modélisées en tenant compte d'une capacité d'échange cationique variable avec le pH et de l'échange cationique avec les protons.

Pour les mélanges de chlorure de cation alcalin et de chlorure de calcium à pH neutre, la stabilité du milieu poreux dépend du niveau global de la salinité et de la fraction ionique de cations divalents calcium en solution. En écoulement, l'échange cationique entre les cations monovalents alcalins et les cations divalents calcium peut conduire à une diminution transitoire de la concentration de calcium en solution et donc à un endommagement du milieu.

---

This study deals with the effect of cation exchange on the stability of argillaceous porous media. It combines experimental results and modelling. The porous medium chosen for the experimental study is a natural clayey sandstone rich in illite. The batch and flow experiments relate the permeability reductions of the porous medium to the transient compositions induced by cation exchange during the replacement of the in-place solution by a lower salinity one.

In the simple case of potassium or sodium chloride solutions at neutral or alkaline pH, the decrease of the injected salinity generates a cation exchange between the potassium or sodium cations and the protons of water. It follows that a destabilizing transient composition appears characterized by a low salinity and a high pH which leads to the damage of the porous medium. The modelling of the transient behaviour of the pH is achieved by considering a pH-dependent cation exchange capacity and the cation exchange between the potassium or sodium cations and the protons.

In the case of mixtures of monovalent and divalent cations at near neutral pH, the stability of the porous medium depends on the salinity level and the ionic fraction of divalent calcium cations in solution. The flow experiments show that the cation exchange between the monovalent and divalent cations may lead to a transient decrease in the solution calcium concentration thus to the damage of the medium.

*A mes parents*

*A Jorge*

«Lo más prudente es no escribir  
sino aprender y enseñar de viva voz,  
porque lo escrito queda»

J. L. Borges

## REMERCIEMENTS

*Il m'est très agréable de pouvoir exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidée à réaliser cette thèse.*

*Madame B. Bazin, initiatrice du sujet de thèse, a dirigé ce travail avec une compétence et une disponibilité inégalables.*

*Monsieur M. Sardin, à qui je dois mon intérêt pour les milieux poreux, a conseillé cette thèse avec beaucoup de dynamisme et m'a fait l'honneur d'être président du jury.*

*Messieurs Ph. Behra et A. Foissy, rapporteurs de la thèse, et Monsieur F. Thomas m'ont fait l'honneur de participer au jury. Leurs remarques pertinentes et constructives ont témoigné de leur réel intérêt pour ce travail.*

*Messieurs B. Legait et P. Forbes m'ont accueillie dans les laboratoires de la division Gisements de l'Institut Français du Pétrole.*

*Pour leur précieuse aide scientifique et technique, je remercie Monsieur D. Defives, Madame N. Monin, Messieurs M. Renard, G. Thibaut et Ph. Bavière.*

*Pour leur bonne humeur et leur soutien quotidien, je remercie*

*La joyeuse bande de la cantine, Eliane, Joëlle, Nicole, Christophe, Gaetan, Philippe et René,*

*Les "drôles de dames" de la piscine, Brigitte et Françoise,*

*Guy Chauveteau et ses collaborateurs, Corinne, Pacelli et Younes,*

*Les thésards du bureau, Yvane, Nazanine et Denis, et ceux du bureau d'en face, Mireille, Jean-Marc et Thierry.*

*Enfin, pour sa patience, son aide inestimable et ses encouragements constants, je remercie très sincèrement Monsieur D. Suida.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	p. 9
<b>CHAPITRE 1- ANALYSE DE LA BIBLIOGRAPHIE</b>	p. 12
<b>1-1 Introduction</b>	p. 13
<b>1-2 Structure de l'interface argile-solution aqueuse et stabilité des suspensions d'argiles</b>	p. 14
1-2.1 Interface argile-solution aqueuse	p. 14
1-2.1.1 Structure des argiles et origine de leur charge de surface	p. 14
1-2.1.2 La double-couche électrique	p. 16
1-2.2 Les modèles de complexation de surface	p. 19
1-2.2.1 Principaux modèles de complexation de surface	p. 21
1-2.2.2 Application des modèles de complexation au cas des oxydes simples	p. 22
1-2.2.3 Application des modèles de complexation au cas des argiles	p. 24
1-2.2.4 Conclusions sur la modélisation des variations de la charge de surface des argiles	p. 26
1-2.3 Stabilité des suspensions d'argiles	p. 29
1-2.3.1 Théorie DLVO, ses limitations et ses conséquences	p. 29
1-2.3.2 Concentration Critique de Coagulation	p. 34
1-2.3.3 Organisation des particules au cours de la coagulation	p. 42
1-2.4 Conclusions: structure de l'interface argile-solution aqueuse et stabilité des argiles	p. 45
<b>1-3 Caractéristiques de l'échange ionique sur les argiles</b>	p. 46
1-3.1 Capacité d'échange des argiles	p. 46
1-3.2 Quantification de l'échange ionique	p. 47
1-3.2.1 Constante d'équilibre thermodynamique	p. 47
1-3.2.2 Coefficients de sélectivité	p. 48
1-3.3 Applications aux échanges homoivalent ou hétéroivalent sur les argiles	p. 49
1-3.4 Conclusions sur l'échange ionique sur les argiles	p. 56
<b>1-4 Stabilité en écoulement des milieux poreux argileux</b>	p. 57
1-4.1 Rappels généraux sur l'endommagement des milieux poreux argileux	p. 57
1-4.1.1 Différents types d'endommagement par les argiles	p. 57
1-4.1.2 Modèles d'endommagement	p. 58
1-4.1.3 Terminologie	p. 59

1-4.2 Concentrations critiques de sel en écoulement	p. 60
1-4.2.1 Détermination expérimentale des concentration critiques en écoulement	p. 61
1-4.2.2 Paramètres physico-chimiques affectant les concentrations critiques de sel en écoulement et l'endommagement	p. 62
1-4.2.3 Interprétation des concentrations critiques en écoulement	p. 68
1-4.2.4 Organisation des argiles dans les milieux poreux	p. 70
1-4.3 Effet des échanges ioniques	p. 72
1-4.3.1 Cas des solutions homocationiques	p. 72
1-4.3.2 Effet des mélanges de cations	p. 74
1-4.4 Effets hydrodynamiques	p. 77
1-4.4.1 Vitesse critique d'écoulement	p. 77
1-4.4.2 Paramètres influant la déstabilisation hydrodynamique	p. 78
1-4.4.3 Comparaison des forces colloïdales et hydrodynamiques	p. 79
1-4.5 Conclusions sur la stabilité en écoulement	p. 80
<b>1-5 Conclusions générales sur la bibliographie et plan d'étude</b>	<b>p. 81</b>
<b>CHAPITRE 2- MATERIAU ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES</b>	<b>p. 83</b>
<b>2-1 Matériau: le grès à meule</b>	<b>p. 84</b>
2-1.1 Le fractionnement	p. 85
2-1.1.1 Objectifs	p. 85
2-1.1.2 Capacité d'échange cationique et surface spécifique	p. 86
2-1.1.3 Analyse minéralogique	p. 87
2-1.2 Caractéristiques physiques du grès à meule	p. 89
2-1.2.1 Observation macroscopique en imagerie Scanner	p. 89
2-1.2.2 Porosité et perméabilité à l'air	p. 89
2-1.2.3 Distribution de la taille des pores	p. 91
2-1.3 Récapitulatif sur la composition et les propriétés du grès à meule	p. 93
2-1.3.1 Composition minéralogique	p. 93
2-1.3.2 Principales caractéristiques physiques	p. 93
<b>2-2 Procédures expérimentales</b>	<b>p. 94</b>
2-2.1 Expériences sur poudre	p. 94
2-2.1.1 Conditionnement du sable	p. 94
2-2.1.2 Test de floculation	p. 101
2-2.1.3 Titrage du sable	p. 105
2-2.1.4 Isothermes d'échange	p. 107
2-2.2 Expériences sur carotte, en écoulement	p. 109
2-2.2.1 Conditionnement des carottes	p. 109
2-2.2.2 Montage expérimental	p. 111
2-2.2.3 Caractérisation hydrodynamique des carottes	p. 114
2-2.2.4 Chocs de salinité	p. 117

**CHAPITRE 3- STABILITÉ DU GRÈS À MEULE  
AU CONTACT DE SOLUTIONS AQUEUSES  
DE CHLORURES DE CATIONS ALCALINS** p. 118

3-1 Expériences sur poudre de grès	p. 120
3-1.1 Titrage	p. 120
3-1.2 Concentration Critique de Coagulation	p. 139
3-2 Expériences en écoulement sur carotte de grès	p. 144
3-2.1 Expériences en écoulement à pH neutre	p. 145
3-2.1.1 Choc de salinité à pH neutre	p. 145
3-2.1.2 Passage d'un milieu sodique à un milieu potassique, à iso-salinité et iso-pH	p. 155
3-2.1.3 Restauration de perméabilité après un choc de salinité	p. 156
3-2.2 Expériences en écoulement, à pH basique	p. 158
3-2.2.1 Expérience préliminaire: injection alcaline à iso-salinité	p. 158
3-2.2.2 Choc de salinité à pH basique	p. 160
3-2.2.3 Passage d'un milieu potassique à un milieu sodique, à iso-salinité et iso-pH	p. 171
3-2.2.4 Injection d'une forte salinité dans un milieu à faible salinité, à pH basique	p. 172
3-2.3 Modélisation des profils de pH, en sortie de milieu poreux, au cours d'un choc de salinité.	p. 174
3-2.3.1 Modèle de la constante apparente	p. 175
3-2.3.1-a Equations du modèle de la constante apparente	p. 175
3-2.3.1-b Résultats de modélisation des chocs de salinité, par le modèle de la constante apparente	p. 177
3-2.3.1-c Conclusions sur l'application du modèle de la constante apparente, à la modélisation des chocs de salinité	p. 183
3-2.3.2 Application des modèles de Chenevière et de Bunge aux chocs de salinité	p. 183
3-2.3.3 Conclusions sur la modélisation des profils de pH, aux cours d'un choc de salinité	p. 186
3-3 Lien entre les conditions d'endommagement des carottes et les conditions de dispersion du sable	p. 186

**CHAPITRE 4- STABILITÉ DU GRÈS À MEULE  
AU CONTACT DE MÉLANGES DE SOLUTIONS  
DE CHLORURES DE CATIONS ALCALINS  
ET DE CHLORURE DE CALCIUM** p. 189

4-1 Expériences sur poudre de grès	p. 190
4-1.1 Isothermes d'échange potassium/calcium et sodium/calcium	p. 190
4-1.2 Tests de floculation en présence de calcium	p. 198
4-2 Expériences en écoulement, sur carotte de grès, en présence de calcium	p. 203

4-2.1	Variation brutale de la salinité injectée	p. 205
4-2.1.1	Milieu KCl-CaCl <sub>2</sub>	p. 205
4-2.1.2	Milieu NaCl-CaCl <sub>2</sub>	p. 216
4-2.2-	Diminution progressive de la salinité totale injectée	p. 224
<b>CONCLUSION</b>		p. 236
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>		p. 244
<b>ANNEXES</b>		p. 254
Annexe I	Diagrammes compositionnels d'Helfferich	p. 255
Annexe II	Méthodologie et résultats d'analyse du grès à meule	p. 262
Annexe III	Taille des argiles du grès à meule en fonction de la salinité en milieu KCl ou NaCl	p. 280
Annexe IV	Dosage des cations en solution	p. 286
Annexe V	Modélisation de l'échange ionique en écoulement (programmes Fortran)	p. 287

# INTRODUCTION

# INTRODUCTION

Lorsqu'un gisement pétrolier est mis en exploitation, la différence de pression s'établissant entre la surface et le fond du puits est suffisante pour faire jaillir le pétrole spontanément. Lorsque cette production primaire se termine, les techniques de récupération secondaire, consistant entre autres à injecter de l'eau, sont mises en oeuvre. Le taux de récupération de l'huile en place passe alors de 10 à 30%.

Une des préoccupations majeures, au cours de cette opération, est de conserver intacte la perméabilité du réservoir. Elle peut être endommagée par suite d'une incompatibilité des eaux d'injection et de formation, conduisant à des précipitations, ou par suite d'incompatibilité de l'eau d'injection avec la roche réservoir. Dans ce dernier cas, on peut assister à la migration de fines particules.

Les fines sont des particules minérales, colloïdales, telles que le quartz, les oxydes ou les argiles. Présentes dans les milieux poreux, où elles tapissent les parois des pores, elles peuvent, sous certaines conditions physico-chimiques ou hydrodynamiques, se détacher des parois. Entraînées par l'écoulement, elles viennent colmater les pores les plus étroits. Il en résulte une réduction très importante de la perméabilité du réservoir, généralement préjudiciable à la bonne exploitation du gisement.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes physico-chimiques d'endommagement des milieux poreux argileux, résultant d'une modification de la composition des eaux injectées. En présence d'argiles, le remplacement de l'eau en place, par une eau de composition différente, s'accompagne d'échanges ioniques entre l'eau injectée et les argiles constitutives du milieu. On s'intéressera donc plus particulièrement à évaluer l'effet des échanges ioniques, sur la réduction de perméabilité des milieux poreux argileux, lors de la propagation d'une solution aqueuse de composition différente de l'eau initialement en place.

Le cas, qui attirera spécialement notre attention, est celui d'une diminution de la salinité de l'eau injectée. Bien que la composition des solutions, qui seront étudiées, est très simple, par rapport à celles des fluides réellement injectés dans un réservoir pétrolier, ce cas se rapproche de certaines situations rencontrées lors de l'exploitation des gisements. En effet, dans le cadre de la récupération secondaire, il est fréquent que la saumure, en place dans le réservoir, soit beaucoup plus salée que l'eau qu'on y injecte. En outre, d'autres procédés, tels que le redémarrage d'un puits, ayant subi un traitement de stabilisation des argiles par injection d'eau très salée, mettent en oeuvre des diminutions importantes de la salinité de l'eau injectée.

Ce mémoire se décompose en quatre chapitres.

Le premier chapitre est une analyse bibliographique. On y rappelle d'une part les principales notions physico-chimiques utilisées au cours de l'étude: propriétés des argiles, structure de l'interface argile-solution aqueuse et échange ionique. On y propose d'autre part une synthèse critique des principaux travaux publiés à ce jour sur l'endommagement des milieux poreux argileux par des solutions aqueuses de sels.

Le second chapitre présente une description détaillée du milieu poreux choisi pour l'étude expérimentale, un grès argileux naturel, ainsi que le principe et la mise en oeuvre des différentes expériences effectuées sur ce grès.

Les troisième et quatrième chapitres sont consacrés à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux obtenus. Dans le troisième chapitre, on étudie le cas simple de l'endommagement induit par l'injection de solutions aqueuses de sels de cations monovalents (KCl ou NaCl). Dans le quatrième chapitre, on s'intéresse au cas plus complexe de l'endommagement induit par l'injection de mélanges de sels de cations monovalents (KCl ou NaCl) et de sels de cations divalents (CaCl<sub>2</sub>).

L'ensemble de ces résultats met en évidence le rôle des compositions transitoires, créées in-situ par échange ionique, sur l'endommagement en écoulement d'un milieu poreux argileux. On en déduit une méthodologie d'étude pour prévoir les risques d'endommagement au cours d'une modification de la composition des eaux injectées. Cette méthodologie s'appuie:

- d'une part, sur la modélisation des échanges ioniques en écoulement, qui permet de calculer les variations transitoires des compositions se propageant dans le milieu poreux,

- et, d'autre part, sur la détermination d'un diagramme de stabilité, qui définit le domaine des compositions pouvant conduire à un endommagement.

Connaissant la composition des eaux en place et injectée, le modèle calcule le chemin compositionnel suivi pendant la séquence d'injection. Le report des résultats du modèle dans le diagramme de stabilité permet de reconnaître si la séquence d'injection considérée présente des risques d'endommagement.

**CHAPITRE 1**

**ANALYSE  
DE LA  
BIBLIOGRAPHIE**

# CHAPITRE 1- ANALYSE DE LA BIBLIOGRAPHIE

1- 1 Introduction

1- 2 Structure de l'interface argile-solution aqueuse et stabilité des suspensions d'argiles

1-3 Caractéristiques de l'échange ionique sur les argiles

1-4 Stabilité en écoulement des milieux poreux argileux

## 1-1 INTRODUCTION

Cette analyse de la bibliographie est axée sur les trois points déjà évoqués dans l'introduction générale du sujet:

- description de la stabilité des argiles,
- modèles d'échange ionique,
- propagation des solutions aqueuses en milieu poreux.

Les études sur la stabilité des argiles sont très nombreuses. On s'intéresse essentiellement à une description phénoménologique et physico-chimique des processus de stabilité, en visant à préciser les paramètres importants dont elle dépend.

Les échanges ioniques modifient l'état de saturation des argiles et peuvent par conséquent conduire à des déstabilisations. Suivant les auteurs, on distingue deux grands systèmes d'approche:

- les modèles macroscopiques basés sur les lois d'équilibre et lois d'action de masse,
- les modèles traitant l'échange ionique par le biais des interactions électrostatiques entre surface chargée et solution en contact.

Les études de propagation des solutions aqueuses en milieu poreux et les effets physico-chimiques de déstabilisation ont donné naissance au concept de concentration critique de sel, que nous définirons par la suite. Nous montrerons les limites de ce concept et sa signification quand des solutions mixtes d'électrolyte s'écoulent en milieu poreux, provoquant des échanges ioniques capables de déstabiliser les milieux.

## 1-2 STRUCTURE DE L'INTERFACE ARGILE-SOLUTION AQUEUSE ET STABILITE DES SUSPENSIONS D'ARGILES

### 1-2.1 Interface argile-solution aqueuse

#### 1-2.1.1 Structure des argiles et origine de leur charge de surface

• Les argiles sont des minéraux aluminosilicatés de taille colloïdale, ce qui implique que l'une au moins de leurs dimensions est inférieure à  $1\mu\text{m}$  et que les phénomènes de surface jouent un rôle prépondérant dans leur comportement. Elles appartiennent à la famille des phyllosilicates, et forment un réseau tridimensionnel constitué de feuillets empilés. Chaque feuillet se compose d'une association de couches de nature différente (Fig. 1.1) :

- la couche tétraédrique, ainsi nommée parce qu'elle est formée par l'association de tétraèdres liés entre eux en couche plane. Chaque tétraèdre a ses quatre sommets occupés par des oxygènes et son centre occupé par un silicium, qui partage ses quatre charges positives avec les quatre oxygènes des sommets.

- la couche octaédrique, formée d'octaèdres liés entre eux en couche plane. Ces octaèdres ont leurs six sommets occupés par des oxygènes ou des oxhydriles. Le cœur des octaèdres est occupé par un aluminium.

Il existe trois motifs d'association des couches tétraédriques (Te) et octaédriques (Oc) :

- le premier motif possède une couche octaédrique disposée entre deux couches tétraédriques: **Te-Oc-Te**. Ces argiles à trois couches sont les smectites (montmorillonite, beidellite), les illites et les vermiculites.

-le second motif n'a seulement qu'une couche octaédrique superposée à une seule couche tétraédrique: **Te-Oc**. C'est le cas de la kaolinite.

- le troisième enfin correspond au premier motif sur lequel vient se placer une couche octaédrique libre: **Te-Oc-Te..Oc**. Ce sont les chlorites.

• Au contact d'une solution aqueuse, les argiles présentent une charge électrique de surface, qui résulte:

- soit de défauts de la structure cristalline (charge permanente)

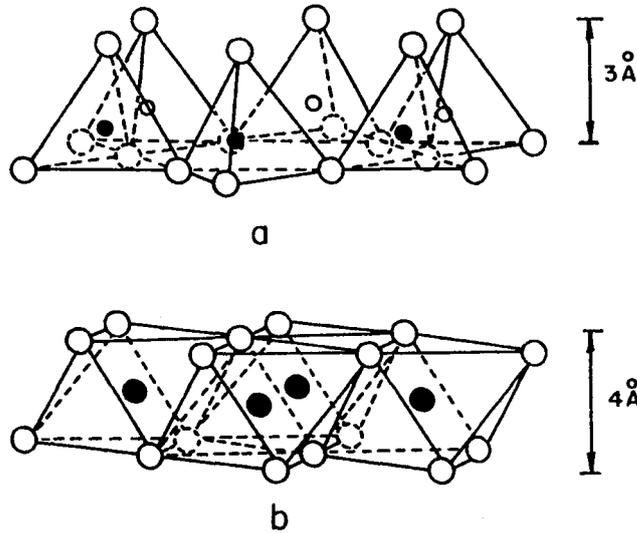
- soit de la dissociation des groupes superficiels, essentiellement aluminols -AlOH ou silanols -SiOH (charge dépendante du pH).

Les défauts les plus courants de la structure cristalline proviennent de substitutions isomorphiques dans le réseau:  $\text{Si}^{4+}$  est remplacé par  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche tétraédrique et  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  dans la couche octaédrique. Ils sont à l'origine de la charge dite structurale permanente, indépendante du pH, localisée principalement sur les surfaces basales.

Par contre, sur les surfaces latérales des argiles, à la rupture des feuillets, les groupements hydroxydes -OH sont associés aux atomes de silicium et d'aluminium constitutifs du réseau cristallin. Au contact de l'eau, selon les conditions de pH, ces sites amphotères peuvent devenir positifs par adsorption d'un proton ou négatifs par dissociation. Ils donnent lieu à la charge dépendante du pH (Poirier, 1984).

# Figure 1.1 Structure des argiles.

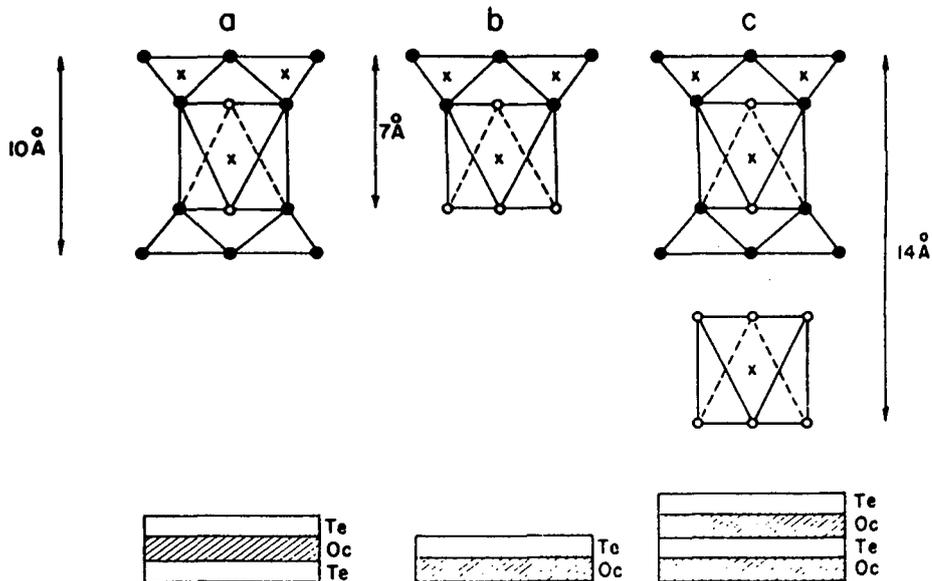
(Aubouin et al., 1975)



— Éléments structuraux des phyllites.

En a : Réseau bidimensionnel de tétraèdres d'oxygène, tous les tétraèdres ayant leur base dans un même plan (001) et leur pointe dans une même direction.

En b : Couche octaédrique faite de deux plans (001) d'anions O et (OH), anions placés aux sommets d'un octaèdre régulier au centre duquel est un cation M. Dans la couche, les octaèdres ont leurs faces (111) coplanaires.



— Les trois motifs de construction des feuillets des phyllosilicates, motifs à 2 couches (b) ou 1/1, 3 couches (a) ou 2/1 et 4 couches (c) ou 2/1 + Oc.

Globalement, la charge superficielle des argiles dépend donc du pH. Toutefois, cette dépendance est plus marquée pour les argiles comme la kaolinite, dont le taux de substitution isomorphique est faible, que pour la montmorillonite, dont la charge provient essentiellement de substitutions isomorphiques. Cette charge est compensée par des ions de signe contraire provenant de la solution qui s'accumulent au voisinage de la surface de la particule, créant la double-couche électrique.

### 1-2.1.2 La double-couche électrique

La théorie de la double-couche électrique a pour objectif de décrire la répartition des ions, depuis la surface du solide chargé jusqu'au sein de la solution.

La description la plus ancienne, celle de **Gouy-Chapman** (1917), suppose que l'atmosphère ionique entourant le solide chargé superficiellement se constitue d'une **couche diffuse**, appelée aussi **couche de Gouy** (Fig. 1.2), où les ions compensateurs sont soumis:

- à une force électrostatique attractive, qui les attire vers la surface,
- à l'agitation thermique, qui les disperse au sein du liquide.

Il se crée ainsi une atmosphère ionique diffuse, analogue à l'atmosphère terrestre pour les molécules d'air soumises à la gravité et à l'agitation thermique.

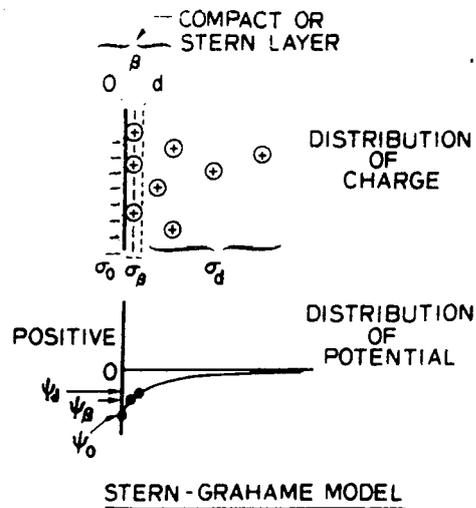
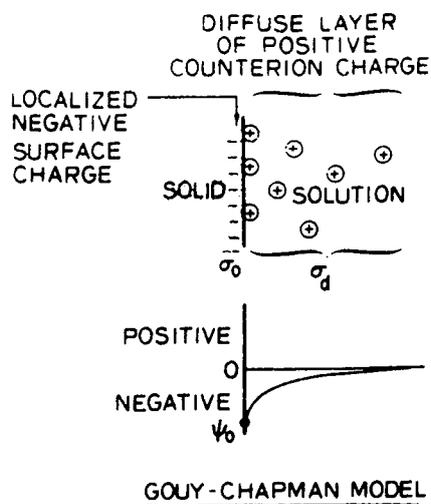
Plus tard, **Stern** (1924) et **Grahame** (1947) émettent l'idée qu'il existe, entre la surface chargée et la couche diffuse, une **couche compacte**, nommée aussi **couche interne** ou **couche de Stern**, dans laquelle se trouvent les ions adsorbés (Fig. 1.3). Cette couche compacte se situe à une certaine distance  $\beta$  de la surface, correspondant approximativement au rayon ionique des anions et au rayon d'hydratation des cations adsorbés.

D'autre part, la théorie de Stern-Grahame propose une analogie entre les différentes couches chargées et les plaques planes et parallèles de condensateurs électriques disposés en série. Cette analogie conduit à des équations reliant les densités de charge des couches ( $\sigma_0$  densité de charge de la surface,  $\sigma_\beta$  de la couche compacte,  $\sigma_d$  de la couche diffuse) aux différences de potentiel entre couches ( $\Psi_0$  potentiel électrique de la surface,  $\Psi_\beta$  de la couche compacte,  $\Psi_d$  de la couche diffuse).

**Figure 1.2 GOUY-CHAPMAN**

(James et Parks, 1980)

**Figure 1.3 STERN-GRAHAME**



• Pour le modèle de Gouy-Chapman (GC), qui suppose que la charge de surface est compensée par celle des ions de la couche diffuse, les équations de distribution de la charge et du potentiel s'écrivent:

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad (1.1)$$

$$\sigma_d = -(8c\epsilon kT)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\Psi_0}{2kT}\right) = -0.1174(c)^{1/2} \sinh(19.4380z\Psi_0) \quad (1.2)$$

- avec
- c Concentration de l'électrolyte (en mol/l pour l'application numérique à 25°C)
  - $\epsilon$  Permittivité du milieu (milieu aqueux pour l'application numérique)
  - k Constante de Boltzmann
  - T Température (25°C pour l'application numérique)
  - z Valence des ions de l'électrolyte symétrique
  - e Charge électrique élémentaire
  - $\Psi_0$  Potentiel de surface (en volt pour l'application numérique à 25°C).

L'extension ou épaisseur de la couche diffuse est caractérisée par la longueur de Debye,  $\kappa^{-1}$  (eq. 1.3), qui varie comme l'inverse de la valence des ions, z, et comme l'inverse de la racine carrée de la concentration, c, ou plus généralement de la force ionique, I (eq. 1.4). Ainsi, plus la valence des ions, la concentration ou la force ionique de l'électrolyte sont élevées, plus l'épaisseur de la couche diffuse diminue. Lorsque, sous l'effet d'une force ionique élevée, la double-couche est fortement comprimée vers la surface chargée, on dit que les charges sont écrantées et on considère l'ensemble, constitué de la particule elle-même et de son atmosphère ionique comprimée, comme une particule électriquement neutre.

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{2 \times 1000 e^2 N_A}{\epsilon k T} \times I \right)^{-1/2} \quad (1.3)$$

où la longueur de Debye,  $\kappa^{-1}$ , est exprimée en mètre,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $I$  la force ionique de la solution, exprimée en mol/l:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (1.4)$$

avec  $z_i$  et  $C_i$ , respectivement valence et concentration (en mol/l) de l'ion  $i$  de l'électrolyte.

**Tableau 1.1- Evolution de la longueur de Debye suivant la concentration molaire de l'électrolyte (NaCl, KCl ou CaCl<sub>2</sub>) selon Hiemenz (1977).**

Concentration molaire (mol/l)	$\kappa^{-1}$ (Å) en milieu NaCl ou KCl	$\kappa^{-1}$ (Å) en milieu CaCl <sub>2</sub>
0.001	96.1	55.6
0.01	30.4	17.6
0.1	9.61	5.56

• Pour le modèle de Stern-Grahame (SG), qui suppose que la charge de surface est compensée par celle des ions des couches compacte et diffuse:

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (1.5)$$

$$\sigma_d = -(8c\epsilon k T)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\Psi_d}{2kT}\right) = -0.1174(c)^{1/2} \sinh(19.4380z\Psi_d) \quad (1.6)$$

$$\Psi_o - \Psi_\beta = \frac{\sigma_o}{C_1} \quad (1.7)$$

$$\Psi_\beta - \Psi_d = \frac{\sigma_o + \sigma_\beta}{C_2} = -\frac{\sigma_d}{C_2} \quad (1.8)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont les capacités électriques, respectivement de la couche interne et diffuse.

Pour des argiles telles que la montmorillonite, la charge de surface  $\sigma_o$ , qui résulte de substitutions isomorphiques, est fixe et ne dépend pas de la composition de l'électrolyte. Le potentiel de surface  $\Psi_o$  provient, quant à lui, de la distribution des charges, c'est-à-dire de la séparation des charges entre la surface et la double-couche. Dans un tel système, on peut aisément calculer  $\Psi_o$ , à l'aide des équations (1.1)-(1.2) ou (1.5)-(1.8), en considérant  $\sigma_o$  constante et égale à la densité de charge due aux substitutions isomorphiques, calculée soit à partir de la formule structurale de l'argile, soit en mesurant la surface spécifique et la capacité d'échange de l'argile (cf. § 1-3.1). Mais, pour des argiles telles que la kaolinite, dont la charge de surface dépend de la composition de l'électrolyte (pH, force ionique et nature des ions), il devient utile de trouver un modèle qui puisse prévoir les variations de  $\sigma_o$  avec la composition de l'électrolyte. Dans ce domaine, les modèles les plus prometteurs sont les modèles de complexation de surface.

## 1-2.2 Les modèles de complexation de surface

Les modèles de complexation de surface sont des modèles chimiques, qui décrivent la formation de complexes à l'interface entre la surface chargée et la solution d'électrolyte, en utilisant une approche d'équilibre thermodynamique. Ces modèles considèrent que les groupes fonctionnels de surface sont analogues à des ligands complexants en solution.

### Terminologie des modèles de complexation:

Quand un groupe fonctionnel de surface réagit avec une molécule dissoute dans un fluide environnant pour former une unité stable, on dit qu'il se crée un **complexe de surface**, et la réaction de formation correspondante est nommée **complexation de surface** (Sposito, 1984).

On distingue deux catégories de complexes de surface:

- les **complexes de sphère-interne**, où il n'y a pas de molécule de solvant insérée entre le groupe fonctionnel et l'espèce adsorbée. Ils mettent en jeu des liaisons ioniques ou covalentes, ou une combinaison des deux. On emploie aussi dans ce cas le terme d'adsorption spécifique.

- les **complexes de sphère-externe**, où il existe au moins une molécule de solvant interposée entre le groupe fonctionnel et l'espèce adsorbée. Les liaisons sont de type électrostatiques, moins stables que les liaisons des complexes de sphère-interne.

Ces modèles de complexation reposent sur une description détaillée de l'interface (de type Gouy-Chapman ou Stern-Grahame), conduisant à une série d'équations, à résoudre simultanément, qui décrivent les contraintes thermodynamiques, stoechiométriques et électrostatiques, à la surface chargée et dans la double-couche électrique. Ils tiennent compte:

- de **réactions d'ionisation** de sites et des constantes d'équilibre associées, écrites pour chaque type de site de surface considéré,
- de **réactions de complexation** des ions de l'électrolyte par les sites de surface et des constantes d'équilibre associées, écrites pour chaque type de site de surface,
- du nombre maximum de chaque type de site,
- d'une définition de la charge de surface,  $\sigma_0$ , en termes de sites ionisés et complexés, et d'une définition de la charge de la couche compacte,  $\sigma_\beta$ , en termes de sites complexés,
- de l'électroneutralité de la particule chargée et de sa double-couche, à travers l'équation (1.1), pour la description GC, ou l'équation (1.5), pour la description SG,
- d'une série d'équations reliant la charge au potentiel, analogues aux équations (1.2), pour la description GC, ou (1.6)-(1.8), pour la description SG.

Les deux types de réaction chimique considérés sont donc:

**- L'ionisation des sites de surface:**

La charge de surface provient de l'ionisation des sites de surface. Pour une surface comportant un seul type de site, SOH, de nature amphotère, on écrit:

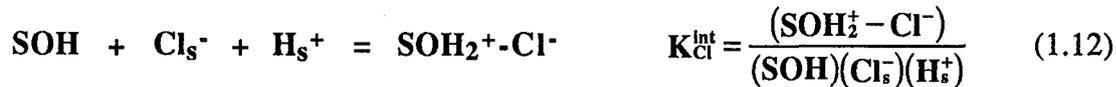


On distingue les protons du plan de la surface  $\text{H}_s^+$  des protons au sein de la solution  $\text{H}^+$ . Leurs concentrations respectives sont liées par la loi de Boltzmann (eq. 1.11) qui traduit l'action du potentiel électrique de surface  $\Psi_0$  sur la répartition des ions au voisinage de cette surface:

$$(\text{H}_s^+) = (\text{H}^+) \exp\left(-\frac{e\Psi_0}{kT}\right) \quad (1.11)$$

**- La complexation avec les ions de l'électrolyte:**

En considérant que la surface chargée, porteuse d'un seul type de site de surface, SOH, de nature amphotère, baigne dans un électrolyte 1:1, tel qu'une solution de chlorure de sodium, on peut écrire les réactions de formation de complexes de sphère-externe:



On tient compte de l'action du potentiel électrique de la couche compacte,  $\Psi_\beta$ , sur la répartition des ions de l'électrolyte dans cette couche, à travers les équations suivantes:

$$(\text{Cl}_s^-) = (\text{Cl}^-) \exp\left(+\frac{e\Psi_\beta}{kT}\right) \quad (1.14)$$

$$(\text{Na}_s^+) = (\text{Na}^+) \exp\left(-\frac{e\Psi_\beta}{kT}\right) \quad (1.15)$$

Des modèles plus complets (Hayes et Leckie, 1987) admettent également des complexes de sphère-interne, en particulier pour décrire l'adsorption d'ions divalents tels que  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ . Mais cette subtilité ne semble pas utile pour décrire les phénomènes mis en jeu en présence d'un électrolyte 1:1, pour lequel les cations adsorbés gardent leur enveloppe d'hydratation.

### 1-2.2.1 Principaux modèles de complexation de surface

Les modèles de complexation de surface ont surtout été appliqués au cas des oxydes minéraux simples. Leur validité a été testée en modélisant des résultats expérimentaux tels que:

- les courbes de titrage acide-base, qui donnent la charge de surface en fonction du pH et de la force ionique de l'électrolyte

- les mesures électrocinétiques, en particulier les mesures de potentiel zéta, qui est supposé égal au potentiel de la couche diffuse  $\Psi_d$ , en fonction de la composition de l'électrolyte.

Le modèle de complexation de surface le plus général est le modèle de la triple couche TLM (triple-layer model). Il englobe les modèles plus simples, comme le modèle de la couche diffuse DLM (diffuse-layer model).

#### • *Le modèle de la couche diffuse:*

Le modèle de la couche diffuse décrit l'interface suivant la représentation de Gouy-Chapman, où la charge de surface est compensée par les ions de la couche diffuse.

Il considère que la charge de surface résulte de l'ionisation des sites de surface (éq. 1.9-1.11) ce qui se traduit par la relation (1.16):

$$\sigma_0 = B[(\text{SOH}_2^+) - (\text{SO}^-)] \quad (1.16)$$

où B est un facteur de conversion, qui harmonise les unités de la densité de charge  $\sigma_0$  avec celles des concentrations.

Ce modèle n'admet pas de réactions de complexation de type sphère-externe. La neutralisation des charges est décrite par l'équation (1.1) et la relation liant charge et potentiel de surface correspond à l'équation (1.2).

La conservation du nombre total de sites  $N_s$  se traduit par la relation (1.17):

$$N_s = (\text{SOH}) + (\text{SOH}_2^+) + (\text{SO}^-) \quad (1.17)$$

Le nombre de paramètres ajustables est de trois:  $K_{a1}^{\text{int}}$ ,  $K_{a2}^{\text{int}}$  et  $N_s$ .

#### • *Le modèle de la triple-couche:*

Le modèle de la triple-couche s'appuie sur la représentation de Stern-Grahame (une couche compacte et une couche diffuse).

La charge de surface provient de l'ionisation (éq. 1.9-1.11) et de la complexation (éq. 1.12-1.15) des sites de surface. Elle s'écrit:

$$\sigma_0 = B[(\text{SOH}_2^+) + (\text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-) - (\text{SO}^-) - (\text{SO}^- - \text{Na}^+)] \quad (1.18)$$

La charge de la couche compacte correspond à:

$$\sigma_{\beta} = B[(\text{SO}^{-} - \text{Na}^{+}) - (\text{SOH}_2^{+} - \text{Cl}^{-})] \quad (1.19)$$

La neutralisation des charges est décrite par l'équation (1.5) et les relations liant charges et potentiels correspondent aux équations (1.6) à (1.8).

La conservation du nombre total de sites  $N_s$  se traduit par la relation (1.20):

$$N_s = (\text{SOH}) + (\text{SOH}_2^{+}) + (\text{SOH}_2^{+} - \text{Cl}^{-}) + (\text{SO}^{-}) + (\text{SO}^{-} - \text{Na}^{+}) \quad (1.20)$$

Le nombre de paramètres ajustables est de sept:  $K_{a1}^{\text{int}}$ ,  $K_{a2}^{\text{int}}$ ,  $K_{\text{Na}}^{\text{int}}$ ,  $K_{\text{Cl}}^{\text{int}}$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $N_s$ .

### 1-2.2.2 Application des modèles de complexation au cas des oxydes simples

James et Parks (1980) ont recensé les études pour lesquelles les modèles de complexation ont servi à la modélisation des courbes de titrage des oxydes minéraux simples, tels que les oxydes de silicium, d'aluminium, de fer ou de titane. Les résultats de leur compilation sont consignés dans les tableaux 1.2 et 1.3, qui proposent les valeurs optimisées des constantes intrinsèques d'ionisation et de complexation, obtenues soit par le modèle de la couche diffuse (Tableau 1.2), soit par celui de la triple-couche (Tableau 1.3). Pour chaque oxyde, on suppose qu'il n'existe qu'un seul type de site, de nature amphotère.

On constate, au vu des tableaux 1.2 et 1.3, que les valeurs des constantes intrinsèques d'ionisation peuvent différer notablement suivant le modèle choisi. Cependant, pour les deux modèles, les constantes d'ionisation  $pK_{a2}^{\text{int}}$ , relatives au développement de la charge de surface négative, se trouvent:

- en-dessous ou au voisinage d'un pH neutre pour le cas de l'oxyde de silicium,
- et dans le domaine des pH basiques pour les oxydes d'aluminium.

Rappelons que aluminium et silicium sont les principaux cations constitutifs du réseau cristallin des argiles. Il est donc fort probable que la modélisation de la charge de surface négative des argiles, que l'on peut considérer comme des oxydes complexes d'aluminium et de silicium, fasse appel à plusieurs types de sites, aux propriétés vraisemblablement voisines de celles des sites silanols ( $pK_{a2}^{\text{int}} \leq 7$ ) et aluminols ( $pK_{a2}^{\text{int}} \gg 7$ ).

D'autre part, James et Parks (1980) montrent que, pour chaque oxyde étudié, l'application du modèle de la couche diffuse conduit à une densité maximale de sites, produisant une charge de surface positive ( $pK_{a1}^{\text{int}}$ , réaction 1.9), différente de la densité maximale des sites, produisant une charge de surface négative ( $pK_{a2}^{\text{int}}$ , réaction 1.10), ce qui tend à signifier que le type de site considéré, pour chaque oxyde, n'est pas réellement amphotère. Ils observent en outre, avec ce même modèle, une dépendance de la densité totale de sites et des constantes intrinsèques d'ionisation en fonction de la force ionique de l'électrolyte. Ils en déduisent que le modèle n'est pas adéquat et qu'il faut tenir compte des réactions de complexation.

**Tableau 1.2- Constantes intrinsèques d'ionisation de sites, obtenues par application du modèle de complexation de la couche diffuse au cas des oxydes minéraux simples (James et Parks, 1980).**

OXYDE	ELECTROLYTE	$pK_{a1}^{int}$	$pK_{a2}^{int}$
SiO <sub>2</sub>	KCl	1.34	4.6
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaCl	7.89	9.05
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hématite)	KCl	8.86	10.10
$\alpha$ -FeOOH (goethite)	KCl	6.74	8.2
TiO <sub>2</sub> (rutile)	NaNO <sub>3</sub>	5.41	6.38

**Tableau 1.3- Constantes intrinsèques d'ionisation et de complexation de sites, obtenues par application du modèle de complexation de la triple-couche au cas des oxydes minéraux simples (James et Parks, 1980).**

OXYDE	ELECTROLYTE	$pK_{a1}^{int}$	$pK_{a2}^{int}$	$pK_{Cl}^{int}$	$pK_{Na}^{int}$
SiO <sub>2</sub>	KCl	-	7.2	-	6.7
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaCl	5.2	11.8	7.9	9.2
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hématite)	KCl	6.7	10.3	7.5	9.5
$\alpha$ -FeOOH (goethite)	KNO <sub>3</sub>	4.2	10.5	6.2	9.0
TiO <sub>2</sub> (rutile)	NaNO <sub>3</sub>	2.8	9.1	4.5	7.2

Effectivement, James et Parks (1980) trouvent que l'application du modèle de la triple-couche conduit à de meilleurs résultats que le modèle de la couche diffuse. Ils sont en cela rejoints par Hayes et al. (1991), qui ont modélisé par les deux modèles DLM et TLM des courbes expérimentales de titrage acide-base de l'alumine et du rutile à différentes forces ioniques. Ils montrent que le modèle TLM rend mieux compte des effets dûs à la variation de la force ionique que le modèle DLM. Néanmoins, le domaine d'application du modèle de la triple-couche reste limité au cas de certains oxydes simples. A titre d'exemple, alors que Hayes et al. (1991) et James et Parks (1980) s'accordent à dire que le TLM convient parfaitement pour le rutile, ces derniers trouvent de fort mauvais résultats lorsque le TLM est appliqué au cas de l'anatase, qui est pourtant une autre espèce d'oxyde de titane. De même, selon ces mêmes auteurs et suivant Goldberg (1991), les résultats obtenus par le TLM, dans le cas de certains oxydes de fer comme l'hématite et la goethite, sont loin d'être satisfaisants.

La conclusion de ces divers travaux est que, comme on peut s'y attendre, le meilleur modèle (TLM) est celui qui a le nombre de paramètres ajustables le plus important. Cependant, sur les sept paramètres ajustables du TLM, seul le nombre de sites de surface  $N_s$  peut être déterminé expérimentalement. Tous les autres sont estimés par approximations successives, en ajustant au mieux des courbes calculées à des courbes expérimentales. Comme le soulignent Koopal et al. (1987), l'estimation d'une famille unique de paramètres est d'autant plus difficile que le nombre de paramètres ajustables est élevé et est, de plus, largement tributaire de la précision et de la qualité des données expérimentales.

On conçoit également aisément que le modèle de la couche diffuse s'applique essentiellement aux conditions de faible force ionique de l'électrolyte, pour lesquelles les charges sont peu écrantées, et que celui de la triple-couche convient d'autant mieux que la force ionique de l'électrolyte est élevée, cas où la double-couche est fortement comprimée vers la surface et où l'existence d'une couche compacte s'avère probable.

### **1-2.2.3 Application des modèles de complexation au cas des argiles**

James et Parks (1980) ont appliqué le modèle de la triple-couche au cas de la beidellite (Putnam clay) en reprenant les données expérimentales (titrage acide-base, mesures potentiométriques et électrophorétiques) de Marshall et al. (référence: James et Parks, 1980). L'argile est sous forme protonique et titrée par de l'hydroxyde de sodium. Les résultats de titrage présentent les variations de la charge de surface avec le pH de la solution, dans la gamme de pH 4-10, à différentes teneurs en argile, pour une force ionique de la solution qui varie à chaque ajout de solution titrante.

Pour cette beidellite protonique, ils choisissent un modèle à deux types de site, SOH et TOH, en supposant que l'ionisation conduit au développement d'une charge de surface négative (ils négligent la complexation des anions) et que les sites de type TOH ne s'ionisent que dans le domaine des pH basiques.

Dans une première tentative, ils adoptent une version simplifiée du TLM, dans laquelle on ne tient pas compte de l'effet des potentiels électriques sur la distribution des ions au voisinage de la surface. Les constantes d'ionisation et de complexation sont, dans ce cas, des constantes apparentes, reliées aux constantes intrinsèques par les relations (1.21) et (1.22):

$$K_{a2}^{app} = \frac{(SO^-)(H^+)}{(SOH)} = K_{a2}^{int} \frac{(H^+)}{(H_s^+)} = K_{a2}^{int} \exp\left(+\frac{e\Psi_o}{kT}\right) \quad (1.21)$$

$$K_{Na}^{app} = \frac{(SO^- - Na^+)(H^+)}{(SOH)(Na^+)} = K_{Na}^{int} \frac{(H^+)}{(H_s^+)} \times \frac{(Na_s^+)}{(Na^+)} = K_{Na}^{int} \exp\left(+\frac{e(\Psi_o - \Psi_\beta)}{kT}\right) \quad (1.22)$$

Ils montrent que ce TLM simplifié reproduit qualitativement l'allure des courbes de titrage mais qu'il conduit, cependant, à des valeurs de nombre total de sites qui dépendent de la nature du cation de l'électrolyte, ce qui n'a pas lieu d'être.

L'utilisation du TLM non simplifié, c'est-à-dire tenant compte des potentiels, se montre plus performante que sa version simplifiée pour reproduire l'allure des courbes de titrage. Par contre, son application à la modélisation des variations du potentiel zéta (pris égal au potentiel de la couche diffuse) en fonction du pH fournit des résultats très éloignés des données expérimentales.

Le tableau 1.4 présente les valeurs des différentes constantes d'ionisation et de complexation, trouvées par James et Parks (1980), pour la beidellite, avec les versions complète et simplifiée du TLM. Comme prévu au paragraphe 1-2.2.2, les constantes d'ionisation des deux types de sites de surface se situent l'une en-dessous et l'autre au-delà de pH 7. Cependant les valeurs relatives à l'argile ne correspondent pas exactement à celles relatives aux oxydes simples d'aluminium et de silicium; on ne peut donc pas identifier, dans l'absolu, les deux types de sites du modèle, SOH et TOH, avec les sites silanols et aluminols des oxydes de silicium et d'aluminium.

**Tableau 1.4- Constantes d'ionisation et de complexation, relatives à la modélisation des courbes de titrage basique d'une argile (la beidellite), par le modèle de la triple-couche (James et Parks, 1980)**

	Sites SOH	Sites TOH
TLM simplifié	$pK_{a2}^{app} = 6.8$ $pK_{Na}^{app} = 3.2$	$pK_{a2}^{app} = 11$ $pK_{Na}^{app} = 7.4$
TLM complet	$pK_{a2}^{int} = 6.0$ $pK_{Na}^{int} = 3.0$	$pK_{a2}^{int} = 7.4$ $pK_{Na}^{int} = 7.4$

#### 1-2.2.4 Conclusions sur la modélisation des variations de la charge de surface des argiles

En fait, l'abondante littérature sur les modèles de complexation montre que leur utilisation est déjà malaisée dans le cas des oxydes minéraux simples (cf § 1-2.2.2). Dans le cas des aluminosilicates, l'application des modèles précédents est encore plus périlleuse: d'une part, on ne peut éviter les mécanismes de dissolution-redéposition qui compliquent sérieusement les interprétations et, d'autre part, les sites superficiels des argiles sont de plusieurs types.

En outre, il semble qu'une plus grande sophistication n'améliore pas la précision. En particulier, l'utilisation de modèles complexes, faisant intervenir des potentiels électriques, ne paraît pas nécessaire:

- Ainsi, Schulthess et Sparks (1987) remettent en cause la nécessité d'utiliser le terme exponentiel de la relation de Boltzmann (eq. 1.11, 1.14 et 1.15) dans l'expression des constantes d'équilibre. Selon eux, cette correction exponentielle n'est là que pour refléter l'allure convexe des courbes de titrage ( $\sigma_0$  vs pH) qui serait en fait redevable aux phénomènes de dissolution. En effet, l'utilisation d'une technique de titrage en retour (Schulthess et Sparks, 1986), qui permet de s'affranchir des problèmes de dissolution, conduit à des courbes de titrage d'allure non uniformément convexe et parfaitement modélisables à partir des seules constantes d'équilibre apparentes.
- D'autre part, dans une étude récente, Contescu et al. (1993) critiquent également l'utilisation des modèles combinant interactions chimiques et électrostatiques. Selon eux, les constantes d'équilibre chimiques, dans de tels modèles, ont le défaut de toujours dépendre du modèle électrostatique choisi (cf. comparaison des Tableaux 1.2 et 1.3). Ainsi, dans le cadre d'un modèle négligeant l'adsorption des ions de l'électrolyte, ils préconisent l'emploi de constantes d'ionisation apparentes.

Dans la pratique, on préfère donc utiliser des modèles plus macroscopiques, plus globaux pour les argiles que pour les oxydes. En particulier, on évite les modèles de surface faisant intervenir les potentiels électriques. On obtient ainsi des modèles simplifiés, à nombre de paramètres ajustables réduit, validés à l'aide des seules courbes de titrage, sans nécessité d'expériences complémentaires, souvent difficiles à obtenir, telles que les mesures de potentiel zéta.

Dans le cadre de cette étude des milieux argileux, deux modèles de surface ont été sélectionnés: le modèle de Chenevière (1989) et le modèle de Bunge (1982). Ces deux modèles ont été appliqués au cas d'expériences effectuées en écoulement dans des milieux poreux, analogues à celles menées au cours de cette étude. Ils seront comparés et discutés au chapitre 3. Le tableau 1.5 présente, pour chaque modèle, les réactions d'équilibre, les bilans de conservation de la matière, les équations d'électroneutralité sur le solide et dans la solution et le nombre d'inconnues et de paramètres ajustables, dans le cas d'une surface ne présentant qu'un seul type de site, SOH, au contact d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

### **Modèle de Chenevière (1989)**

Le modèle de Chenevière a été développé dans le cadre d'une étude sur le transport transitoire des suspensions de bactéries dans les milieux poreux (Chenevière, 1989; Chenevière et al., 1991). Les bactéries sont, comme les argiles, des particules colloïdales qui présentent une charge superficielle.

Ce modèle suppose que la charge de surface négative issue de la dissociation des sites (réaction 1.23) est compensée par des cations au voisinage de la surface,  $H_5^+$  et  $Na_5^+$  (eq. 1.32), qui peuvent s'échanger avec les cations au sein de la solution,  $H^+$  et  $Na^+$  (réaction 1.24).

Par analogie avec les modèles de complexation de surface précédents, on peut dire que le modèle de Chenevière suppose une interface composée:

- d'une surface chargée, sur laquelle se trouvent les sites non dissociés SOH et dissociés  $SO^-$ ,
- et d'une couche compacte, où se situent les cations adsorbés  $H_5^+$  et  $Na_5^+$ , qui forment des complexes de type sphère-externe avec les sites dissociés.

Il n'existe pas, dans cette représentation, de couche diffuse, puisque toute la charge de surface est compensée par celle de la couche compacte.

### **Modèle de Bunge (1982)**

Le modèle de Bunge a surtout été appliqué au cas de l'injection de solutions alcalines dans les réservoirs argileux (Bunge, 1982; Bunge et Radke, 1983; Jensen et Radke, 1988; Vaidya et Fogler, 1990 et 1992).

Il suppose que les sites sont soit sous forme protonique SOH, soit sous forme sodique SONa. Les concentrations des espèces adsorbées sont liées aux concentrations des espèces au sein de la solution à travers l'équation (1.25).

Par analogie avec les modèles de complexation de surface, le modèle de Bunge dépeint l'interface comme:

- d'une part, le plan de la surface, sur lequel se trouvent les complexes de type sphère-interne, SOH et SONa,
- et, d'autre part, la solution aqueuse d'électrolyte.

Il n'existe, dans cette description, ni couche compacte, ni couche diffuse.

Tableau 1.5- Modèles de surface de Chenevière (1989) et de Bunge (1982).

CHENEVIÈRE	BUNGE
<b>Réactions d'équilibre</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dissociation (hydratation)  <math display="block">\text{SOH} = \text{SO}^- + \text{H}_s^+</math> <math display="block">K_d = \frac{(\text{SO}^-)(\text{H}_s^+)}{(\text{SOH})} \quad (1.23)</math> </li> <li>• Echange d'ions  <math display="block">\text{H}_s^+ + \text{Na}^+ = \text{Na}_s^+ + \text{H}^+</math> <math display="block">K_e = \frac{(\text{Na}_s^+)(\text{H}^+)}{(\text{Na}^+)(\text{H}_s^+)} \quad (1.24)</math> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ionisation  <math display="block">\text{SOH} + \text{Na}^+ = \text{SONa} + \text{H}^+</math> <math display="block">K_i = \frac{(\text{SONa})(\text{H}^+)}{(\text{SOH})(\text{Na}^+)} \quad (1.25)</math> </li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-</math>  <math display="block">K_w = (\text{H}^+)(\text{OH}^-) \quad (1.26)</math> </li> </ul>	
<b>Bilans de conservation des sites et de la matière</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>Q_t = (\text{SOH}) + (\text{SO}^-) \quad (1.27)</math></li> <li>• <math>\text{Nat} = (\text{Na}_s^+) + (\text{Na}^+) \quad (1.28)</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>Q_t = (\text{SOH}) + (\text{SONa}) \quad (1.29)</math></li> <li>• <math>\text{Nat} = (\text{SONa}) + (\text{Na}^+) \quad (1.30)</math></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Cl}_t = (\text{Cl}^-) \quad (1.31)</math></li> </ul>	
<b>Relations d'électroneutralité à la surface et dans la solution</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>(\text{SO}^-) = (\text{H}_s^+) + (\text{Na}_s^+) \quad (1.32)</math></li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}^+ + \text{Na}^+ = \text{Cl}^- + \text{OH}^- \quad (1.33)</math></li> </ul>	
<b>Inconnues</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{SOH}, \text{SO}^-, \text{H}_s^+, \text{Na}_s^+, \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{Cl}^-</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{SOH}, \text{SONa}, \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{Cl}^-</math></li> </ul>
<b>Paramètres ajustables</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>K_d, K_e, Q_t</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>K_i, Q_t</math></li> </ul>
<p><b>Notations:</b> <math>Q_t</math> : nombre total de sites  <math>\text{Nat}</math> : concentration totale en sodium  <math>\text{Cl}_t</math> : concentration totale en ions chlorure</p>	

## 1-2.3 Stabilité des suspensions d'argile

### 1-2.3.1 Théorie DLVO, ses limitations et ses conséquences

Les particules d'argile, en suspension dans une solution aqueuse, ont tendance:

- soit à coaguler, c'est-à-dire à s'associer entre elles pour former des agglomérats; on dit que la suspension est *déstabilisée*.

- soit à rester à l'état de particules individuelles, c'est-à-dire non agglomérées; on dit que la suspension est *stable*.

La théorie DLVO, du nom de ses auteurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, explique ces observations en considérant que les particules sont soumises à deux types de force:

- des forces de répulsion d'origine électrostatique,
- des forces d'attraction ou forces de Van der Waals.

L'énergie ou potentiel total d'interaction,  $V_t$ , entre deux particules est donc la somme d'un potentiel répulsif,  $V_r$ , et d'un potentiel attractif,  $V_a$ :

$$V_t = V_r + V_a \quad (1.34)$$

Par convention, l'énergie de répulsion  $V_r$  est positive, celle d'attraction  $V_a$  est négative.

Si la valeur absolue du potentiel répulsif est supérieure à celle du potentiel attractif ( $|V_r| > |V_a|$ ), la suspension reste stable. Dans le cas contraire, les particules s'agglomèrent.

• Le potentiel de répulsion,  $V_r$ , se manifeste lorsque deux particules, portant des charges de même signe, sont suffisamment proches l'une de l'autre pour que leurs double-couches interfèrent et se repoussent.

Dans le cas de deux plaques planes et parallèles, une expression approchée de  $V_r$  est donnée par l'équation (1.35), valable pour  $\kappa d$  très supérieur à 1:

$$V_R = \frac{64 N_A c k T}{\kappa} \tanh^2 \left( \frac{e \psi_0}{4 k T} \right) \exp(-\kappa d) \quad (1.35)$$

où  $d$  est la distance entre les plaques,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $\kappa$  l'inverse de la longueur de Debye (eq. 1.3).

$V_r$  décroît exponentiellement avec la distance de séparation,  $d$ , jusqu'à une distance voisine de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  (cf § 1-2.1.2). Par conséquent, son amplitude dépend de la force ionique de l'électrolyte, c'est-à-dire de la valence et de la concentration des ions de l'électrolyte: si la force ionique est élevée, la double-couche est comprimée et, donc, la répulsion électrostatique devient très faible.

• Le potentiel d'attraction,  $V_a$ , est considéré, contrairement à  $V_r$ , comme indépendant de la force ionique de l'électrolyte. Il dérive des forces attractives de Van der Waals.

Dans le cas de deux plaques planes et identiques, d'épaisseur  $\delta$ , l'expression de  $V_a$  est donnée par l'équation (1.36):

$$V_A = -\frac{A}{12\pi} \left[ \frac{1}{d^2} + \frac{1}{(d+2\delta)^2} - \frac{2}{(d+\delta)^2} \right] \quad (1.36)$$

où  $A$  désigne la constante de Hamaker. Et, pour deux blocs identiques ou plaques semi-infinies (l'épaisseur  $\delta$  tendant vers l'infini), on peut simplifier l'équation (1.36) en:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi d^2} \quad (1.37)$$

Dans ce dernier cas (eq. 1.37),  $V_a$  varie comme l'inverse du carré de la distance entre plaques.

### *Limitations de la théorie DLVO*

Le calcul du potentiel total d'interaction,  $V_t$ , constitue une opération délicate, plus particulièrement dans le cas des argiles. En effet, aussi bien  $V_r$  que  $V_a$  ne peuvent être calculés qu'en fixant la géométrie du système. Pour des particules de latex, parfaitement sphériques et de taille monodisperse, on peut effectuer les calculs en considérant l'interaction entre deux sphères identiques. Mais pour des particules d'argile, dont la taille et la forme sont très variables, le choix d'une géométrie simple constitue toujours une approximation grossière de la réalité. Ainsi, dans le cas de la kaolinite, Chow (1991) assimile les particules de kaolinite (généralement de forme hexagonale) à des sphères. Par contre, dans le cas de la montmorillonite, Van Olphen (1977), Forsyth et al. (1978) et Tombácz et al. (1990) considèrent les particules de montmorillonite comme des plaques planes.

D'autre part, le calcul de  $V_a$  requiert la connaissance de la constante de Hamaker,  $A$ , dont on n'a généralement qu'une approximation (Hiemenz, 1977). Quant au calcul de  $V_r$ , il exige le choix entre deux hypothèses: celle d'un système à potentiel de surface  $\Psi_0$  constant (cas de la kaolinite) ou d'un système à charge de surface  $\sigma_0$  constante (cas de la montmorillonite).

Ces remarques montrent que l'application de la théorie DLVO au cas des argiles peut s'avérer très périlleuse, en particulier lorsqu'il s'agit d'un mélange d'argiles. La théorie DLVO peut fournir des renseignements qualitatifs sur la stabilité des argiles, mais il serait hasardeux, au vu de toutes les approximations qui sont faites, de vouloir en tirer des informations quantitatives, telles que des valeurs de concentration critique de coagulation (cf § 1-2.3.2).

### *Améliorations de la théorie DLVO*

L'application stricte de la théorie DLVO, forces attractives de Van der Waals et forces répulsives électrostatiques, conduit à un potentiel total d'interaction,  $V_t$ , infiniment attractif aux faibles distances de séparation. En fait, de nombreux auteurs (Van Olphen, 1977; Pashley et Quirk, 1989) supposent l'existence de forces répulsives à courte portée, non prévues par la théorie DLVO, dont la prise en compte conduit à des valeurs finies de  $V_t$  aux faibles distances de séparation.

- Van Olphen (1977) propose d'ajouter le potentiel répulsif de Born,  $V_b$ :

$$V_t = V_a + V_r + V_b \quad (1.38)$$

Ce potentiel  $V_b$  exprime d'une part la répulsion entre nuages électroniques, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour que deux structures cristallines s'interpénètrent, et d'autre part tient compte de l'énergie à fournir pour désorber les molécules d'eau, généralement liées à la surface sous forme d'une ou deux couches monomoléculaires, lorsque la distance de séparation devient plus faible que 10 Å.

- D'autre part, le développement récent par Adams et Israelachvili (1978) d'outils capables de mesurer directement les forces d'interactions entre deux plaques de mica, immergées dans une solution aqueuse d'électrolyte, a permis à Pashley et Quirk (1989) de prouver l'existence de forces répulsives d'hydratation à courte portée pour une distance d'approche inférieure à 5 nm. L'énergie répulsive, due aux forces d'hydratation correspond au travail qu'il faut fournir pour enlever une partie de l'atmosphère d'hydratation des ions compensateurs de charge, localisés au voisinage de la surface. Ils soulignent en outre la sensibilité de la force d'hydratation au processus d'échange ionique, puisque le remplacement des cations hydratés ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) à la surface par des  $H^+$  (qui perdent plus facilement leur couche d'hydratation), en abaissant le pH, entraîne la disparition de cette force d'hydratation. En fait, Pashley et Quirk (1989) montrent que, pour des solutions diluées ( $I \leq 0.1$  M), la théorie DLVO peut s'appliquer sans tenir compte des forces répulsives d'hydratation à courte portée. En effet, dans ce cas, les ions adsorbés à la surface sont des protons  $H^+$  dont la particularité est qu'ils ne donnent pas lieu à des effets d'hydratation. Par contre, au-delà d'une certaine concentration critique d'hydratation (Critical Hydration Concentration, CHC), pour une concentration en électrolyte élevée, il peut s'adsorber des cations autres que les protons qui vont donner lieu cette fois à des effets d'hydratation. Selon Pashley et Quirk (1984), l'intensité de la force répulsive d'hydratation est d'autant plus élevée que la valence et le rayon d'hydratation des ions adsorbés sont grands, suivant l'ordre (1.39):



### *Evolution du diagramme d'énergie avec la force ionique:*

Généralement, la représentation du potentiel total d'interaction  $V_t$  en fonction de la distance de séparation  $d$  calculée dans le cas d'une théorie DLVO élargie aux forces répulsives à courte portée, laisse apparaître (Fig. 1.4):

- un minimum "profond", aux faibles distance de séparation, appelé *premier minimum*,
- un maximum, aux distances moyennes, appelé *barrière d'énergie ou de potentiel*,
- et, parfois, un minimum "peu profond", aux grandes distances de séparation, appelé *second minimum*.

Comme le potentiel répulsif électrostatique  $V_r$  dépend de la concentration de l'électrolyte (c'est-à-dire force ionique de la solution), le potentiel total d'interaction  $V_t$  en dépend aussi. On distingue alors trois cas, suivant la concentration de l'électrolyte, qui montrent que c'est la hauteur de la barrière d'énergie qui gouverne la coagulation (Fig. 1.5):

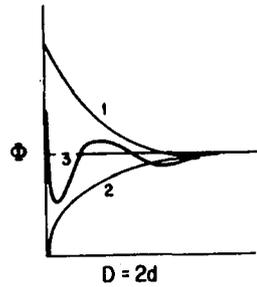
- à **faible concentration**, l'énergie de répulsion à longue distance est très élevée. Elle se traduit par une barrière d'énergie tellement importante que la vitesse de coagulation devient extrêmement lente.

- à **moyenne concentration**, il existe une barrière énergétique, donc une répulsion à longue distance. Si l'énergie thermique des particules est suffisante pour franchir la barrière, les particules s'agglomèrent en atteignant la position du premier minimum. C'est la **coagulation lente**, puisque la vitesse d'agglomération est retardée à la fois par la diffusion et par la répulsion à longue distance. Si, de plus, le second minimum existe, on peut observer une agglomération correspondant à cette position. Mais les agglomérats formés seront beaucoup moins stables que ceux du premier minimum. En effet, si l'énergie cinétique des molécules de solvant est supérieure à l'amplitude du second minimum et, si la barrière de potentiel est plus importante que l'énergie thermique, alors la probabilité pour qu'un choc entre deux particules produise une association durable est faible.

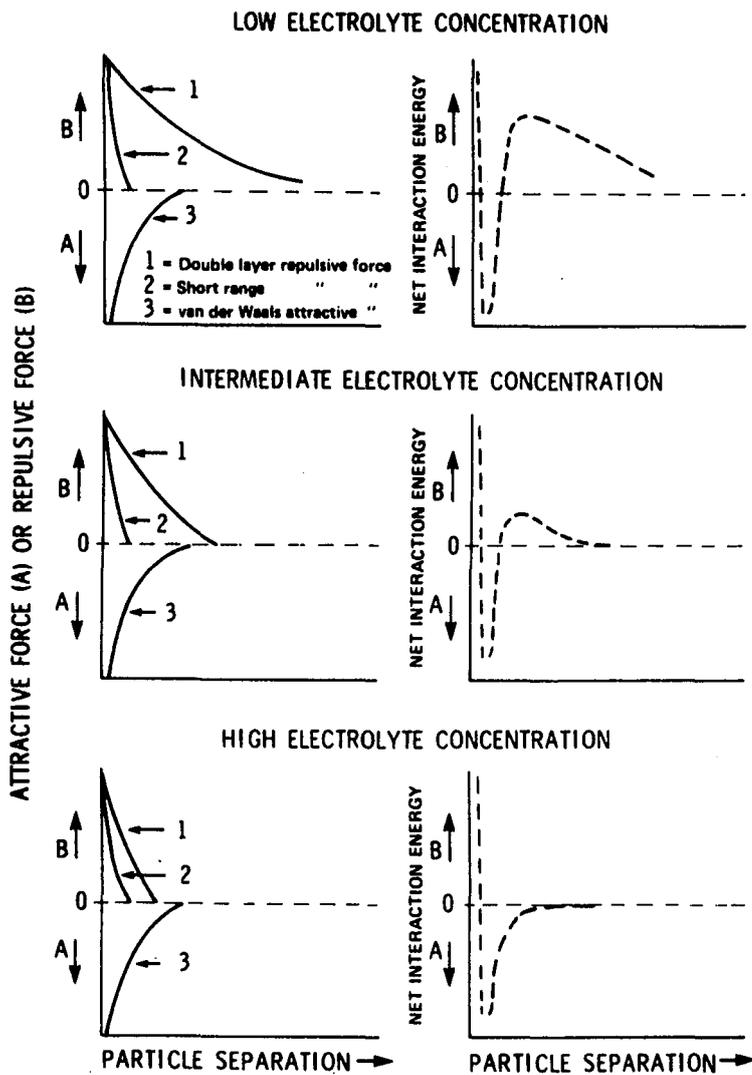
- à **forte concentration**, il n'y a pas de barrière énergétique. Les particules s'attirent mutuellement quelle que soit leur distance de séparation et s'agglomèrent quand elles atteignent la position correspondant au premier minimum. Elles se trouvent alors dans un état énergétique stable puisque leur énergie est minimale et que la barrière d'énergie qu'elles doivent traverser pour se dissocier est devenue extrêmement importante. On dit qu'elles sont " piégées " dans le premier minimum. C'est le processus de **coagulation rapide**, dont la vitesse est limitée par la diffusion des particules et accélérée par l'attraction à longue distance.

**Figure 1.4- Energie potentielle d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation (Hiemenz, 1977).**

- 1- Répulsion des double-couches électriques
- 2- Attraction de Van der Waals
- 3- Résultante des courbes 1 et 2



**Figure 1.5- Variation de l'énergie d'interaction avec la concentration en électrolyte (Sparks, 1986).**



## **Conséquences sur la stabilité des argiles**

La théorie DLVO explique l'effet de divers paramètres sur la coagulation. Ce sont:

- la **force ionique** de l'électrolyte, dont dépend l'épaisseur de la double-couche,
- la **valence des ions** de l'électrolyte, dont dépend également l'épaisseur de la double-couche,
- le **pH** de l'électrolyte, qui conditionne la charge de l'argile,
- la **température**, qui contrôle le mouvement brownien, c'est-à-dire la fréquence de collision des particules.

Enfin, il faut ajouter:

- la **nature des ions** de l'électrolyte, plus précisément, l'**état d'hydratation des ions compensateurs**, effet non prévu par la théorie DLVO mais important, comme on le soulignera au paragraphe suivant.

### **1-2.3.2 Concentration Critique de Coagulation**

La stabilité des suspensions d'argile a fait l'objet de nombreux travaux dont la plupart se limitent à la comparaison du pouvoir coagulant de différents électrolytes. A cet effet, divers auteurs ont tenté de définir le concept de Concentration Critique de Coagulation (CCC), salinité-seuil pour laquelle une suspension d'argile coagule.

Pour des particules de même taille, et par conséquent pour des systèmes modèles, on définit la concentration critique à partir des cinétiques de coagulation. Elles sont en effet directement reliées à la barrière énergétique à franchir (cf Fig. 1.5) pour passer d'un système dispersé à un système coagulé (Overbeek, 1982).

Pour des particules d'argile, la mesure de la CCC est plus délicate, la coagulation s'accompagnant d'une sédimentation difficilement maîtrisable. Les définitions relevées dans la littérature sont nombreuses et illustrent bien la difficulté à quantifier le phénomène; nous en citerons deux à titre d'exemple:

- suivant Van Olphen (1977), la CCC est "*la concentration minimale d'électrolyte nécessaire pour flocculer une suspension colloïdale en un certain temps*".
- suivant Hesterberg et Page (1990-a), "*la CCC d'une suspension est la concentration-seuil en électrolyte entre une coagulation rapide et une coagulation lente*".

Expérimentalement, on détermine la CCC d'une suspension d'argile en plaçant, dans une série de tubes, une certaine quantité d'argile et un volume donné d'électrolyte, dont on fait varier la concentration à chaque tube. Après agitation des tubes :

- pour des suspensions concentrées en particules, on mesure la viscosité du contenu de chaque tube (Keren et al., 1988). Les variations de viscosité témoignent d'un changement dans le mode d'association des particules (cf. § 1-2.3.3).

• pour des suspensions diluées en particules, on laisse sédimenter le contenu de chaque tube. Si la coagulation a lieu, les agglomérats formés se déposent au fond du tube pour y créer un dépôt, tandis que le surnageant devient limpide. Dans le cas contraire, le surnageant reste trouble. On peut donc, après un temps de sédimentation donné, mesurer :

- soit la hauteur du dépôt, au fond du tube (Van Olphen, 1977; Oster et al., 1980)

- soit la turbidité du surnageant (Goldberg et Glaubig, 1987; Miller et al., 1990). Dans ce dernier cas, la valeur de la CCC dépend fortement du temps de sédimentation choisi (Hesterberg et Page, 1990-a).

La diversité des techniques expérimentales et des définitions de CCC associées conduit à une grande disparité dans les valeurs de CCC suivant les auteurs, d'autant que ceux-ci omettent souvent de préciser les conditions expérimentales telles que le pH des suspensions ou l'état de saturation initial de l'argile sans lesquelles ces CCC ne sont pas comparables. Cependant, quelle que soit la technique utilisée, on retrouve généralement des valeurs relatives de CCC comparables et des tendances qualitativement semblables, d'évolution de la CCC en fonction de la valence (Tableau 1.6), du pH (Tableau 1.7) ou de la nature des ions (Tableau 1.6).

### ***Influence de la valence des ions***

L'effet de la valence des ions sur la compression de la double-couche électrique et sur le potentiel répulsif,  $V_r$ , a été présenté au § 1-2.3.1: plus la valence de l'ion compensateur est grande, plus la double-couche est comprimée vers la surface et donc plus faible est le potentiel répulsif.

En termes de CCC, l'influence de la valence des ions se traduit par une CCC d'autant plus faible que la valence des ions compensateurs est élevée (Tableau 1.6). Cet effet a été quantifié, expérimentalement, au début de ce siècle, et est connu sous le nom de *loi de Schulze-Hardy*. Cette loi stipule que la CCC est proportionnelle à l'inverse de la puissance sixième de la valence des ions compensateurs. Ainsi, pour une kaolinite à pH neutre, Swartzen-Allen et Matijevic (1976) trouvent expérimentalement une CCC de  $1.6 \times 10^{-2}$  M (mole/l) en milieu  $\text{NaNO}_3$  et de  $2.5 \times 10^{-4}$  M en milieu  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , ce qui est en accord avec la loi de Schulze-Hardy qui prévoit que la CCC d'un ion monovalent est  $64 = 2^6$  fois plus élevée que celle d'un ion divalent (Tableau 1.6).

Cet effet de la valence est même prévu, a priori, par la théorie DLVO (Hiemenz, 1977; Overbeek, 1982), en prenant, par exemple, pour hypothèse que la coagulation débute lorsque la hauteur de la barrière d'énergie est nulle. Physiquement, ce choix est arbitraire puisque, si l'énergie thermique des particules est suffisante pour franchir la barrière d'énergie, elles coagulent, même si cette barrière est non nulle (Hiemenz, 1977). Mais, mathématiquement, cette hypothèse conduit à un système d'équations, facile à résoudre, qui traduit le fait que, à la CCC, l'énergie,  $V_t$ , et la force,  $F_t$ , totales d'interaction sont nulles (eq. 1.40):

$$\begin{cases} V_t = 0 \\ \frac{\partial V_t}{\partial d} = F_t = 0 \end{cases} \quad (1.40)$$

La résolution de ce système, pour une interaction entre deux blocs plans et parallèles (eq. 1.34, 1.35 et 1.37), conduit à la relation (1.41):

$$d_M = \frac{2}{\kappa} \quad (1.41)$$

où  $d_M$  désigne la distance entre plaques, pour laquelle le maximum (rappelé par l'indice M) du potentiel total d'interaction  $V_t$  est nul, et où  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye.

En reportant la valeur de  $d_M$  dans l'une des deux équations du système (1.40), on trouve que la CCC est proportionnelle au cube de l'inverse de la longueur de Debye (eq.1.42):

$$C.C.C. \propto \kappa^3 \quad (1.42)$$

soit, en remplaçant  $\kappa$  dans la relation (1.42) par son expression en fonction de la force ionique (eq. 1.3) et en explicitant la force ionique en fonction de la concentration et de la valence (eq. 1.4):

$$C.C.C. \propto z^{-6} \quad (1.43)$$

Ce résultat est en accord avec la loi empirique de Schulze-Hardy, qui peut s'avérer utile pour prévoir l'ordre de grandeur d'une CCC lorsqu'on change la valence de l'ion compensateur. Cependant, si Swartzen-Allen et Matijevic (1976) trouvent une bonne concordance entre cette loi et l'expérience pour la kaolinite en milieu sodique et calcique, Goldberg et Glaubig (1987) obtiennent des résultats non concordants (Tableau 1.6), pour la même argile et dans les mêmes conditions, puisqu'ils proposent, pour un pH=7.5, une CCC égale à  $3.15 \times 10^{-4}$  M en milieu  $\text{CaCl}_2$  et  $6.58 \times 10^{-3}$  M en milieu  $\text{NaCl}$ , soit une CCC en milieu sodique environ 21 fois plus élevée qu'en milieu calcique, et non pas 64 fois plus élevée comme prévu par la loi de Schulze-Hardy. Cette non-concordance de la loi a été observée également par Swartzen-Allen et Matijevic (1976), mais dans le cas de la montmorillonite (Tableau 1.6), pour laquelle la CCC en milieu sodique ( $3.5 \times 10^{-3}$  M  $\text{NaNO}_3$ ) n'est que 27 fois plus élevée que celle en milieu calcique ( $1.3 \times 10^{-4}$  M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ).

Plus généralement, Hiemenz (1977) souligne que la loi de Schulze-Hardy n'est valable qu'en l'absence d'interactions spécifiques entre les ions et l'argile. Or, comme il a été évoqué au § 1-2.2, certains ions divalents peuvent montrer une adsorption spécifique sur l'argile.

### ***Influence du pH***

Les résultats du tableau 1.7 montrent que, quand le pH s'élève, la CCC augmente très fortement, principalement dans l'intervalle de pH 8-10 (Fig. 1.6) : on peut atteindre une CCC dix fois plus forte à pH=10 qu'à pH neutre. Cette variation très brutale est attribuée à une augmentation des charges négatives de surface (Fig. 1.7) soit du fait de la dissociation de sites de surface supplémentaires, soit à cause d'une redéposition de complexes de l'aluminium (chargés négativement) produits par la dissolution de l'argile.

Ainsi, en modélisant les variations de la charge de surface d'une montmorillonite avec le pH, à partir d'un modèle de complexation de surface analogue à celui utilisé par James et Parks (1980) pour la beidellite (cf. § 1-2.2.3), Tombacz et al. (1990) montrent que l'application de la théorie DLVO, au cas de deux plaques planes et parallèles, conduit, pour une concentration gardée constante, à une barrière d'énergie d'autant plus élevée que le pH est grand (Fig. 1.8). On en déduit que, si l'élévation du pH augmente la barrière d'énergie, il faut alors, pour provoquer la coagulation, augmenter également la concentration afin de rediminuer la hauteur de cette barrière. Cela implique une CCC plus grande lorsque le pH augmente.

D'autre part, Goldberg et Glaubig (1987) et Swartzen-Allen et Matijevic (1976) remarquent que la CCC de la kaolinite varie plus avec le pH que celle de la montmorillonite. Cette observation est en accord avec les remarques, formulées au § 1-2.1.1, sur l'origine de la charge des argiles, à savoir que la charge d'une montmorillonite, provenant essentiellement de substitutions isomorphiques, est moins sensible au pH que celle de la kaolinite, liée surtout à la dissociation des sites de surface.

### ***Influence de la nature des ions compensateurs***

Alors que la théorie DLVO ne prévoit pas d'effets spécifiques liés à la nature des ions, indépendamment de leur charge, on constate que des ions de même valence présentent des concentrations critiques différentes (Tableau 1.6). Ainsi, Swartzen-Allen et Matijevic (1976) observent que les CCC de la montmorillonite en milieu  $\text{CsNO}_3$  sont inférieures à celles obtenues en milieu  $\text{NaNO}_3$ , ce qui implique que l'ion césium  $\text{Cs}^+$  a un meilleur pouvoir flocculant que l'ion sodium  $\text{Na}^+$ . De même, Hesterberg et Page (1990-b) trouvent, pour l'illite, des CCC plus faibles en milieu  $\text{KClO}_4$  qu'en milieu  $\text{NaClO}_4$ .

En fait, il est d'usage de classer le pouvoir flocculant des ions de même valence, suivant des séquences appelées *séries de Hofmeister* (Hiemenz, 1977):

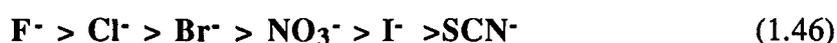
- pour les cations monovalents,  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  (1.44)

où le symbole ">" signifie, par exemple, que le potassium a un pouvoir flocculant plus élevé que le sodium. A noter que les valeurs de CCC varient en sens inverse, c'est-à-dire la CCC du potassium est plus faible que celle du sodium.

Cette série particulière (1.44) est également partiellement confirmée, expérimentalement, dans le cas de la silice colloïdale en milieu chlorure, par Allen et Matijevic (1969).

• pour les cations divalents (Bardon, 1983),  $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  (1.45)

• pour les anions monovalents, dans le cas d'une charge de surface positive (Van Olphen, 1977),



Selon Hiemenz (1977), ces séries reflètent le fait que le pouvoir flocculant d'un ion dépend de l'affinité de l'argile pour cet ion: plus l'argile a d'affinité pour un ion, plus celui-ci est adsorbé spécifiquement (adsorption dans la couche de Stern). Grim (1953) a recensé plusieurs facteurs, influant l'adsorption spécifique d'un ion:

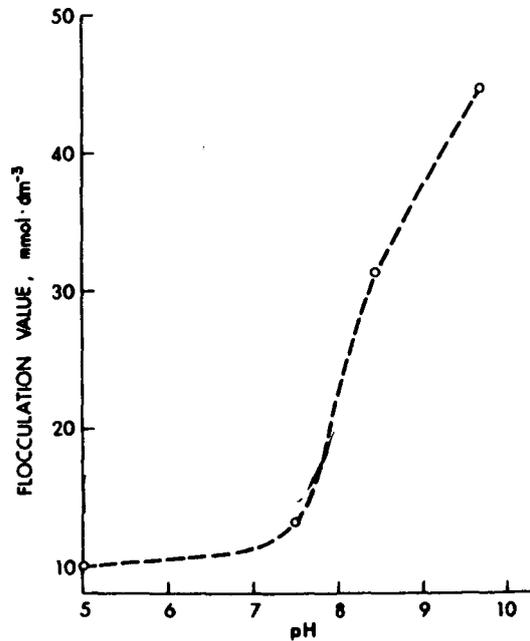
- pour l'adsorption des cations, la *taille du cation hydraté* (c'est-à-dire son rayon d'hydratation  $r_h$ ) ou son *degré d'hydratation* (c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau qui lui sont associées  $n_{H_2O}$ ). L'adsorption est d'autant plus forte que la taille du cation hydraté est petite ou que son degré d'hydratation est faible. Ainsi (cf Tableau 1.6),  $K^+$  ( $r_h=3.8-5.32$  et  $n_{H_2O}=1-6$ ) est plus adsorbé que  $Na^+$  ( $r_h=5.6-7.9$  et  $n_{H_2O}=5-11$ ). On constate d'ailleurs que la série de Hofmeister (1.44) correspond à l'ordre d'hydratation des cations (série 1.39).

- la *polarisabilité de l'ion*. L'adsorption est d'autant plus forte que la polarisabilité de l'ion est élevée. Cette polarisabilité croît lorsque la valence (Grim, 1953) et la taille de l'ion (Hiemenz, 1977) augmentent.

Finalement, les considérations de Grim (1953) sont résumées par Hiemenz (1977), qui affirme que, généralement, l'adsorption spécifique d'un ion est accrue si la taille de l'ion est importante (ce qui implique une plus grande polarisabilité) et si son degré d'hydratation est faible (fonction également de la taille de l'ion).

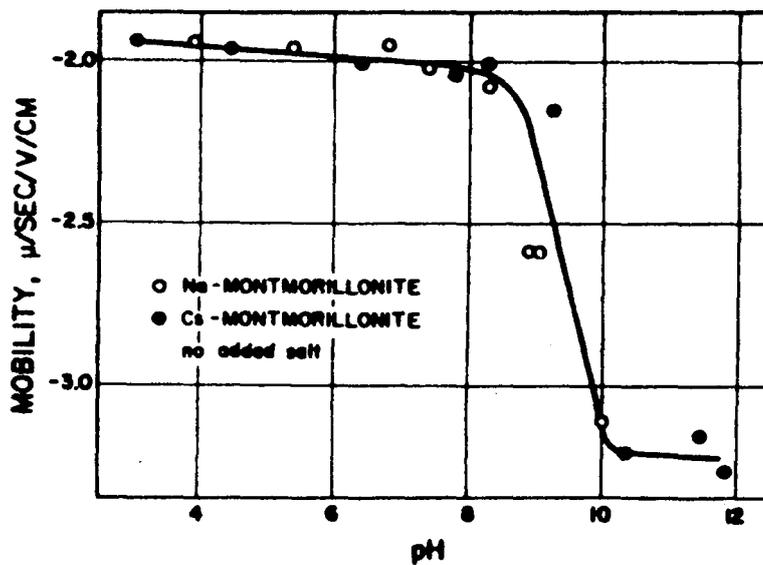
**Figure 1.6- Augmentation de la CCC (Flocculation value) avec le pH (Keren et al.,1988).**

Suspension à 0.1% en poids de Na-montmorillonite dans une solution de NaCl.



**Figure 1.7- Mobilité électrophorétique de suspensions de montmorillonite en fonction du pH (Swartzen-Allen et Matijevic, 1975).**

La mobilité électrophorétique et la charge négative de surface augmentent lorsque le pH s'élève.



**Tableau 1.6- Concentration Critique de Coagulation, à pH neutre et pour différentes argiles en suspension, suivant la valence et la nature des cations compensateurs ( $r_h$  rayon d'hydratation et  $n_{H_2O}$  degré d'hydratation).**

	C.C.C. (mmol/l)				$r_h$ (Å)	$n_{H_2O}$
	Kaolinite(a)	Kaolinite(b)	Montmorillonite(a)	Illite(c)		
Na <sup>+</sup>	16	6.58	3.5	6.5	5.6-7.9	5-11
K <sup>+</sup>	-	-	-	2.5	3.8-5.3	1-6
Cs <sup>+</sup>	-	-	0.38	-	3.6-5.0	0.2
Ca <sup>2+</sup>	0.25	0.315	0.13	-	9.6	10-22

(a) Swartzen-Allen et Matijevic (1976), à pH=7, en milieu NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

(b) Goldberg et Glaubig (1987), à pH=7.5, en milieu Cl<sup>-</sup>.

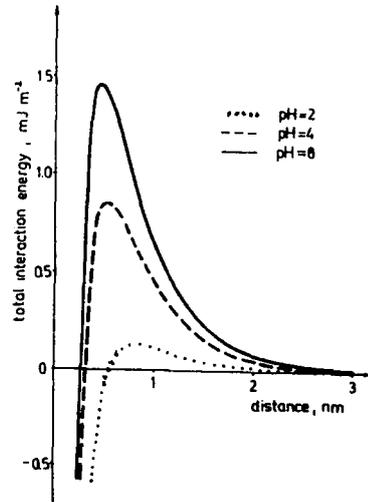
(c) Hesterberg et Page (1990-b), à pH=6, en milieu ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

**Tableau 1.7- Variations de la Concentration Critique de Coagulation en fonction du pH pour différentes argiles en suspension dans un milieu sodique.**

Argile conditionnée	Temps de sédimentation	Electrolyte	CCC meq/l	pH	Référence
Na-illite	2.2 h	NaClO <sub>4</sub>	9	6	Hesterberg and Page (1990- b)
			33	7	
			74	10	
	17 h	NaClO <sub>4</sub>	5.5	5.8	
Na-kaolinite	3 h	NaCl	29	7.5	Goldberg and Glaubig (1987)
			48	10	
			< 0.2	5.8	
	18 h	NaNO <sub>3</sub>	6.6	7.5	Swartzen-Allen and Matijevic (1976)
			55	9.1	
			2	4	
Na-montmorillonite	3 h	NaCl	16	7	Goldberg and Glaubig (1987)
			40	10	
			14	6.4	
	18 h	NaNO <sub>3</sub>	23	7.6	Swartzen-Allen and Matijevic (1976)
			28	9.4	
			1.4	4	
			3.5	7	
			10	10	
			10	10	

**Figure 1.8- Evolution de la barrière de potentiel avec le pH à concentration d'électrolyte constante (0.1 M) pour la montmorillonite (Tombácz et al. 1990).**

Les deux particules de montmorillonite qui interagissent sont assimilées à des plaques planes et parallèles. La constante de Hamaker (forces de Van der Waals) est  $A= 5.10^{-10}$  J.



### *Influence de la nature de l'argile*

Comme on peut le constater aux tableaux 1.6 et 1.7, les valeurs de CCC varient, pour un pH et un électrolyte donnés, suivant la nature de l'argile.

Dans le cas d'un mélange d'argiles, il est extrêmement difficile de prévoir la CCC du mélange, à partir des CCC des argiles prises séparément (Goldberg et Glaubig, 1987). L'hypothèse généralement admise est que le mélange présente les mêmes caractéristiques que l'argile majoritaire, c'est-à-dire celle qui se trouve en plus grande quantité. Cependant, dans le cas d'un mélange à proportions égales de kaolinite et de montmorillonite, Goldberg et Glaubig (1987) trouvent que les CCC du mélange sont très voisines de celles de la montmorillonite. En fait, il semble que la CCC d'un mélange dépende plus de la densité massique de charge, des argiles qui le composent, plutôt que de leurs proportions massiques. Ainsi, la montmorillonite, qui présente une densité massique de charge plus importante que la kaolinite (cf les considérations sur la capacité d'échange des argiles, au § 1-3.1), est l'argile qui a le plus d'influence sur les propriétés du mélange de kaolinite et de montmorillonite.

### *Influence de la nature des anions*

Dans le cas d'une charge de surface négative, compensée par des cations, on considère généralement que les anions, appelés aussi co-ions, ont peu d'influence sur les valeurs de CCC (Swartzen-Allen et Matijevic, 1975).

On verra cependant, au § 1-2.3.3 suivant, que les anions peuvent influencer le mode d'association des particules et donc les valeurs de CCC, dans le cas où il existe simultanément des charges de surface positives et négatives.

### 1-2.3.3 Organisation des particules au cours de la coagulation

Les réductions de perméabilité observées lors de l'endommagement des milieux poreux résultent à la fois du détachement des fines d'argile de la matrice quartzreuse et de leur piégeage au niveau des pores. A ce titre, des informations qualitatives sur les modes d'association des particules d'argile peuvent donner des renseignements sur l'évolution de la perméabilité du milieu poreux au cours de l'endommagement.

Les considérations suivantes sont extraites de Van Olphen (1977) et concernent l'organisation des suspensions d'argile. Si on représente les particules d'argile comme des plaquettes de faible épaisseur, on peut distinguer trois modes d'association:

- face à face      F F
- face-côté        F C
- côte à côte      C C

Ces trois types d'association correspondent à des interactions différentes entre double-couches et donnent lieu à une terminologie spécifique:

- l'association de particules dans le mode **FF** s'appelle **agrégation**; leur dissociation est nommée **dispersion**.

- l'association dans les modes **FC** ou **CC** s'appelle **floculation** et le phénomène inverse est la **défloculation**.

La structure des agrégats FF est généralement compacte (en "paquet de cartes") tandis que celle des flocs FC ou CC est plus volumineuse (en "château de cartes"). Mais aussi, suivant la structure de l'argile, floculation et dispersion peuvent survenir ensemble ou séparément (Figure 1.9).

Rand et Melton (1977) ont cherché à préciser les mécanismes précédents en fonction des propriétés physico-chimiques des faces et des côtés. Ils se sont intéressés à l'influence du pH et de la force ionique de l'électrolyte sur le mode d'association des particules de kaolinite en suspension. Ils observent les phénomènes suivants:

- à **force ionique élevée**, quel que soit le pH, les double-couches sont écrantées. La répulsion électrostatique est donc négligeable devant l'attraction des forces de Van der Waals. Sur les trois modes d'association possibles FF, FC et CC, on admet que c'est l'agrégation FF qui correspond, dans ce cas, au minimum d'énergie libre et qui est donc le mode d'association le plus stable.

- à **force ionique faible**, on compare le pH de la suspension au pH pour lequel la charge des surfaces latérales de l'argile est nulle (c'est-à-dire au point de charge nulle des côtés PCNC). Pour une kaolinite sodique, Rand et Melton proposent:  $PCNC = 7.3 \pm 0.2$ .

- a)  $\text{pH} < \text{PCNC}$ : les côtés sont chargés positivement et les faces négativement. On assiste donc à une floculation de type FC, par attraction électrostatique.
- b)  $\text{pH} = \text{PCNC}$ : les faces sont chargées négativement et se repoussent mutuellement. Par contre, les côtés ne sont pas chargés et présentent une attraction par forces de Van der Waals, qui se traduit par une floculation de type CC.
- c)  $\text{pH} > \text{PCNC}$ : faces et côtés sont chargés négativement. La répulsion électrostatique domine et, il n'y a pas d'association possible.

Cette analyse montre bien que les divers modes d'association résultent d'interactions de nature différente, où le pH joue un rôle important. En particulier, les forces d'attraction peuvent avoir une double origine: Van der Waals ou électrostatique. Or, la théorie DLVO ne prend en compte que des attractions de type Van der Waals. Par conséquent, les valeurs de concentrations critiques obtenues à partir des diagrammes d'énergie, dérivés de la théorie DLVO, ne s'appliquent qu'à des associations de type FF ou CC (attraction de Van der Waals) mais pas aux coagulations de type FC (attraction électrostatique). L'exemple suivant (Iwata et al., 1988) illustre cette limitation:

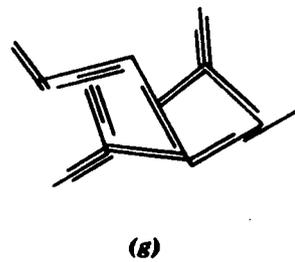
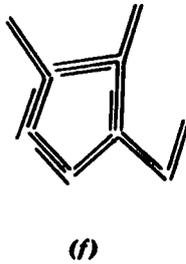
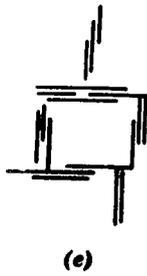
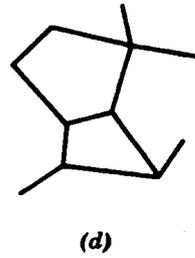
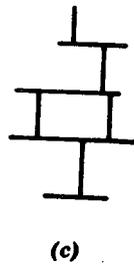
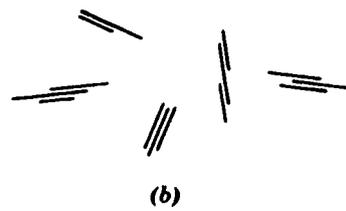
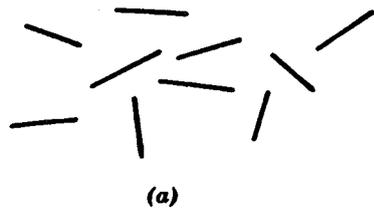
Pour une suspension de montmorillonite du Wyoming dans un électrolyte 1:1, la théorie DLVO prévoit une CCC de l'ordre de 200 meq/l. Or, de nombreuses études expérimentales s'accordent pour situer celle-ci entre 3 et 20 meq/l. Cette différence entre théorie et expérience provient du fait que, dans ce cas, la cause principale de coagulation est une floculation de type FC. En effet, si on ajoute du polymetaphosphate de sodium (Calgon) à la suspension de Na-montmorillonite dans du NaCl, ce qui limite la floculation de type FC, on constate que la coagulation débute à 300 meq/l. Cette valeur correspond à celle prévue par la théorie DLVO, en tenant compte des forces d'hydratation.

Il est donc impératif, avant de procéder à un calcul DLVO, de connaître le type d'interaction qui doit être pris en compte, ce qui n'est pas toujours facile, surtout dans le cas d'un mélange d'argiles.

Outre le pH et la force ionique, Rand et Melton (1977) montrent une influence de la valence de l'anion sur le mode d'association des particules. Dans le cas d'une force ionique faible et d'un pH inférieur au PCNC, cas où les faces sont chargées négativement et les côtés positivement, ils observent que les particules de kaolinite présentent, à même concentration molaire en électrolyte, une association de type FC en milieu NaCl (respectivement,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), tandis que leur association est de type CC en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (respectivement,  $\text{CaSO}_4$ ). On peut penser que ce phénomène résulte d'une compensation des charges positives des côtés plus efficace par les anions divalents ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) que par les monovalents ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), en accord avec la loi de Schulze-Hardy (cf § 1-2.3.2). Donc, en présence d'anions divalents, les charges des côtés sont écrantées et les côtés s'associent en mode CC par attraction de Van der Waals.

Figure 1.9- Modes d'association des particules en suspension  
(Van Olphen, 1977).

<u>Légende</u>	
suspension:	
a-	dispersée et défloculée
b-	agrégée mais défloculée
c-	floculée FC mais dispersée
d-	floculée CC mais dispersée
e-	floculée FC et agrégée
f-	floculée CC et agrégée
g-	floculée CC et FC et agrégée



## 1-2.4 Conclusions: structure de l'interface argile-solution aqueuse et stabilité des argiles

Les argiles en suspension dans une solution aqueuse d'électrolyte présentent une charge électrique de surface, qui dépend:

- de la force ionique de l'électrolyte
- du pH de la suspension
- de la nature et de la valence des ions de l'électrolyte.

Dans le domaine des pH neutres à basiques, cette charge de surface est globalement négative, et est compensée par des cations provenant de la solution.

D'après la théorie DLVO, la stabilité d'une suspension d'argiles dépend du potentiel d'interaction entre deux particules argileuses. Ce potentiel d'interaction se décompose en:

- un potentiel attractif, qui dérive des forces de Van der Waals
- un potentiel répulsif, de nature électrostatique.

Lorsque l'attraction de Van der Waals prévaut sur la répulsion électrostatique, les particules d'argile s'agglomèrent entre elles (coagulation). Dans le cas contraire, elles ne s'agglomèrent pas (dispersion).

Le potentiel d'interaction dépend donc du potentiel électrostatique répulsif, qui est lui-même fonction de la charge de surface. En conséquence, la stabilité des argiles en suspension dans une solution aqueuse d'électrolyte dépend principalement des paramètres suivants:

- la force ionique de l'électrolyte,
- la charge superficielle de l'argile et, par extension, le pH de la suspension,
- la nature et la valence des ions de l'électrolyte.

L'effet de la force ionique est décrit qualitativement par la théorie DLVO. Il donne lieu à des mesures de Concentration Critique de Coagulation (CCC), déterminées à pH donné. La coagulation se produit lorsque la concentration de l'électrolyte est supérieure à la CCC. Les valeurs expérimentales de CCC dépendent de la technique de mesure choisie, et ne sont comparables que relativement les unes aux autres.

L'effet du pH se traduit par une augmentation de la charge superficielle et de la CCC de l'argile, lorsque le pH s'élève. Ces variations de la charge superficielle de l'argile avec le pH sont modélisées en tenant compte de réactions de dissociation des sites de surface avec le pH. Les modèles de surface sont validés par des courbes de titrage de l'argile.

Quant à l'effet des ions, il se révèle dépendant de la valence et de l'hydratation des ions, paramètres qui conditionnent leur adsorption sur l'argile. Dans le cas d'une charge de surface négative, la CCC est d'autant plus faible que la valence des cations compensateurs est élevée et que leur état d'hydratation est faible.

## 1-3 CARACTÉRISTIQUES DE L'ECHANGE IONIQUE SUR LES ARGILES

### 1-3.1 Capacité d'échange des argiles

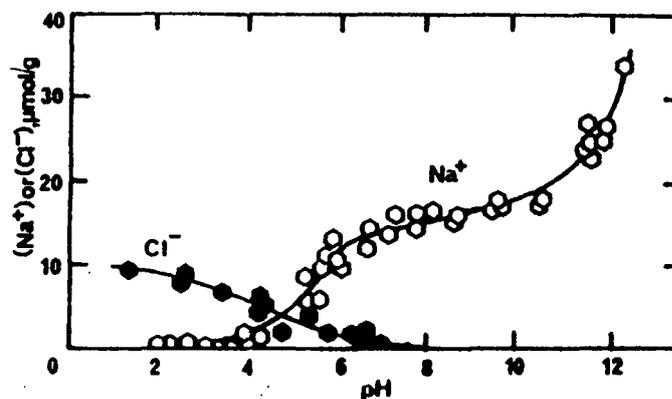
Les ions compensateurs à la surface des argiles peuvent s'échanger avec d'autres ions présents dans la solution. L'argile est donc un matériau échangeur, caractérisé par une capacité d'échange cationique (CEC) exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile. Les valeurs moyennes de CEC sont (Van Olphen, 1977) :

- pour la kaolinite, 1 à 10 meq/100 g
- pour l'illite, 20 à 40 meq/100g
- pour la montmorillonite, 70 à 100 meq/100 g.

L'argile peut également présenter une capacité d'échange anionique, localisée sur les sites amphotères  $-SiOH$  et  $-AlOH$  de ses faces latérales, qui, aux pH acides, portent des charges positives et donc admettent des anions compensateurs. Ces mêmes sites deviennent négatifs, aux pH basiques, et contribuent ainsi à augmenter la CEC lorsque le pH s'élève. Par conséquent, les capacités d'échange anionique et cationique dépendent du pH. Pour la capacité d'échange cationique, on constate, à partir des travaux de Marshall (James et Parks, 1980) sur une smectite (la beidellite), que la CEC augmente d'environ un tiers entre pH 7 et 10. Ferris et Jepson (1975) observent, par des mesures de sodium adsorbé sur une kaolinite, une augmentation de la capacité d'échange du même ordre de grandeur entre pH 6.8 et 9.3 (Fig. 1.10).

**Figure 1.10- Evolution des capacités d'échange anionique et cationique de la kaolinite en fonction du pH (Ferris et Jepson, 1975).**

Suspension à 10% en poids de kaolinite dans une solution de chlorure de sodium de concentration moyenne:  $(Na^+) = 5 \mu mol/g$  et  $(Cl^-) = 7 \mu mol/g$ . L'adsorption d'anions chlorure traduit la capacité d'échange anionique, celle de cations sodium la capacité d'échange cationique. Les concentrations ioniques sont mesurées à partir des isotopes radioactifs du chlore et du sodium.



### 1-3.2 Quantification de l'échange ionique

L'échange d'ions à la surface d'une argile peut se traiter de deux façons:

- soit à l'échelle moléculaire par la théorie DLVO (Van Olphen, 1977; Shainberg et al., 1980),
- soit "globalement" par le biais de la thermodynamique et de la loi d'action de masse (Bolt, 1982; Sparks, 1986).

C'est cette dernière approche (thermodynamique et loi d'action de masse) qui est la plus fréquemment utilisée en particulier pour traiter de l'échange ionique en écoulement (Miller et Benson, 1983; Schweich et al., 1983; Schweich et Sardin, 1985) et c'est, par conséquent, celle que nous avons choisie pour cette étude.

#### 1-3.2.1 Constante d'équilibre thermodynamique

On considère généralement qu'on a un échange stoechiométrique d'ions à la surface d'un matériau de charge constante.

La réaction d'échange entre un ion A de valence  $z_A$  et un ion B de valence  $z_B$  s'écrit:



où  $\bar{A}$  et  $\bar{B}$  désignent les ions adsorbés et A et B les ions en solution.

La constante d'équilibre thermodynamique de l'échange  $K_{eq}$  s'écrit:

$$K_{eq} = \frac{[\bar{A}]^{z_B} [\bar{B}]^{z_A}}{[\bar{B}]^{z_A} [A]^{z_B}} \quad (1.48)$$

où les crochets [ ] désignent l'activité de l'espèce considérée.

Pour les espèces en solution, l'activité s'écrit:

$$[i] = \gamma_i \cdot m_i \quad (1.49)$$

où  $m_i$  est la molalité de l'ion i et  $\gamma_i$  son coefficient d'activité ionique, en phase aqueuse.

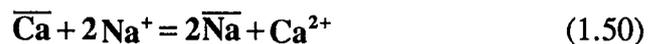
L'expression de la constante d'équilibre thermodynamique (1.48) fait également apparaître le rapport d'activités des espèces adsorbées. Celui-ci n'étant pas directement accessible par l'expérience, différentes hypothèses ont été émises, chacune d'elle conduisant à la définition d'un **coefficient de sélectivité**.

### 1-3.2.2 Coefficients de sélectivité

Les diverses définitions des coefficients de sélectivité se distinguent les unes des autres par la façon dont elles rendent compte de l'activité des espèces adsorbées. Dû aux approximations qui sont faites à ce sujet, les coefficients de sélectivité, déterminés expérimentalement, se révèlent dépendants de la force ionique de la solution et de la composition ionique de l'échangeur (Sparks, 1986). De plus, pour des raisons pratiques, on préfère souvent utiliser les équations simplifiées de ces coefficients de sélectivité où le rapport d'activités des espèces en solution est approximé par le rapport de leurs concentrations molaires, ce qui implique également une dépendance du coefficient de sélectivité (simplifié) vis-à-vis de la force ionique.

Nonobstant, chaque auteur s'efforce de trouver le coefficient de sélectivité qui, aux conditions de ses expériences, conduit à une minimisation des effets liés à la force ionique de la solution et à la composition ionique de l'échangeur. C'est dans cette optique que nous présentons ici les coefficients de sélectivité les plus utilisés.

Considérons la réaction d'échange entre un cation monovalent sodium et un cation divalent calcium:



D'après Sparks (1986), les coefficients de sélectivité les plus utilisés pour représenter un tel échange sur une argile ou un milieu argileux sont :

- le coefficient de sélectivité de **KERR** :

L'activité d'une espèce est approximée par sa concentration, exprimée en moles par litre de phase aqueuse.

$$K_K = \frac{\overline{\text{Na}}^2}{\overline{\text{Ca}}} \times \frac{\text{Ca}}{\text{Na}^2} \quad (1.51)$$

**Nomenclature:**

**Na, Ca** : concentrations respectives du sodium et du calcium en solution, en mol/l

**$\overline{\text{Na}}, \overline{\text{Ca}}$**  : concentrations respectives du sodium et du calcium adsorbés, en mol/l

- le coefficient de sélectivité de **VANSELOW** :

Vanselow utilise une approche thermodynamique fondée sur l'hypothèse que les espèces adsorbées constituent un mélange idéal et homogène; les activités des espèces adsorbées sont assimilées à leur fraction molaire.

$$K_v = \frac{1}{\overline{\text{Na}} + \overline{\text{Ca}}} \times \frac{\overline{\text{Na}}^2}{\overline{\text{Ca}}} \times \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Na}^+]^2} \quad (1.52)$$

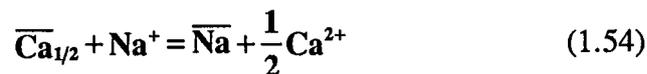
- le coefficient de sélectivité de **GAINES-THOMAS** :

On considère ici que l'activité d'une espèce adsorbée est égale à sa fraction ionique.

$$K_{GT} = \frac{1}{\overline{Na} + 2\overline{Ca}} \times \frac{\overline{Na}^2}{2\overline{Ca}} \times \frac{[Ca^{2+}]}{[Na^+]^2} \quad (1.53)$$

- le coefficient de sélectivité de **GAPON** :

Gapon ne décrit pas la réaction d'échange Na/Ca selon le formalisme de la réaction (1.50), mais suppose que l'échangeur réagit site par site, ou encore charge par charge (réaction 1.54):



$$K_G = \frac{\overline{Na}}{2\overline{Ca}} \times \frac{[Ca^{2+}]^{1/2}}{[Na^+]} \quad (1.55)$$

Notons que, dans le cas d'un échange d'ions homovalents, les coefficients de sélectivité présentés sont équivalents quelle que soit la convention choisie pour exprimer le rapport d'activités des espèces adsorbées. Mais, pour un échange d'ions hétérovalents, les coefficients se distinguent les uns des autres selon la convention choisie et même selon l'écriture de la réaction d'échange.

### 1-3.3 Applications aux échanges homovalents ou hétérovalents sur les argiles

Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse essentiellement aux échanges cationiques homovalents avec le proton  $H^+$  et aux échanges cationiques hétérovalents entre les cations monovalents ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) et divalents ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), les plus fréquemment rencontrés dans les eaux des réservoirs pétroliers.

L'importance des échange homovalents avec le proton a été soulignée dans la présentation des modèles de titrage ( § 1-2.2.3) où les formalismes de Bunge (1982) et de Chenevière (1989) s'appuient tous deux sur l'échange cationique entre un cation monovalent (sodium) et le proton.

Dans la suite de ce paragraphe, on présentera les ordres de grandeur des coefficients de sélectivité, trouvés pour ces échanges, dans le cas des argiles, ainsi que les divers paramètres qui influent sur les valeurs des coefficients: force ionique (cf § 1-3.2.2) mais aussi nature et valence des ions échangés, nature de l'argile et pH.

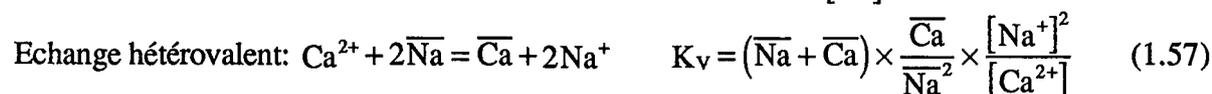
### *Influence de la nature et de la valence des cations*

Il a été vu, au § 1-2.3.2, consacré à l'influence de la nature des ions sur la concentration critique de coagulation, que les argiles montrent plus d'affinité pour les cations faiblement hydratés, c'est-à-dire que les cations faiblement hydratés sont adsorbés spécifiquement à la surface des argiles.

En termes d'échange ionique, plus un cation est adsorbé, plus il devient difficile de l'échanger avec un cation de même valence mais présentant une adsorption plus faible. C'est cette différence d'adsorption que traduisent les coefficients de sélectivité.

Il faut souligner le travail de Bolt (1982) qui a trié et regroupé les données expérimentales publiées dans la littérature entre 1960 et 1980 sur l'échange d'ions, pour différentes argiles ou sols argileux. D'après ces données, Fletcher et Sposito (1989) présentent les coefficients de sélectivité de Vanselow (eq. 1.52), pour des échanges homovalents entre un cation et le proton, et pour des échanges hétérovalents entre le calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et des ions monovalents, dans le cas de la montmorillonite (Tableau 1.8).

**Tableau 1.8- Coefficients de sélectivité de Vanselow pour la montmorillonite (Fletcher et Sposito, 1989).**



REACTION	$K_v$
$\text{H}^+ + \overline{\text{NH}_4} = \overline{\text{H}} + \text{NH}_4^+$	0.43
$\text{H}^+ + \overline{\text{K}} = \overline{\text{H}} + \text{K}^+$	0.70
$\text{H}^+ + \overline{\text{Na}} = \overline{\text{H}} + \text{Na}^+$	1.26
$\text{H}^+ + \overline{\text{Li}} = \overline{\text{H}} + \text{Li}^+$	1.33
$\text{Ca}^{2+} + 2\overline{\text{K}} = \overline{\text{Ca}} + 2\text{K}^+$	0.82
$\text{Ca}^{2+} + 2\overline{\text{H}} = \overline{\text{Ca}} + 2\text{H}^+$	1.17
$\text{Ca}^{2+} + 2\overline{\text{Na}} = \overline{\text{Ca}} + 2\text{Na}^+$	1.48

• Dans le cas d'un échange homoivalent entre le proton  $H^+$  et un cation monovalent  $Cat^+$  et dans le formalisme de la relation (1.58), analogue à celui de la relation (1.56) au tableau 1.8:

$$H^+ + \overline{Cat} = \overline{H} + Cat^+ \quad K_v = \frac{\overline{H}}{\overline{Cat}} \times \frac{[Cat^+]}{[H^+]} \quad (1.58)$$

on peut noter que pour:

- $K_v < 1$ , l'argile a plus d'affinité pour le cation  $Cat^+$
- $K_v = 1$ , l'argile présente la même affinité pour les deux cations (échange non-sélectif)
- $K_v > 1$ , l'argile a plus d'affinité pour  $H^+$ .

Ainsi, au vu des coefficients de sélectivité du tableau 1.8, Fletcher et Sposito (1989) suggèrent que l'affinité des cations alcalins monovalents pour la montmorillonite décroît dans l'ordre (1.59), en accord avec la série de Hofmeister (1.44) citée au § 1-2.3.2:

$$NH_4^+ > K^+ > H^+ > Na^+ \approx Li^+ \quad (1.59)$$

Rappelons que les réactions faisant intervenir l'hydrogène sont ambiguës. En effet, on peut les considérer:

- soit dans un formalisme d'échange ionique, comme celles apparaissant dans le tableau 1.8,
- soit dans le formalisme des modèles de complexation de surface, où on admet d'abord une réaction de dissociation de site, suivie d'une réaction de complexation d'un cation de la solution avec le site dissocié.

• Dans le cas des échanges hétérovalents, l'argile a plus d'affinité pour le calcium et les cations divalents en général que pour les cations monovalents (cf § 1-2.3.2). Ainsi, Sposito et LeVesque (1985) trouvent que l'illite présente une affinité plus grande pour le calcium  $Ca^{2+}$  et le magnésium  $Mg^{2+}$  que pour le sodium  $Na^+$ . Cependant, dans les mêmes conditions (milieu  $ClO_4^-$ , 50 meq/l de salinité totale, pH=7 et 25°C), Sposito et al. (1983-a, 1983-b) montrent que les échanges Na/Ca et Na/Mg sont non-sélectifs dans le cas d'une montmorillonite (Wyoming bentonite).

De plus, il existe également un ordre d'adsorption préférentielle entre les cations divalents, analogue à la série (1.45) au § 1-2.3.2. Dans le cas de cette série (1.45), Bardon (1983) trouve que le calcium est mieux adsorbé sur les argiles que le magnésium. Ce résultat est confirmé par Sposito et LeVesque (1985) sur l'illite, mais discuté par Sposito et al. (1983-b, 1983-c) dans le cas de la Wyoming bentonite pour lequel l'échange Ca/Mg est non-sélectif.

### *Influence de la nature de l'argile*

Le tableau 1.9 regroupe des valeurs du coefficient de sélectivité de Gapon "simplifié" (c'est-à-dire sans tenir compte des coefficients d'activité des ions en solution) pour l'échange hétérovalent  $K^+/Ca^{2+}$  sur différentes argiles et à différentes forces ioniques, d'après les travaux de Schwertmann en 1962 compilés par Bolt (1982).

On constate au vu de ce tableau 1.9, que, pour une même salinité totale (10 meq/l), les valeurs des coefficients varient d'un facteur 4 à 5 selon le type d'argile : kaolinite, illite ou montmorillonite. En outre, pour une argile donnée (par exemple, la montmorillonite), les coefficients peuvent varier du simple au triple selon la provenance de l'argile, effet dû vraisemblablement à des différences de substitutions isomorphiques.

#### *Cas particulier: l'affinité de l'illite pour le potassium*

Un point, qui mérite d'être souligné, est l'affinité particulière de l'illite pour le potassium (Sawhney, 1972). Certaines argiles, comme la montmorillonite et l'illite (argiles à trois couches, cf § 1-2.1.1), disposent de *cations interfoliaires*, c'est-à-dire de cations compensateurs de charge insérés entre les feuillets de l'argile. Dans le cas de l'illite, les cations interfoliaires sont des cations potassium, qui, de par leur taille particulièrement adéquate, se logent dans les cavités, créées par la superposition des feuillets. Ils sont ainsi intimement liés à la surface et prétendus en position non-échangeable, sauf au bord des feuillets (Fig. 1.11). Bolt (1982) souligne que les coefficients de sélectivité, pour un échange avec ces ions  $K^+$  particuliers, peuvent atteindre des valeurs beaucoup plus élevées que pour un simple échange en surface et que l'échange peut ne pas être réversible. De plus, on peut s'attendre également à une cinétique de désorption (Elkhatib et Hern, 1988).

#### *Effet de l'hétérogénéité des sites d'échange*

Une autre caractéristique de l'illite est qu'elle présente différents sites d'échange : Goulding et Talibudeen (1980) en ont caractérisé six, par mesure d'enthalpies différentielles d'échange, et Sposito et Levesque (1985) en proposent deux principaux, d'après les variations du coefficient de sélectivité de Vanselow selon la composition ionique de la phase adsorbée.

On en dénombre également deux, dans le cas de la montmorillonite (Sposito et al., 1983 a): le premier type de sites d'échange se situe sur les surfaces externes de la particule de montmorillonite, et le second se localise au niveau des surfaces internes, c'est-à-dire entre les feuillets, là où se trouvent les cations interfoliaires.

**Tableaux 1.9 et 1.10: échange calcium/potassium.**

$$\overline{\text{Ca}}_{1/2} - \text{argile} + \text{K}^+ = \overline{\text{K}} - \text{argile} + \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} \quad \text{K}'_G = \frac{\overline{\text{K}}}{2\overline{\text{Ca}}} \times \frac{(\text{Ca}^{2+})^{1/2}}{(\text{K}^+)} \quad (1.60)$$

où  $(\text{Ca}^{2+})$  et  $(\text{K}^+)$  désignent les concentrations molaires des cations en solution et  $\text{K}'_G$  est le coefficient de sélectivité de Gapon simplifié, qui ne tient pas compte des coefficients d'activité des ions en solution.

**Tableau 1.9- Coefficient de sélectivité de Gapon pour l'échange K/Ca, sur différentes argiles, à la salinité constante de 10 meq/l (Bolt, 1982).**

ARGILE	K' <sub>G</sub>
Chodau kaolinite	4.76
Fithian illite	2.94
Hungarian illite	2.38
Morris illite	3.33
Clay spur (montmorillonite)	1.10
Wyoming bentonite (montmorillonite)	1.01
Putnam clay (montmorillonite)	3.45

**Tableau 1.10- Variations du coefficient de sélectivité de Gapon avec la salinité, pour l'échange K/Ca sur la Fithian illite (Bolt, 1982).**

SALINITE (meq/l)	K' <sub>G</sub>
5	3.23
10	2.94
50	2.08
100	2.13
500	1.56
1000	1.12

Selon Sposito et al. (1983-a, 1983-b, 1983-c), dans le cas de la bentonite du Wyoming, les sites d'échange des surfaces internes qui représentent environ 2/3 de la CEC (capacité d'échange cationique) totale présentent une affinité pour les cations divalents, tandis que les sites d'échange des surfaces externes préfèrent les cations monovalents. Ils montrent que ces différences de sélectivité des sites peuvent même impliquer des modifications dans la structure ou le mode d'association des particules d'argile. Ainsi, ils observent pour l'échange sodium/calcium en milieu chlorure sur la Wyoming bentonite que:

- pour une fraction ionique de sodium adsorbé inférieure à 40%, l'argile est sous forme de cristallite, le calcium se fixant sur les sites des surfaces internes et le sodium sur ceux des surfaces externes,

- tandis que, pour une fraction ionique de sodium adsorbé supérieure à 40%, les cristallites se désintègrent et le sodium se situe alors à la fois sur les faces internes et externes de l'argile.

L'une des conséquences principales, que peut engendrer cette hétérogénéité des sites d'échange des argiles, est qu'il faut considérer:

- soit une constante d'échange pour chaque type de site répertorié (James et Parks, 1980),
- soit une dépendance de la constante d'échange en fonction par exemple de la fraction ionique d'un des ions adsorbés (Schweich et al. 1983).

### ***Influence de la force ionique***

Comme il a été expliqué au § 1-3.2.2, les coefficients de sélectivité dépendent de la force ionique. Ainsi, le tableau 1.10 montre que le coefficient de sélectivité de Gapon, pour l'échange K/Ca sur l'illite, varie du simple au triple lorsque la salinité est diminuée 200 fois. Remarquons que ce coefficient varie linéairement avec le logarithme décimal de la salinité (Fig. 1.12). A ce titre on peut souligner que certains auteurs rendent compte des effets liés à la composition de la phase aqueuse (force ionique) au moyen de relations empiriques simples, liant le coefficient de sélectivité à la force ionique ou à la concentration totale de cations en solution (Smith, 1978).

### ***Influence du pH***

Dans le cas d'un échange hétérovalent avec le calcium, Bazin et Labrid (1991) ont constaté que, pour un grès argileux à 5% en poids d'argiles (principalement montmorillonite, illite, kaolinite), les isothermes d'échange  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  ne dépendent pas du pH des solutions, lorsque celui-ci se trouve compris dans la gamme de pH 6.6 à 11 (Fig. 1.13). Fletcher et Sposito (1989) montrent également, à partir d'un modèle numérique, que les isothermes de l'échange K/Ca sur la montmorillonite sont identiques pour un pH compris entre 4 et 7.

Figure 1.11- Sorption sélective du potassium  $K^+$  sur les bords et à l'intérieur des feuillets d'argile (Sawhney, 1972).

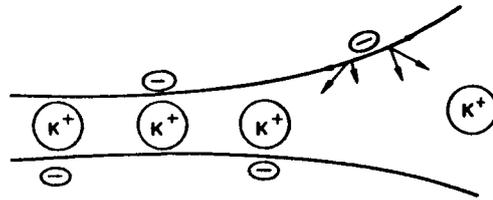
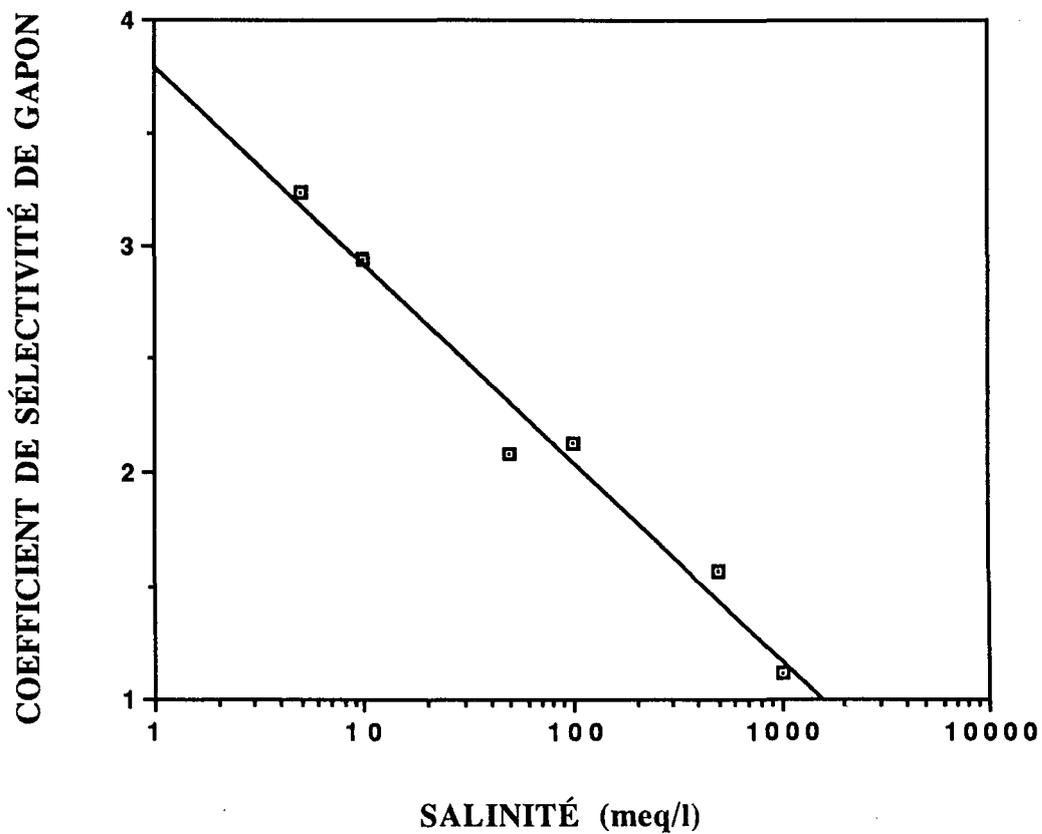
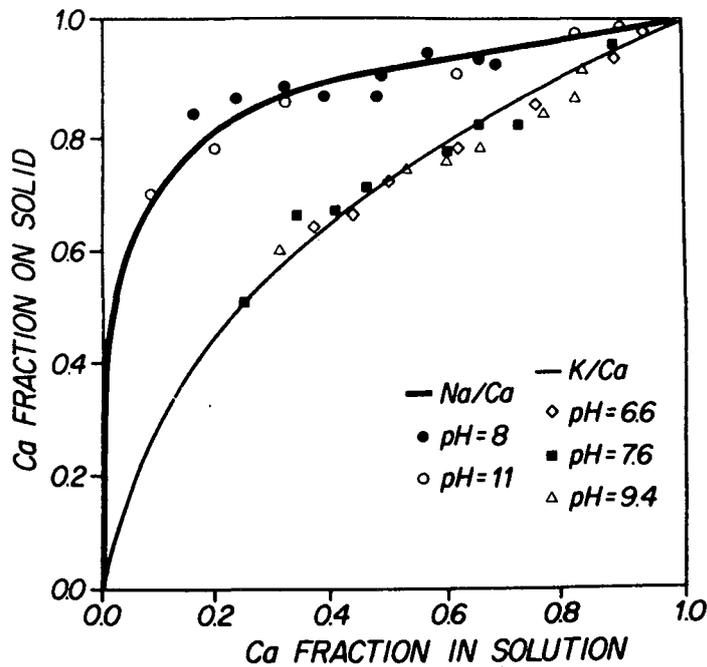


Figure 1.12- Variation linéaire du coefficient de Gapon avec la force ionique, en coordonnées semi-logarithmiques pour l'échange potassium-calcium sur la Fithian illite (figure tracée d'après les données de Bolt du tableau 1.10).



**Figure 1.13- Influence du pH sur les isothermes d'échange sodium-calcium et potassium-calcium, pour un grès argileux (Bazin et Labrid, 1991).**



### 1-3.4 Conclusions sur l'échange ionique sur les argiles

- On représente l'échange ionique sur les argiles par la loi d'action de masse, à travers les coefficients de sélectivité. Ces coefficients de sélectivité sont le plus souvent exprimés en fonction des concentrations en solution, en négligeant les coefficients d'activité des ions en solution.
- Les coefficients de sélectivité varient avec la force ionique et dépendent de la nature de l'argile.
- En dehors des échanges avec le proton, l'effet du pH sur les coefficients de sélectivité est peu décrit. Néanmoins, les isothermes des échanges  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  semblent indépendantes du pH, dans la gamme de pH 4-11.
- Les argiles présentent des affinités pour certains cations:
  - en général, les cations divalents sont adsorbés préférentiellement aux monovalents,
  - pour un échange entre cations de même valence, celui qui a le rayon d'hydratation le plus faible est mieux adsorbé,
  - l'illite présente une affinité particulière pour le potassium.
- Une argile peut présenter différents types de sites d'échange, et il peut s'avérer utile de considérer une constante d'échange par type de site.

## 1-4 STABILITE EN ECOULEMENT DES MILIEUX POREUX ARGILEUX

Au cours des paragraphes précédents, on a examiné les conditions physico-chimiques affectant la stabilité des suspensions d'argile (modèles d'interface et théorie DLVO, concentrations critiques, organisation des suspensions) et défini dans ses grandes lignes les échanges ioniques.

L'objet de ce paragraphe est essentiellement de décrire l'influence des mécanismes physico-chimiques de déstabilisation sur les propriétés d'écoulement des milieux poreux. Plus précisément, on s'intéresse exclusivement à la dispersion des argiles présentes in-situ dans le milieu poreux, et on ne traitera pas le cas de l'endommagement induit par l'injection de particules colloïdales étrangères au milieu poreux. On passera également brièvement en revue les mécanismes hydrodynamiques de déstabilisation, ceci pour préciser les conditions expérimentales de ce travail.

### 1-4.1 Rappels sur l'endommagement des milieux poreux argileux

#### 1-4.1.1 Différents types d'endommagement par les argiles

L'endommagement d'un milieu poreux désigne le processus qui conduit à la détérioration des propriétés d'écoulement du milieu. Cette détérioration se caractérise généralement par une réduction de perméabilité.

Si notre propos est d'étudier l'endommagement lié aux argiles, il convient cependant de préciser davantage nos objectifs: à savoir, *l'étude des phénomènes physicochimiques, en particulier les échanges ioniques, conduisant à la mobilisation des argiles non-gonflantes, présentes in-situ dans le milieu poreux.*

• En effet, on distingue deux possibilités d'endommagement par les argiles:

le gonflement                      ou                      la mobilisation.

Le gonflement d'une argile résulte de l'insertion de molécules d'eau entre ses feuillets, et dépend de l'état d'hydratation des cations interfoliaires. Il se traduit par un écartement des feuillets de l'argile, ce qui, dans un milieu poreux, peut constituer une entrave à l'écoulement. C'est une propriété caractéristique des argiles *gonflantes*, à capacité d'échange et surface spécifique élevées, telles que les smectites (montmorillonites) et les interstratifiés (Simon et al., 1976).

Par contre, la mobilisation est liée aux répulsions électrostatiques, qui provoquent le détachement des argiles de leur support. Il faut toutefois noter que ce mécanisme peut affecter aussi bien les argiles gonflantes que les argiles non-gonflantes.

Notre propos étant d'étudier la mobilisation, on se place dans le cas simple où il n'y a pas superposition de l'effet de gonflement. On ne s'intéresse donc qu'aux argiles non-gonflantes, telles que la kaolinite, l'illite et la chlorite (Simon et al., 1976).

• Dans ces conditions, le processus d'endommagement se déroule, schématiquement, selon trois étapes:

1- mobilisation, c'est-à-dire détachement des argiles de la surface des pores,

2- migration, c'est-à-dire propagation, dans le milieu poreux, des argiles en suspension dans la phase mobile,

3- colmatage, c'est-à-dire obstruction des pores par les particules d'argile.

Comme nous l'avons précisé, on s'intéresse essentiellement à la mobilisation, qui est donc l'étape la plus en amont du processus. Cette mobilisation a deux origines: hydrodynamique et physico-chimique. C'est, comme nous l'avons dit, l'origine physico-chimique qui est privilégiée dans cette étude.

#### **1-4.1.2 Modèles d'endommagement**

Il existe de nombreux modèles prédictifs d'endommagement:

• Certains s'attachent surtout à la modélisation du transport de particules dans un milieu poreux, c'est-à-dire aux étapes de migration et de colmatage (cf. § 1-4.1.1). Ce sont essentiellement des modèles hydrodynamiques, appliqués au cas de l'injection de particules exogènes dans un milieu poreux (Gruesbeck et Collins, 1982).

• Mais l'essentiel des efforts s'est porté sur l'élaboration de modèles plus généraux, qui prévoient quantitativement les réductions de perméabilité, en prenant en compte non seulement les effets hydrodynamiques (transport de particules) mais aussi physico-chimiques (mobilisation des argiles). Civan (1992) a sélectionné et comparé huit modèles, parmi les plus représentatifs. Il montre que ces modèles sont généralement semi-empiriques et limités dans leurs applications à des cas d'endommagement très particuliers.

Récemment, Chang et Civan (1992) ont proposé un modèle prédictif d'endommagement très complet, alliant modélisation des effets chimiques et mécaniques, et applicable aussi bien à l'injection de particules qu'au gonflement et à la migration des argiles, et même à la création de particules colloïdales par précipitation/dissolution (Allaga et al., 1992). Ils adoptent une approche phénoménologique: en particulier, la prise en compte des effets de la salinité et du pH sur l'endommagement s'effectue à travers les notions de concentration critique de sel (CSC, Critical Salt Concentration) et de point de charge nulle (PCN). Plus précisément, le modèle de Chang et Civan (1992) suppose que:

- la mobilisation (ou détachement) des argiles a lieu lorsque la concentration totale des cations en solution est inférieure à la CSC,

- et la capture (ou déposition) des argiles, par les parois des pores, se manifeste lorsque le pH de la solution est favorable à une attraction électrostatique, entre la surface

des pores et les particules, ce qui est le cas, par exemple, lorsque le pH est supérieur au PCN des parois des pores (ce qui implique une charge négative à la surface des pores) et inférieur au PCN des particules (ce qui implique une charge positive à la surface des particules).

On remarque que cette prise en compte des effets de pH et de salinité est relativement sommaire:

- d'une part, les effets de salinité sont considérés indépendamment du pH, sans tenir compte des variations de la CSC avec le pH, le pH ne servant qu'à déterminer le signe de la charge superficielle des particules et des parois des pores, par comparaison avec leurs PCN respectifs. Remarquons, à ce propos, qu'il est très difficile d'évaluer le PCN d'une argile, d'autant plus qu'il faut souvent en considérer deux: l'un pour les faces et l'autre pour les côtés (cf Rand et Melton, 1977).

- d'autre part, leur modélisation n'inclut aucun modèle de surface. En conséquence, la CEC (capacité d'échange cationique) est supposée constante, sans tenir compte de son évolution avec le pH.

Il faut cependant également reconnaître les mérites d'un tel modèle:

- l'approche phénoménologique choisie constitue un avantage, car elle permet de déterminer expérimentalement une grande partie des paramètres ajustables (CSC, PCN).

- de plus, seuls les processus chimiques ou mécaniques prépondérants ont été retenus, ce qui simplifie le modèle. Une autre simplification consiste à utiliser des pseudo-composants, c'est-à-dire à regrouper les espèces suivant leurs propriétés: on peut, par exemple, considérer la concentration totale des cations divalents et la concentration totale des cations monovalents et non pas les concentrations de chaque espèce prise individuellement, ce qui diminue le nombre de variables et allège les calculs, sans altérer les performances du modèle.

Cette revue des modèles d'endommagement les plus récents montre que la prise en compte des effets physico-chimiques est encore malhabile, à l'état quasi-"embryonnaire", et qu'il serait souhaitable de la perfectionner.

### **1-4.1.3 Terminologie**

Pour conclure cette présentation de l'endommagement des milieux poreux, il faut préciser la terminologie, usuellement employée dans ce domaine. En effet, il peut se produire une confusion, car les sens donnés aux mots "stabilisation" et "déstabilisation" diffèrent suivant le domaine auquel on se réfère: comportement des suspensions d'argile ou endommagement des milieux poreux argileux.

- Dans le cas des suspensions d'argile (cf. § 1-2.3.1), une suspension est stable lorsque les particules ne sont pas associées entre elles (argile dispersée et défloculée), et elle est instable ou déstabilisée lorsque les particules s'agglomèrent (argile agrégée ou floculée).
- Dans le cas des milieux poreux argileux (Sharma et al., 1985), le milieu est stable lorsque les particules d'argile ne sont pas mobilisées et que sa perméabilité est gardée intacte, et il est déstabilisé lorsque les argiles sont mobilisées et que sa perméabilité s'est détériorée.

On verra, dans la suite du présent chapitre, que les conditions de *stabilisation* pour les suspensions (faible salinité et pH élevé) peuvent correspondre aux conditions de *déstabilisation* des milieux poreux. D'où la confusion qui en résulte.

En ce qui nous concerne et pour toute la suite de ce rapport, les termes "stabilisation" et "déstabilisation" seront employés dans le sens donné pour l'endommagement des milieux poreux argileux.

#### **1-4.2 Concentrations critiques de sel en écoulement**

On a vu précédemment que, dans le cas des suspensions d'argile, les conditions de stabilité sont définies à partir de l'interaction entre deux particules d'argile.

Dans le cas des milieux poreux argileux, on considère que c'est l'interaction entre la surface d'un pore et une particule d'argile qui conditionne la stabilité (Khilar, 1981; Sharma et al., 1985). La surface ou paroi d'un pore est généralement assimilée à la surface d'un grain de quartz, c'est-à-dire à une surface négativement chargée, le point de charge nulle du quartz étant très bas aux alentours de PCN=2.0 (James et Healy, 1972). Pour les particules d'argile, dans le domaine des pH neutres et basiques, leur surface est également négative. L'interaction entre la surface d'un pore et une particule d'argile revient donc à l'interaction entre deux surfaces chargées, globalement négatives.

C'est donc un cas similaire à celui des suspensions d'argile excepté que, dans le cas des suspensions, les deux particules interagissantes sont supposées identiques (même géométrie, même charge, même potentiel) alors que, dans le cas d'un pore et d'une particule d'argile, l'argile et la surface du pore présentent des géométries, des charges et des potentiels différents.

Ainsi, la stabilité des argiles dans les milieux poreux peut se décrire par la théorie DLVO. Elle dépend par conséquent des mêmes paramètres que ceux de la théorie DLVO appliquée aux argiles en suspension: force ionique, pH, valence et hydratation des ions.

### 1-4.2.1 Détermination expérimentale des concentrations critiques en écoulement

De même que pour les suspensions d'argile, on a essayé de délimiter les conditions de stabilité des milieux poreux, en mesurant des concentrations critiques de sel en écoulement. La concentration critique de sel en écoulement (CSC, Critical Salt Concentration) correspond au seuil de salinité en-dessous duquel le milieu poreux perd en partie sa perméabilité d'origine.

La détermination expérimentale de la CSC s'effectue en diminuant la salinité des eaux injectées, jusqu'à ce que la perméabilité du milieu s'en trouve affectée. La perméabilité se déduit des mesures de pression différentielle, entre l'entrée et la sortie du milieu poreux. On peut également caractériser la mobilisation des argiles, qui est censée débiter à la CSC, en observant la turbidité de l'effluent, pour y déceler d'éventuelles particules en suspension.

De nombreux auteurs ont souligné que la façon dont on diminue la salinité influe sur les résultats. On peut :

- provoquer une diminution brutale de la salinité (choc de salinité),
- ou abaisser progressivement la salinité (par paliers ou continuellement).

Khilar et al. (1983), qui mesurent les CSC par abaissement continu de la salinité, au moyen d'une cellule agitée de dilution placée en amont du milieu poreux ("stirred-vessel technique"), sont contraints de définir une vitesse critique de diminution de la salinité (CRSD, Critical Rate of Salinity Decrease): pour une vitesse de diminution de la salinité inférieure à la CRSD, ils n'obtiennent pas de variation de perméabilité, même lorsque l'abaissement de la salinité est conduit jusqu'à l'injection d'eau pure, et ne peuvent donc pas déterminer de concentration critique. Ils soupçonnent que si la variation de salinité est trop faible, la concentration en fines relarguées devient trop petite pour affecter notablement la perméabilité.

La même remarque est émise par Scheuerman et Bergersen (1990) qui observent que, pour certains grès, on peut diminuer la salinité jusqu'à l'eau pure, par la "stirred-vessel technique", sans affecter leur perméabilité, alors qu'une injection brutale d'eau pure, sur ces mêmes échantillons, conduit à une diminution importante de la perméabilité.

En fait, il a déjà été montré par Jones (1964) et Mungan (1965) qu'un **choc de salinité conduit à des réductions de perméabilité toujours plus importantes qu'un abaissement progressif de la salinité**. Plus précisément, pour des expériences effectuées sur du grès de Berea en milieu NaCl, Mungan (1965) obtient 34% de diminution de la perméabilité lorsqu'il diminue brutalement la concentration de NaCl

injectée de 58500 ppm à 5600 ppm, alors que, pour une diminution progressive, par paliers, entre ces mêmes valeurs de concentration, Jones (1964) n'observe que 10% de variation de perméabilité. La conséquence sur les mesures de CSC est que, pour l'expérience de Jones, la CSC (concentration qui marque le début de l'endommagement) est de l'ordre de 5600 ppm NaCl, alors que, dans celle de Mungan, la CSC est supérieure à 5600 ppm. Cet exemple souligne le caractère aléatoire des résultats suivant la technique utilisée pour déterminer la CSC.

En fait, Vaidya et Fogler (1990) ont montré, récemment, qu'il est erroné de vouloir prévoir l'endommagement uniquement d'après la concentration en électrolyte. Déjà dans le cas des suspensions d'argile, on observe que la notion de concentration critique de coagulation n'a de sens que si elle est associée à une valeur de pH (cf. § 1-2.3.2). Dans le cas de l'écoulement en milieu poreux, on verra, au § 1-4.3 sur l'effet des échanges ioniques, que la CSC délimite les conditions d'endommagement lorsqu'elle est associée à d'autres paramètres physico-chimiques (pH, pourcentage de cations divalents), dont la prise en compte dépend des échanges ioniques rencontrés.

#### **1-4.2.2 Paramètres physico-chimiques affectant les concentrations critiques de sel en écoulement et l'endommagement**

Les principaux paramètres physico-chimiques influant l'endommagement sont les mêmes que ceux affectant la stabilité des suspensions d'argile (§ 1-2.3.2). Viennent s'ajouter cependant d'autres paramètres, propres aux milieux poreux et à l'écoulement, tels que la présence de calcite ou la précipitation de particules colloïdales par injection successive de solutions incompatibles.

##### **• Influence de la nature et de la valence des cations compensateurs**

Dans le cas des suspensions d'argile, le pouvoir flocculant des cations est d'autant plus grand (resp. la CCC d'autant plus faible) que leur valence est élevée et leur rayon d'hydratation faible (cf § 1-2.3.2).

Dans le cas des milieux poreux, Khilar et Fogler (1984) et Omar (1990) trouvent des résultats analogues, à savoir que l'endommagement est d'autant plus faible, c'est-à-dire la stabilité d'autant plus grande (resp. la CSC d'autant plus faible), que la valence des cations est grande et leur rayon d'hydratation petit.

La figure 1.14 (Khilar et Fogler, 1984) permet de comparer les réductions de perméabilité  $K/K_0$  (où  $K_0$  désigne la perméabilité initiale du milieu), obtenues au cours d'un "water-shock", pour différentes solutions salines.

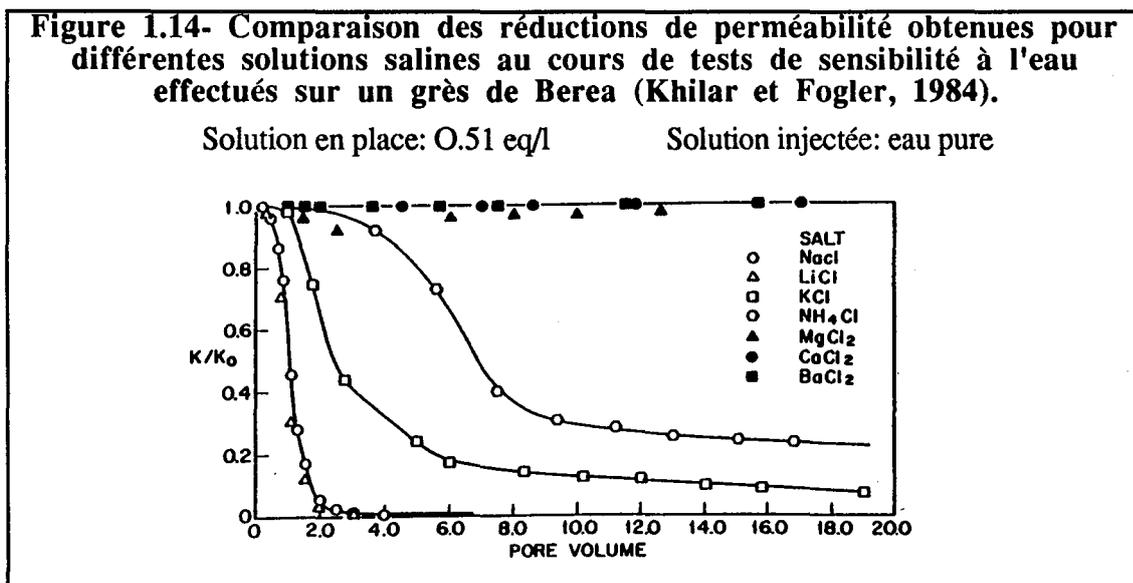
Le "water-shock" ou "test de sensibilité à l'eau" consiste à injecter une solution saline concentrée (0.51 eq/l, dans le cas de la figure 1.14), suivie d'une injection brutale d'eau déminéralisée (dite eau "pure"). En présence d'argiles, ce test conduit à une réduction importante de la perméabilité (Khilar, 1981), et sert par conséquent à détecter la présence d'argiles dans le milieu. Dû sans doute à sa simplicité d'exécution, ce test a également été appliqué à l'étude de l'influence de certains paramètres sur l'endommagement, comme pour la figure 1.14, où le test sert à montrer l'influence de la nature de la solution saline. Cependant, il faut noter que le "water-shock" est un test extrême, conduisant à des réductions de perméabilité spectaculaires, jamais atteintes dans les conditions réelles d'exploitation des gisements. En particulier, ce test ne révèle rien quant à la réactivité des argiles, lors des opérations menées sur le terrain.

La figure 1.14 montre que les réductions de perméabilité sont quasiment inexistantes lorsque la solution saline se compose de cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), et élevées lorsque la solution saline ne contient que des cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). Plus précisément, Khilar et Fogler (1984) et Omar (1992) montrent que l'on peut classer le pouvoir stabilisant des cations, à partir des variations de perméabilité obtenues au cours des "water-shock", suivant les mêmes séries de Hofmeister que pour la floculation des suspensions d'argile (cf § 1-2.3.2):

• pour les cations monovalents,  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  (1.44)

• pour les cations divalents,  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  (1.45)

où le symbole  $>$  indique, par exemple, que le potassium est plus stabilisant (endommagement moins) que le sodium.



Khilar et Fogler (1984) et Omar (1992) obtiennent un classement analogue en considérant les concentrations critiques de sel en écoulement, CSC, déterminées par diminution progressive de la salinité. Dans ce cas, les séries sont inversées, c'est-à-dire le potassium présente une CSC plus faible que le sodium. De plus, ces mêmes auteurs montrent que le pouvoir stabilisant diminue lorsque l'hydratation des cations augmente (tableau 1.11).

**Tableau 1.11- Dépendance de la concentration critique de sel en écoulement des cations monovalents en fonction de leur état d'hydratation (Khilar et Fogler, 1984).**

Cation	Concentration critique (mmol/l)	Molécules d'eau
Na <sup>+</sup>	70 ± 2	10
Li <sup>+</sup>	68 ± 2	12
K <sup>+</sup>	44 ± 3	5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	13 ± 5	2
Cs <sup>+</sup>	6 ± 2	1

*Cas particulier: le collapsus des illites par le potassium.*

On a vu (§ 1-3.3) que les cations potassium K<sup>+</sup> se fixent, presque irréversiblement, sur les sites d'échange interfoliaires de l'illite. En écoulement, Azari et Leimkuhler (1990) montrent, par des analyses de diffraction aux rayons X, qu'il existe une forte salinité en KCl (100 g/l KCl pour un grès de Berea riche en illite), au-dessus de laquelle se produit le collapsus des illites. Le collapsus désigne le resserrement des feuillettes de l'illite (diminution de l'espace interfoliaire), lorsque tous les sites d'échange interfoliaires sont occupés par des K<sup>+</sup> faiblement hydratés. Ils observent que, après exposition du milieu poreux à cette forte salinité en KCl, on limite ensuite considérablement l'endommagement lié à l'injection de faibles salinités ou d'eau pure.

• **Influence du pH**

Comme le suggèrent les études de stabilité des suspensions d'argile (§ 1-2.3.2, Tableau 1.7), le pH devrait être considéré comme une variable associée à la salinité. Cependant, dans la littérature sur l'endommagement des milieux poreux, peu d'études ont examiné l'influence du pH sur les valeurs de CSC. Les travaux que nous présentons ici concernent donc, plus généralement, l'influence du pH sur l'endommagement.

Jusqu'à la fin des années 80, la littérature consacrée à l'effet du pH sur l'endommagement présente essentiellement des expériences, où l'endommagement est considéré par rapport au pH des solutions injectées. Or, comme nous le verrons au § 1-4.3.1 sur l'échange ionique, il a été mis en évidence, au début des années 90, que c'est surtout le profil de pH, à l'intérieur du milieu poreux, qui conditionne l'endommagement.

Néanmoins, Kia et al. (1987-b) ont effectué des expériences de "water-shock", sur un grès de Berea carbonaté (contenant de la calcite), où la solution saline en place (NaCl 0.51 M) et l'eau "pure" injectée sont au même pH. Ils constatent un début d'endommagement dès que le pH des solutions est supérieur à pH=2.7, et un endommagement draconien pour pH>4. Ils en déduisent que la réduction de perméabilité, au cours d'un "water-shock", peut être minimisée en diminuant le pH des fluides injectés. Remarquons, cependant, que leurs expériences sont biaisées par la présence de calcite, dont la dissolution libère des anions carbonates, qui tamponnent le pH. Il s'ensuit que les valeurs de pH à l'intérieur du milieu poreux sont très certainement différentes du pH des solutions injectées. En outre, ce type d'expériences ne donne aucune information sur l'endommagement lié à l'injection de solutions à pH neutre ou basique.

D'autre part, Vaidya et Fogler (1990) ont essayé d'examiner l'influence du pH sur l'endommagement, en l'absence de sel. Pour cela, ils injectent, dans un grès de Berea, de l'eau "pure", dont ils augmentent graduellement le pH, à partir de pH=2, jusqu'à atteindre le "pH critique", au-delà duquel le milieu poreux se déstabilise. Le pH de l'eau injectée est ajusté initialement à pH=2 par ajout de HCl, puis augmenté progressivement par ajout d'une des bases suivantes: NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH ou Ca(OH)<sub>2</sub>.

Ils observent (Tableau 1.12) que:

- dans le cas où la base utilisée contient des cations monovalents, l'endommagement se produit pour des pH élevés, autour de pH=10-11,

- mais, dans le cas où la base utilisée contient des cations divalents (calcium), aucun endommagement ne se produit, même à pH=12.5 .

Ces expériences montrent que le milieu est moins sensible à la déstabilisation en présence de cations divalents (calcium), puisque le pH critique est plus élevé, qu'en présence de cations monovalents. Remarquons, cependant, que l'ajout de base augmente la concentration de cations en solution et, par conséquent, la solution injectée n'est pas rigoureusement de l'eau pure: ainsi, aux pH critiques, la concentration en cation est comprise entre 0.3 et 2 meq/l. En outre, il est impossible, dans la pratique, de mesurer ou d'ajuster des pH d'eau "pure" avec précision, car toutes les électrodes de mesure de pH exigent une certaine force ionique pour fonctionner correctement.

**Tableau 1.12- Evolution des pH critiques en fonction de la nature des cations (Vaidya et Fogler, 1990)**

Cation	pH "critique"
Na <sup>+</sup>	10.3-11.3
K <sup>+</sup>	11.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10.5
Ca <sup>2+</sup>	pas d'endommagement

### *Cas particulier: sensibilité à la dissolution*

Lorsqu'on atteint des pH extrêmes, qu'ils soient basiques ou acides, d'autres phénomènes peuvent se produire, conduisant également à un endommagement de la perméabilité mais indépendamment de la dispersion des argiles : ce sont, en particulier, les phénomènes de dissolution.

Mungan (1965) observe, sur différents grès, une détérioration importante de la perméabilité lorsqu'il injecte une solution très acide (HCl 1.0 N) ou très basique (NaOH 0.5 N). Il attribue cet endommagement à la dissolution de ciments siliceux, pour l'injection basique, et à la dissolution de la calcite, pour l'injection acide. La dissolution produit des particules colloïdales qui colmatent le milieu, suivant les mêmes mécanismes que les argiles dispersées. Ces phénomènes de dissolution, s'ils se superposent à la dispersion des argiles, peuvent provoquer des endommagements très importants, dû au fait qu'ils augmentent le nombre de particules colloïdales en migration.

#### • Influence de la nature de l'argile

Vitthal et al. (1989) ont élaboré un "système-expert", qui prévoit les risques d'endommagement en fonction de la composition minéralogique du milieu, de la teneur, nature et répartition des argiles dans le milieu poreux et de la morphologie des pores. Ils attribuent, à chaque argile, un index de gonflement et un index de mobilisation, sur une échelle de 1 à 10 (Tableau 1.13). Plus l'index est élevé, plus l'endommagement est important.

**Tableau 1.13- Indices d'endommagement pour différentes argiles (Vitthal et al., 1989)**

Plus l'indice est élevé, plus l'endommagement est important.

<u>Argile</u>	<u>Indice de gonflement</u>	<u>Indice de mobilisation</u>
Montmorillonite	10	10
Chlorite	1	6
Kaolinite	1	6
Illite	2	8
Vermiculite	5	2

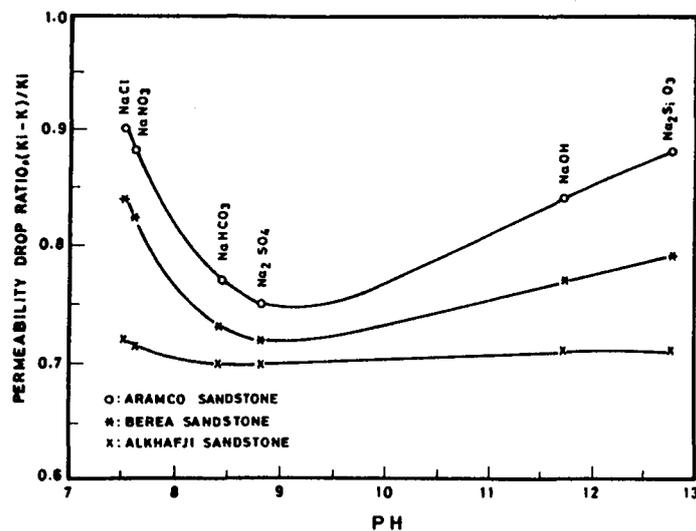
D'autre part, Scheuerman et Bergersen (1990) montrent que l'on peut s'attendre à des concentrations critiques de sel en écoulement d'autant plus grandes que la capacité d'échange cationique des argiles considérées est élevée.

## • Influence des anions

Comme pour les suspensions d'argile, l'influence de l'anion (co-ion) sur la CSC s'avère négligeable (Khilar, 1981). Plus généralement, Omar (1992) montre que modifier la nature de l'anion, en milieu sodique, influe peu sur l'extension de l'endommagement, provoqué par une diminution progressive de la salinité jusqu'à l'eau pure (Fig. 1.15): la diminution de perméabilité se trouve comprise entre 70 et 90 %, quel que soit l'anion utilisé ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ). Remarquons cependant (Fig. 1.15) que la nature de l'anion affecte le pH des solutions. En particulier, les anions à pouvoir tampon (acétates, carbonates, phosphates) aident à maintenir constant le pH du milieu, et peuvent donc endigué l'endommagement lié à des variations de pH (cf. § 1-4.3.1).

**Figure 1.15- Extension de l'endommagement en fonction de la nature de l'anion (Omar, 1992).**

$K_i$  désigne la perméabilité initiale du milieu, et les données sont fournies pour trois types de grès argileux.



## • Autres effets physico-chimiques affectant la stabilité

### *La dissolution des carbonates*

Les minéraux carbonatés tels la calcite  $\text{CaCO}_3$ , la dolomite  $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$  ou la sidérite  $\text{FeCO}_3$  peuvent modifier la stabilité des argiles dans les milieux poreux. En effet, comme le montrent Schweich et Sardin (1985), la calcite se solubilise au contact d'une solution aqueuse, ce qui provoque deux effets :

- d'une part, l'apparition de calcium dans l'effluent, même si les solutions injectées n'en contiennent pas,
- d'autre part, un effet régulateur du pH, qui se trouve "tamponné" par les carbonates.

Ainsi, Kia et al. (1987-b) observent, sur un grès de Berea contenant environ 1% en poids de calcite et quelques traces de sidérite, une teneur en calcium de 3 à 4 ppm et un pH=9.5 dans l'effluent, lors de l'injection d'une solution de NaCl 0.51M à pH=6.4 .

La solubilisation de ces espèces carbonatées relargue en solution des cations divalents ou trivalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), à haut pouvoir stabilisant (cf § 1-4.3.2). Dans un test à l'eau "pure", ces cationsaturent complètement les argiles, et constituent un frein puissant à leur dispersion. Ainsi Mungan (1965) montre que, pour un sable argileux, en présence de moins de 1% en poids de calcite ou de dolomite, il ne se produit pas de détérioration de perméabilité au cours d'un "water-shock".

#### *Effets liés à la présence d'huile*

Mungan (1965) constate qu'un grès, saturé en huile résiduelle, n'est pas affecté par un "water-shock", alors que le même grès, débarrassé de son huile, montre une réduction de perméabilité de 45% à ce même test. Cette observation montre que si l'huile possède des propriétés de mouillabilité vis-à-vis de l'argile, cette dernière se trouve alors protégée des effets liés aux solutions aqueuses.

### **1-4.2.3 Interprétation des concentrations critiques en écoulement**

Deux approches théoriques, pour l'interprétation des CSC, sont présentées:

- la première (Khilar et al., 1990) repose sur la théorie DLVO et permet de comparer les concentrations critiques de coagulation, CCC, obtenues dans le cas des suspensions d'argile, avec les concentrations critiques de sel en écoulement, CSC, relatives aux expériences d'endommagement des milieux poreux.

- la seconde (Sharma et al., 1985) s'appuie sur la théorie de la double-couche électrique de Gouy-Chapman, sur la théorie DLVO et sur un modèle cinétique de déposition/détachement des particules aux parois des pores. Elle permet de déterminer les zones d'instabilité dans un diagramme salinité-pH, nommé diagramme de stabilité.

#### **• Comparaison des concentrations critiques "batch" et écoulement**

##### *Comparaison expérimentale:*

La comparaison des concentrations critiques de sel en écoulement, CSC, avec les concentrations critiques de coagulation, CCC, obtenues en "batch" pour des suspensions d'argile, montre que les CSC en écoulement sont supérieures aux CCC en "batch":

- en écoulement, Khilar (1981) trouve, pour le grès de Bérea (riche en kaolinite), une CSC en NaCl de 71 mmol/l pour un pH de l'effluent situé entre 8 et 9; Gabriel et Inamdar (1983) obtiennent, pour le même grès, une CSC en NaCl de 13 mmol/l à un pH voisin de la neutralité.

- en "batch", les valeurs de CCC d'une suspension de Na-kaolinite en milieu NaCl ne sont que de 55 mmol/l à pH=9.1 et 6.6 mmol/l à pH=7.5 (cf § 1-2.3.2, Tableau 1.7: Goldberg et Glaubig, 1987).

#### *Comparaison théorique:*

Khilar et al. (1990) proposent une interprétation fondée sur la théorie DLVO, plus précisément sur l'existence de deux minima dans les diagrammes d'interaction. Le premier minimum correspondrait à la CCC des suspensions, et le second minimum aux CSC mesurées en écoulement. Néanmoins, leur raisonnement conduit à des valeurs de CSC inférieures aux valeurs de CCC, ce qui est contraire aux observations expérimentales et laisse dubitatif quant à la validité d'une telle interprétation dans la pratique.

#### • **Diagramme de stabilité**

Sharma et al. (1985) proposent une description des mécanismes de déposition et de détachement des argiles, à la surface des pores, à partir de mesures de potentiel zéta. Ils ne déterminent pas uniquement une concentration critique de sel, mais, plus astucieusement, considèrent simultanément la concentration en électrolyte et le pH, comme les deux facteurs d'endommagement. Ils peuvent ainsi construire un diagramme de stabilité, concentration vs pH, divisé en une zone d'endommagement et une zone de stabilité (Fig. 1.16).

L'élaboration de ce diagramme suit, schématiquement, les étapes suivantes:

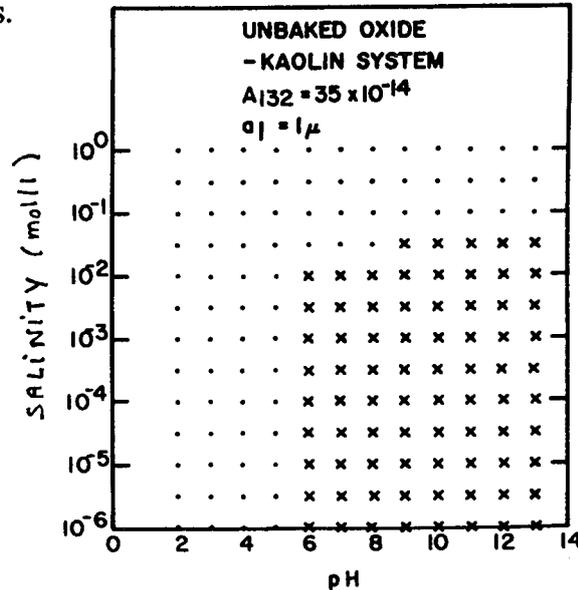
- Calcul des vitesses de déposition et de détachement en fonction des potentiels électriques de surface des argiles et des pores,
- Report des conditions de déposition et de détachement, calculées précédemment, dans un diagramme  $\Psi_2$  (potentiel électrique de surface des particules d'argile) versus  $\Psi_1$  (potentiel électrique de surface des parois des pores),
- Détermination expérimentale des potentiels zéta de l'argile et des pores, en fonction du pH et de la salinité,
- Conversion du diagramme " $\Psi_2$  vs  $\Psi_1$ " en un diagramme de stabilité "salinité vs pH", à l'aide des données expérimentales.

Le diagramme de stabilité confirme que les conditions de déstabilisation se situent aux pH élevés et aux faibles salinités (Fig. 1.16).

**Figure 1.16- Diagramme de stabilité théorique pour le grès de Berea (Sharma et al., 1985).**

Les paramètres, gardés constants dans les calculs, sont la constante de Hamaker,  $A_{132}$ , et le rayon de la particule d'argile (kaolinite), considérée comme sphérique,  $a_1$ .

Les zones d'endommagement sont indiquées par des croix et celles de stabilité par des points. Le diagramme montre que les conditions de déstabilisation se situent aux pH élevés et aux faibles salinités.



#### 1-4.2.4 Organisation des argiles dans les milieux poreux

De même que pour les suspensions d'argile (cf § 1-2.2.3), les conditions physico-chimiques affectent l'organisation des particules d'argile dans les milieux poreux.

Une étude originale dans ce domaine est celle de Cerda (1987), qui a observé directement, au microscope, la déposition des particules de kaolinite dans un massif de sable de silice. Il distingue trois mécanismes:

- **Pontage:** Pour un pH voisin de la neutralité, Cerda (1987) montre que la silice et les faces de la kaolinite portent une charge superficielle négative, tandis que les côtés de la kaolinite sont chargés positivement. Il observe ainsi l'association des particules de kaolinite en structure expansée, de type arborescence ou "château de cartes" (par attraction électrostatique entre faces et côtés) et, la fixation des côtés de la kaolinite sur la surface de la silice. Compte-tenu des dimensions relatives des particules de kaolinite ( $2 \mu\text{m}$ ) et de silice ( $230 \mu\text{m}$ ), il explique qu'une particule d'argile, fixée électrostatiquement par un de ses côtés à la surface d'un grain de silice, dépasse de la surface du grain de sable et a, par conséquent, une grande probabilité de capturer une autre particule transportée par l'écoulement. Il se forme ainsi une dendrite, qui grandit jusqu'à rejoindre une autre dendrite, qui s'est développée sur le côté opposé du pore. Le pont ainsi créé peut obstruer complètement le pore.

- *Blocage stérique*: C'est le mécanisme classique d'endommagement. Un milieu poreux sera d'autant plus endommagé que la taille des floccs ou des agrégats, qui se sont détachés de la surface du pore, sera grande. En effet, plus les agglomérats de fines sont volumineux, plus ils ont de chances de se retrouver bloquer stériquement aux constrictions de pore.

- *Colmatage*: Par contre, pour des fines non agglomérées en migration, l'endommagement dépend de la concentration en fines détachées:

- si leur concentration ou leur flux (nombre de particules par unité de temps) est élevé, les particules colmatent les constrictions de pores, de la même façon qu'un nombre élevé de voitures, circulant à grande vitesse, provoque des bouchons à l'entrée des tunnels ou au niveau des péages.

- dans le cas contraire, si leur concentration ou leur flux est faible, les fines, compte-tenu de leur petite taille, passent au travers des pores sans altérer la perméabilité.

En conclusion, ces travaux montrent que la réduction de perméabilité du réservoir peut résulter:

- d'une dispersion des argiles, qui se trouvaient initialement collées à la paroi des pores, en structure "paquet de cartes". Dans ce cas, le colmatage est d'autant plus important que la taille des agrégats détachés est importante, et que la concentration ou le flux des particules dispersées est élevé.

- mais aussi d'une refloculation et/ou réagrégation progressive de ces particules en suspension sur des particules encore fixées à la surface, pour former des structures volumineuses, de type "château de cartes". Cette réorganisation est influencée par les conditions physico-chimiques.

### 1-4.3 Effet des échanges ioniques

L'effet des échanges ioniques sur l'endommagement constitue l'un des pôles majeurs de cette étude. On s'intéresse essentiellement aux échanges cationiques, c'est-à-dire aux échanges entre ions compensateurs qui dans le cas des argiles et pour les conditions de notre travail (pH faiblement acide à basique) sont généralement des cations. On présentera:

- d'une part, *les échanges cationiques liés à l'injection de solutions homocationiques*, c'est-à-dire aux solutions ne contenant outre les protons  $H^+$  qu'un seul autre cation en solution (celui du sel injecté),

- et, d'autre part, *les échanges cationiques relatifs à l'injection de solutions pluricationiques*, c'est-à-dire aux solutions renfermant, outre les protons  $H^+$ , au moins deux autres cations en solution, un intérêt particulier étant porté à la présence simultanée de cations monovalents et de cations divalents.

#### 1-4.3.1 Cas des solutions homocationiques

Dans une étude très récente, Vaidya et Fogler (1992) montrent que l'injection d'eau déminéralisée dans une carotte de grès de Berea préalablement saturée en NaCl 0.51 M provoque une élévation transitoire de pH sous la forme d'un pic assez étroit, d'une amplitude de 2 à 3 unités pH, accompagnée simultanément d'une diminution importante de la perméabilité (expérience du "water-shock", Fig. 1.17).

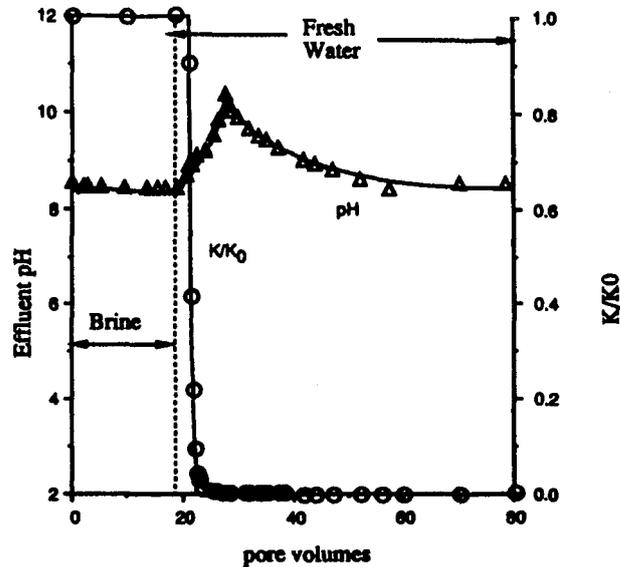
Dans cette expérience, la variation du pH témoigne d'un échange entre les protons de la solution et les cations sodium adsorbés: fixation de  $H^+$  (le pH augmente) et relargage de  $Na^+$ . Cet échange cationique  $H^+/Na^+$  provoque une modification de la couverture cationique des argiles et également une variation de leur charge ou de leur potentiel de surface puisque le pH augmente. Il en résulte une déstabilisation importante du milieu. Cet effet des échanges ioniques avait déjà été pressenti par certains auteurs (Allen et Matijevic, 1969).

En outre, Vaidya et Fogler (1992) observent qu'un abaissement progressif de la salinité conduit à des variations de pH d'amplitude beaucoup moins importante que pour une diminution brutale de la salinité ("water-shock"), de l'ordre de 0.5 unités pH seulement (Fig. 1.18). Et, dans ce cas, l'endommagement est très limité, voir inexistant (cf. § 1-4.2.1).

Ces expériences tendent à montrer que la réduction de perméabilité dépend non seulement de l'évolution de la salinité, mais également de l'amplitude de la variation de pH qui lui est associée, à travers un échange cationique avec les protons.

**Figure 1.17-** Effet d'un "water-shock" sur la perméabilité et le pH de l'effluent d'un grès de Berea (Vaidya et Fogler, 1992).

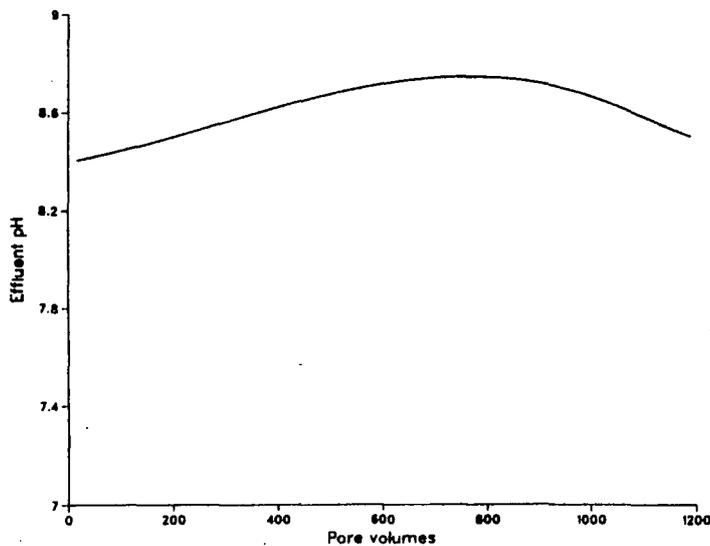
En place: NaCl 0.51 M (Brine)      Injecté: eau pure (fresh water)



**Figure 1.18-** Variation du pH de l'effluent (grès de Berea) au cours d'une diminution progressive de la salinité injectée (Vaidya et Fogler, 1992).

En place: NaCl 0.51 M      Injecté: NaCl dilué continuellement jusqu'à l'eau pure

L'étalement du processus de dilution sur 500-1000 volumes poreux limite l'élévation du pH de l'effluent (cf. "water-shock", Fig. 1.17).



Pour confirmer cette hypothèse, Vaidya et Fogler (1990) injectent dans un grès de Berea initialement en milieu NaCl 0.2 M une solution-tampon d'acide borique  $1.73 \times 10^{-3}$  M. Ils provoquent ainsi un choc de salinité, analogue au "water-shock", mais durant lequel le pH du milieu est maintenu constant, aux alentours de pH=6.0, les protons nécessaires à l'échange étant fournis par la dissociation de l'acide. Au cours de cette expérience, il ne se produit pas de réduction de perméabilité.

La conclusion de ces expériences est donc que **la migration des argiles et l'endommagement du milieu sont favorisés par l'action conjuguée d'un pH élevé et d'une salinité faible**. Plus généralement, il semble que l'endommagement en écoulement puisse se produire sous l'effet d'une **composition transitoire déstabilisante**.

Ces conclusions appellent également d'autres commentaires:

- Au cours d'un choc de salinité, pour quelle salinité injectée (salinité critique) génère-t-on un pic de pH (pH critique) capable de provoquer l'endommagement du milieu?

- plus généralement, si la déstabilisation est liée au pic de pH, de quels facteurs dépend-t-il? Ou encore, quels sont les effets de la quantité d'argile présente dans le milieu ou de la nature du sel (Na,K,Ca) sur l'évolution transitoire du pH?

- Peut-on prévoir, à partir d'un nombre limité d'expériences, les conditions de déstabilisation d'un milieu poreux?

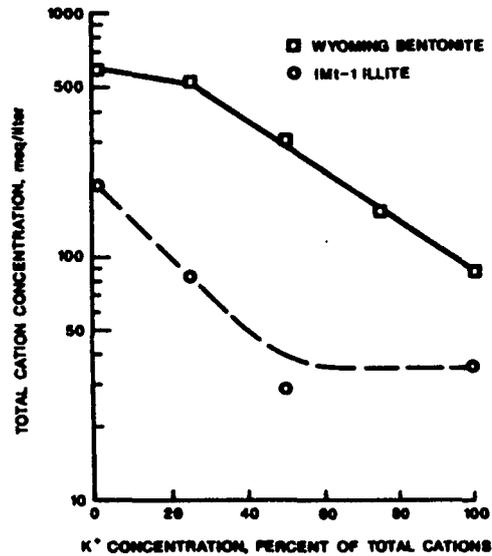
#### 1-4.3.2 Effet des mélanges de cations

On a présenté au § 1-4.3.1 précédent l'effet d'une solution d'électrolyte ne contenant que deux espèces cationiques: le proton de l'eau et le cation du sel injecté. L'endommagement s'est montré lié à la variation de salinité qui, par échange ionique, induit des effets de pH.

Dans le cas d'un mélange contenant, outre le proton de l'eau, un cation monovalent et un cation divalent, on distingue les espèces cationiques suivant leur pouvoir stabilisant. Ainsi, certains cations divalents et monovalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{K}^+$  sont reconnus comme stabilisants, et leur utilisation est largement répandue pour inhiber la détérioration de la perméabilité des milieux poreux. On constate alors que, dans le cas de mélange de cations, la salinité critique dépend à la fois du niveau global de salinité (concentration totale en cations) et du rapport cation stabilisant/cation dispersant (Fig. 1.19). Ainsi, sur la figure 1.19, Scheuerman et Bergersen (1990) définissent les conditions de stabilité, en milieu sodium-potassium, par rapport à la concentration totale en cations et au pourcentage de cations stabilisants (potassium) en solution.

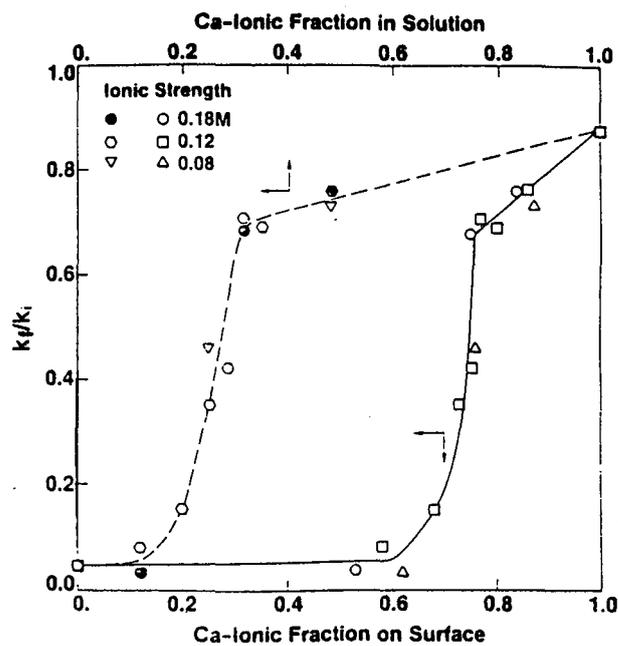
**Figure 1.19- Variation de la concentration totale critique des cations en solution en fonction du pourcentage de cations stabilisants en solution (Scheuerman et Bergersen, 1990).**

- Massifs de sable et d'argile (illite ou bentonite)
- Solution injectée : NaCl-KCl
- Cation dispersant : Na<sup>+</sup>
- Cation stabilisant : K<sup>+</sup>



**Figure 1.20- Variation de la perméabilité avec la fraction ionique de calcium en solution ou de calcium en surface, à trois forces ioniques (Kia et al., 1987-a).**

- Milieu : grès de Berea
- Solution en place : NaCl-CaCl<sub>2</sub>, à force ionique et fraction ionique de calcium en solution données
- Solution injectée : eau déminéralisée.



Le cas le plus fréquemment cité dans la littérature est celui d'un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de calcium. Il a été étudié non seulement dans le cadre de l'endommagement des réservoirs pétroliers, mais également dans le domaine de la stabilité des sols cultivés, en agriculture (Shainberg et al., 1981).

- Jones (1964) remarque que la présence d'au moins 10% de calcium en solution, correspondant pour ses expériences à 40% de calcium adsorbé sur les argiles, inhibe l'endommagement lié aux diminutions de salinité.

- Shainberg et al. (1981) rapportent qu'une eau douce (eau de pluie) est déstabilisante si le sol contient plus de 5% de sodium adsorbé (c'est-à-dire moins de 95% de cations divalents fixés), et qu'une eau un peu plus salée ( $>3\text{meq/l}$ ) n'endommage que si le sodium couvre plus de 15% de la CEC (capacité d'échange cationique).

- Kia et al. (1987-a) montrent que l'endommagement d'un grès de Berea devient très limité lorsque la solution renferme au moins 30% de calcium ou, dans une autre optique, lorsqu'au moins 80% des sites d'échange sur les argiles sont occupés par des ions divalents (Fig. 1.20).

- Enfin, Scheuerman et Bergersen (1990) constatent, sur différents types de grès, que, pour environ 10% de calcium en solution, la concentration critique totale en cations devient inférieure à 1 meq/l. Ils observent également que la fraction ionique critique de calcium adsorbée (c'est-à-dire au-dessus de laquelle l'endommagement est limité) est de 0.95, 0.80 et inférieure à 0.30 respectivement pour la montmorillonite, l'illite et la kaolinite.

Il ressort de ces travaux que les deux paramètres à considérer, pour délimiter les conditions d'endommagement par les solutions pluricationiques, sont:

- la concentration totale en cations,
- et la proportion de cations stabilisants.

Cependant, une ambiguïté réside sur la façon dont on doit comptabiliser la proportion de cations flocculants, car on peut raisonner soit en fraction ionique d'espèces en solution, soit en fraction ionique d'espèces adsorbées.

D'autre part, ces études montrent que la proportion minimale de cations stabilisants, requise pour empêcher la déstabilisation, qu'elle soit comptabilisée par rapport à la concentration totale des cations en solution ou par rapport à la CEC, dépend de la nature des argiles du milieu considéré.

On peut remarquer également que, jusqu'à présent, les recherches se sont axées sur la composition initiale des solutions injectées. Or, comme pour le cas des solutions homocationiques, des échanges cationiques peuvent modifier transitoirement la composition des solutions circulant dans le milieu poreux. Il est donc important d'analyser non seulement l'effet des compositions injectées, comme il a été fait dans la littérature, mais également l'effet des compositions transitoires sur l'endommagement. On peut s'attendre à ce que les échanges prépondérants à considérer, dans le cas des solutions pluricationiques, ne soient pas tant les échanges avec le proton, que les échanges entre cations stabilisants et cations dispersants (cf § 1-4.5).

#### **1-4.4 Effets hydrodynamiques**

Même si, dans cette étude, on s'intéresse essentiellement aux effets physico-chimiques, on ne doit pas, pour autant, négliger les effets hydrodynamiques, ne serait-ce que pour définir un protocole expérimental cohérent. Par effets hydrodynamiques ou mécaniques, on regroupe les migrations de particules induites par la vitesse d'écoulement, mais aussi par les variations de viscosité des fluides, les vibrations (sonores ou autres) et les fluctuations de pression.

##### **1-4.4.1 vitesse critique d'écoulement**

La littérature sur le sujet mentionne toujours l'existence d'une vitesse critique d'écoulement  $V_c$ , au-delà de laquelle les effets hydrodynamiques provoquent une réduction de perméabilité. On détermine  $V_c$  en injectant dans le milieu poreux une solution stabilisante (par exemple, concentrée en sel et à pH neutre), afin de s'affranchir des problèmes liés aux incompatibilités physico-chimiques, puis en augmentant le débit d'injection jusqu'à ce qu'une réduction de perméabilité soit observée.

Selon Gruesbeck et Collins (1982) et Gabriel et Inamdar (1983), la vitesse superficielle critique, du grès de Berea, est comprise dans le domaine:  $0.002 \leq V_c \leq 0.007$  cm/s. Ils observent que l'injection d'au moins 100  $V_p$  de solution stabilisante, à grande vitesse, conduit à des réductions de perméabilité de l'ordre de 15 à 40%.

Ces résultats montrent que l'endommagement provoqué hydrodynamiquement, même s'il n'est pas négligeable, est cependant moins important que celui dû aux effets physico-chimiques, de l'ordre de 95% pour un "water shock" (Fig. 1.17).

Ainsi, Khilar (1981) n'observe pas d'influence du débit sur la valeur de la concentration critique en sel du grès de Berea, pour des vitesses superficielles allant jusqu'à 0.157 cm/s, donc très supérieures aux valeurs de vitesse critique énoncées précédemment. Cela peut s'expliquer par le fait que, compte-tenu des conditions expérimentales, la réduction de perméabilité est plus due à la diminution de salinité qu'à l'endommagement créé par un fort débit d'écoulement.

D'autre part, Baghdikian et al. (1989) soulignent que l'effet de la vitesse n'est important que pour les milieux à faible perméabilité.

#### **1-4.4.2 Paramètres influant la déstabilisation hydrodynamique**

##### *• Influence de la quantité d'argile*

En fait, selon Gabriel et Inamdar (1983), les particules sont entraînées mécaniquement quelle que soit la vitesse d'écoulement du fluide stabilisant. Mais, pour des vitesses inférieures à la vitesse critique, la concentration en particules mobilisées est trop faible pour affecter notablement la perméabilité (cf. § 1-4.2.4: Cerda, 1987).

Cela dépend également de la teneur en particules "mobilisables" du milieu. En effet, que ce soit lors d'un entraînement mécanique ou lors d'une dispersion physico-chimique, la réduction de perméabilité est d'autant plus importante que la teneur en argile dans le milieu est élevée. Hardcastle et Mitchell (1974) montrent que, sur un massif de sable et d'argile (illite) contenant moins de 15% en poids d'argile, la réduction de perméabilité générée par une diminution de la salinité injectée de 0.1 à 0.05 N en NaCl, est beaucoup moins importante que celle qu'ils obtiennent sur un milieu à plus de 15% en poids d'argile. Dans le premier cas (peu d'argile), les fines traversent le milieu et sont récupérées dans l'effluent, tandis que, dans le second cas (beaucoup d'argile), les argiles dispersées restent à l'intérieur du milieu poreux.

##### *• Effet de la présence d'huile*

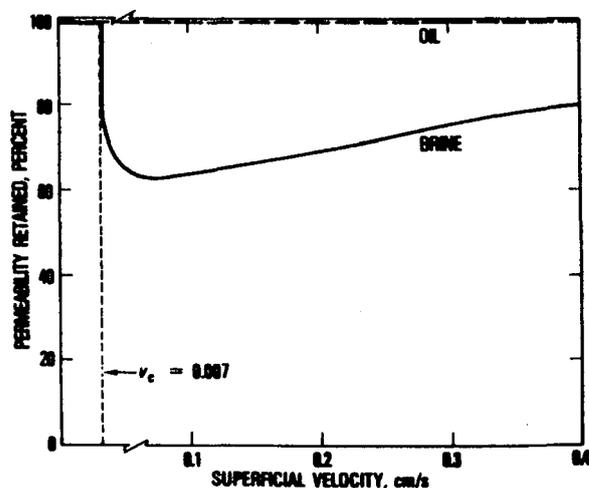
En se référant aux travaux de Muecke, Gabriel et Inamdar (1983) montrent que l'entraînement mécanique des particules n'a lieu que si la phase, avec laquelle elles sont en contact, est mobile. Ainsi, l'injection d'huile dans une carotte de grès de Berea, prééquilibrée avec une solution aqueuse (saturation en eau résiduelle), ne provoque pas de mobilisation hydrodynamique de particules, quel que soit le débit (Fig. 1-21). En effet, les particules se trouvent alors isolées de la phase mobile (l'huile) par un film aqueux, provenant de la solution aqueuse initialement en place.

##### *• Effet des forces mécaniques sur l'organisation des particules dans le milieu poreux*

Gruesbeck et Collins (1982) montrent que, outre la vitesse et la viscosité du fluide injecté, les turbulences locales et les vibrations peuvent être à l'origine de déstabilisations. Ainsi, des variations de pression (provoquées, par exemple, par les cycles de fonctionnement d'une pompe) ou des changements du sens de l'écoulement peuvent facilement détruire les ponts de particules formés aux étranglements de la porosité (cf. § 1-4.2.4: Cerda, 1987).

**Figure 1.21- Réduction de perméabilité induite par la vitesse d'écoulement (Gabriel et Inamdar, 1983)**

- **BRINE** : l'injection d'une solution de KCl 20 g/l, dans un grès de Berea, à une vitesse supérieure à la vitesse critique, produit un endommagement de la perméabilité.
- **OIL** : l'injection d'huile, dans une carotte en eau résiduelle, ne provoque pas de détérioration de la perméabilité, quelle que soit la vitesse d'injection.



#### 1-4.4.3 Comparaison des forces colloïdales et hydrodynamiques

Les auteurs (Sharma et al., 1985; Khilar et al., 1990), qui développent une analyse théorique de la stabilité par la théorie DLVO, introduisent généralement dans leurs calculs un potentiel répulsif hydrodynamique, pour tenir compte de la mobilisation des particules provoquée par les contraintes hydrodynamiques.

Sharma et al. (1985) montrent que la prise en compte d'un potentiel répulsif hydrodynamique affecte peu le diagramme d'énergie, aux vitesses de fluide usuellement rencontrées dans les réservoirs pétroliers (1 ft/day  $\approx$  30.5 cm/j  $\approx$  1.27 cm/h).

De même, Khilar et al. (1990) calculent que, pour le grès de Berea, les interactions hydrodynamiques atteignent l'ordre de grandeur des interactions colloïdales (interaction électrostatique, attraction de Van der Waals) pour une vitesse au moins égale à 1000 cm/h, donc bien plus élevée que les vitesses généralement utilisées.

Il est donc généralement admis que, pour des sables ou des grès argileux naturels, les forces hydrodynamiques sont négligeables par rapport aux forces colloïdales, aux vitesses d'injection usuellement utilisées dans les réservoirs pétroliers.

Cependant, de nombreuses études sont actuellement menées, dans le cas où les caractéristiques physico-chimiques du support poreux et des particules colloïdales considérés conduisent à des forces hydrodynamiques comparables aux forces colloïdales. En particulier, il a été montré (Rodier, 1993) que l'injection d'une suspension de particules colloïdales dispersées (particules de latex), dans un milieu poreux (billes de

verre) où les forces de répulsion électrostatique entre surface des pores et des particules prédominent sur les forces d'attraction de Van der Waals, conduit à une rétention des particules dans le milieu poreux, alors même que selon la théorie DLVO classique aucun colmatage du milieu poreux ne devrait se produire.

Dans ces conditions, deux mécanismes de rétention ont été mis à jour (Chauveteau et al., 1994; Salehi et al., 1994):

- le dépôt des particules à l'amont des grains, mécanisme induit par l'écoulement, dû à la compétition entre des forces répulsives de surface et des forces d'origine hydrodynamique, qui ne provoque pas de colmatage;

- le pontage des particules, c'est-à-dire la formation de ponts de particules au niveau des pores, qui dépend des forces hydrodynamiques, de la concentration en particules, du rapport entre le diamètre des pores et celui des particules et qui induit un colmatage.

#### **1-4.5 Conclusions sur la stabilité en écoulement**

L'analyse de la bibliographie, portant sur la stabilité en écoulement des milieux poreux argileux, montre que:

- La réduction de perméabilité, observée au cours d'une diminution de salinité, semble liée à la composition transitoire, résultante d'échanges cationiques à la surface des argiles.
- Dans le cas des solutions homocationiques, la déstabilisation dépend de la concentration en sel et du pH: elle se produit pour une salinité faible et un pH élevé. L'élévation transitoire de pH, obtenue au cours d'un "water-shock", témoigne d'un échange cationique avec les protons.
- Dans le cas des solutions pluricationiques, la déstabilisation dépend de la concentration totale en cations et de la proportion de cations stabilisants. Selon les auteurs, on comptabilise la proportion de cations stabilisants soit par rapport aux cations en solution, soit par rapport aux cations adsorbés à la surface des argiles.
- Les concentrations critiques de sel en écoulement, CSC, dépendent des mêmes paramètres physico-chimiques que les concentrations critiques de coagulation, CCC, des suspensions d'argiles. En particulier, l'état d'hydratation et la valence des cations conditionne la stabilité: les cations à valence élevée et à rayon d'hydratation faible sont mieux adsorbés, présentent des CSC et des CCC plus faibles et, donc, un pouvoir stabilisant plus important.
- L'endommagement peut également résulter d'effets hydrodynamiques, en particulier sous l'action d'une vitesse d'injection trop élevée.

## 1-5 Conclusions générales sur la bibliographie et plan d'étude

Notre propos est d'étudier l'effet des échanges ioniques sur la stabilité des milieux poreux argileux en présence d'argiles non-gonflantes.

Les travaux les plus récents à ce sujet soulignent l'importance des compositions transitoires, générées par les échanges ioniques en écoulement, sur la déstabilisation physico-chimique des argiles.

L'un des objectifs de ce travail est de prévoir les risques d'endommagement en écoulement lorsqu'une eau en place généralement de salinité élevée est remplacée par une eau dite d'injection de salinité plus faible. Il s'agit:

- de préciser une méthodologie de laboratoire permettant, à partir d'un nombre de mesures restreint, d'évaluer la sensibilité d'un milieu poreux à l'injection d'une eau de faible salinité.

- de fournir des outils pour extrapoler les résultats de laboratoire aux conditions rencontrées dans les réservoirs pétroliers. La démarche envisagée pour l'extrapolation consiste à:
  - modéliser les échanges ioniques en écoulement et calculer le chemin compositionnel emprunté lors du remplacement de l'eau en place par l'eau injectée,
  - reporter les compositions calculées dans un diagramme de stabilité afin de déterminer si la séquence d'injection est endommageante pour le milieu.

Pour illustrer cette démarche, nous nous appuyons sur les travaux de Pope et al. (1978) ou de Hirasaki (1982) qui fournissent, à partir du principe de cohérence, le profil de concentration transitoire attendu en milieu poreux.

Soit le cas simple illustré sur la figure 1.22: une eau en place I de "forte salinité" et une eau injectée F de "faible salinité" (se reporter à l'Annexe I pour les hypothèses de calcul et la construction du diagramme de la figure 1.22). Nous allons montrer que cette séquence d'injection peut être déstabilisante.

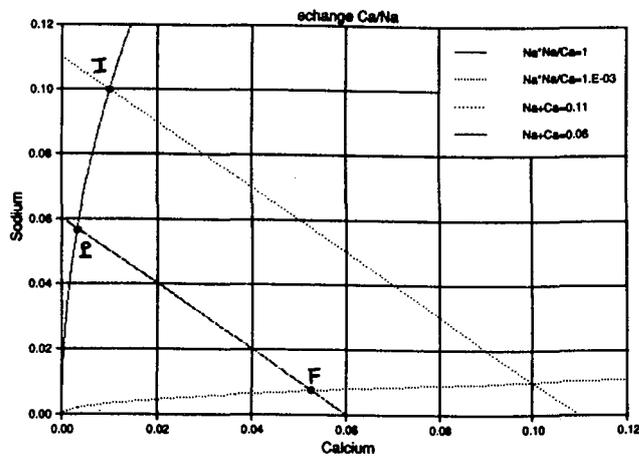
Partant d'une composition initiale I (en place), le chemin compositionnel menant à la composition F (composition de la solution injectée) emprunte la courbe à  $Na^2/Ca=constante$ , puis la droite à salinité constante. Notons également que la composition de transition est fournie par les coordonnées du point d'intersection P.

Le profil de concentration attendu en sortie de milieu poreux est représenté schématiquement sur la figure 1.23. Il montre qu'une eau à faible salinité avec une faible quantité de calcium s'est propagée dans tout le milieu poreux (composition P, Fig. 1.22). La comparaison de la composition P avec les valeurs critiques de concentration totale en cations et de fraction de divalents en solution est capitale pour évaluer les risques de déstabilisation.

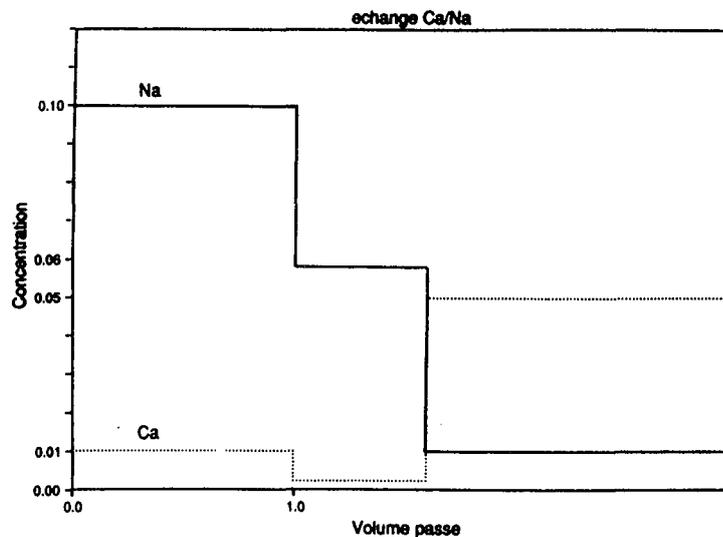
Nous proposons donc d'appliquer cette démarche à la description des conditions d'endommagement d'un grès argileux. On effectuera des expériences d'écoulement, et on rendra compte des échanges ioniques, avec un modèle dont les paramètres seront acquis de façon indépendante. Une méthodologie "batch" sera mise au point pour cerner les conditions de stabilité du sable argileux, issu du grès. Le lien entre le modèle d'échange ionique en écoulement et le diagramme de stabilité devra permettre d'approcher les conditions de déstabilisation en écoulement.

**Figure 1.22- Diagramme des caractéristiques.**

Eau injectée : Na=0.01      Ca=0.05      (point F)  
 Eau en place : Na=0.1      Ca=0.01      (point I)  
 Composition transitoire au point P.



**Figure 1.23- Profils de concentration à la sortie du milieu poreux (conditions de la figure 1.22).**



**CHAPITRE 2**

**MATÉRIAU**  
**ET**  
**PROCÉDURES**  
**EXPÉRIMENTALES**

## CHAPITRE 2- MATÉRIAU ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Nous présentons dans ce chapitre la composition minéralogique du milieu poreux choisi pour cette étude et ses principales caractéristiques: porosité moyenne, perméabilité, répartition en taille des pores et capacité d'échange cationique. Il s'agit du grès à meule.

Nous utilisons ce grès sous deux formes, suivant le type d'expériences effectuées:

- pour les études de stabilité des suspensions, les expériences de titrage et la détermination d'isothermes d'échange, on utilise du grès broyé, appelé "sable".
- pour les expériences d'endommagement en écoulement, on se sert de carottes de grès, naturellement consolidées.

Nous présenterons également le principe de chacune de ces expériences, ainsi que le montage expérimental retenu pour les études sur carotte.

### 2-1 Matériau: le grès à meule

Une roche-réservoir est une formation du sous-sol, poreuse et perméable, renfermant une accumulation naturelle d'hydrocarbures. Les plus répandus sont les réservoirs gréseux, composés essentiellement de grains de quartz, cimentés entre eux, ainsi que de feldspaths et d'argiles.

Dans le cadre de cette étude, nous avons recherché un grès possédant les caractéristiques suivantes:

- grès argileux (teneur en argiles d'au moins 10%)
- ne contenant pas d'argile gonflante
- sensible à l'eau
- de perméabilité faible
- de structure la plus homogène possible
- dépourvu de carbonates de cations divalents.

Notre choix s'est porté sur le **grès à meule**, originaire des Vosges. Il constitue un milieu "modèle", ne contenant pas d'hydrocarbures, mais représentatif de la réactivité physico-chimique d'un réservoir gréseux argileux.

On trouvera ci-dessous les principales caractéristiques du matériau. Elles ont été déterminées en suivant une méthodologie et en utilisant des techniques d'analyse, qui sont détaillées à l'Annexe II.

## 2-1.1 Le fractionnement

Pour déterminer la composition minéralogique du grès à meule, nous avons suivi la démarche proposée par Durand et al. (1989), qui se décompose en trois étapes:

- fractionnement du grès broyé et séparation de la fraction argileuse,
- identification des minéraux par analyses en diffraction aux rayons X, spectrométrie et microscopie en électrons rétrodiffusés,
- réconciliation des différentes analyses et composition minéralogique quantifiée.

### 2-1.1.1 Objectifs

Afin de mieux évaluer la teneur en argiles, on procède à une séparation de la fraction argileuse. Cette séparation s'effectue par lavage à l'eau déminéralisée du grès, broyé et tamisé à 224  $\mu\text{m}$ .

A la suite de cette séparation, on est amené à distinguer quatre fractions:

- le "*sable brut*", constitué du grès broyé et tamisé à 224  $\mu\text{m}$
- le "*sable lavé*", constitué du sable ayant subi le traitement d'extraction des argiles
- les " *fines*", constituées des argiles, extraites du grès, de diamètre supérieur à 2  $\mu\text{m}$
- les "*ultrafines*", constituées d'argiles extraites du grès, de diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ .

Les fractions " *fines*" et "*ultrafines*" sont séparées l'une de l'autre par sédimentation.

La fraction argileuse récupérée représente 6% du poids initial de grès. Elle se compose

- de:
- 15% en poids d'ultrafines
  - 85% en poids de fines.

On a concentré nos efforts sur la détermination de la granulométrie des fractions argileuses. Cette information, couplée à la distribution en taille des pores du grès, peut permettre d'évaluer les risques d'endommagement, par blocage stérique des particules d'argile aux pores les plus étroits.

L'analyse granulométrique a été effectuée à l'aide de plusieurs appareils, utilisant deux techniques différentes: la photosédimentation centrifuge (appareil HORIBA CAPA 700) et la diffusion de lumière (appareils HORIBA LA-900, OTSUKA LPA 3000/3100 et MALVERN). Les résultats, présentés au tableau 2.1, sont relatifs à des suspensions de fines ou d'ultrafines dans de l'eau déminéralisée, aux concentrations diluées en particules, requises pour le fonctionnement optimal de chaque appareil. On suppose que, dans l'eau déminéralisée, il ne se produit pas d'aggrégation des particules entre elles. On constate (Tableau 2.1) que le fractionnement est efficace puisque l'on a effectivement réussi à obtenir une fraction d'ultrafines, de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , et une fraction de fines, de taille supérieure à 2  $\mu\text{m}$ .

**Tableau 2.1- Granulométrie des fractions "fines" et "ultrafines" dans l'eau.**

Granulomètre	ULTRAFINES diamètre médian ( $\mu\text{m}$ )	FINES diamètre médian ( $\mu\text{m}$ )
Horiba CAPA 700	1.5	3.7
Horiba LA 900	1.7	6.4 à 6.9
Otsuka LPA 3000/3100	1.4 à 1.8	-
Malvern	1.9	-

### 2-1.1.2 Capacité d'échange cationique et surface spécifique

La capacité d'échange cationique (CEC) est déterminée par la méthode à la cobaltihexammine (Mantin et Glaeser, 1960; Bardon, 1983; Giouse, 1989). C'est une méthode des restes (dosage colorimétrique), qui consiste à mettre en contact l'échantillon avec une solution de cobaltihexammine en excès. Le cation cobaltihexammine  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  étant trivalent, il est supposé s'échanger avec tous les cations adsorbés sur l'échantillon.

Les résultats sont reportés au tableau 2.2. La CEC de la fraction d'ultrafines n'a pas pu être mesurée car nous n'en disposons pas en quantité suffisante. Les valeurs de pH reportées correspondent aux pH "naturels", obtenus après contact de l'échantillon analysé avec la solution de cobaltihexammine (initialement à pH neutre).

**Tableau 2.2- Capacité d'échange cationique des fractions (en milliéquivalents pour 100 grammes d'échantillon).**

Fraction	CEC (meq/100 g)	pH
sable brut	1.5	4.74
sable lavé	0.5	4.20
fines	8	4.65

Les résultats du tableau 2.2 montrent que:

- la CEC du "sable brut" est de l'ordre de 1.5 meq/100 g,
- la CEC du "sable lavé" est de 0.5 meq/100 g, ce qui signifie que cette fraction contient encore des argiles,
- la CEC des "fines" est plus élevée que celle du sable brut, ce qui prouve qu'on a réussi à y concentrer les argiles.

En comparant les CEC du sable brut et du sable lavé, on déduit que le pourcentage réel d'argiles dans le grès se situe autour de 9% en poids. D'autre part, ces CEC faibles montrent que le grès à meule ne contient pas de smectites.

Les mesures de surface spécifique, consignées au tableau 2.3, sont obtenues dans les conditions suivantes:

Prétraitement: 12 h à 110°C sous vide

Adsorbat: Azote dans tous les cas.

**Tableau 2.3- Surface spécifique des fractions.**

Fraction	S (m <sup>2</sup> /g)
sable brut	3.5
fines	14.4
ultrafines	27.3

La surface spécifique du sable brut correspond bien à celle d'un sable argileux puisque, pour le quartz, on trouve des surfaces spécifiques généralement inférieures à 1 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique de la fraction d'ultrafines est relativement élevée: elle indique que l'échantillon contient certainement des argiles de type 2:1 (Te-Oc-Te).

### 2-1.1.3 Analyse minéralogique

• L'analyse minéralogique qualitative par diffraction X (Annexe II) a permis l'identification des minéraux suivants.

- quartz
- feldspaths
- hématite
- argiles (illite, kaolinite, vermiculite, chlorite ou interstratifié C-V)
- et mica.

Les argiles sont identifiées par analyse de la fraction ultrafine, sur préparations orientées. Cette analyse montre que l'argile majoritaire est l'illite, et que le grès ne contient pas de smectite.

• L'analyse minéralogique quantitative (Annexe II) s'appuie sur les résultats de:

- l'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission plasma ICP et absorption atomique,
- l'analyse semi-quantitative du quartz par diffraction X
- l'analyse élémentaire locale par microsonde électronique EDS (Energy Dispersive Spectrometry) de zones du grès, repérées grâce à l'imagerie en électrons rétrodiffusés, au microscope électronique à balayage.

Les résultats de ces différentes analyses sont traités par un logiciel, qui donne une reconstitution minéralogique de l'échantillon.

Pour calculer la composition minéralogique des fractions (cf. § 2-1.1.1), on suppose que les minéraux présents sont:

- le quartz
- l'orthoclase (feldspaths K)
- l'albite (feldspaths Na)
- l'illite
- la kaolinite
- l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- et le rutile (TiO<sub>2</sub>).

Notre démarche est la suivante:

- 1- réconciliation des fractions en analyse élémentaire (Durand et al., 1991),
- 2- tentative de quantification des teneurs en minéraux, à partir du %quartz fourni par l'analyse semi-quantitative en diffraction X, les valeurs des autres minéraux étant fictives,
- 3- détermination des teneurs en minéraux dans chaque fraction, à partir des données réconciliées d'analyse élémentaire des fractions et des résultats d'analyse d'images et d'analyse élémentaire locale par EDS.

En regroupant toutes les données expérimentales, y compris l'analyse d'images, on parvient à obtenir la composition minéralogique (en % poids) de chaque fraction du grès (Tableau 2.4).

**Tableau 2.4- Composition minéralogique quantifiée des fractions de grès à meule.**

	albite	kaolinite	quartz	orthoclase	rutile	hématite	illite	total
sable brut	0.9	3.10	62.78	23.08	0.28	0	9.85	99.99
sable lavé	0.69	2.37	65.57	24.07	0.25	0	7.05	100
fines	0	16.47	21.74	13.05	0.83	0	47.91	100
ultrafines	0	19.67	15.22	-1.41	0.78	3.09	62.64	99.99

Parmi les argiles, on retiendra que le grès à meule contient essentiellement de l'illite et un peu de kaolinite. Le mica, qui n'est pas pris en compte dans la quantification, est comptabilisé comme de l'illite. Quant aux feldspaths, leur teneur, relativement importante, concerne principalement les feldspaths potassiques. On peut noter également que l'hématite, présente dans les ultrafines, est en teneur extrêmement faible (inférieure à 0.2% en poids dans le sable brut).

## 2-1.2 Caractéristiques physiques du grès à meule

Les principales caractéristiques physiques du grès, auxquelles on s'intéresse, sont la porosité, la perméabilité et la taille des pores.

Au niveau d'un réservoir, la porosité représente la capacité de stockage des fluides, et la perméabilité caractérise leurs propriétés de circulation. La taille des pores est une donnée utile pour prévoir les risques potentiels d'endommagement: en effet, plus la taille des pores est petite, plus il est facile, pour des fines en migration, de colmater le milieu.

Les résultats de porosité et de perméabilité, que nous présentons dans ce paragraphe, proviennent d'observations en imagerie scanner et de mesures effectuées à l'aide d'un densimètre à hélium et d'un perméamètre à charge variable, sur des échantillons de grès. Cependant, nous verrons au § 2-2.2.1, consacré au conditionnement des carottes de grès, d'autres techniques de mesure de la porosité et de la perméabilité.

### 2-1.2.1 Observation macroscopique en imagerie Scanner

Cette technique permet de visualiser des différences de densité radiométrique, fonction de la masse volumique et du coefficient d'absorption des Rayons X. Dans notre cas, l'imagerie scanner propose essentiellement des informations sur l'homogénéité de l'échantillon avant son utilisation.

L'observation (Planche 1) d'une carotte de grès à meule, par imagerie scanner, montre que ce grès possède une structure homogène, du point de vue de la taille des pores, mais litée. Le litage correspond à des couches, de composition minéralogique différente, alternées et parallèles entre elles.

Une estimation de la porosité  $\epsilon$ , obtenue par soustraction d'images, donne  $\epsilon=20.8\%$ .

### 2-1.2.2 Porosité et perméabilité à l'air

Les mesures de porosité et de perméabilité à l'air ont été confiées à la société BEICIP-FRANLAB. Elles ont été effectuées sur une carotte de grès à meule, cylindrique, sèche.

On trouve que la porosité du grès à meule est  $\approx 21.08\%$  en accord avec la mesure effectuée au scanner.

La perméabilité à l'air est:  $K_a=107 \text{ mD}$ .

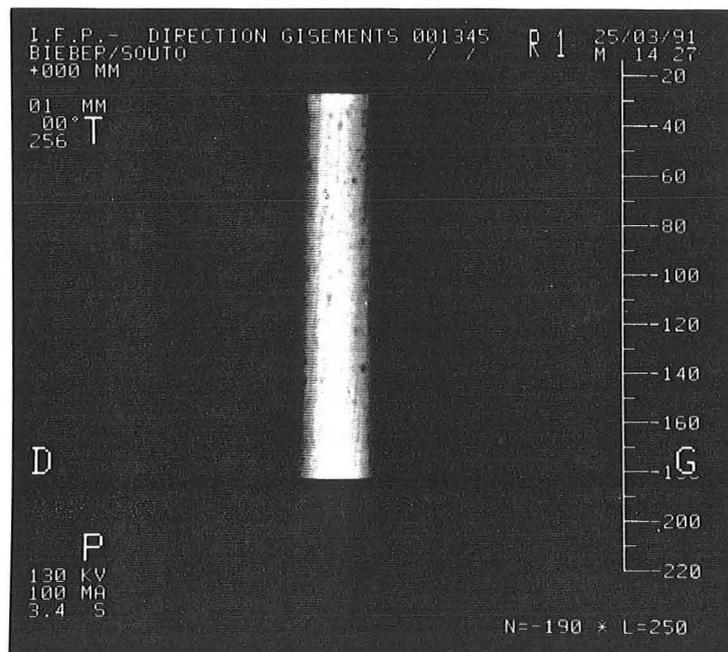
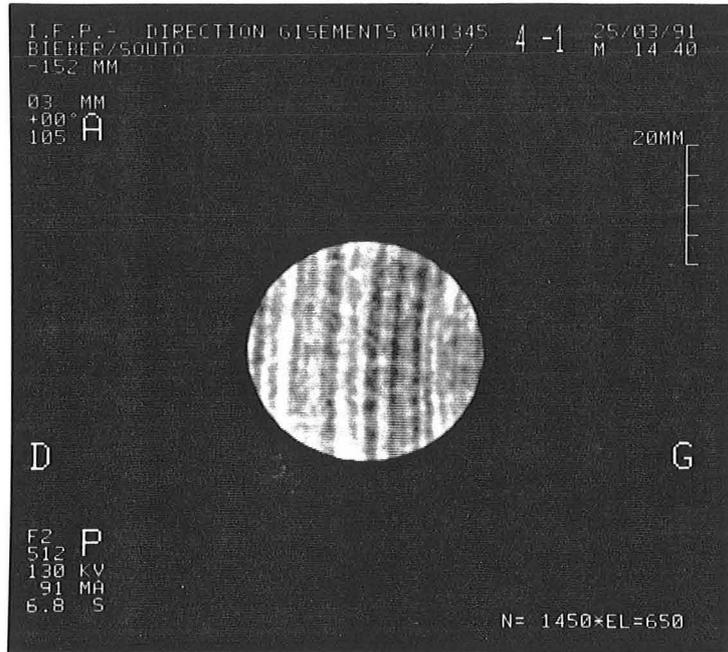
La perméabilité à l'air est une donnée utilisée pour comparer les milieux poreux entre eux. Mais elle est différente de la perméabilité obtenue lorsque le fluide injecté est une solution aqueuse, ce qui sera le cas dans cette étude.

# PLANCHE 1

## Observation du grès à meule au scanner.

Photo 1: Coupe perpendiculaire de la carotte de la Photo 2.

Photo 2: Coupe longitudinale d'une carotte.



### 2-1.2.3 Distribution de la taille des pores

La courbe de distribution de la taille des pores (Fig. 2.1) est déduite de la courbe de pression capillaire (Annexe II), obtenue par la méthode Purcell, c'est-à-dire par déplacement d'un fluide mouillant (l'air), qui sature l'échantillon, par un fluide non mouillant (le mercure).

Elle montre (Fig. 2.1 et Tableau 2.5) que la taille des pores est comprise entre 0.03-20  $\mu\text{m}$ . Les seuils de pores les plus rencontrés se situent entre 4-9  $\mu\text{m}$ , cet intervalle représentant à lui seul presque la moitié de la porosité totale. On constate également qu'environ un tiers de la porosité (32.68 %) est constituée par des pores de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , et que le rayon de pore moyen se situe entre 6-8  $\mu\text{m}$ .

**Tableau 2.5- Distribution de taille des pores  
(en pourcentage du volume de pore total)**

9-300 $\mu\text{m}$ :	3.57 %
7-9 $\mu\text{m}$ :	20.24 %
1-6 $\mu\text{m}$ :	43.51 %
0.1-1 $\mu\text{m}$ :	14.52 %
0.03-0.1 $\mu\text{m}$ :	8.18 %
< 0.03 $\mu\text{m}$ :	9.98 %

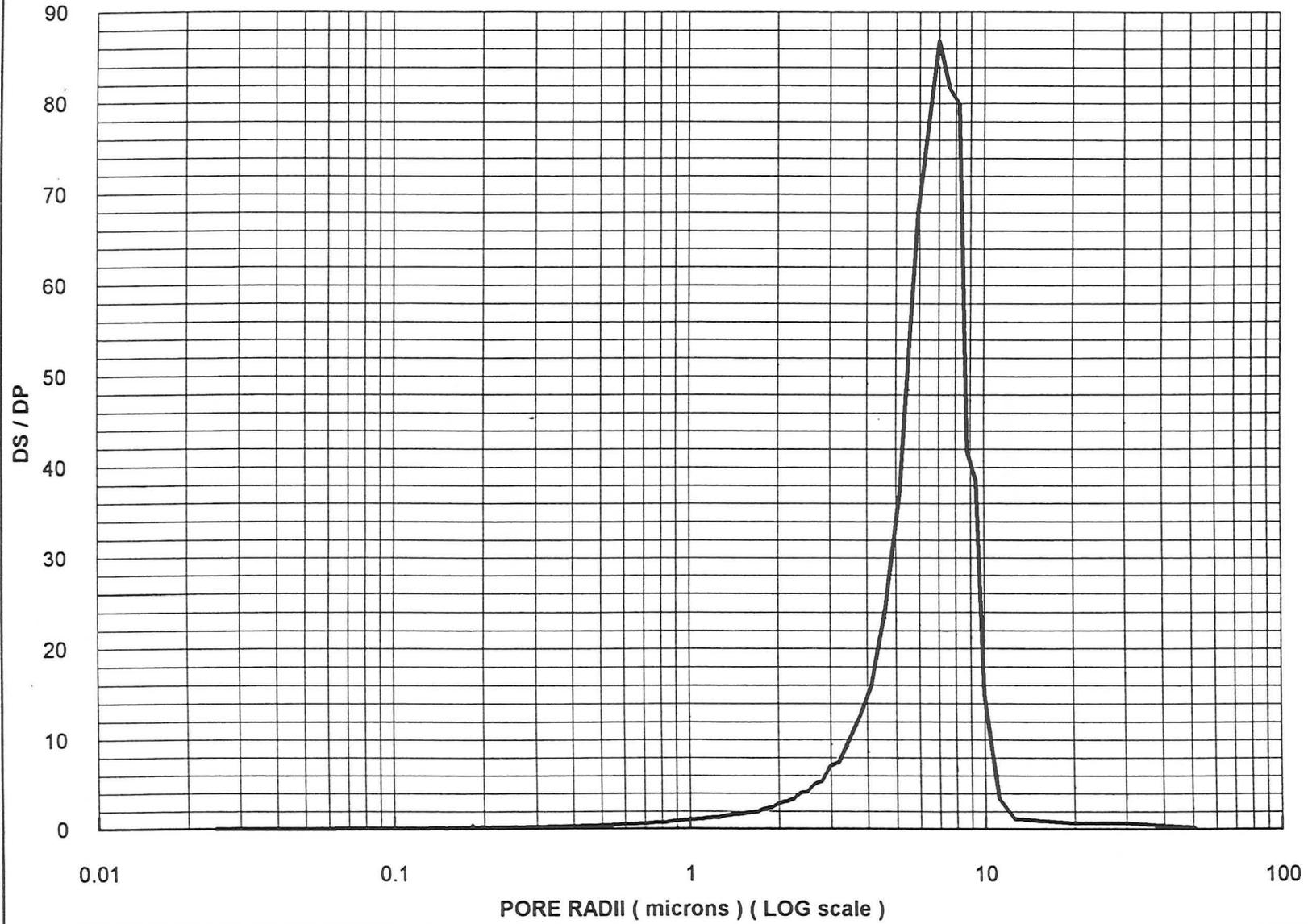
On a vu que la taille moyenne des ultrafines, constituées à 80% d'argiles, dans l'eau, se situe entre 1.4-1.9  $\mu\text{m}$  (Tableau 2.1). On s'attend donc, en cas de déstabilisation à l'eau, à un blocage rapide d'au moins un tiers de la porosité (Fig. 2.1).

En outre, si la déstabilisation se produit pour des eaux de salinité un peu plus élevée, on peut s'attendre à un endommagement encore plus important, provoqué cette fois par le blocage des agglomérats d'argiles, de taille plus grande que les particules d'argiles individuelles (ultrafines dans l'eau). Bien que les tailles mesurées en batch ne soient pas directement comparables à celles se produisant dans un milieu poreux, on a mesuré, avec des solutions à forte salinité (de 10 à 50 g/l KCl), des tailles d'agglomérats de fines allant de 6 à 300  $\mu\text{m}$  (Annexe III).

Figure 2.1

PORE RADIUS - DS/DP RELATIONSHIP

Grès à meule



## 2-1.3 Récapitulatif sur la composition et les propriétés du grès à meule

### 2-1.3.1 Composition minéralogique

Le grès à meule est composé essentiellement de quartz, de feldspaths potassiques, d'argiles et d'un peu d'hématite et de rutile. Il ne présente pas de trace de carbonates. La fraction argileuse se constitue majoritairement d'illite, mais aussi de kaolinite, chlorite, vermiculite, interstratifiés chlorite-vermiculite, et également de minéraux non-argileux tels que des feldspaths altérés et de l'hématite colloïdale.

Tableau 2.6- Composition du grès à meule

QUARTZ	63 %
FELDSPATHS	24 %
ARGILES	13 %
ILLITE	65 %
KAOLINITE	20 %
CHLORITE-VERMICULITE	15 %
HEMATITE, RUTILE	traces

### 2-1.3.2 Principales caractéristiques physiques

CEC	:	1.5 meq/100 g
Perméabilité à l'air	:	107 mD
Porosité	:	21%
Taille de pores	:	distribution en taille homogène, taille moyenne 6-8 $\mu\text{m}$ , 1/3 de la porosité inférieure à 1 $\mu\text{m}$ .
Taille des argiles	:	1.4-1.9 $\mu\text{m}$ , dans l'eau.
Densité apparente	:	2.1 g/cm <sup>3</sup>
Densité du solide	:	2.65 g/cm <sup>3</sup>

## **2-2 Procédures expérimentales**

Dans cette partie, nous nous proposons de décrire le principe des expériences, effectuées sur poudre ou sur carotte de grès.

### **2-2.1 Expériences sur poudre**

Dans ce rapport, les termes "poudre" ou "sable" désignent le grès à meule, broyé et tamisé à 224  $\mu\text{m}$ .

#### **2-2.1.1 Conditionnement du sable**

Afin de maîtriser nos conditions d'expérience, le sable est prétraité pour le mettre sous forme homocationique, c'est-à-dire pour saturer sa CEC avec des cations sodium, potassium ou calcium (sable sodique: Na-sable, potassique: K-sable ou calcique: Ca-sable). Ce prétraitement ou conditionnement consiste à soumettre le sable (50 g de sable pour 500 ml de solution) à des lavages répétés, avec des solutions concentrées en sel: NaCl, KCl ou CaCl<sub>2</sub> à 0.671 M et pH=6.

Dans le cas des sables sodiques et potassiques, on contrôle l'efficacité des lavages, en mesurant les teneurs en cations divalents désorbés (calcium, magnésium), dans les eaux de lavage. Lorsque les teneurs de ces cations deviennent très réduites, on procède aux rinçages. On arrête les rinçages lorsque le pH des eaux, après contact avec le solide, est voisin de la neutralité, autour de pH=6. On procède alors à un séchage doux, dans une étuve à 60°C.

A titre d'exemple, la figure 2.2 montre l'évolution du pH et des teneurs en cations divalents en solution, au cours du conditionnement potassique. Au cours de ce conditionnement, environ 150 g de sable, réparti en trois fractions de 50 g chacune, est traité. Chaque fraction subit quatre lavages successifs avec une solution de KCl 50 g/l. On remarque que le pH de la première fraction (échantillon 1, Fig. 2.2) est acide (pH=4.5) au premier lavage, puis croît lentement jusqu'à pH=6. Pour accélérer cette neutralisation du pH, on ajuste le pH de la première eau de lavage des fractions suivantes à pH=8.5, avec une solution de KOH, et on réajuste le pH, après contact avec le solide, à pH=6. On a vérifié que la méthode de préparation du sable était reproductible.

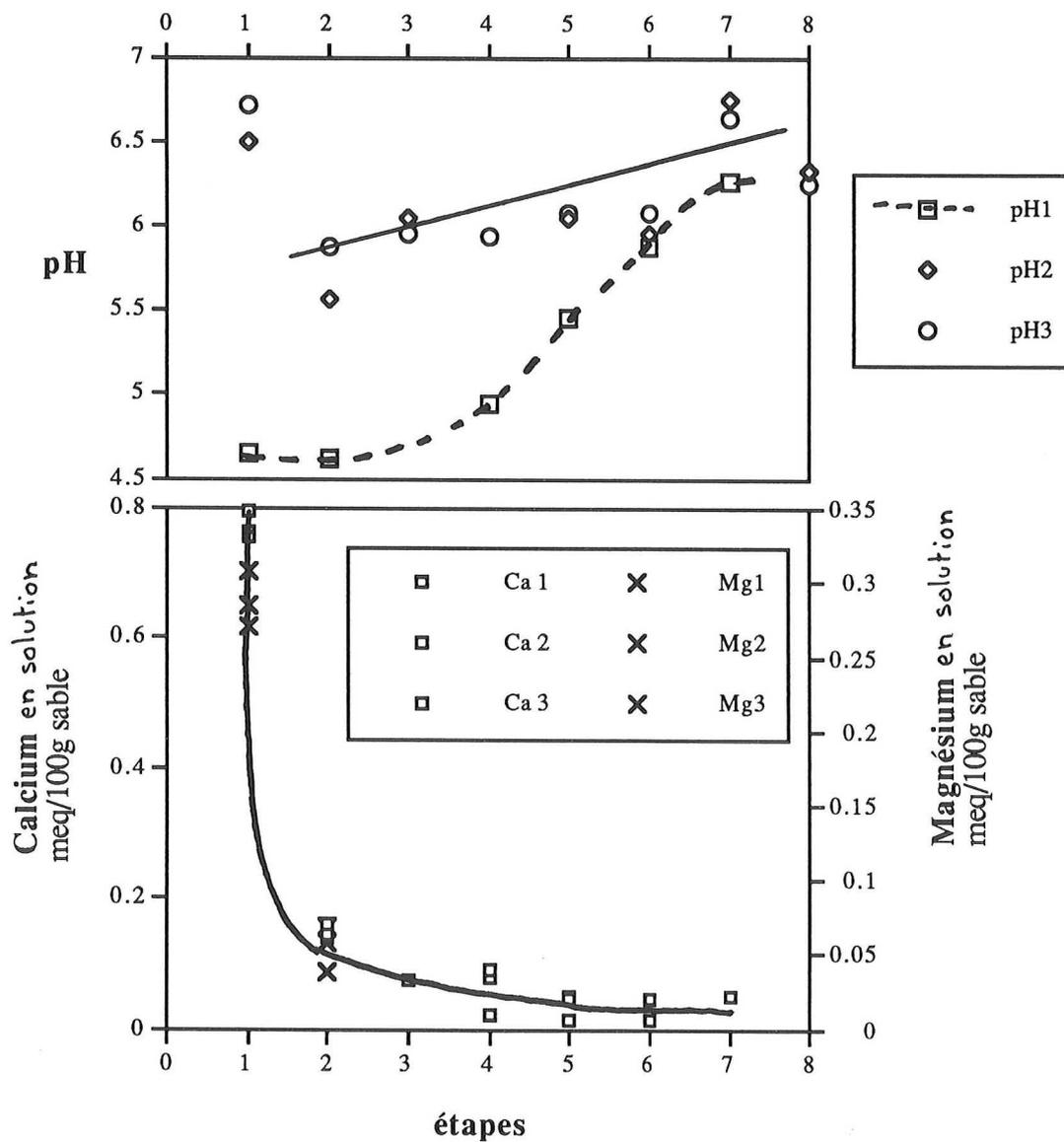
**Figure 2.2 Conditionnement potassique du sable.**

Etapes 1 à 4: lavages au KCl 50 g/l, à pH=6.

Etapes > 4 : rinçages au KCl 0.5 g/l, à pH=6.

pH<sub>i</sub>, Ca<sub>i</sub>, Mg<sub>i</sub> : pH, teneurs en calcium et magnésium du i<sup>ème</sup> échantillon de sable traité.

**Conditionnement du sable potassique**



• Détermination de la teneur en sel résiduel:

Le sable conditionné et séché, contient du sel résiduel entre ses grains. Il convient de déterminer cette quantité de sel résiduel, afin de caractériser au mieux le sable traité. Pour cela, on prépare des suspensions de sable traité dans l'eau déminéralisée, à différents rapports solide/liquide. Après un temps de contact très court, on dose le cation du sel résiduel dans chaque suspension, par chromatographie ionique pour le sodium et le potassium, et par la calcette pour le calcium (cf. Annexe IV). En portant cette concentration en cation en fonction du rapport solide/liquide, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond à la teneur en cation résiduel (Fig. 2.3). Les teneurs en sel résiduel, pour chaque sable conditionné, sont portées dans le tableau 2.7.

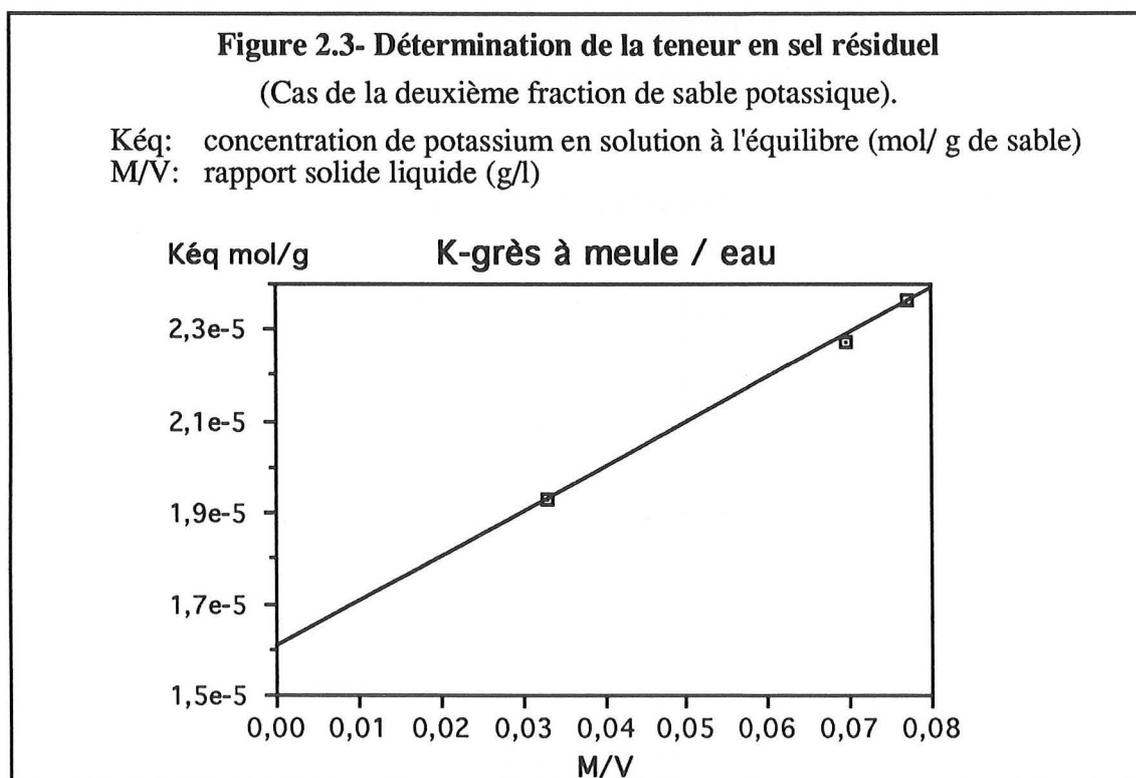


Tableau 2.7- Teneurs en sel résiduel des sables conditionnés.

SABLE	TENEUR EN SEL	TENEUR EN CATION
K-sable (fraction 1)	1.6 mg KCl / g de K-sable	$2.1 \times 10^{-5}$ mol K <sup>+</sup> / g de K-sable
K-sable (fraction 2)	1.2 mg KCl / g de K-sable	$1.6 \times 10^{-5}$ mol K <sup>+</sup> / g de K-sable
K-sable (fraction 3)	1.0 mg KCl / g de K-sable	$1.3 \times 10^{-5}$ mol K <sup>+</sup> / g de K-sable
Na-sable	1.7 mg NaCl / g de Na-sable	$2.9 \times 10^{-5}$ mol Na <sup>+</sup> / g de Na-sable
Ca-sable	0.19 mg CaCl <sub>2</sub> / g de Ca-sable	$1.7 \times 10^{-6}$ mol Ca <sup>2+</sup> / g de Ca-sable

• **Capacité d'échange et surface spécifique du sable traité:**

On a déterminé, par la méthode à la cobaltihexamine, les CEC des sables traités (Tableau 2.8). Les CEC des sables calciques et sodiques sont, à un pH comparable, légèrement supérieures à celle du sable brut (1.5 meq/100g à pH=4.74). Ces valeurs de CEC, comparables à la CEC du sable non-traité, témoignent que le conditionnement du sable n'a pas réduit la teneur en argiles du sable.

On a également mesuré la surface spécifique du sable potassique. Elle est de 3.1 m<sup>2</sup>/g, c'est-à-dire légèrement inférieure à celle du sable brut, déterminée dans les mêmes conditions, qui est de 3.5 m<sup>2</sup>/g. Cette diminution de la surface spécifique, après conditionnement, ne semble pas provenir d'une diminution de la teneur en argiles du sable traité, puisque les CEC des sables brut et traité sont comparables. Il s'agit plus vraisemblablement d'une élimination, par le conditionnement, de poussières, créées au cours du broyage du grès.

**Tableau 2.8- Capacité d'échange cationique des sables traités.**

	CEC (meq/100g)	pH
Na-sable	1.88	4.76
K-sable	1.48	4.89
Ca-sable	1.74	4.60

• **Observation du sable traité au microscope électronique à balayage:**

On a observé, au MEB, des échantillons de sable non-traité et de sable traité, sous forme sodique ou potassique. Les photos (Planche 2) ne montrent aucune différence entre les échantillons. En particulier, le sable traité conserve ses argiles.

PLANCHE 2 (SABLE BRUT)

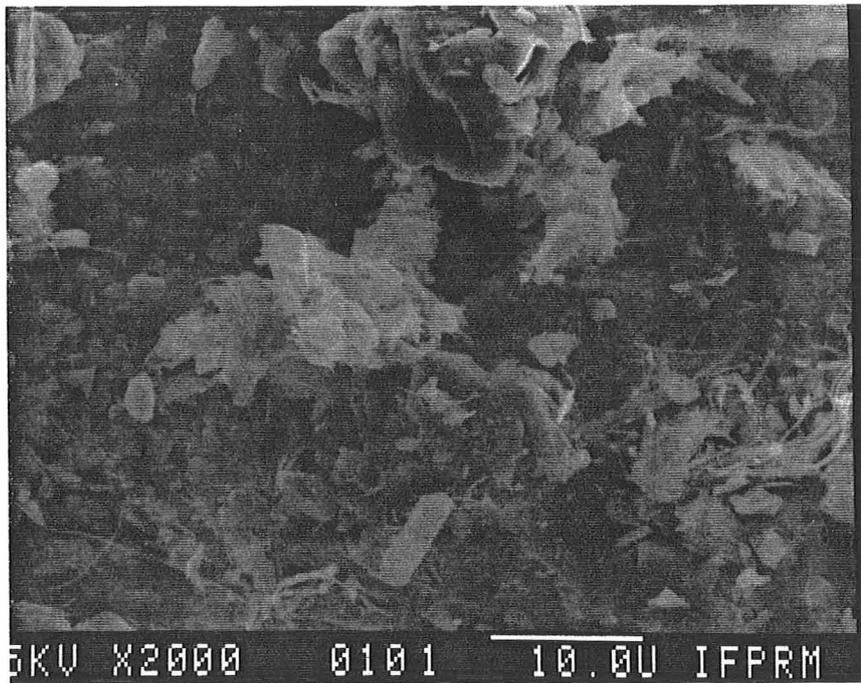
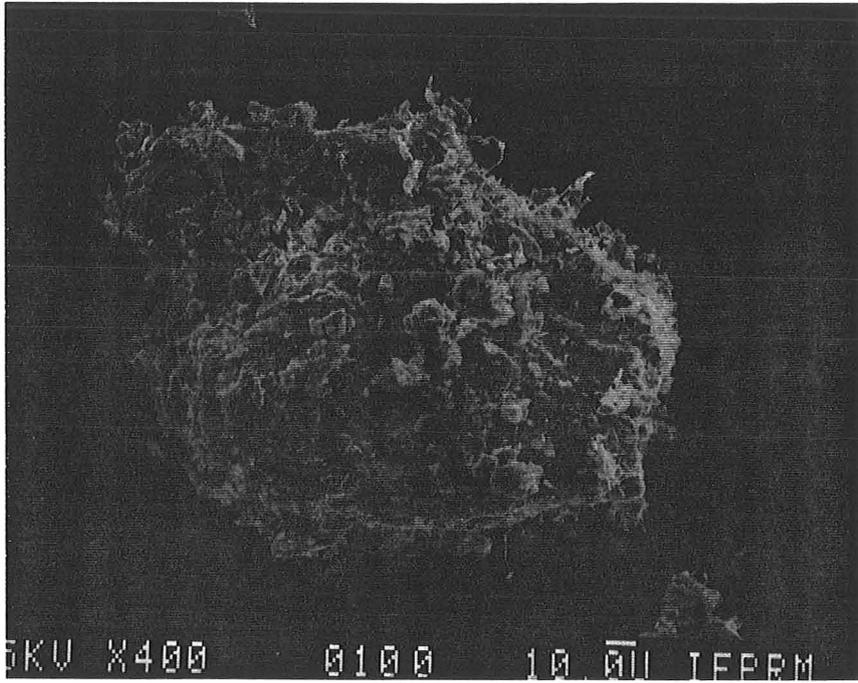


PLANCHE 2 (SABLE TRAITÉ NAACL)

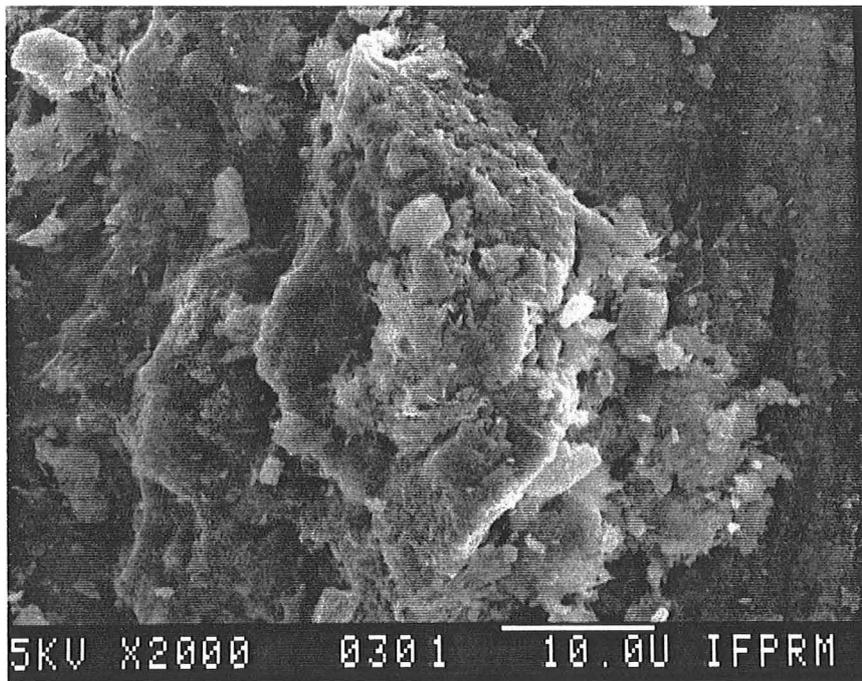
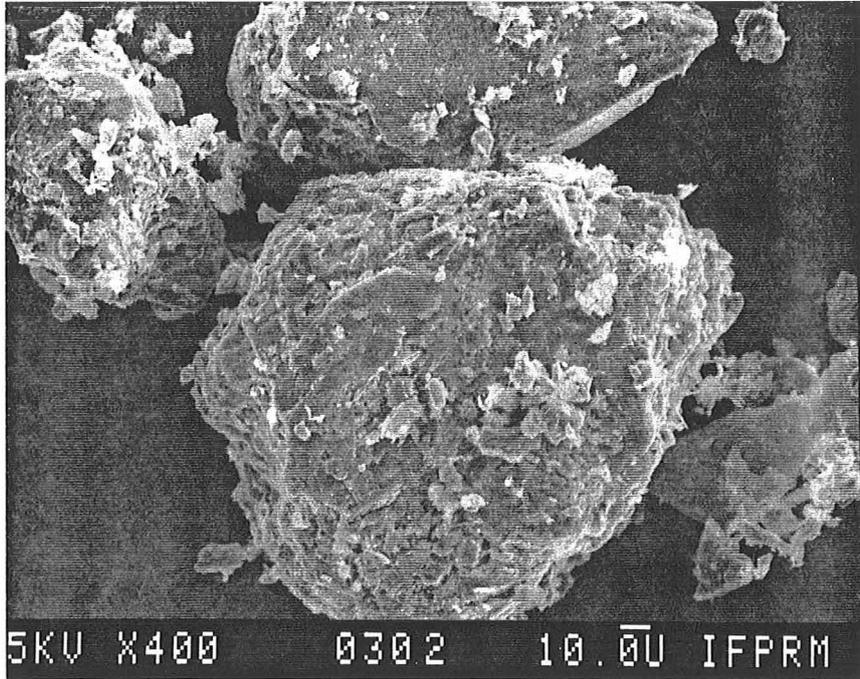
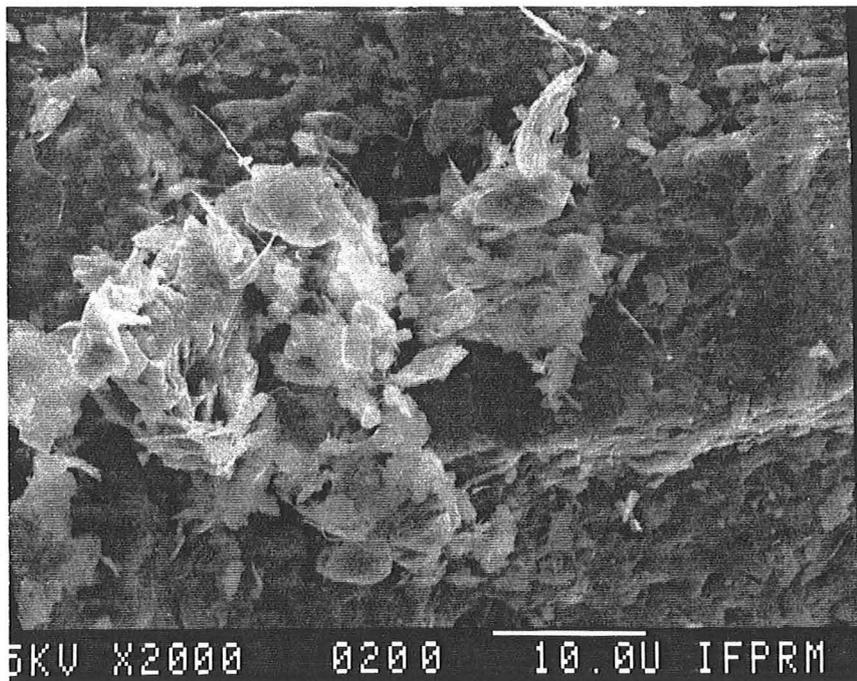
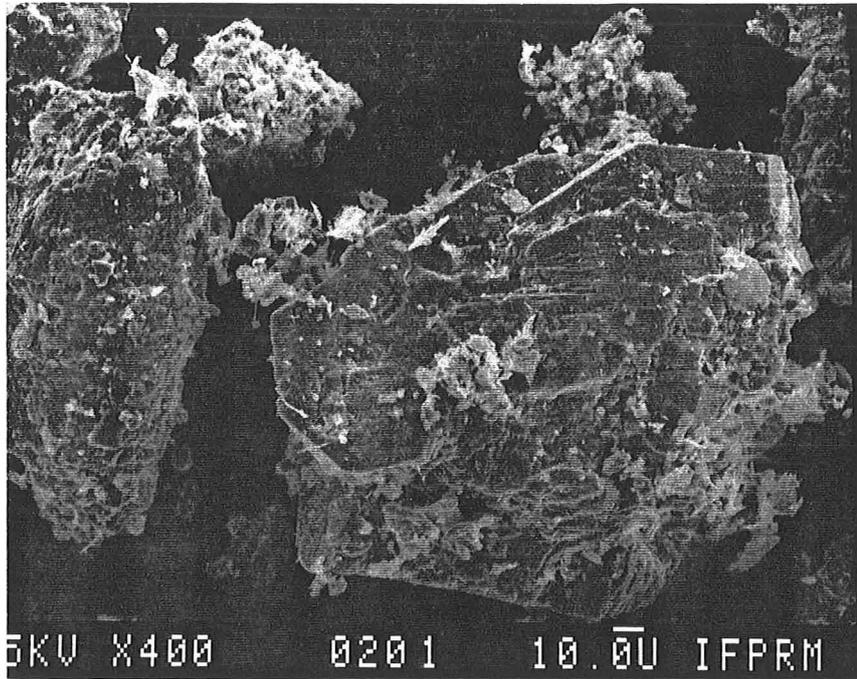


PLANCHE 2 (SABLE TRAITÉ KCL)



### 2-2.1.2 Test de floculation

Les tests de floculation ont pour objectif la détermination des concentrations critiques de coagulation (C.C.C.) des suspensions de sable. La méthodologie a été définie à partir des travaux de Van Olphen (1977), Goldberg et Glaubig (1987) et Hesterberg et Page (1990-a).

La procédure expérimentale, proposée ci-dessous, concerne les solutions ne contenant qu'un seul sel (KCl ou NaCl). Elle s'applique aussi au cas des solutions contenant des mélanges de sels (KCl ou NaCl, mélangé à CaCl<sub>2</sub>), mais avec des conditions opératoires légèrement différentes, précisées ultérieurement (voir le paragraphe sur l'influence du rapport solide/liquide).

#### • Déroulement d'une expérience:

On prépare une série de tubes, en faisant varier la salinité à chaque tube, mais en gardant le pH constant. Chaque tube contient une masse  $M=1\text{g}$  de poudre homocationique K (ou Na), à laquelle on ajoute un volume  $V=13\text{ ml}$  de solution de KCl (resp. NaCl), de salinité connue et dont le pH a été ajusté, à la valeur voulue, par addition de KOH (resp. NaOH). Les tubes sont mélangés pendant une heure, dans une étuve à 30°C, munie d'un panier à tubes, fixé sur un axe rotatif permettant l'agitation des tubes de haut en bas. Puis les tubes sont mis au repos, en position verticale, afin de laisser sédimenter les suspensions.

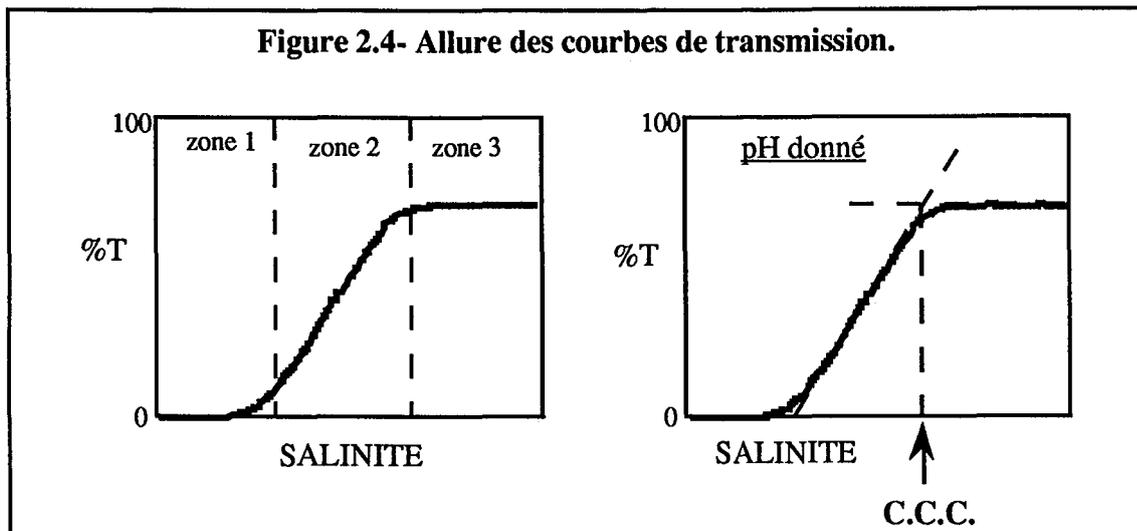
Pour des temps de sédimentation donnés (TS=3h et TS=24h), on prélève le surnageant de chaque tube (les 3 ml supérieurs), dont on mesure la transmission optique au spectrophomètre à 410 nm. Le surnageant, prélevé à TS=3h, est réinjecté dans son tube, après la mesure: on suppose que la perturbation, engendrée par cette réinjection, est négligeable vis-à-vis du deuxième temps de sédimentation, qui est très long (TS=24h). Lorsque toutes les mesures de transmission sont achevées, on filtre les suspensions à 0.22  $\mu\text{m}$ , pour en ôter les particules, et on détermine leur pH et leur teneur en K<sup>+</sup> (resp. Na<sup>+</sup>), à l'équilibre, par chromatographie ionique.

#### • Exploitation des mesures:

La transmission optique (%T) s'exprime en pourcentage de lumière transmise, sur une échelle de zéro à cent, par rapport à une solution de référence, généralement de l'eau pure: l'eau pure a une transmission de 100%, tandis qu'une suspension très concentrée en particules, et donc très trouble, présente une transmission nulle.

La détermination de la CCC passe par la construction d'une courbe, où l'on porte la transmission optique en fonction de la concentration en sel à l'équilibre, au pH moyen de la série de tubes, et pour un temps de sédimentation donné.

Ces courbes %T=f(salinité) ont typiquement l'allure suivante (Fig. 2.4):



On distingue trois zones:

- zone 1, à faible concentration: la transmission présente un palier, à sa valeur la plus faible. Le surnageant est trouble, ce qui correspond à une suspension défloculée ou dispersée.
- zone 2, à moyenne concentration: la transmission croît très rapidement avec la concentration. Les particules flocculent ou s'agrègent d'autant plus que la concentration en sel augmente.
- zone 3, à forte concentration: la transmission atteint un palier, à sa valeur la plus élevée, et devient indépendante de la concentration. Le surnageant est clair, car toutes les particules ont flocculé ou se sont agrégées.

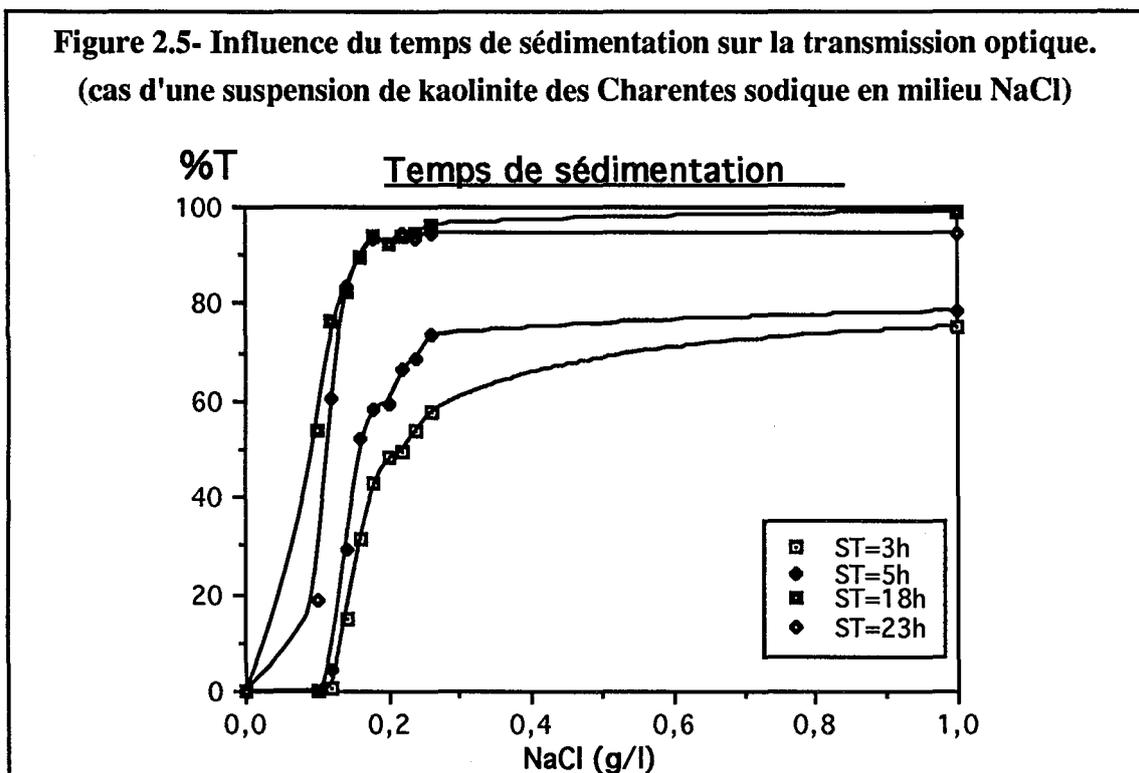
On définit la CCC comme la concentration minimale en sel, à pH donné, à partir de laquelle toutes les particules coagulent. Cette CCC correspond à la salinité minimale pour laquelle débute la zone 3. On la détermine graphiquement à l'intersection des tangentes à la courbe des zones 2 et 3, comme le montre la figure 2.4. La CCC et la valeur de pH, qui lui est associée, forment un **point de stabilité**. Ces points de stabilité permettent de construire le **diagramme de stabilité**,  $CCC=f(pH)$ , pour un sel donné.

Cette définition de la CCC a été choisie, par analogie avec la déstabilisation d'un milieu poreux. Dans le cas d'un milieu poreux, à forte salinité, les particules d'argiles adhèrent aux parois des pores et, lorsque la salinité diminue au point d'atteindre la **salinité critique en écoulement**, les particules se détachent des parois et colmatent le milieu. Dans le cas des suspensions, on essaye de se rapprocher le plus possible de cette notion de salinité critique en écoulement, en supposant que l'adhésion des argiles aux parois des pores correspond à une suspension totalement coagulée et, que le début du

détachement des fines des parois correspond au démarrage de la défloculation ou dispersion des argiles en suspension.

• **Influence du temps de sédimentation sur la concentration critique:**

Plus le temps de sédimentation est long, plus la concentration critique diminue. En effet, après un temps de sédimentation très long ou infini, toutes les particules ont sédimenté. En conséquence, la transmission optique est maximale (%T=100), quelle que soit la salinité, et la CCC devient nulle.



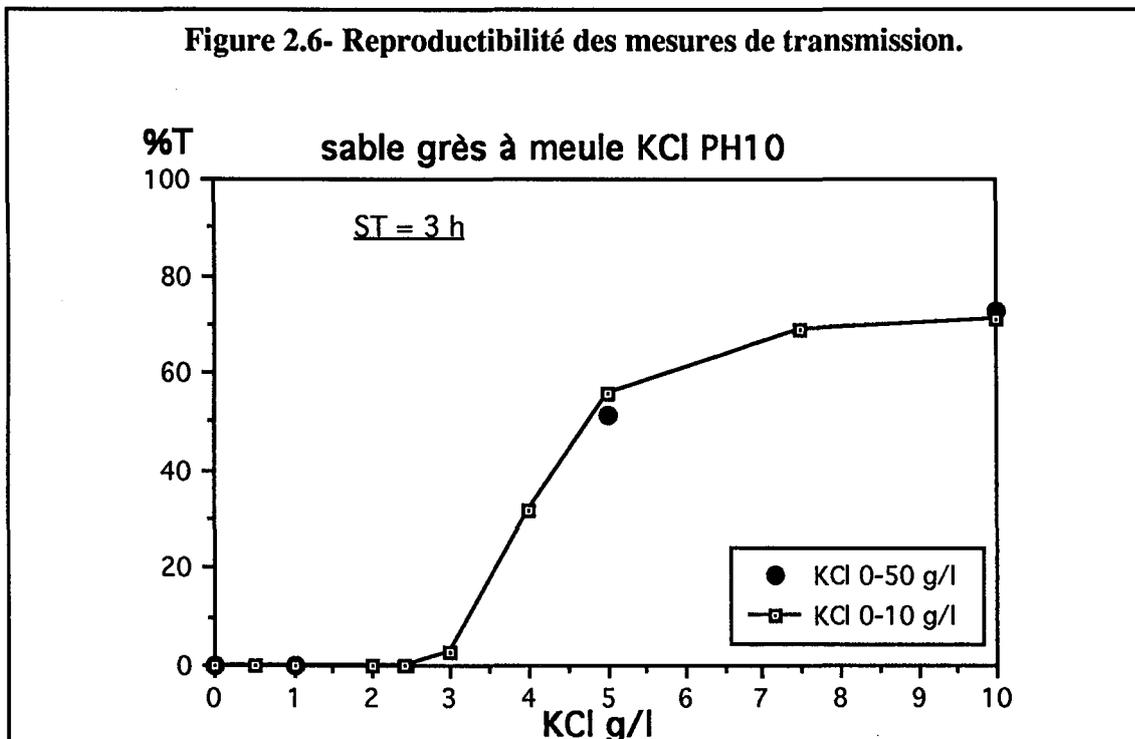
Les courbes de la figure 2.5, relatives à des suspensions de Na-kaolinite des Charentes, dans des solutions de NaCl, montrent que, pour une salinité donnée, on observe une augmentation de la transmission quand TS augmente, dû au fait que le nombre de particules qui ont sédimenté s'accroît. Par conséquent, le point de stabilité se déplace vers les salinités plus faibles quand le temps de sédimentation s'élève.

Selon Hesterberg et Page (1990-a), on atteint une invariance de la concentration critique pour TS > 17h. Effectivement, on obtient expérimentalement le même point de stabilité pour TS = 18h et TS = 23h. Cependant, aux pH basiques, la détermination des concentrations critiques doit se faire dans un minimum de temps, afin d'éviter la dissolution des argiles; on a donc intérêt, dans ce cas, à choisir un TS court.

Ces considérations nous ont amené à travailler à deux temps de sédimentation: TS = 3h (temps court) et TS = 24h (temps long). Ces temps de sédimentation correspondent également à ceux généralement employés dans la littérature.

• **Reproductibilité des expériences:**

Pour déterminer une concentration critique, on commence par inspecter un domaine de concentration large (par exemple, de 0 à 50 g/l en KCl). Puis on encadre plus précisément la valeur de la concentration critique, en resserrant le domaine de concentration (par exemple, de 0 à 10 g/l en KCl). Ceci est possible grâce à la reproductibilité des mesures de transmission, comme le montre la figure 2.6 où les valeurs de transmission, mesurées au cours de deux séries de tubes différentes, concordent parfaitement.



• **Influence du rapport solide/liquide:**

Dans le cas des solutions de NaCl ou KCl, les suspensions sont préparées avec 1g de sable pour 13 ml de solution. Mais pour l'étude des mélanges de CaCl<sub>2</sub> avec NaCl ou KCl, les proportions sont de 0.2 g de sable conditionné pour 30 ml de solution. Cette diminution de la quantité de solide, accompagnée d'une augmentation du volume de solution, permet de respecter les deux contraintes suivantes:

- d'une part, la présence de calcium abaisse considérablement les valeurs des salinités critiques (concentration totale critique de cations en solution). Il faut alors diminuer la quantité de sable et augmenter le volume de solution, afin que la concentration, dûe au sel résiduel du sable conditionné, soit la plus faible possible, comparativement aux salinités critiques.

- d'autre part, on veut, en présence de calcium, opérer en maintenant la fraction ionique de calcium en solution,  $f_{Ca}$ , constante. Or, il se produit des échanges cationiques Na/Ca ou K/Ca, qui font varier  $f_{Ca}$ . On minimise alors les variations de  $f_{Ca}$ , en prenant un rapport solide/liquide faible.

De plus, nous verrons, au chapitre 3, consacré aux résultats expérimentaux, dans le cas du sable sodique en milieu NaCl et du sable potassique en milieu KCl, que les mesures de CCC sont peu affectées par les variations du rapport solide/liquide.

### 2-2.1.3 Titrage du sable

Les expériences de titrage ont pour but de quantifier les échanges entre un cation alcalin ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) et le cation hydrogène  $H^+$ , et d'étudier l'influence de la salinité sur ces réactions. On peut aussi dire, dans une autre optique, que ces expériences permettent de suivre l'évolution du nombre de sites de surface, c'est-à-dire de la CEC, en fonction du pH, à différentes concentrations en sel et pour diverses natures de sel (NaCl ou KCl).

#### • Déroulement d'une expérience:

Une masse  $M=5$  g de sable conditionné K-sable (resp. Na-sable) est mis en contact avec un volume  $V=30$  ml de solution de KCl (resp. NaCl), de concentration connue, dans un vase à réaction doté d'un agitateur magnétique. Le vase à réaction est fermé hermétiquement, tiré sous vide, puis mis sous un léger courant d'azote, afin d'éviter la carbonatation des solutions, au contact du  $CO_2$  atmosphérique (les équilibres des carbonates entraînent une consommation d'ions  $OH^-$ ). Une électrode de pH plonge dans la suspension agitée. Le titrage est effectuée à l'aide d'un titrimètre Metrohm, qui enregistre l'évolution du pH en fonction du volume de base titrante KOH  $10^{-2}$  N (resp. NaOH  $10^{-2}$  N) versé. La solution titrante est ajoutée, continûment, à un débit de  $5$   $cm^3/h$ , suffisamment lentement pour permettre l'équilibrage de la suspension. La température est de  $25^\circ C$ .

Les expériences sont effectuées à trois salinités différentes: 671, 67.1 et 6.71 meq/l.

Préalablement à tout titrage, on effectue un dosage potentiométrique de la solution saline mais sans sable (essai "blanc"). L'essai proprement dit et le "blanc" doivent être pratiqués le même jour, au même débit (réponse de l'électrode variable suivant l'état électrique de la membrane).

• **Exploitation des résultats:**

A partir de la titrage et du dosage du "blanc", on peut calculer la consommation des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$ , par le sable, en fonction du pH. La consommation des  $\text{OH}^-$  par le sable est calculée par une méthode équivalente à la méthode des restes: on fait la différence entre la quantité de base ajoutée à la suspension et celle ajoutée à la solution d'électrolyte sans sable, pour obtenir le même pH (relation 2.1):

$$Q_{\text{OH}} = N_{\text{B}} \times \left( \frac{V_{\text{S}}(\text{pH})}{V_{\text{S}}(\text{pH}) + V} - \frac{V_{\text{E}}(\text{pH})}{V_{\text{E}}(\text{pH}) + V} \right) \times \frac{V}{M} \times 100 \quad (2.1)$$

et, en négligeant les volumes de bases versés par rapport au volume initial d'électrolyte, on obtient la relation (2):

$$Q_{\text{OH}} = N_{\text{B}} \times [V_{\text{S}}(\text{pH}) - V_{\text{E}}(\text{pH})] \times \frac{100}{M} \quad (2.2)$$

- $Q_{\text{OH}}$  : Quantité de  $\text{OH}^-$  consommée par le sable (meq/100 g de sable)  
 $M$  : Masse de sable (g.)  
 $V$  : Volume initial de solution, avant l'ajout de base titrante (l.)  
 $N_{\text{B}}$  : Normalité de la solution titrante (meq/l)  
 $V_{\text{S}}(\text{pH})$  : Volume de base, ajouté à la suspension, pour obtenir un pH donné (l.)  
 $V_{\text{E}}(\text{pH})$  : Volume de base, ajouté à l'électrolyte seul, pour obtenir un pH donné (l.)

Note: la méthode, proposée ici, est exposée dans le cas d'un titrage basique. Elle reste valable pour un titrage acide, par HCl, à condition de considérer, cette fois, la consommation des protons  $\text{H}^+$ , par le sable.

#### 2-2.1.4 Isothermes d'échange

Les isothermes des échanges  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ , en milieu chlorure, sont déterminées à deux salinités (concentrations en chlorure) différentes: 10 et 100 meq/l.

##### • Mode opératoire:

Un volume  $V=3$  ou  $10$  ml de solution mixte  $\text{NaCl-CaCl}_2$  (resp.  $\text{KCl-CaCl}_2$ ), de concentration en chlorures  $N_0$  et de fraction ionique de calcium en solution  $f_{\text{Ca},0}$  connues, est mis en contact, dans un tube, avec une masse  $M=1$  g de sable calcique. Après agitation pendant trois heures, dans une étuve à  $30^\circ\text{C}$ , la suspension est filtrée à  $0.22 \mu\text{m}$  et le calcium est dosé à la calcette (cf. Annexe IV), pour déterminer la concentration de calcium en solution à l'équilibre  $\text{Ca}_{\text{eq}}$ .

Le rapport solide liquide est ajusté à 1 g pour 3 ml ou 1 g pour 10 ml, suivant la salinité totale (resp. 100 et 10 meq/l), de façon à obtenir le maximum de précision dans les dosages de calcium.

##### • Détermination des isothermes:

L'isotherme d'échange présente la fraction ionique de calcium adsorbé, à l'équilibre, en fonction de la fraction ionique de calcium en solution, à l'équilibre, pour une salinité donnée. Nous allons montrer comment s'effectue le calcul de ces fractions ioniques.

- la **concentration totale en chlorures**,  $N_t$ , est calculée en tenant compte de la concentration en chlorure de calcium résiduel,  $N_{\text{res}}$ , provenant du conditionnement du sable:

$$N_t = N_0 + \frac{N_{\text{res}} \times M}{V} \quad (2.3)$$

$N_t$	Concentration totale en chlorures (meq/l)
$N_0$	Concentration en chlorures de la solution, avant contact avec le solide (meq/l)
$N_{\text{res}}$	Concentration résiduelle en $\text{CaCl}_2$ du sable calcique (meq/g de Ca-sable)
$M$	Masse de sable calcique (g)
$V$	Volume de solution (l)

- la **fraction ionique de calcium en solution initiale**, avant échange, tient compte du calcium provenant de la solution et du calcium résiduel du sable:

$$f_{\text{Ca},i} = \frac{\left( f_{\text{Ca},0} \times N_0 + N_{\text{res}} \times \frac{M}{V} \right)}{N_t} \quad (2.4)$$

$f_{Ca,i}$  Fraction ionique de calcium en solution initiale, avant échange

$f_{Ca,0}$  Fraction ionique de calcium en solution, avant contact avec le solide

- la **fraction ionique de calcium en solution à l'équilibre**, après échange, est calculée d'après les dosages de calcium:

$$f_{Ca,eq(sol)} = \left( \frac{Ca_{eq}}{M_{Ca}} \times 2 \right) \times \frac{1}{N_t} \quad (2.5)$$

$f_{Ca,eq(sol)}$  Fraction ionique de calcium en solution à l'équilibre, après échange

$Ca_{eq}$  Concentration de calcium en solution à l'équilibre (mg/l)

$M_{Ca}$  Masse molaire du calcium (mol/g)

- la **quantité de calcium désorbé** au cours de l'échange est calculée par la méthode des restes:

$$Q_{Ca,des} = (f_{Ca,eq(sol)} - f_{Ca,i}) \times N_t \times V \quad (2.6)$$

$Q_{Ca,des}$  Quantité de calcium désorbé au cours de l'échange (meq)

- la **fraction ionique de calcium adsorbé à l'équilibre** sur le sable est déterminée en supposant que toute la capacité d'échange du sable est initialement sous forme calcique et que cette CEC est gardée constante, tout au long de l'échange, à la valeur trouvée par la méthode à la cobaltihexamine: CEC=1.74 meq/100 g de Ca-sable.

$$f_{Ca,eq(ads)} = \frac{(Q_E - Q_{Ca,des})}{Q_E} \quad (2.7)$$

$f_{Ca,eq(ads)}$  Fraction ionique de calcium adsorbé à l'équilibre sur le sable

$Q_E$  Capacité d'échange cationique du sable calcique (meq)

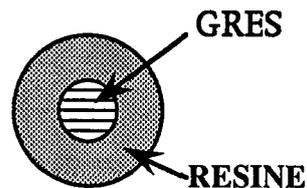
L'isotherme d'échange est alors obtenue, pour une salinité donnée, en portant chaque couple de points ( $f_{Ca,eq(sol)}$ ,  $f_{Ca,eq(ads)}$ ) dans un diagramme.

## 2-2.2 Expériences sur carotte, en écoulement

### 2-2.2.1 Conditionnement des carottes

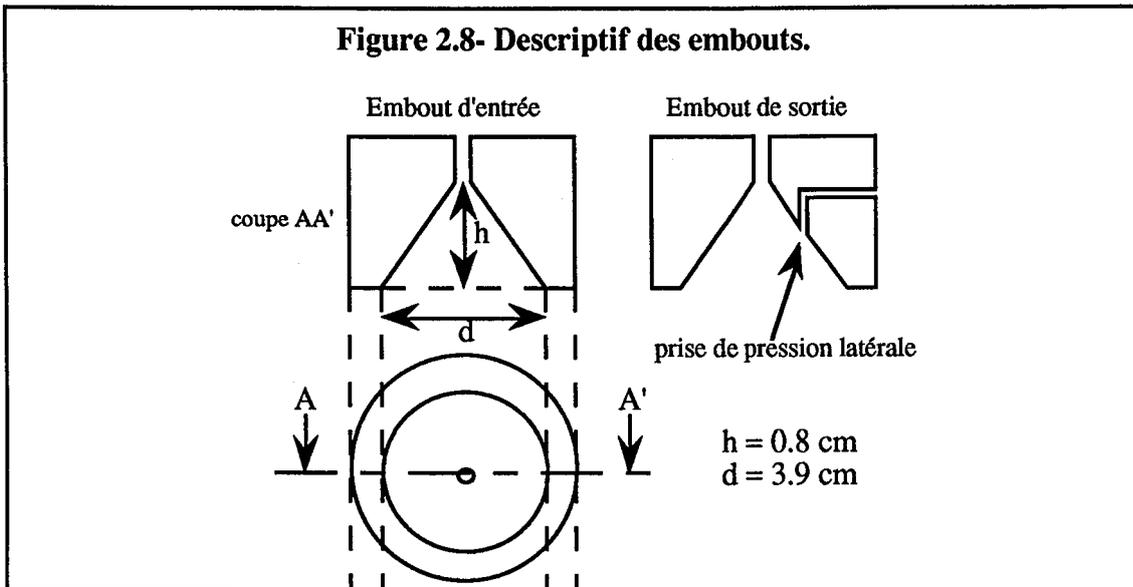
- **carottage:** on a carotté, dans un monolithe parallélépipédique de grès à meule, des carottes cylindrique, de 4 cm de diamètre et 40 cm de long. Le carottage est effectué parallèlement au litage, repéré avec précision au Scanner X.
- **Enrobage:** chaque carotte est enrobée avec une résine époxyde (Devcon ou Araldite). Les résines utilisées sont inertes chimiquement vis-à-vis des fluides injectés et du milieu poreux. L'enrobage s'effectue en plaçant la carotte à l'intérieur d'un moule en plastique (altuglas) cylindrique et en coulant la résine, liquide mais à prise rapide, entre le moule et la carotte. Le diamètre total de la carotte, après enrobage, est de l'ordre de 7 cm (Fig. 2.7). On procède ensuite au découpage des carottes à la longueur voulue, généralement 7 cm, et au dressage de leurs faces.

Figure 2.7- Carotte enrobée (section droite).



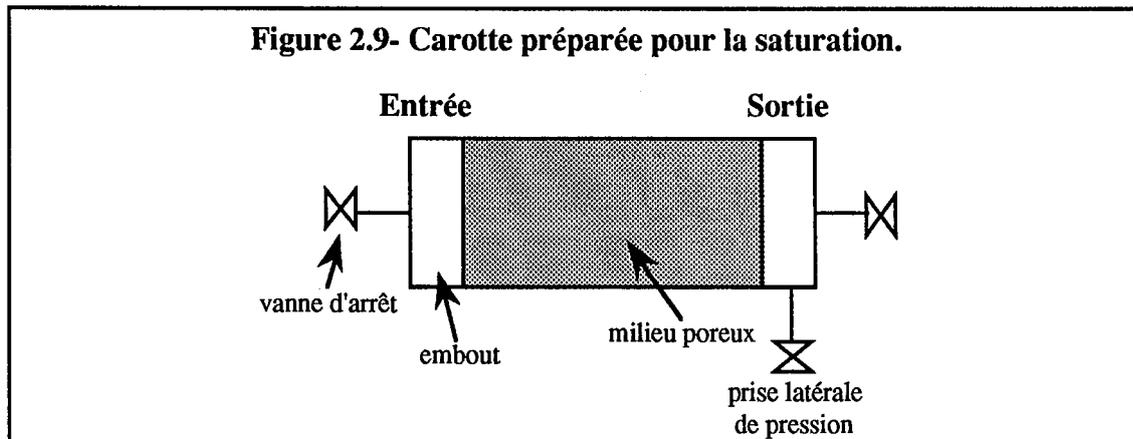
- **Embouts:** les embouts sont réalisés en altuglas. Ils sont placés en entrée et sortie de carotte, par collage sur l'enrobage. Ils permettent d'injecter (ou de collecter) le fluide en écoulement, sur toute la face de la carotte. L'embout de sortie dispose en outre d'une prise de pression latérale (Fig. 2.8): en effet, on suppose que, en cas de présence de fines dans l'effluent, il peut se produire un colmatage, au niveau du tube de sortie; dans ce cas, si la prise de pression est située très en aval sur le tube de sortie, on risque de constater une élévation fictive de la pression, dûe non pas à un endommagement du milieu poreux mais à un bouchage du tube de sortie.

Figure 2.8- Descriptif des embouts.



• **Saturation et détermination du volume poreux:** la carotte, sèche, munie des deux embouts, de tubes et de vannes d'arrêt (Fig. 2.9) est pesée (masse M1). Le milieu est ensuite tiré sous vide, et saturé avec une solution de KCl ou NaCl à 0.671 M, en contact pendant 24 h. La forte salinité de la solution saturante est destinée à préserver la stabilité du milieu.

Figure 2.9- Carotte préparée pour la saturation.



La carotte saturée est alors pesée (masse M2). Le volume total V de fluide saturant est donné par la relation (2.8):

$$V = \frac{\Delta M}{d} = \frac{(M2 - M1)}{d} \quad (2.8)$$

où d est la densité du fluide saturant. Connaissant les volumes morts relatifs aux tubes,  $V_{tub.}$ , et aux embouts,  $V_{emb.}$ , on en déduit le volume poreux  $V_p$ , par la relation (2.9), et la porosité, par la relation (2.10):

$$V_p = V - (V_{tub.} + V_{emb.}) \quad (2.9)$$

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_G} \quad (2.10) \text{ où } V_G \text{ désigne le volume géométrique de la carotte.}$$

Cette même solution saturante est ensuite mise en circulation dans la carotte, à un débit faible pour ne pas mobiliser les argiles, compris entre 12 et 60 cm<sup>3</sup>/h (soit 0.7 à 3.5 Vp/h), jusqu'à ce que le pH de l'effluent égale celui de la solution injectée. Le pH est en effet un excellent indicateur de l'activité physico-chimique du milieu, et on peut penser qu'un pH stable correspond à un état d'équilibre entre la solution et le milieu poreux. Cependant, comme le pH initial de l'effluent est de l'ordre de pH=4.5, cette stabilisation du pH, à une valeur proche de la neutralité, est très longue, et requiert plusieurs centaines de Vp.

### 2-2.2.2 Montage expérimental

Les expériences en écoulement consistent principalement à injecter, à l'instant t=0, un fluide 2, dans le milieu poreux, initialement traversé par un fluide 1. Le montage expérimental, schématisé sur la figure 2.10, permet d'effectuer de telles expériences. Le montage peut se diviser en plusieurs circuits: injection, analyse, mesure de pression.

- **Circuit d'injection:** les solutions à injecter sont contenues dans les réservoirs R1 et R2. Elles ont été dégazées et se trouvent sous atmosphère d'azote. A la sortie des réservoirs, des filtres F, constitués d'une toile de nylon, permettent de retenir les éventuelles impuretés solides des solutions. Après filtration, les solutions arrivent dans les pompes 1 ou 2. Ce sont des pompes Pharmacia P 500, permettant d'injecter à des débits de 1 à 499 cm<sup>3</sup>/h, et disposant d'un dispositif de sécurité en pression, réglé à 1.5 bars. Comme les cycles de fonctionnement des pistons des pompes peuvent provoquer des à-coups de pression ou pulsations, nuisibles pour la stabilité du milieu, on a placé, en sortie de chaque pompe, un amortisseur de pulsations A, constitué d'un tube de gros diamètre, fermé à une extrémité, qui joue le rôle de capacitance et atténue les variations brutales de pression liées aux fins de course des pistons.

La première pompe permet d'injecter le fluide 1 dans le milieu poreux, tandis que la deuxième pompe met le fluide 2 en circulation, au même débit mais dans un circuit séparé, permettant par exemple de mesurer le pH initial du fluide avant son injection. La simple rotation d'une vanne suffit pour changer de fluide injecté.

- **Circuit d'analyse:** divers détecteurs (pH, transmission optique) sont placés en sortie du milieu poreux.

- *La cellule de mesure du pH en continu:* l'électrode de pH utilisée est une électrode combinée Xérolyt Ingold, à électrolyte gélifié, peu sensible aux variations de pression, allant de pH 2 à 14 et de 0 à 110°C. La cellule de pH est reliée à un pH-mètre Minisis

8000 Tacussel, et à un enregistreur. L'étalonnage de l'électrode s'effectue à l'aide d'une troisième pompe, pompe à seringue Perfusor VI B. Braun, permettant d'injecter, dans la cellule de mesure, les solutions-tampons requises pour l'étalonnage, au même débit (et à la même température) que pour les expériences.

- *la cellule de mesure de transmission optique en continu*: la transmission optique de l'effluent est mesurée à l'aide d'un colorimètre Chroma 257 Ciba-Corning, muni d'un filtre interférentiel à 405 nm, et d'une cellule en continu Hellma en verre. Le signal de transmission optique est également enregistré.

- *le détecteur UV, pour les traçages à l'ion iodure*: le détecteur UV utilisé est un spectrophotomètre LKB Uvicord SII, à cellule de mesure en continu, couplé à un enregistreur.

Après passage dans les détecteurs, l'effluent est collecté, dans un collecteur de fractions Pharmacia LKB Redifrac. Les analyses effectuées sont les suivantes:

- *dosage des cations en solution*. Sodium et potassium sont dosés par absorption atomique ou chromatographie ionique, et le calcium est dosé à la calcette.

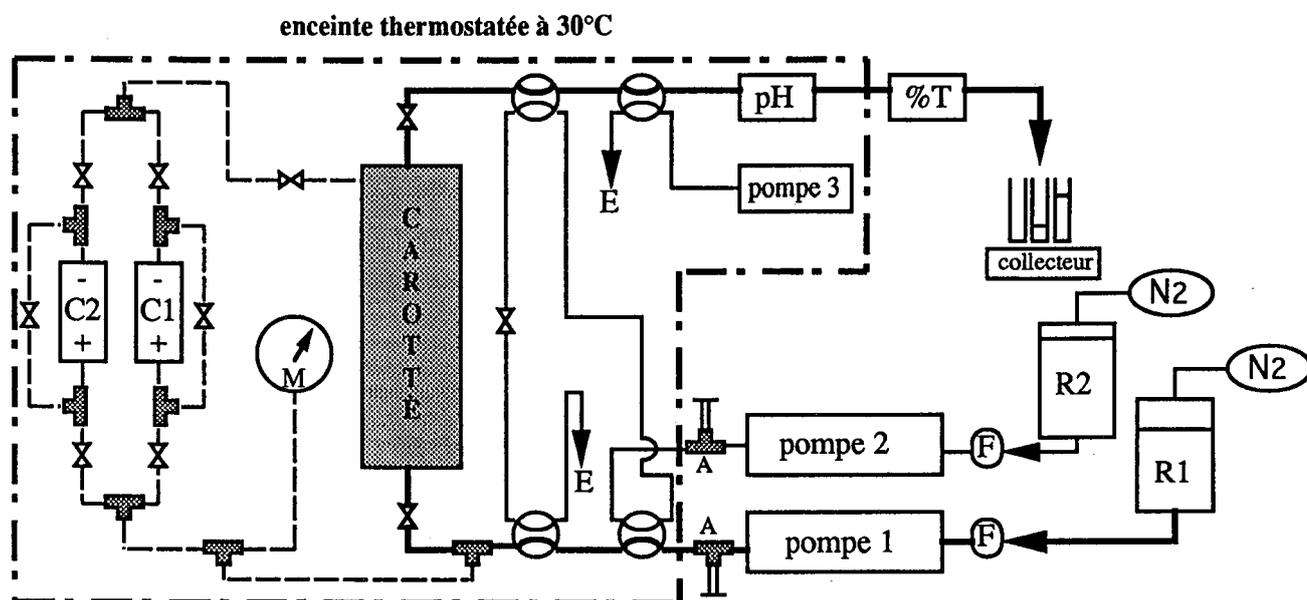
- *mesure de la conductivité électrique*. La conductivité électrique est mesurée, dans chaque fraction, à l'aide d'une électrode Tacussel TE 100, reliée à un conductimètre Tacussel type CD 78. On peut également mesurer la conductivité électrique à l'aide d'une cellule en continu, mais la multiplication des détecteurs, en sortie de milieu poreux, accroît le volume mort, entre la sortie du milieu et le collecteur de fractions, ce qui entraîne un décalage trop important (et parfois difficilement quantifiable) entre les profils de concentration des cations, déterminés au niveau du collecteur, et les variations de pH, mesurées juste en sortie de carotte.

- *mesure de la taille des particules en suspension dans l'effluent*. Lorsqu'on détecte des particules d'argiles dans l'effluent (diminution de la transmission optique), il est possible de mesurer leur taille, à l'aide d'un granulomètre Horiba LA 900, muni d'une cellule agitée de faible volume, qui permet de mesurer la taille des particules, dans leur milieu d'origine, même si on ne dispose que d'un petit volume de suspension.

De plus amples détails sur les différents appareils de mesure ou techniques de dosage (chromatographe ionique, calcette, etc...) sont donnés aux Annexes III et IV.

• **Circuit de mesure de pression**: parallèlement aux circuits d'injection et d'analyse, le circuit de mesure de pression, indiqué en pointillés sur la figure 2.10, comprend un manomètre, allant jusqu'à 6 bars, et deux capteurs de pression différentielle Celesco DP 30 à membranes interchangeables.

Figure 2.10- Montage expérimental pour les expériences en écoulement



Symboles :		vanne 4 voies		circuit d'injection et d'analyse
		vanne d'arrêt		autre circuit (fluide 2)
		connecteur en T		circuit de mesure de pression
		ballon d'azote		enceinte thermostatée

Nomenclature :	A	amortisseur de pulsations
	C1, C2	capteurs de pression différentielle
	E	égout
	F	filtre (toile de nylon)
	M	manomètre
	pH	cellule de mesure du pH en continu
	R1, R2	réservoirs de solutions
	%T	cellule de mesure de la transmission optique en continu

Le manomètre et l'entrée des capteurs (côté +) sont placés en série. Les deux capteurs sont disposés en parallèle. L'entrée des capteurs (côté +) est connectée au tube d'entrée de la carotte, et leur sortie (côté -) est reliée à la prise de pression latérale de l'embout de sortie de la carotte.

Le manomètre indique la pression absolue à l'entrée du milieu poreux. Il constitue un moyen rapide d'évaluation de la pression, permettant, d'une part de choisir le capteur approprié à la gamme de pression rencontrée et, d'autre part de vérifier le bon fonctionnement des capteurs.

Les capteurs C1 et C2 fonctionnent respectivement jusqu'à 70 mbar et 1 bar. Lorsque la pression est inférieure à 70 mbar, on utilise C1 ( $P_{max}=70$  mbar) car C2 ( $P_{max}=1$  bar) serait trop imprécis. Au-delà de 70 mbar, on utilise C2. Les capteurs sont reliés à un rack de conditionnement IAC EFE et à un enregistreur. En outre, si une anomalie de fonctionnement est détectée (en général, un décalage de l'origine), on peut isoler le capteur, en fermant les vannes d'arrêt situées de part et d'autre du capteur, et le mettre en circuit fermé pour "refaire le zéro". Les capteurs sont saturées à l'eau.

Les mesures de pression différentielle, entre l'entrée et la sortie de la carotte, servent à calculer la perméabilité du milieu, à l'aide de la loi de Darcy (2.11):

$$k_{(darcys)} = Q_{(cm^3/s)} \cdot \frac{\mu_{(cP)}}{A_{(cm^2)}} \cdot \frac{L_{(cm)}}{\Delta P_{(atmosphères)}} \quad (2.11)$$

- **Considérations générales:** Tout le circuit est réalisé en tubes téflon, de 1/16<sup>ème</sup> de pouce de diamètre extérieur, et l'ensemble du montage est placé dans une enceinte thermostatée à 30°C.

### 2-2.2.3 Caractérisation hydrodynamique des carottes

- **Écoulement d'un fluide dans un milieu poreux- Dispersion axiale:**

En supposant que la porosité est uniforme dans une section droite de la carotte, on peut supposer que le fluide s'écoule à une vitesse moyenne uniforme dans cette section. Cependant, à l'échelle microscopique, les molécules de fluide doivent contourner les particules de solide. Il en résulte une fluctuation des vitesses locales, en direction et en valeur, créant ainsi une dispersion des vitesses autour de la vitesse moyenne. Ce phénomène est appelé dispersion axiale, et peut être représenté comme la superposition d'un transport convectif (écoulement piston idéal) et d'un transport de type diffusionnel (de formulation analogue à la loi de Fick pour la diffusion moléculaire) dans le sens de l'écoulement. La dispersion axiale est alors caractérisée par le nombre adimensionnel de Péclet,  $Pe$  (2.12):

$$Pe = \frac{u.L}{D_{ax}} \quad (2.12)$$

où  $u$  est la vitesse interstitielle (égale à la vitesse en fût vide divisée par la porosité),  $L$  la longueur du milieu poreux et  $D_{ax}$  le coefficient de dispersion axiale. Un Péclet infini correspond à un écoulement piston idéal, et un Péclet nul caractérise un réacteur parfaitement agité.

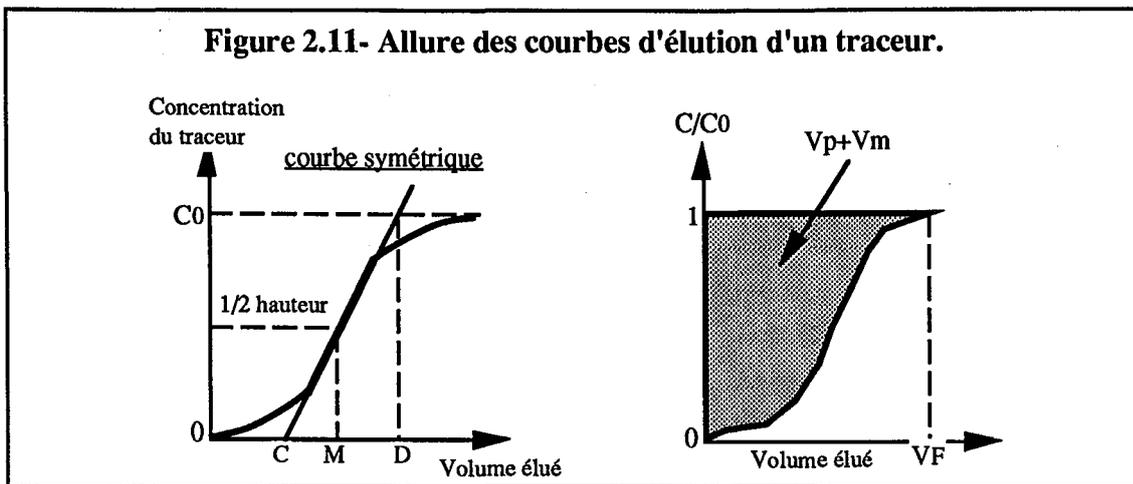
Nous avons choisi de représenter cette dispersion axiale par le modèle des mélangeurs en cascade (Villermaux, 1982). Dans ce modèle, le milieu poreux est assimilé à une cascade de  $J$  réacteurs parfaitement agités ou mélangeurs, placés en série, de même volume, de composition uniforme et où circule un débit constant. En simplifiant à outrance, chaque cellule agitée peut être vue comme une zone où se mélangent les filets de fluide contournant des particules solides contiguës. La formulation mathématique de ce modèle sera présentée ultérieurement. Elle montre que la caractérisation hydrodynamique d'une carotte requiert la détermination du nombre de mélangeurs  $J$ . Pour évaluer  $J$ , on effectue des expériences de traçage, qui permettent également de confirmer la valeur du volume poreux  $V_p$ , déterminée par pesée, et de quantifier le volume mort du montage.

#### • Injection d'un traceur:

La carotte, conditionnée et placée dans le montage expérimental, est soumise à une injection-échelon de traceur. Le traceur choisi est l'iodure de potassium ou l'iodure de sodium, à la concentration de 20 ppm, mis en solution dans l'eau salée (KCl ou NaCl à 0.671 mole/l). L'injection-échelon de traceur consiste à faire passer brusquement la concentration du traceur ( $I$ ) de zéro à une concentration donnée  $C_0$ , dans l'alimentation, à l'instant  $t=0$ . On suit l'évolution de la concentration  $C(V)$  du traceur, mesurée par un détecteur UV à 224 nm, en fonction du volume injecté  $V$ . L'interprétation de l'enregistrement fournit des indications sur la dispersion hydrodynamique.

Si l'écoulement est proche du piston (courbe d'élution symétrique), on peut déterminer approximativement, par la méthode graphique des tangentes d'inflexion, et en négligeant les contributions autres que celle de la carotte, le volume poreux  $V_p$  et la variance  $\sigma^2$  (Fig. 2.11). La variance caractérise l'étalement de la courbe d'élution autour du  $V_p$ .

Figure 2.11- Allure des courbes d'élution d'un traceur.



Si la courbe d'élution est relativement dissymétrique, ce qui est très fréquent, on calcule:

- le moment d'ordre 1,  $\mu_1$ :

$$\mu_1 = \int_0^{V_F} \left[ 1 - \frac{C(V)}{C_0} \right] dV = V_p + V_m \quad (2.13)$$

$V_F$  est le volume élué pour lequel la concentration du traceur dans l'effluent atteint la concentration d'injection  $C_0$ .  $V_m$  est le volume mort du montage, c'est-à-dire le volume des tubes reliant, d'une part, le point d'injection à l'entrée de la carotte et, d'autre part, la sortie de la carotte au détecteur UV.

- le moment centré d'ordre 2 ou variance,  $\sigma^2$ :

$$\sigma^2 = 2 \int_0^{V_F} V \cdot \left[ 1 - \frac{C(V)}{C_0} \right] dV - \mu_1^2 = \sigma_p^2 + \sigma_m^2 \quad (2.14)$$

$\sigma_p^2$  est la variance relative au milieu poreux et  $\sigma_m^2$  est la variance relative aux contributions autres que celles du milieu poreux. En supposant que ces contributions extra carotte représentent des bouts de tube, de volume  $V_m$ , en écoulement piston, alors la variance de ces contributions est nulle:  $\sigma_m^2 = 0$ .

Finalement, que la symétrie de la courbe d'élution du traceur soit parfaite ou pas, le nombre de mélangeurs  $J$  est donné par la relation (2.15), à partir du volume poreux et de la variance du milieu poreux:

$$J = \frac{V_p^2}{\sigma_p^2} \quad (2.15)$$

De plus, pour  $J \gg 10$ , on peut avoir accès au Péclet à travers la relation (2.16) qui indique que le nombre de Péclet est égal au double du nombre de mélangeurs:

$$Pe = 2J \quad \text{pour } J \gg 10 \quad (2.16)$$

Avec la valeur de  $J$  trouvée, on calcule la courbe théorique d'élution du traceur. La valeur de  $J$  convient si les courbes théorique et expérimentale sont superposables. Dans le cas contraire, les écarts entre points calculés et points expérimentaux sont minimisés par la méthode des moindres carrés (2.17).

$$S = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [C_i - C(V_i)]^2 \quad (2.17)$$

où  $C_i$  est la concentration théorique du traceur, au volume élué  $V_i$   
 $C(V_i)$  est la concentration expérimentale du traceur, au volume élué  $V_i$   
 $n$  est le nombre de points expérimentaux.

La valeur de  $J$ , pour laquelle la fonction  $S=S(J)$  est minimale, est retenue.

#### 2-2.2.4 Chocs de salinité

L'essentiel de notre travail expérimental, en écoulement, consiste à reproduire les situations d'endommagement d'un milieu poreux, induites par une diminution de la salinité des eaux injectées. Comme nous l'avons montré dans le chapitre bibliographique, une diminution progressive de la salinité ne conduit pas toujours à un endommagement, alors qu'une diminution brusque se traduit généralement par une déstabilisation importante du milieu poreux.

Puisque notre objectif est de comprendre les mécanismes physico-chimiques de déstabilisation, nous nous sommes placés dans les conditions les plus déstabilisantes possibles, c'est-à-dire dans le cas d'une diminution brusque de la salinité des eaux injectées, appelé "choc de salinité".

Un choc de salinité consiste à injecter, à l'instant  $t=0$ , une solution de faible salinité, dans un milieu poreux où circule initialement une solution de forte salinité. Les solutions de faible et forte salinité sont injectées au même débit: 12 ou 60  $\text{cm}^3/\text{h}$  (soit 0.7 ou 3.5  $\text{Vp}/\text{h}$ ) et les expériences sont menées dans une enceinte à 30°C.

## **CHAPITRE 3**

# **STABILITÉ DU GRÈS À MEULE AU CONTACT DE SOLUTIONS AQUEUSES DE CHLORURES DE CATIONS ALCALINS**

# CHAPITRE 3. STABILITÉ DU GRÈS À MEULE AU CONTACT DE SOLUTIONS AQUEUSES DE CHLORURES DE CATIONS ALCALINS.

3-1 Expériences sur poudre de grès

3-2 Expériences en écoulement sur carotte de grès

3-2.1 Expériences en écoulement à pH neutre

3-2.2 Expériences en écoulement à pH basique

3-2.3 Modélisation des profils de pH, en sortie de milieu poreux, au cours d'un choc de salinité

3-3 Lien entre les conditions d'endommagement des carottes et les conditions de dispersion du sable.

Cette partie est consacrée à l'étude de la déstabilisation par des solutions aqueuses de sels de cations alcalins: chlorure de sodium ou chlorure de potassium. On considère d'une part l'effet des solutions à pH voisin de la neutralité ( $\text{pH}=6$ ) et, d'autre part, l'effet des solutions à pH basique ( $\text{pH}=10.5$ ). Les paramètres d'étude sont la salinité (concentration des cations sodium ou potassium en solution) et le pH.

Ce travail allie résultats expérimentaux, interprétation et modélisation.

- Dans un premier temps, on a effectué des expériences sur du sable argileux (grès à meule broyé). Nous avons:

- d'une part, caractérisé l'augmentation de la charge superficielle du sable argileux avec le pH, par des expériences de titrage, en milieu NaCl ou KCl. Ces expériences de titrage ont permis de tester différents modèles de surface.

- et, d'autre part, déterminé le diagramme de stabilité du sable argileux, en milieu NaCl ou KCl. Dans ce diagramme, on reporte la concentration critique de sel en fonction du pH.

- L'étape suivante a consisté à délimiter les conditions d'endommagement en écoulement, par des expériences de chocs de salinité, effectuées sur des carottes de grès, en milieu NaCl ou KCl, à pH neutre ou basique. Les variations transitoires de pH, observées au cours de ces expériences, sont interprétées en tenant compte des échanges cationiques avec le proton et de l'augmentation de la capacité d'échange avec le pH.

- Enfin, la modélisation des échanges cationiques avec le proton a précisé l'interprétation des résultats expérimentaux. On en déduit une méthodologie d'étude, alliant modélisation et tests de stabilité, pour prévenir les risques d'endommagement au cours d'un choc de salinité.

### 3-1 Expériences sur poudre de grès

#### 3-1.1 Titrage

Les expériences de titrage ont pour but de caractériser la charge superficielle du grès à meule, c'est-à-dire de suivre son évolution en fonction du pH, de la salinité et de la nature du sel (NaCl ou KCl). On s'intéresse essentiellement à la charge négative de surface, à l'origine de la capacité d'échange cationique (CEC) du grès. Les résultats de titrage (Fig. 3.1 et 3.2) présentent la quantité de OH<sup>-</sup> consommée Q<sub>OH</sub>, exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes de sable traité, en fonction du pH pour trois salinités (0.671 M, 0.0671 M et 0.00671 M) et deux natures de sel (NaCl ou KCl). On suppose que la quantité de OH<sup>-</sup> consommés représente la quantité de sites de surface négatifs dissociés. Une suspension de sable de grès à meule, dans une solution saline, présente un pH "naturel", pH<sub>0</sub>, qui est fonction de la salinité et, dans une moindre mesure, de la nature du sel. En conséquence, les titrages par une base débutent à pH<sub>0</sub> et sont poursuivies jusqu'à pH=9.5 ou 10 (Fig. 3.1 et 3.2). Les titrages par un acide s'effectuent de pH<sub>0</sub> à pH=2 (Fig. 3.1). Par définition, la consommation des OH<sup>-</sup> est nulle à pH<sub>0</sub>: Q<sub>OH</sub>(pH<sub>0</sub>) = 0 .

**Tableau 3.1- Evolution de pH<sub>0</sub> en fonction de la salinité et de la nature du sel.**

Salinité (mol/l)	pH <sub>0</sub> en milieu KCl	pH <sub>0</sub> en milieu NaCl
0.671	4.8-4.9	4.8-4.9
0.0671	5.0-5.1	5.1-5.3
0.00671	5.5	5.8

D'une façon générale, les courbes de titrage montrent que le nombre de sites dissociés diffère suivant la salinité de la suspension: à pH égal, plus la salinité est élevée, plus le nombre de sites dissociés est important. Elles montrent également que l'augmentation du nombre de sites de surface dissociés, entre pH<sub>0</sub> et pH=9, est de l'ordre de 0.5 meq/100g. Or, la CEC du grès à pH<sub>0</sub>, déterminée par la méthode à la cobaltihexamine, est égale à 1.5 meq/100g. On en déduit que la CEC augmente d'environ un tiers entre pH<sub>0</sub> et pH=9.

Notons que, pour les pH extrêmes, pH ≤ 4 et pH ≥ 9, les phénomènes de dissolution sont inévitables. Il en résulte que, aux pH très basiques, la consommation des OH<sup>-</sup> peut provenir non seulement de la dissociation des sites de surface, mais aussi des réactions de dissolution. Ainsi, bien que, théoriquement, la quantité de OH<sup>-</sup> consommée soit limitée, aux pH basiques, par le nombre total de sites dissociables, il devient impossible, dans la pratique, d'atteindre cette valeur limite. On ne peut donc pas obtenir, par ces expériences de titrage, la valeur maximale du nombre de sites dissociables. Cependant, il est généralement admis (James et Parks, 1980) que la dissociation des sites de surface, au-delà de pH=7, contribue à augmenter d'environ un tiers la CEC d'une argile. On peut donc estimer la CEC maximale du grès à meule comme étant voisine de 2 meq/100g.

Figure 31- Charge de surface du grès à meule potassique en fonction du pH, en milieu KCl.

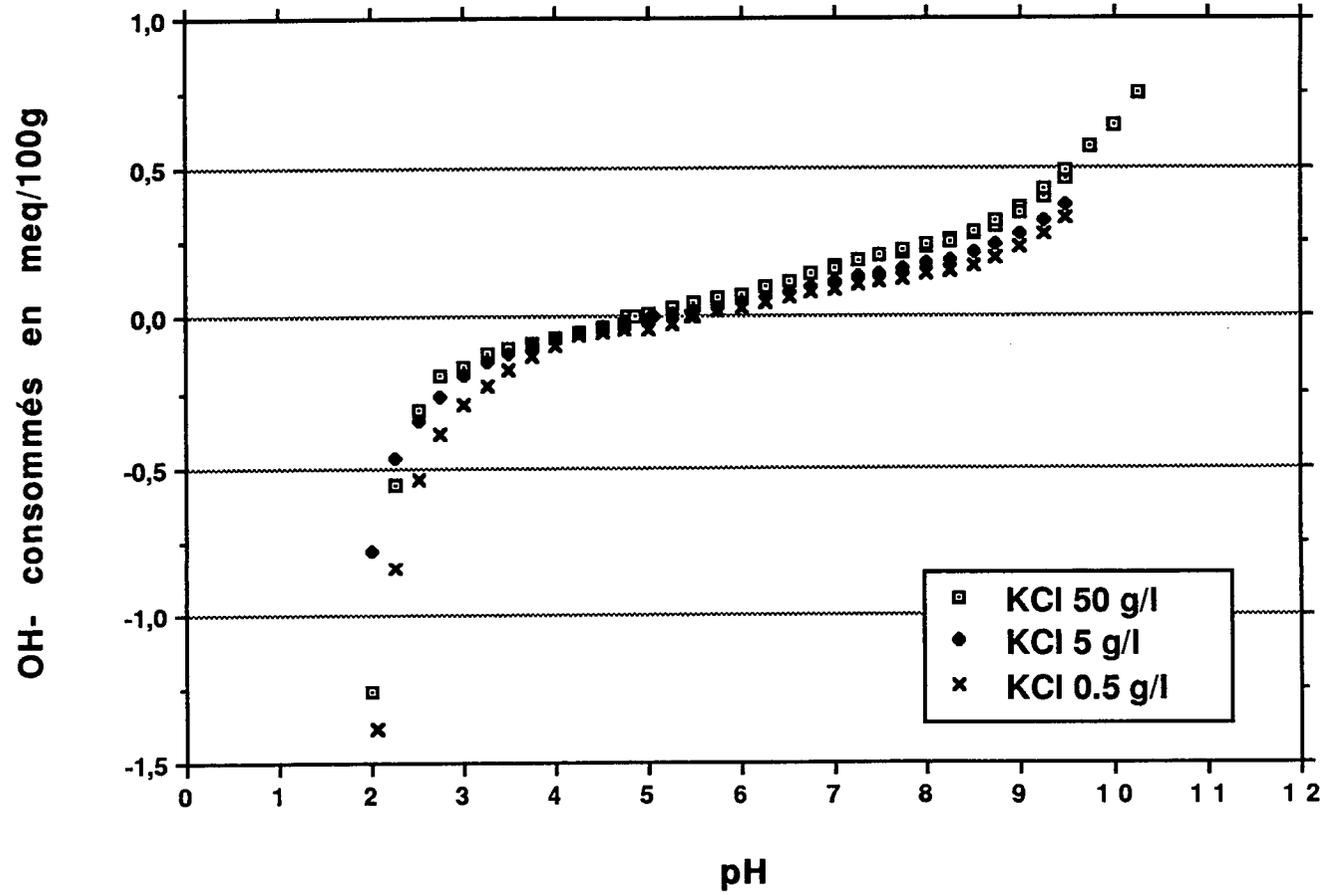


Figure 3.2- Charge de surface du grès à meule sodique en fonction du pH, en milieu NaCl.

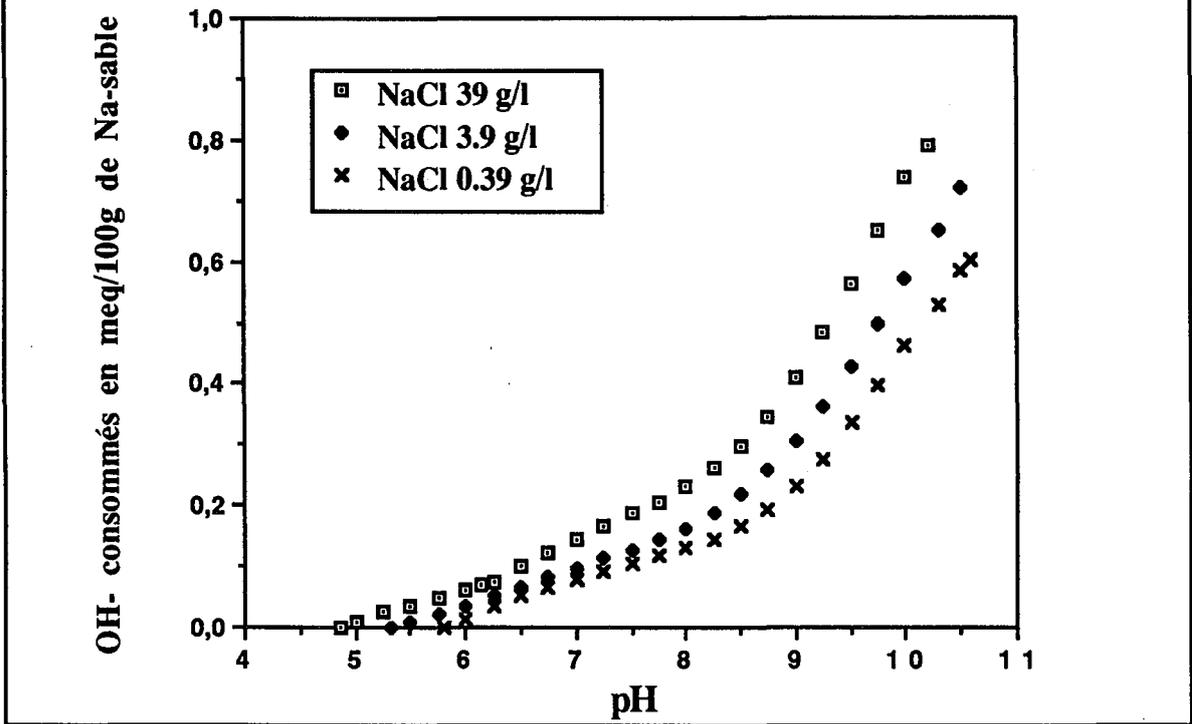
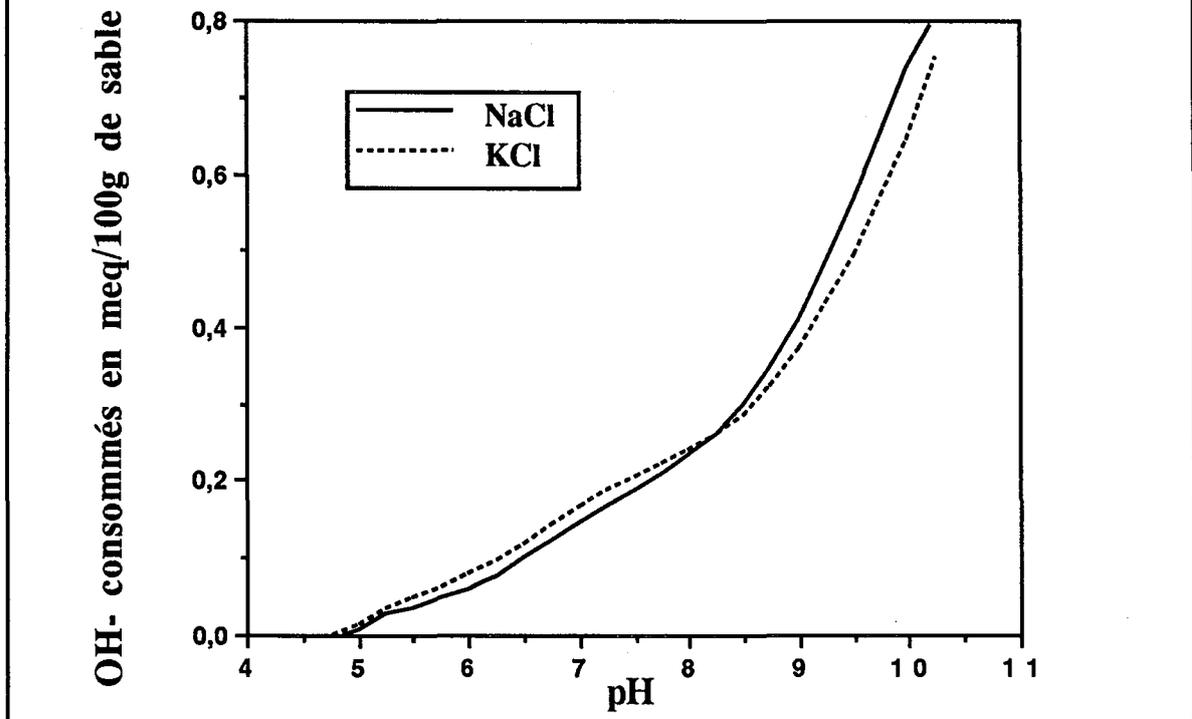


Figure 3.3- Charge de surface du grès à meule sodique ou potassique en fonction du pH, en milieu chlorure homocationique (NaCl ou KCl 0.671 M).



• On peut également remarquer (Fig. 3.3) que les courbes relatives aux milieux sodiques et potassiques sont presque superposables. Plus précisément:

- pour  $\text{pH} \leq 8$ , la courbe relative au milieu potassique est légèrement au-dessus de celle en milieu sodique,

- et pour  $\text{pH} \geq 8$ , c'est le contraire qui se produit.

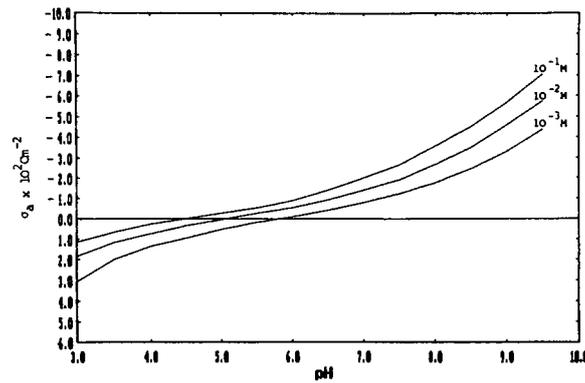
Mais, globalement, l'écart entre ces courbes est très faible.

L'ensemble de ces remarques concorde assez bien avec les observations de Beene et al. (1991) au sujet de l'illite, qui est l'argile majoritaire du grès à meule. Leurs courbes de titrage (Fig. 3.4 et 3.5), obtenues dans les mêmes conditions que celles du grès à meule, présentent les mêmes caractéristiques vis-à-vis de la salinité. En outre, on peut observer, dans le cas de l'illite en milieu NaCl (Fig. 3.5), des points d'inflexion assez marqués, que l'on retrouve, un peu plus adoucis, dans les courbes de titrage du grès à meule. En effet, dans le cas de la figure 3.5, la charge de surface de l'illite augmente, suivant une pente assez élevée, entre  $\text{pH}=4$  et  $\text{pH}=6$ , puis ré-augmente pour  $\text{pH} \geq 6$ , en suivant une pente différente. Ce comportement permet de supposer que l'illite admet, pour  $\text{pH} \geq 4$ , au moins deux types de sites: l'un, dont la dissociation a lieu essentiellement à pH acide ( $4 \leq \text{pH} \leq 7$ ), et l'autre, dont la dissociation se produit à pH basique.

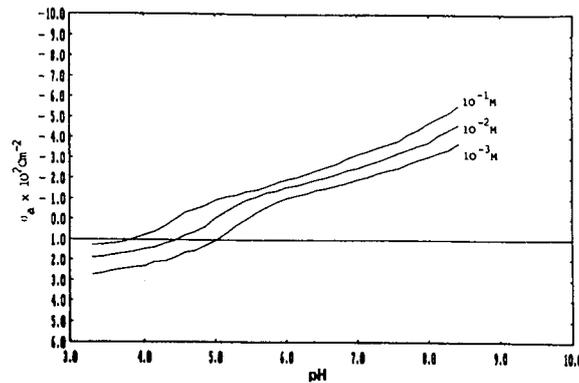
Beene et al. (1991) trouvent également que l'augmentation de la charge de surface de l'illite, entre  $\text{pH}=3$  et  $\text{pH}=9$ , est de 7.9 meq/100g pour l'illite sodique et de 10 meq/100g pour l'illite potassique. En supposant que le grès à meule contienne une illite de même nature que celle étudiée par Beene et al. (1991), et sachant que le grès contient environ 10% en poids d'illite, on devrait obtenir une augmentation de 0.79 et 1 meq/100g, respectivement pour le grès à meule sodique et potassique, entre  $\text{pH}=3$  et  $\text{pH}=9$ . Ces valeurs sont bien du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le grès à meule, puisqu'on observe une augmentation de 0.5 meq/100g dans un intervalle de pH un peu plus restreint, compris entre  $\text{pH}=4.5$  et  $\text{pH}=9$ .

D'autre part, la comparaison, par Beene et al. (1991), des courbes, relatives à l'illite en milieu sodique ou potassique (Fig. 3.6), montre que, pour  $\text{pH} \geq 5$ , la charge de surface développée en milieu sodique est plus élevée que celle en milieu potassique, ce qui n'est observé, dans le cas du grès à meule, que pour  $\text{pH} \geq 8$ .

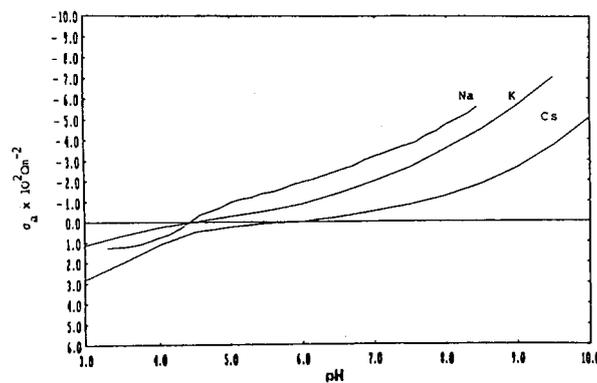
**Figure 3.4- Charge de surface de l'illite potassique en fonction du pH, en milieu KCl (Beene et al. , 1991).**



**Figure 3.5- Charge de surface de l'illite sodique en fonction du pH en milieu NaCl (Beene et al. , 1991).**



**Figure 3.6- Charge de surface de l'illite, sous forme homoionique, en fonction du pH, en milieu chlorure homocationique à  $10^{-1} \text{ M}$  (Beene et al. , 1991).**



### Modélisation des courbes de titrage:

Pour décrire les résultats expérimentaux de titrage, on a écarté les modèles de double-couche électrique, difficiles à appliquer dans le cas d'un matériau complexe comme le grès à meule. On leur a préféré des modèles plus macroscopiques, qui globalisent les phénomènes de surface. Les modèles choisis sont ceux de Chenevière et de Bunge, présentés au Chapitre 1 § 2.2.4. Pour les deux modèles, il s'est avéré nécessaire de considérer deux types de sites de surface, l'un se dissociant à pH acide, les sites SOH, l'autre se dissociant à pH basique, les sites TOH. Ainsi, chaque courbe de titrage est divisée, arbitrairement, en deux parties, traitées indépendamment l'une de l'autre:

- la première partie de courbe donne la quantité de OH<sup>-</sup> consommés, Q<sub>OH</sub>, en fonction du pH, entre pH<sub>0</sub> et pH=7:  $Q_{OH} = f(\text{pH})$  avec  $\text{pH}_0 \leq \text{pH} \leq 7$ .

On suppose que cette partie de courbe correspond uniquement à la dissociation des sites SOH, et on appelle Q<sub>t1</sub>, le nombre total de sites SOH, ce qui implique:  $Q_{OH}(\text{pH}=7) = Q_{t1}$ .

- la seconde partie de courbe donne la quantité relative de OH<sup>-</sup> consommés à partir de pH=7, Q<sub>OH</sub><sup>\*</sup>, en fonction du pH:

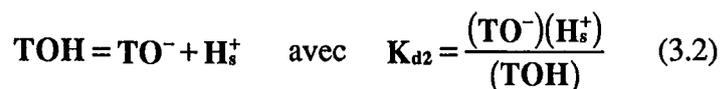
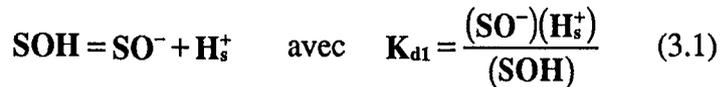
pour  $\text{pH} \geq 7$ ,  $Q_{OH}^*(\text{pH}) = Q_{OH}(\text{pH}) - Q_{OH}(\text{pH}=7) = f(\text{pH})$  avec  $Q_{OH}^*(\text{pH}=7) = 0$ .

On suppose que cette partie de courbe correspond uniquement à la dissociation des sites TOH, et on appelle Q<sub>t2</sub> le nombre total de sites TOH.

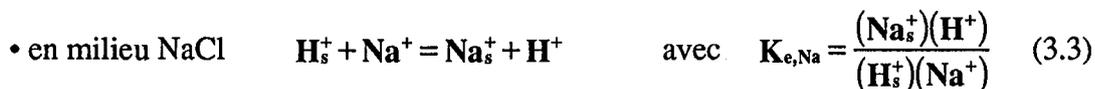
#### • Modèle de Chenevière

Ce modèle repose sur:

- les réactions de dissociation des sites SOH et TOH



- les réactions d'échange ionique entre les protons et les cations du milieu



On émet l'hypothèse que ces échanges ioniques entre cations monovalents admettent une constante de réaction égale à 1 (Chenevière, 1989):  $K_e = K_{e,\text{Na}} = K_{e,\text{K}} = 1 \quad (3.5)$

- la conservation du nombre de sites de surface

$$Q_{t_1} = (\text{SOH}) + (\text{SO}^-) \quad (3.6) \quad \text{et} \quad Q_{t_2} = (\text{TOH}) + (\text{TO}^-) \quad (3.7)$$

- l'électroneutralité à la surface du solide

• en milieu NaCl  $(\text{SO}^-) + (\text{TO}^-) = (\text{H}_3^+) + (\text{Na}_s^+) \quad (3.8)$

• en milieu KCl  $(\text{SO}^-) + (\text{TO}^-) = (\text{H}_3^+) + (\text{K}_s^+) \quad (3.9)$

A partir des équations (3.1)-(3.9), on obtient, pour chaque portion de courbe, et donc pour chaque type de site, une équation du second degré, dont la résolution (équations 3.10-3.11) fournit la quantité de sites dissociés ( $\text{SO}^-$ ) ou ( $\text{TO}^-$ ) en fonction de la constante d'échange  $K_e$ , de la constante de dissociation et du nombre total de sites, respectivement,  $K_{d1}$  et  $Q_{t1}$  ou  $K_{d2}$  et  $Q_{t2}$  :

$$(\text{SO}^-) = \frac{A_1}{2} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4Q_{t_1}}{A_1}} \right) \quad \text{avec} \quad A_1 = K_{d1} \left( 1 + K_e \frac{(\text{Na}^+)}{(\text{H}^+)} \right) \quad (3.10)$$

$$(\text{TO}^-) = \frac{A_2}{2} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4Q_{t_2}}{A_2}} \right) \quad \text{avec} \quad A_2 = K_{d2} \left( 1 + K_e \frac{(\text{Na}^+)}{(\text{H}^+)} \right) \quad (3.11)$$

Les équations (3.10)-(3.11) sont relatives au milieu NaCl. On obtient des équations analogues en milieu KCl, en remplaçant la concentration en sodium ( $\text{Na}^+$ ), dans les équations (3.10)-(3.11), par celle du potassium ( $\text{K}^+$ ).

La détermination des paramètres caractérisant chaque type de site,  $Q_{t_i}$  et  $pK_{d_i}$ , se fait à l'aide d'un programme, qui calcule, pour une valeur donnée du nombre total de sites de type  $i$ ,  $Q_{t_i}$ , la constante de dissociation,  $K_{d_i}$ , qui permet de représenter au mieux les données expérimentales. A cet effet, on suppose que la quantité de  $\text{OH}^-$  consommés,  $Q_{\text{OH}}$ , représente la quantité de sites  $\text{SO}^-$  dissociés si  $\text{pH} \leq 7$ , et la quantité de sites  $\text{TO}^-$  dissociés si  $\text{pH} \geq 7$  :

$$Q_{\text{OH}} = (\text{SO}^-) \quad \text{pour} \quad \text{pH} \leq 7 \quad \text{et} \quad Q_{\text{OH}}^* = (\text{TO}^-) \quad \text{pour} \quad \text{pH} \geq 7$$

La meilleure valeur de  $pK_{d_i}$ , à  $Q_{t_i}$  donné, est celle qui minimise le paramètre  $S$ , moyenne arithmétique des carrés des écarts entre les points calculés et les points expérimentaux:

$$S(Q_{t_i}) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n [Q_{\text{OH},i}^{\text{calc.}} - Q_{\text{OH},i}^{\text{exp.}}]^2 \quad (3.12)$$

On fait alors varier  $Qt_i$  jusqu'à trouver la valeur optimale  $Qt_i^{opt}$  qui minimise la fonction S :

$$S(Qt_i^{opt}) = \underset{j=1}{\overset{m}{\text{Min}}} S(Qt_j) \quad (3.13)$$

Le nombre total de sites  $Qt_i^{opt}$  et la constante de dissociation  $K_{di}^{opt}$ , qui lui est associée, sont les meilleures valeurs possibles de ces paramètres, c'est-à-dire celles qui permettent de restituer le mieux les données expérimentales.

• Modèle de Bunge

Ce modèle, décrit ici pour le milieu NaCl, repose sur:

- les réactions de dissociation des sites SOH et TOH, faisant intervenir l'électrolyte



- la conservation du nombre total de sites

$$Qt_1 = (\text{SOH}) + (\text{SONa}) \quad (3.16) \quad \text{et} \quad Qt_2 = (\text{TOH}) + (\text{TONa}) \quad (3.17)$$

En admettant que tous les sites non dissociés sont sous forme SOH ou TOH, on peut supposer que la quantité de  $\text{OH}^-$  consommés,  $Q_{OH}$ , est égale à la quantité de sites dissociés:

- pour  $\text{pH} \leq 7$ ,  $Q_{OH} = (\text{SONa})$
- pour  $\text{pH} \geq 7$ ,  $Q_{OH}^* = (\text{TONa})$ .

A partir des équations (3.14)-(3.17), on peut calculer la quantité de sites dissociés en fonction du nombre total de sites et de la constante de dissociation:

$$(\text{SONa}) = \frac{Qt_1}{1 + \frac{(\text{H}^+)}{K_{I1}(\text{Na}^+)}} \quad (3.18) \quad \text{et} \quad (\text{TONa}) = \frac{Qt_2}{1 + \frac{(\text{H}^+)}{K_{I2}(\text{Na}^+)}} \quad (3.19)$$

En réécrivant les équations (3.18) et (3.19), et en faisant intervenir la réaction d'autoprotolyse de l'eau, de constante d'équilibre  $K_w$ ,



on obtient les équations suivantes:

$$\frac{(\text{OH}^-)}{(\text{SONa})} = \frac{1}{Q_{t1}}(\text{OH}^-) + \frac{1}{Q_{t1}} \cdot \frac{K_w}{K_{I1}(\text{Na}^+)} \quad (3.21)$$

$$\frac{(\text{OH}^-)}{(\text{TONa})} = \frac{1}{Q_{t2}}(\text{OH}^-) + \frac{1}{Q_{t2}} \cdot \frac{K_w}{K_{I2}(\text{Na}^+)} \quad (3.22)$$

L'équation (3.21) montre que, pour un titrage effectuée à salinité constante, en reportant  $\frac{(\text{OH}^-)}{(\text{SONa})}$  en fonction de  $(\text{OH}^-)$ , on doit obtenir une droite de pente  $1/Q_{t1}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{K_w}{Q_{t1} \cdot K_{I1}(\text{Na}^+)}$ , ce qui permet d'évaluer à la fois  $Q_{t1}$  et  $K_{I1}$ . En procédant de même avec l'équation (3.22), on détermine  $Q_{t2}$  et  $K_{I2}$ .

• Modèle des constantes de dissociation apparentes

Il est intéressant de calculer, approximativement, avec les constantes du modèle de Bunge, les constantes de dissociation apparentes  $K_{app1}$  et  $K_{app2}$  :

$$K_{app1} \approx K_{I1}(\text{Na}^+) \quad (3.23) \quad \text{et} \quad K_{app2} \approx K_{I2}(\text{Na}^+) \quad (3.24)$$

où  $K_{app1} = \frac{(\text{SO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{SOH})}$  est la constante d'équilibre de la réaction:  $\text{SOH} = \text{SO}^- + \text{H}^+$  (3.25)

et  $K_{app2} = \frac{(\text{TO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{TOH})}$  est la constante d'équilibre de la réaction:  $\text{TOH} = \text{TO}^- + \text{H}^+$  (3.26)

Contrairement aux réactions de dissociation des modèles de Chenevière et de Bunge, les réactions (3.25)-(3.26) relatives aux constantes de dissociation apparentes ne font pas intervenir la salinité. La conservation du nombre total de sites s'écrit, pour le modèle des constantes apparentes, comme les équations (3.6)-(3.7) du modèle de Chenevière.

• Les comparaisons graphiques de ces modèles avec l'expérience sont présentées aux figures 3.7 à 3.10. Les paramètres optimisés des modèles de Chenevière et de Bunge sont portés dans les tableaux 3.2 et 3.3. Figurent également, au tableau 3.3, les constantes de dissociation apparentes, calculées à partir des paramètres du modèle de Bunge.

**Tableau 3.2- Paramètres de titrage du modèle de Chenevière.**

	Site SOH		Site TOH		Qt <sub>1</sub> + Qt <sub>2</sub> (meq/100g)
	Qt <sub>1</sub> (meq/100g)	pK <sub>d1</sub>	Qt <sub>2</sub> (meq/100g)	pK <sub>d2</sub>	
KCl 0.671 M	0.19	10.075	0.9	12.89	1.09
KCl 0.0671 M	0.17	9.42	0.6	12.01	0.97
NaCl 0.671 M	0.18	10.44	0.9	12.57	1.08
NaCl 0.0671 M	0.10	9.15	0.9	11.87	1.00

**Tableau 3.3- Paramètres de titrage du modèle de Bunge.**

	Site SOH			Site TOH			Qt <sub>1</sub> + Qt <sub>2</sub> (meq/100g)
	Qt <sub>1</sub> (meq/100g)	pK <sub>I1</sub>	pK <sub>app1</sub>	Qt <sub>2</sub> (meq/100g)	pK <sub>I2</sub>	pK <sub>app2</sub>	
KCl 0.671 M	0.19	6.0	6.2	0.54	9.1	9.3	0.73
KCl 0.0671 M	0.15	5.2	6.4	0.35	7.9	9.1	0.50
KCl 0.00671 M	0.12	4.3	6.5	0.33	7.0	9.2	0.45
Moyenne :		6.4		9.2			
NaCl 0.671 M	0.18	6.2	6.4	0.75	9.2	9.4	0.93
NaCl 0.0671 M	0.12	5.2	6.4	0.65	8.3	9.5	0.77
NaCl 0.00671 M	0.11	4.4	6.6	0.58	7.5	9.7	0.69
Moyenne :		6.5		9.5			

Figure 3.7- Modèle de Chenevière: charge de surface en fonction du pH, en milieu KCl (valeurs optimisées pour chaque salinité).

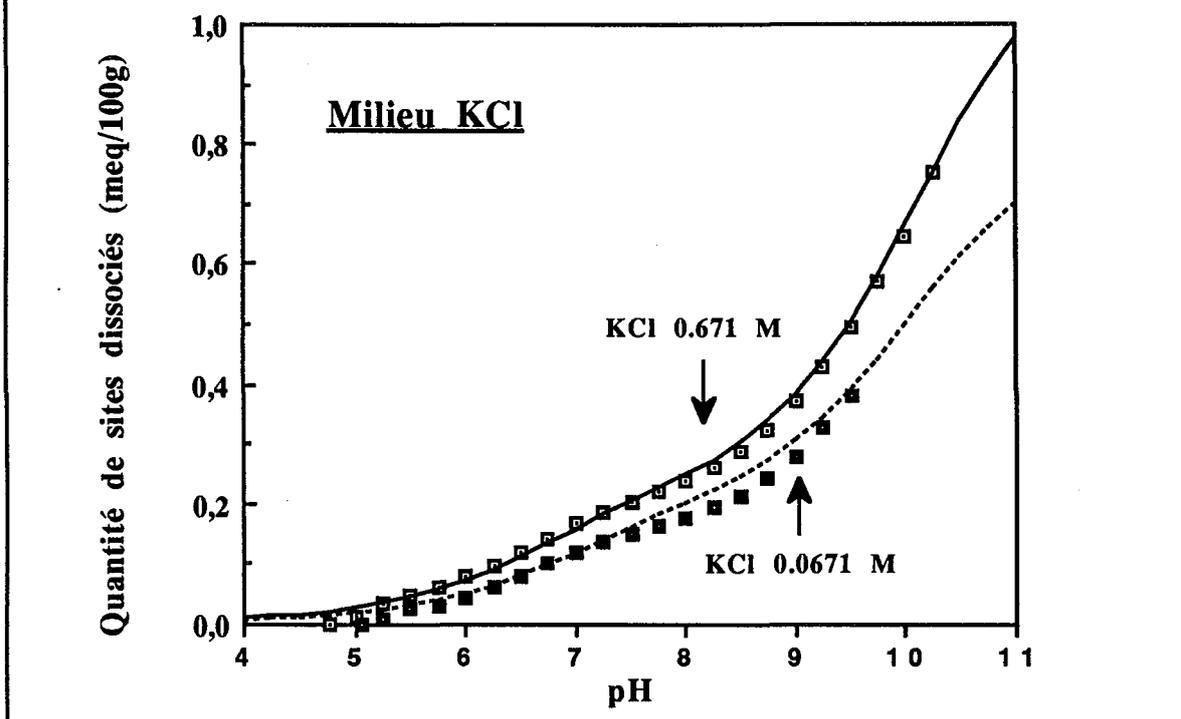


Figure 3.8- Modèle de Chenevière: charge de surface en fonction du pH, en milieu NaCl (valeurs optimisées pour chaque salinité).

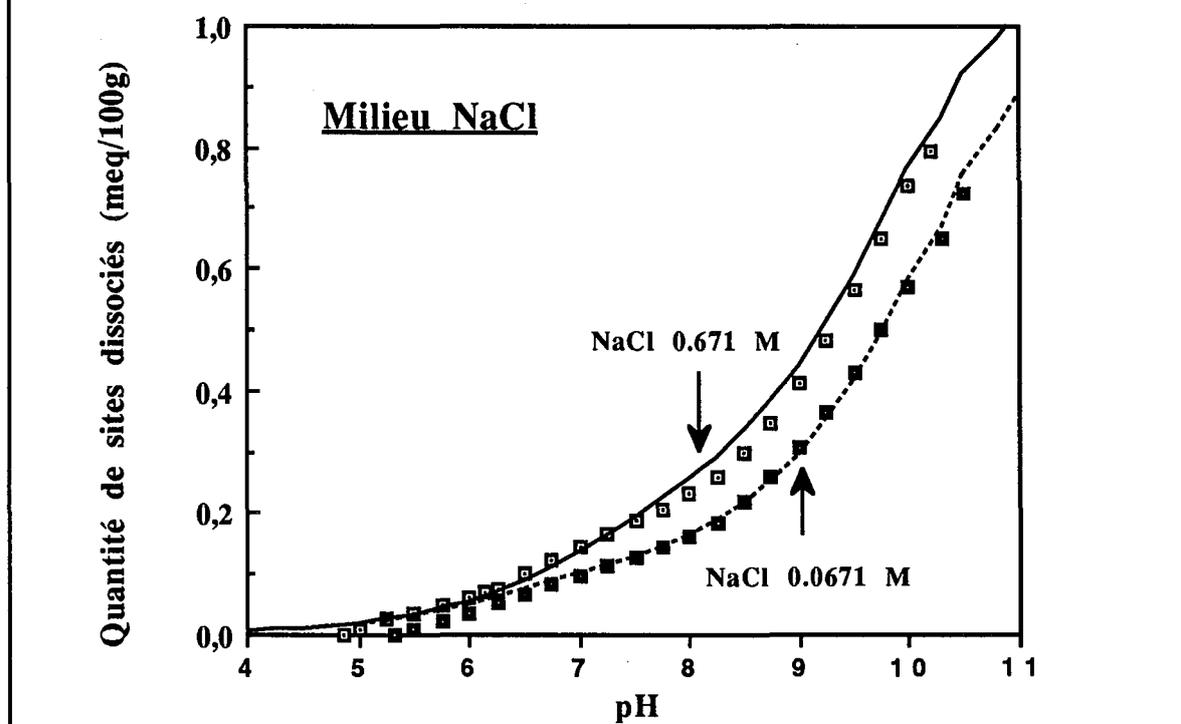


Figure 3.9- Modèle de Bunge: charge de surface en fonction du pH, en milieu KCl (valeurs optimisées pour chaque salinité).

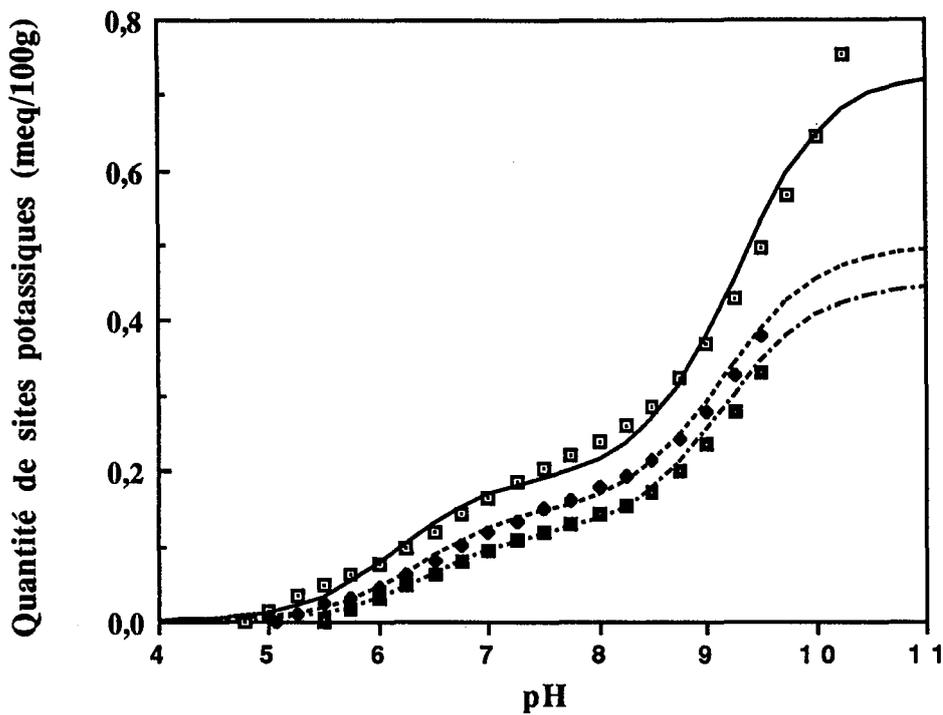
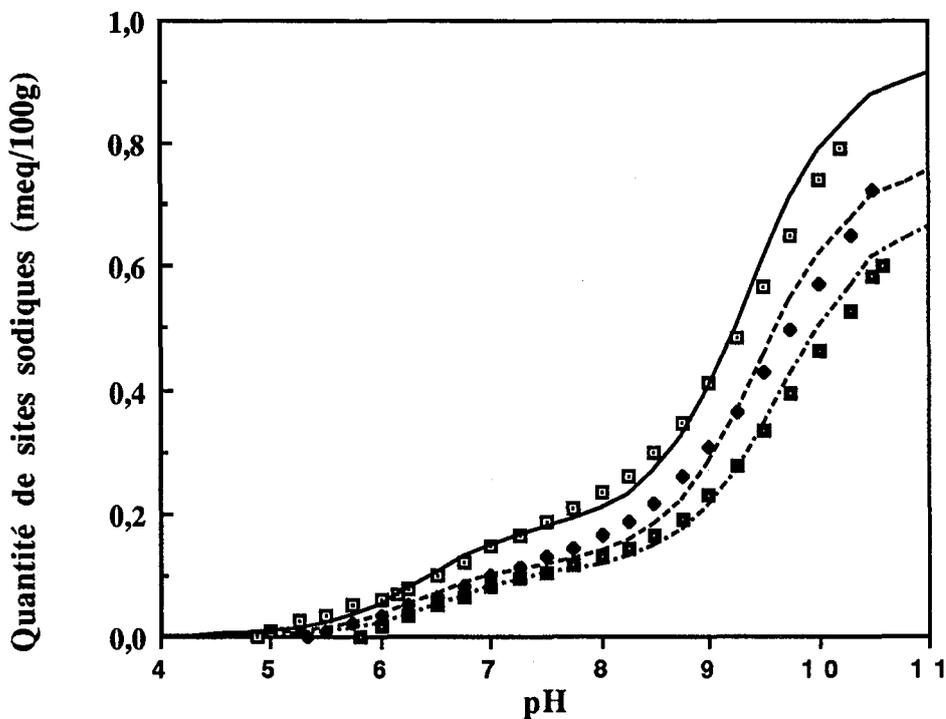


Figure 3.10- Modèle de Bunge: charge de surface en fonction du pH, en milieu NaCl (valeurs optimisées pour chaque salinité).



- Discussion sur les modèles de titrage

#### *Effet de la salinité*

Les valeurs optimisées, présentées aux tableaux 3.2 et 3.3, montrent que, pour représenter au mieux chaque courbe de titrage, on est obligé de considérer un nombre total de sites et une constante de dissociation, qui diminuent lorsque la salinité diminue, et ceci pour chaque type de sites et pour chacun des deux modèles. Or, cela n'a aucun sens physique, puisque le nombre total de sites doit être, par définition, constant et totalement indépendant de la salinité. De même, les réactions de dissociation/échange des modèles de Chenevière et Bunge, qui prennent en compte l'effet de la salinité, devraient conduire à des constantes d'équilibre indépendantes de la salinité.

En conclusion, on peut dire que les modèles de Chenevière et Bunge permettent de représenter qualitativement l'influence de la salinité. En effet, les réactions de dissociation/échange (3.1)-(3.4), du modèle de Chenevière, et (3.14)-(3.15), du modèle de Bunge, imposent bien une plus grande dissociation des sites, c'est-à-dire une charge de surface qui augmente, lorsque la salinité augmente. Cependant, aucun des deux modèles ne permet de représenter quantitativement l'influence de la salinité sur les courbes de titrage. En d'autres termes, il s'avère impossible de trouver un jeu unique de paramètres ( $Q_{t1}$ ,  $pK_{d1}$ ,  $Q_{t2}$ ,  $pK_{d2}$ ), pour le modèle de Chenevière, ou ( $Q_{t1}$ ,  $pK_{I1}$ ,  $Q_{t2}$ ,  $pK_{I2}$ ), pour le modèle de Bunge, capable de représenter correctement la dépendance des courbes en fonction de la salinité. Toutefois, si l'on choisit d'imposer un jeu unique de paramètres, par exemple celui trouvé pour la salinité moyenne de 0.0671 M, on constate (Fig. 3.11 à 3.14) que les courbes calculées encadrent assez bien les valeurs expérimentales, pour les pH acides. Par contre, aux pH basiques, l'écart entre modélisation et expérience devient plus important.

#### *Effet de la nature du sel*

De même que les courbes de titrage expérimentales, relatives au milieu KCl et NaCl, sont très proches l'une de l'autre, les valeurs des paramètres de chaque modèle varient peu suivant la nature potassique ou sodique du milieu (cf Tableaux 3.2 et 3.3).

Figure 3.11- Modèle de Chenevière:  
milieu KCl, calé sur KCl 0.0671 M.

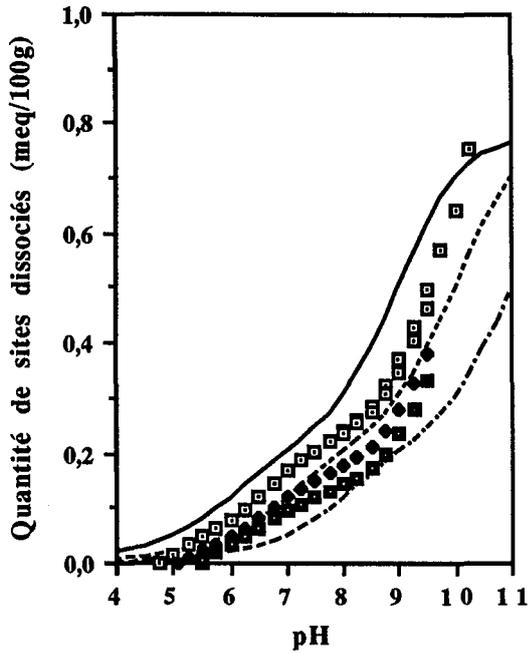


Figure 3.12- Modèle de Chenevière:  
milieu NaCl, calé sur NaCl 0.0671 M.

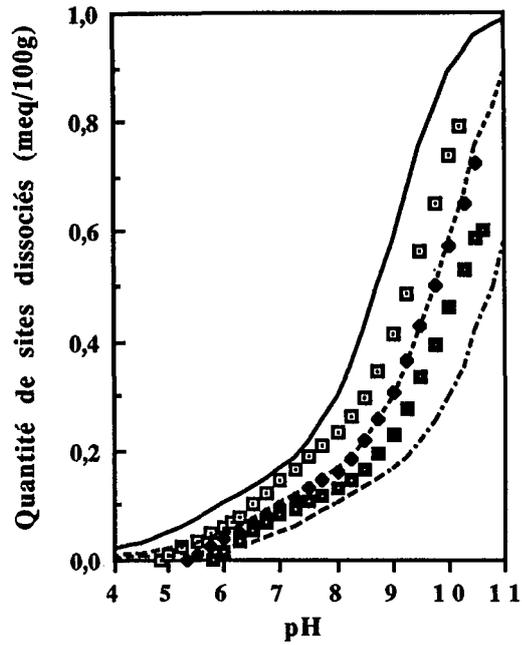


Figure 3.13- Modèle de Bunge:  
milieu KCl, calé sur KCl 0.0671 M.

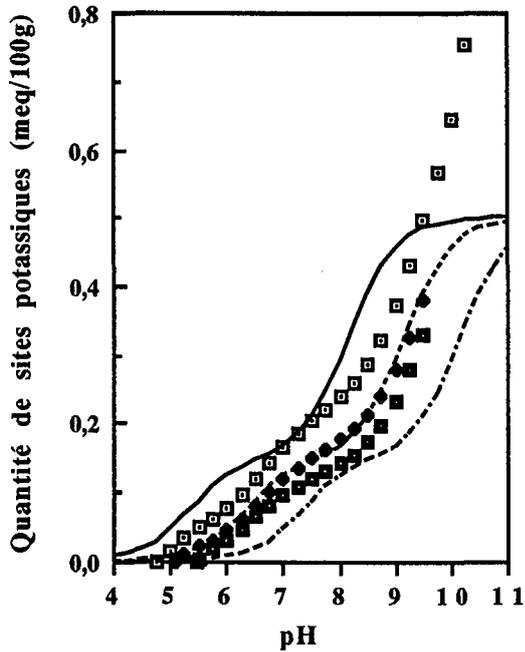
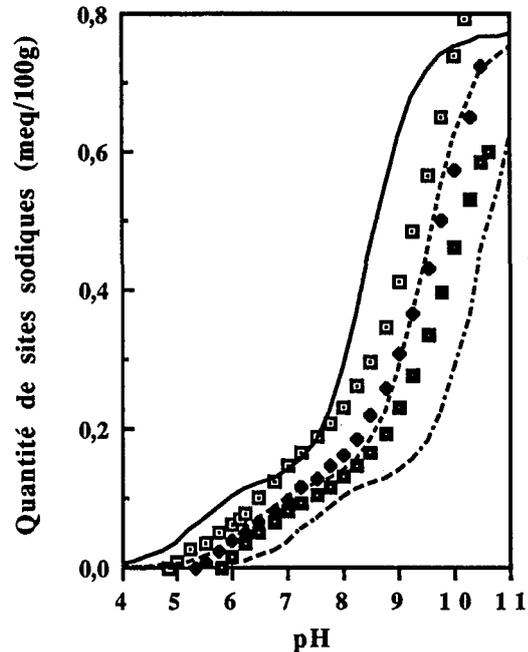


Figure 3.14- Modèle de Bunge:  
milieu NaCl, calé sur NaCl 0.0671 M.



*Comparaison des modèles de Chenevière et de Bunge*

Il est difficile de prétendre que l'un des deux modèles est meilleur que l'autre. En fait, les valeurs du nombre total de sites sont du même ordre de grandeur pour les deux modèles. Quant aux constantes de dissociation/échange, on peut remarquer que, pour relier les deux modèles, il faut introduire des réactions de "complexation" du type:



on peut relier les constantes de dissociation/échange du modèle Chenevière à celles du modèle Bunge, pour chaque type de site  $i$  ( $i = 1$  ou  $2$ ) :

• en milieu NaCl,       $K_{\text{II},\text{Na}} = \frac{K_{\text{di},\text{Na}} K_e}{K_{\text{ci},\text{Na}}}$       (3.31)

• en milieu KCl,       $K_{\text{II},\text{K}} = \frac{K_{\text{di},\text{K}} K_e}{K_{\text{ci},\text{K}}}$       (3.32)

soit, puisque  $K_e = 1$  :      • en milieu NaCl,       $pK_{\text{ci},\text{Na}} = pK_{\text{di},\text{Na}} - pK_{\text{II},\text{Na}}$       (3.33)

                         • en milieu KCl,       $pK_{\text{ci},\text{K}} = pK_{\text{di},\text{K}} - pK_{\text{II},\text{K}}$       (3.34)

Les valeurs des constantes de complexation, calculées à partir des relations (3.33)-(3.34) et des tableaux 3.2 et 3.3, sont portées au tableau 3.4. Ce tableau montre que les constantes de complexation sont pratiquement indépendantes de la salinité et de la nature du milieu. La valeur moyenne de cette constante de complexation est voisine de:  $pK_c = 4$ . Ainsi, il est possible de déduire, facilement, les valeurs des constantes de dissociation du modèle de Chenevière, à partir de celles du modèle Bunge, et vice-versa, en appliquant les relations (3.33)-(3.34) avec:  $pK_{c1,\text{Na}} = pK_{c2,\text{Na}} = pK_{c1,\text{K}} = pK_{c2,\text{K}} = pK_c = 4$       (3.35)

Physiquement, cette remarque signifie que les sites  $\text{SO}^-$  et  $\text{TO}^-$  ont des affinités très voisines pour le potassium et le sodium.

**Tableau 3.4- Constantes de complexation**

déduites des modèles de Chenevière et de Bunge par la relation:  $pK_{ci} = pK_{di} - pK_{li}$ , où  $pK_{ci}$  est la constante de complexation et,  $pK_{di}$  et  $pK_{li}$  sont, respectivement, les constantes de dissociation/échange des modèles de Chenevière et de Bunge.

	Site 1: $pK_{c1}$	Site 2: $pK_{c2}$
KCl 0.671 M	4.075	3.79
KCl 0.0671 M	4.22	4.11
NaCl 0.671 M	4.22	3.37
NaCl 0.0671 M	3.95	3.57

*Constantes de dissociation apparentes*

On peut remarquer que les constantes de dissociation apparentes du tableau 3.3, calculées à partir des données du modèle de Bunge, sont pratiquement indépendantes de la salinité et de la nature du sel. Ainsi, le tableau 3.3 indique, qu'en moyenne, la constante apparente de dissociation des sites SOH est de l'ordre de  $pK_{app1} = 6.5$ , et celle des sites TOH est voisine de  $pK_{app2} = 9.5$ . Dès lors, puisqu'il est difficile de rendre compte, d'une manière satisfaisante, de l'évolution de la charge superficielle du grès à meule en fonction du pH et de la salinité, par les modèles de Chenevière ou de Bunge, et, puisque notre objectif principal demeure, avant tout, de modéliser l'évolution de la charge de surface en fonction du pH, on peut choisir de représenter les courbes de titrage par un modèle plus global, comportant moins de paramètres: le modèle des constantes de dissociation apparentes. Le tableau 3.5 présente les valeurs des paramètres utilisés, pour appliquer le modèle des constantes apparentes, et les figures 3.15 à 3.17 montrent le résultat de cette modélisation.

**Tableau 3.5- Paramètres du modèle des constantes de dissociation apparentes.**

Milieu	Site 1		Site 2		$Qt_1 + Qt_2$ (meq/100g)
	$Qt_1$ (meq/100g)	$pK_{app1}$	$Qt_2$ (meq/100g)	$pK_{app2}$	
KCl	0.2	6.75	0.5	9.5	0.7
NaCl	0.2	6.85	0.5	9.4	0.7

Figure 3.15- Modèle des constantes de dissociation apparentes: milieu KCl.

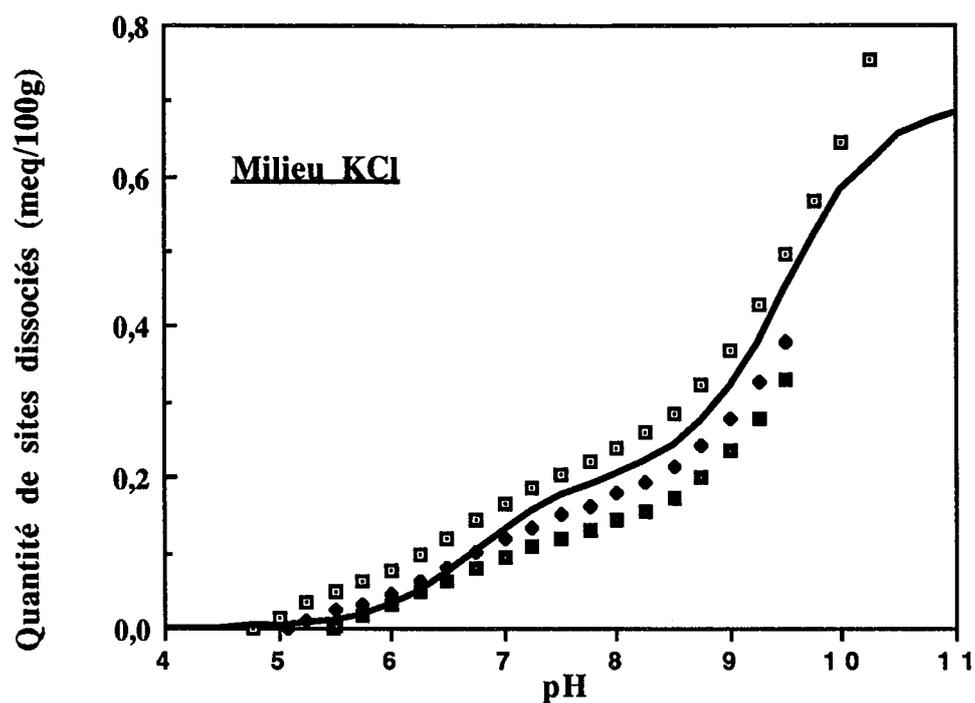
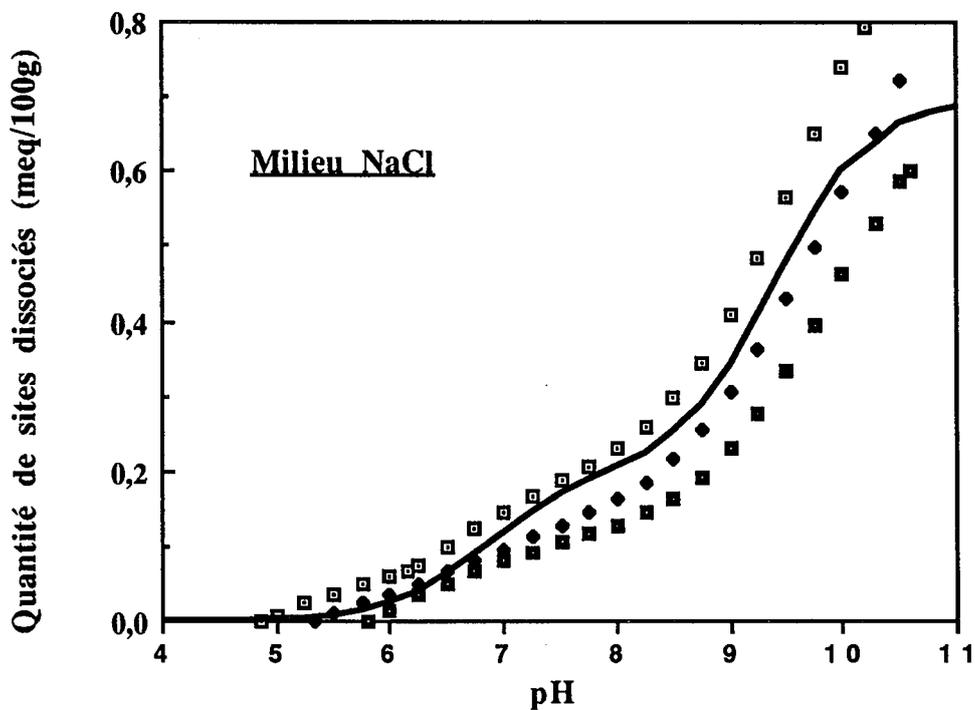
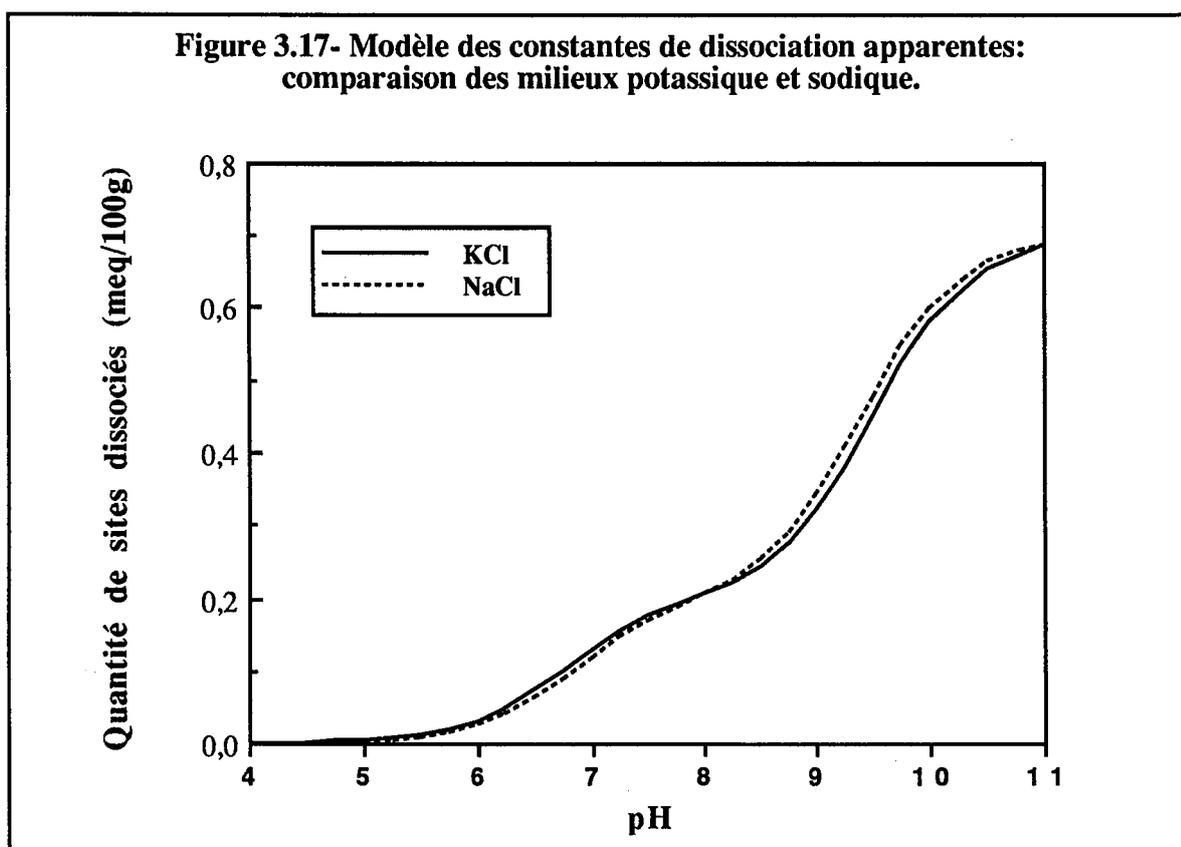


Figure 3.16- Modèle des constantes de dissociation apparentes: milieu NaCl.



Les valeurs des constantes de dissociation apparentes du tableau 3.5 s'inspirent des valeurs approchées, calculées au tableau 3.3. Quant aux valeurs du nombre total de sites, elles ont été choisies en considérant que l'augmentation de la CEC, due aux sites TOH se dissociant à pH basique, n'excède pas un tiers de la CEC à pH=4.5, soit 0.5 meq/100g.

Il est clair, au vu des figures 3.15 et 3.16, que la différence, entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle des constantes apparentes, n'est pas plus grande que celle obtenue en considérant les modèles de Chenevière ou de Bunge. Cela provient du fait que l'écart, entre les courbes de titrage expérimentales, selon la salinité, est faible. Par conséquent, les modèles de Chenevière et Bunge, qui amplifient exagérément cet écart, et le modèles des constantes apparentes, qui ne considère aucune influence de la salinité (écart, entre courbes, nul), sont, du point de vue de l'erreur commise, équivalents. La figure 3.17 montre, en outre, qu'avec les constantes considérées au tableau 3.5, on reproduit l'influence de la nature du milieu sur la charge de surface, à savoir: une charge de surface, en milieu potassique, supérieure à celle, en milieu sodique, pour  $\text{pH} \leq 8$ , et l'inverse pour  $\text{pH} \geq 8$ .



## Conclusions sur le titrage du grès à meule

### Résultats expérimentaux

Les courbes de titrage expérimentales,  $Q_{OH} = f(pH)$ , où  $Q_{OH}$  est la quantité de  $OH^-$  consommés, que l'on considère égale à la quantité de sites de surface dissociés, présentent une charge de surface, qui dépend:

- principalement, du **pH**: la charge de surface augmente d'environ 0.5 meq/100g entre  $pH=4.5$  et  $pH=9$ , ce qui représente un tiers de la CEC déterminée à  $pH=4.5$ .
- mais également, de la **salinité**: à pH donné, plus la salinité est élevée, plus la charge de surface est grande. Toutefois, cet effet de la salinité est relativement faible, et n'excède pas 0.1 meq/100g, pour une variation de salinité égale à une unité de logarithme décimal.
- de la **nature du sel**: au-delà de  $pH=8$ , il semble que la charge de surface soit plus grande en milieu NaCl qu'en milieu KCl. Cependant, l'écart entre les courbes, relatives aux milieux potassique et sodique, est extrêmement faible, et on peut considérer cette influence de la nature du sel comme négligeable, dans le cas du grès à meule.

### Modélisation

- La modélisation des courbes de titrage expérimentales fait apparaître deux types de sites: les sites SOH, qui se dissocient aux pH faiblement acides ou neutres, et les sites TOH, qui se dissocient aux pH basiques.

- Les modèles de Chenevière et de Bunge permettent de représenter, qualitativement, l'influence de la salinité sur les courbes de titrage. Mais, quantitativement, ces modèles amplifient exagérément cet effet de la salinité.

- Puisque les modèles prenant en compte l'effet de la salinité se révèlent peu performants, on préconise l'utilisation du modèle des constantes de dissociation apparentes. Ce modèle reproduit correctement l'évolution globale de la charge de surface en fonction du pH, mais ne tient pas compte de l'influence de la salinité. Les paramètres choisis, pour le modèle des constantes apparentes, sont:

- pour les sites SOH, un nombre total de sites:  $Q_{t1} = 0.2$  meq/100g  
et une constante de dissociation apparente, pour la réaction  $SOH = SO^- + H^+$  :  
 $pK_{app1} = 6.75$  en milieu KCl, et  $pK_{app1} = 6.85$  en milieu NaCl.

- pour les sites TOH, un nombre total de sites:  $Q_{t2} = 0.5$  meq/100g  
et une constante de dissociation apparente, pour la réaction  $TOH = TO^- + H^+$  :  
 $pK_{app2} = 9.5$  en milieu KCl, et  $pK_{app2} = 9.4$  en milieu NaCl.

### 3-1.2 Concentration Critique de Coagulation

On a déterminé les Concentrations Critiques de Coagulation (CCC) du sable de grès à meule, sous forme homoionique, en milieu NaCl ou KCl, en fonction du pH.

Les conditions expérimentales, détaillées au chapitre 2: § 2-2.1.2, sont brièvement résumées ci-dessous:

- rapport solide/liquide: S/L=77 g sable/kg de solution
- transmission optique du surnageant, mesurée pour deux temps de sédimentation: TS=3h et TS=24h
- dosage des cations en solution et mesure du pH effectués après 24h de contact
- température des expériences: 30°C.

Le tableau 3.6 présente les CCC, déterminées en milieu NaCl ou KCl, en fonction du pH, pour TS=3h et TS=24h, ainsi que les CCC moyennes, calculées par moyenne arithmétique des CCC relatives à TS=3h et TS=24h. Le nombre, précédé du signe  $\pm$  et figurant à côté de la CCC moyenne, désigne l'écart entre la moyenne et les valeurs réellement mesurées. D'autre part, la figure 3.18 présente le diagramme de stabilité du grès à meule, c'est-à-dire la CCC moyenne, du sable sodique en milieu NaCl et du sable potassique en milieu KCl, en fonction du pH: pour un pH donné, si la concentration en sel est supérieure à la CCC, la suspension est floculée ou agrégée; dans le cas contraire, la suspension est dispersée.

#### Influence du pH

On constate (Tableau 3.6 et Fig. 3.18) que la CCC du grès à meule augmente avec le pH:

- en milieu NaCl, la CCC à pH=10 est environ douze fois plus élevée qu'à pH=5.5
- en milieu KCl, la CCC à pH=10 est environ quatorze fois plus élevée qu'à pH=6.

Ces observations sont conformes aux résultats de la littérature, qui montrent que la CCC est environ dix fois plus forte à pH=10 qu'à pH neutre (cf. chapitre 1, § 1-2.3.2).

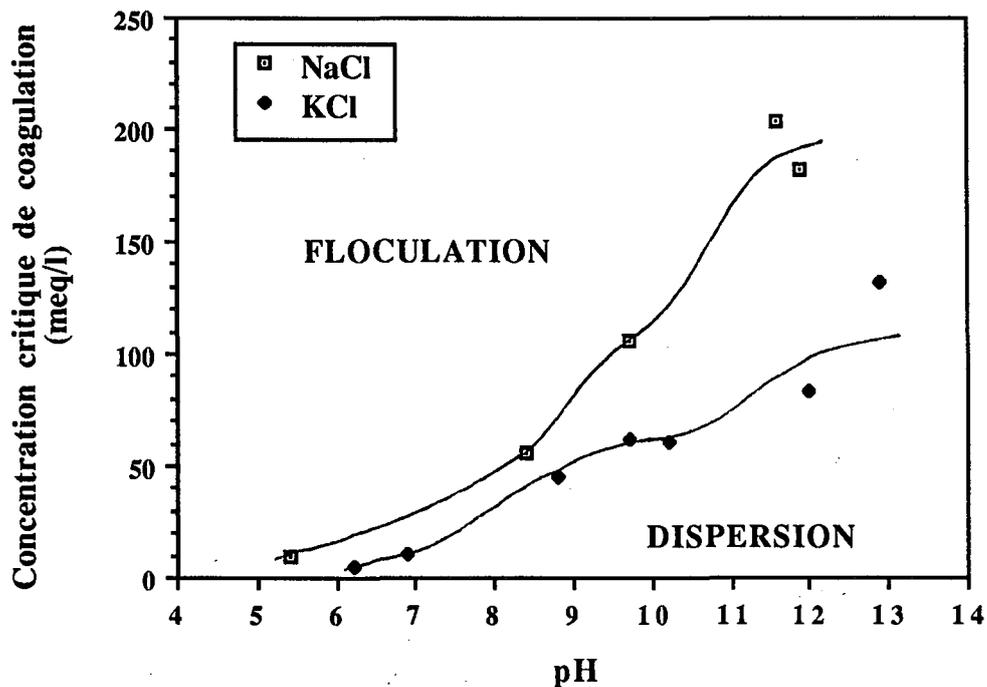
En outre, on peut remarquer que cette élévation de la CCC avec le pH est particulièrement importante pour  $\text{pH} \geq 8$  (Fig. 3.18). Or, c'est également, à partir de pH=8, que l'augmentation de la charge superficielle du sable avec le pH est la plus grande (dissociation des sites TOH): elle n'augmente que de 0.2 meq/100g dans l'intervalle de pH=4.5-8, tandis qu'elle augmente de 0.5 meq/100g pour pH=8-12. De plus, il existe une similitude entre l'allure de la courbe de CCC vs pH (Fig. 3.18) avec celle de la charge de surface vs pH (Fig. 3.17). Cependant, alors que la CEC (Capacité d'Echange Cationique) du sable est multipliée par un facteur 1.5 entre pH=6-10, la CCC est multipliée par un facteur proche de 15 entre pH=6-10, soit un facteur d'augmentation, avec le pH, dix fois plus important pour la CCC que pour la CEC.

**Tableau 3.6- Concentration Critique de Coagulation du grès à meule en fonction du pH.**

Milieu NaCl			
pH	CCC à TS=3h (meq/l)	CCC à TS=24h (meq/l)	CCC moyenne (meq/l)
5.4	9.91	8.37	9.14 ± 0.77
8.4	69.2	41.8	55.5 ± 13.7
9.7	121	91	106 ± 15
11.6	252.1	154.7	203.4 ± 48.7
11.9	204	161	182.5 ± 21.5

Milieu KCl			
pH	CCC à TS=3h (meq/l)	CCC à TS=24h (meq/l)	CCC moyenne (meq/l)
6.2	5.23	3.49	4.36 ± 0.87
6.9	13.4	8	10.7 ± 2.7
8.8	56.7	33.7	45.2 ± 11.5
9.7	71.1	53.7	62.4 ± 8.7
10.2	73.9	46.9	60.4 ± 13.5
12	95.2	72.2	83.7 ± 11.5
12.9	156.4	107.6	132 ± 24.4

**Figure 3.18- Diagramme de stabilité du grès à meule, en fonction du pH et de la salinité, en milieu NaCl ou KCl.**



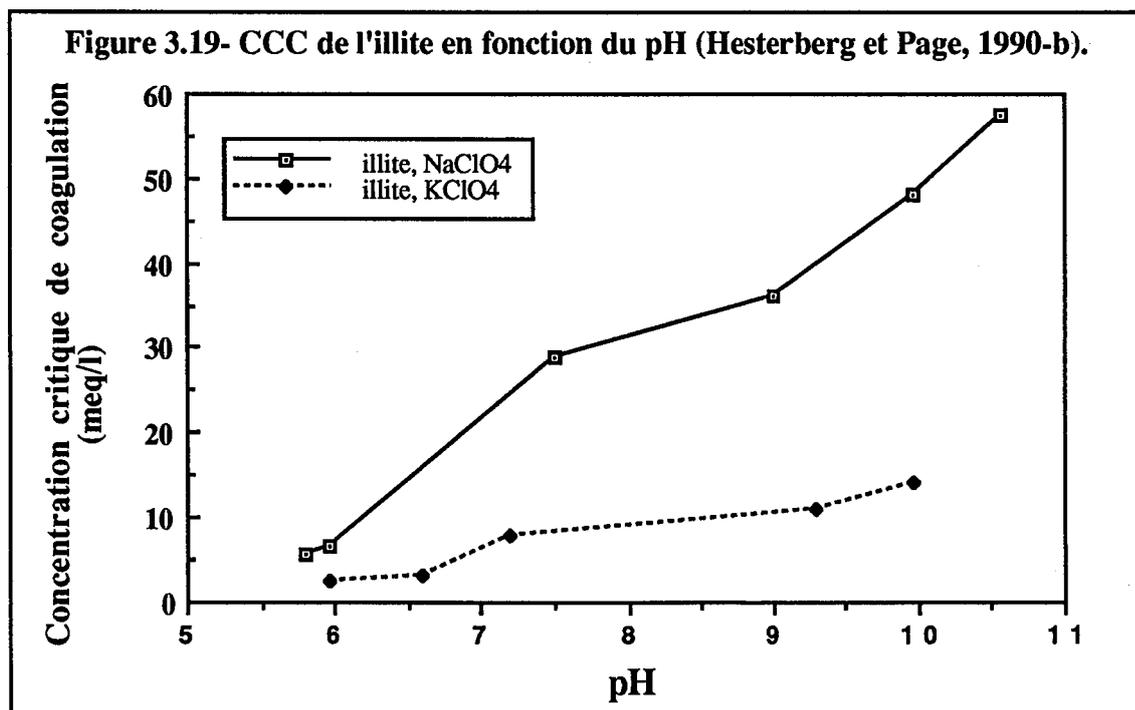
Ainsi, bien qu'il n'existe pas de proportionnalité directe entre l'augmentation de la CEC et celle de la CCC, leurs variations en fonction du pH sont, qualitativement, semblables.

### Influence de la nature du cation

Les CCC relatives au potassium sont plus faibles que celles du sodium (Tableau 3.6 et Fig. 3.18). En effet, les valeurs des CCC, du grès à meule, en milieu NaCl sont approximativement doubles de celles en milieu KCl, quel que soit le pH. Cet effet du cation sur la CCC, et donc sur la stabilité, s'explique par une plus grande affinité, des argiles du grès à meule (essentiellement illite), pour le potassium que pour le sodium, ce qui se traduit par un pouvoir floculant plus grand pour le potassium que pour le sodium (cf. chapitre 1, § 1-2.3.2).

### Comparaison des CCC du grès à meule avec les CCC de l'illite

Hesterberg et Page (1990-b) ont déterminé les CCC de l'illite (Silver Hill illite), en milieu NaClO<sub>4</sub> ou KClO<sub>4</sub>, en fonction du pH (Fig. 3.19). Comme l'illite est l'argile majoritaire du grès à meule, il est intéressant de comparer les CCC de l'illite avec celles du grès à meule.



- Tout comme pour le grès à meule, la CCC de l'illite augmente avec le pH (Fig. 3.19). Toutefois, cette augmentation se limite à une CCC cinq à sept fois plus élevée à pH=10 qu'à pH=6, c'est-à-dire que l'augmentation de la CCC avec le pH est deux fois moins forte pour l'illite que pour le grès à meule.

Cependant, Hesterberg et Page (1990-b) montrent que la CEC de leur illite n'augmente que de 7% entre pH=6-10, alors que nous avons montré que celle du grès à meule augmente d'environ 33% dans le même intervalle de pH. Puisque, qualitativement, les augmentations de la CEC et de la CCC avec le pH sont liées, il est "normal" qu'une élévation plus faible de la CEC avec le pH, dans le cas de l'illite, conduise à un accroissement plus modéré de sa CCC avec le pH.

- On constate également (Fig. 3.19) que la CCC de l'illite en milieu sodique est supérieure à celle en milieu potassique, comme pour le grès à meule. Toutefois, alors que, pour le grès à meule la CCC en milieu sodique est deux fois plus grande qu'en milieu potassique, celle de l'illite l'est trois fois plus.

#### Remarques sur l'illite et sur les tests de floculation du grès à meule

- Il semble donc que les variations de la CCC du grès à meule avec le pH soient liées aux variations de sa charge de surface avec le pH. D'autre part, on a vu que l'augmentation de la CCC de l'illite, argile majoritaire du grès à meule, avec le pH, présente, qualitativement, des similitudes avec celle du grès à meule. D'où, en supposant que la charge dépendante du pH soit localisée sur les côtés de l'illite, ce qui constitue l'hypothèse généralement admise (cf. chapitre 1, § 1-2.1.1), c'est donc principalement le comportement électrochimique des côtés de l'illite, qui influence la coagulation des suspensions de grès à meule.

- A ce sujet, il faut souligner qu'on aurait pu essayer de mesurer la CCC de la fraction argileuse du grès à meule. En effet, les tests de floculation, effectués sur des suspensions de grès à meule broyé, reflètent non seulement les interactions entre particules d'argiles, mais aussi entre particules d'argiles et grains de quartz ou de feldspaths. Par conséquent, les deux phénomènes sont indiscernables puisque, l'absence de particules en suspension peut résulter soit du fait que les particules d'argiles se sont agglomérées entre elles et ont sédimenté, soit du fait que les particules d'argiles ont adhéré aux grains de quartz ou de feldspaths, qui ont sédimenté. L'étude de la floculation de la fraction argileuse du grès aurait donc permis de traiter les interactions argileuses, indépendamment des interactions entre argiles et grains de quartz. Cependant, le procédé d'extraction de la fraction argileuse du grès à meule est difficile, son rendement médiocre (cf chapitre 2, § 2-1.1.1) et nécessite, en outre, une très grande quantité de grès. D'un autre côté, les tests de floculation, relatifs aux suspensions de grès broyé, sont peut-être plus représentatifs des phénomènes rencontrés en milieu poreux, où les deux types d'interaction sont également présents simultanément.

### **Conclusion sur les concentrations critiques de coagulation du grès à meule**

- La CCC du grès à meule augmente avec le pH: elle est environ dix fois plus élevée à pH=10 qu'à pH=6.
- Son évolution avec le pH suit, qualitativement, celle de la charge de surface (CEC) du grès à meule avec le pH.
- L'évolution de la CCC du grès à meule, avec le pH, présente des similitudes avec celle de l'illite.
- Les CCC du grès à meule relatives au potassium sont inférieures à celles relatives au sodium, environ deux fois moins élevées en milieu KCl qu'en milieu NaCl.
- Cette influence de la nature du cation monovalent sur la CCC du grès à meule est conforme aux résultats de la littérature pour l'illite. Elle témoigne d'un pouvoir flocculant plus élevé pour le potassium que pour le sodium.

### 3-2 Expériences en écoulement sur carottes de grès

Cette partie est consacrée à la caractérisation des conditions d'endommagement en écoulement, dans le cas simple où les fluides injectés sont des solutions aqueuses de sels de cations monovalents: chlorure de potassium (KCl) ou chlorure de sodium (NaCl). Dans ces conditions, **les deux paramètres d'étude sont la salinité et le pH.**

Cette partie s'articule autour de trois paragraphes principaux:

- § 3-2.1- Expériences en écoulement, à pH neutre
- § 3-2.2- Expériences en écoulement, à pH basique
- § 3-2.3- Modélisation des expériences en écoulement.

Les résultats expérimentaux d'endommagement en écoulement sont présentés dans les deux premiers paragraphes. Pour la clarté de l'exposé, on traitera séparément le cas où les solutions sont à pH neutre (§ 3-2.1), et le cas où les solutions sont à pH basique (§ 3-2.2).

Les expériences d'endommagement en écoulement sont menées sur des carottes de grès à meule, naturellement consolidées. Elles consistent à effectuer des chocs de salinité, c'est-à-dire à injecter brusquement une solution de faible salinité, dans un milieu où circule initialement une solution, de même nature, mais à plus forte salinité. Les réductions de perméabilité, résultant des chocs de salinité, sont mesurées et une analyse physico-chimique des processus d'endommagement est proposée.

Pour chaque choc de salinité, les conditions suivantes sont respectées:

- le milieu poreux est initialement sous une salinité forte, égale à 671 meq/l
- le pH de la solution injectée et le pH de la solution en place sont égaux:
  - soit à un pH voisin de la neutralité, pH=6
  - soit à un pH basique, pH=10.5
- le débit d'injection est fixé à 60 cm<sup>3</sup>/h.

Enfin, pour conforter l'interprétation qui sera donnée aux résultats expérimentaux, on proposera, au § 3-2.3, un modèle, permettant de reproduire, par le calcul, les variations expérimentales de pH et de salinité, observées au cours des chocs de salinité.

### 3-2.1- Expériences en écoulement à pH neutre

#### 3-2.1.1 Choc de salinité à pH neutre

Les chocs de salinité, effectués en injectant des solutions de KCl ou de NaCl, conduisent à des élévations transitoires du pH de l'effluent (Fig. 3.20 et 3.22) et à des réductions persistantes de la perméabilité du milieu (Fig. 3.21 et 3.23).

Les caractéristiques des carottes utilisées sont données au tableau 3.7, et les principaux résultats sont présentés dans les tableaux 3.8 et 3.9.

##### • *Élévation du pH*

L'augmentation du pH de l'effluent se produit entre 1 et 2 Vp. Le pH atteint un plateau, où sa valeur est gardée constante. La longueur de ce plateau, comptabilisée en Vp, est très importante, largement supérieure à 10 Vp (Fig. 3.20 et 3.22).

Cette élévation du pH témoigne d'un échange cationique entre les protons H<sup>+</sup> et les cations potassium K<sup>+</sup> ou sodium Na<sup>+</sup>. Le milieu poreux, qui doit s'équilibrer avec la concentration de la solution injectée, relargue des cations potassium ou sodium, initialement adsorbés, et fixe des protons. Cette fixation des protons entraîne une diminution de la concentration des H<sup>+</sup> en solution et, donc, une augmentation du pH. Ces variations de pH sont donc transitoires. La durée de cette zone de transition, comptabilisée en Vp, est grande, dû au fait que la capacité d'échange du milieu est importante comparativement à la faible quantité de H<sup>+</sup> en solution.

Parallèlement, les courbes de titrage du sable de grès à meule (§ 3-1.1), montrent, qu'à pH=6, la quantité de sites dissociés à faible salinité est inférieure à la quantité de sites dissociés à forte salinité. Ainsi, pour s'équilibrer avec la solution injectée, qui est à une salinité plus faible que la solution en place, le milieu doit diminuer la quantité de sites dissociés, ce que l'on peut traduire par une réaction du type:



On constate, au vu de la réaction (3.36), que cette diminution du nombre de sites de surface dissociés s'accompagne d'une consommation de protons H<sup>+</sup>.

En outre, plus la salinité injectée est faible, plus la quantité de cations K<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup> relargués est importante, et plus la quantité de sites de surface à neutraliser est grande. Il en résulte que la consommation de protons H<sup>+</sup> et, donc, l'augmentation transitoire du pH, est d'autant plus élevée que la salinité injectée est faible (Tableaux 3.8 et 3.9).

En conclusion, l'élévation transitoire du pH résulte d'un équilibrage du milieu avec la solution injectée. Dû au fait que la salinité injectée est plus faible que la salinité en place, la fraction de potassium ou de sodium fixé, d'une part, et le nombre de sites de surface dissociés, d'autre part, doivent diminuer.

**Tableau 3.7- Caractéristiques des carottes utilisées à pH neutre.**

Carotte	Diamètre (cm)	Longueur (cm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> )	Solution injectée à 671 meq/l	Perméabilité initiale (mD)	Nombre de mélangeurs équivalents J
P1	3.85	7	16.7	KCl	63.5	6
P2	3.85	7	16.9	KCl	56.4	10
P3	3.85	6.775	16.37	NaCl	45.1	11
P4	3.85	7.02	16.67	NaCl	49.4	10
P5	3.85	7.02	16.71	NaCl, KCl	15.6, 23.1	7
G1	15.95	38.84	38.84	KCl	53.2	31

**Tableau 3.8- Concentration critique en écoulement en milieu KCl à pH neutre.**

Solution en place: KCl 671 meq/l, à pH=6

Solution injectée: KCl à la concentration indiquée dans le tableau, à pH=6.

Carotte	Solution de KCl injectée (meq/l)	pH transitoire maximum	Perméabilité relative, K/Ki, après 5 Vp passés
P1	134	6.53	1.00
P1	67.1	6.79	0.96
P5	13.4	7.14	0.89
P1	6.71	7.57	0.76
G1	4	7.88	0.40
P2	1.34	7.96	0.26
P2	eau pure	8.81	-

**Tableau 3.9- Concentration critique en écoulement en milieu NaCl à pH neutre.**

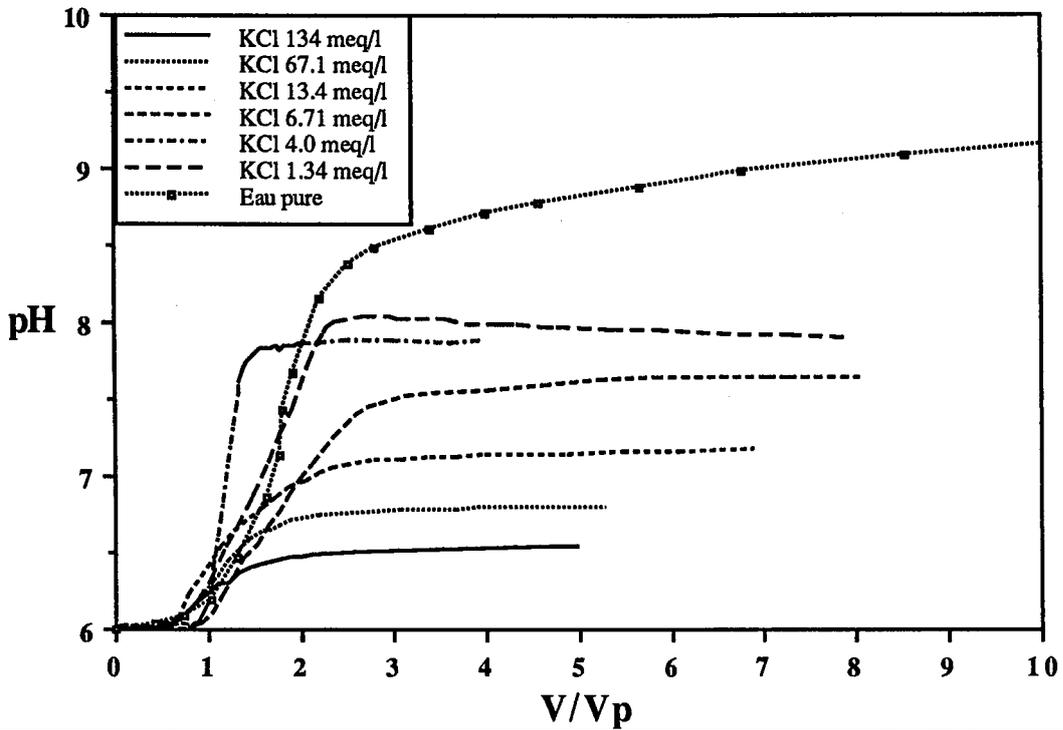
Solution en place: NaCl 671 meq/l, à pH=6

Solution injectée: NaCl à la concentration indiquée dans le tableau, à pH=6.

Carotte	Solution de NaCl injectée (meq/l)	pH transitoire maximum	Perméabilité relative, K/Ki, après 5 Vp passés
P4	26.8	7.11	0.89
P4	13.4	7.40	0.88
P3	6.71	7.70	0.32
P4	eau pure	8.70	0.16

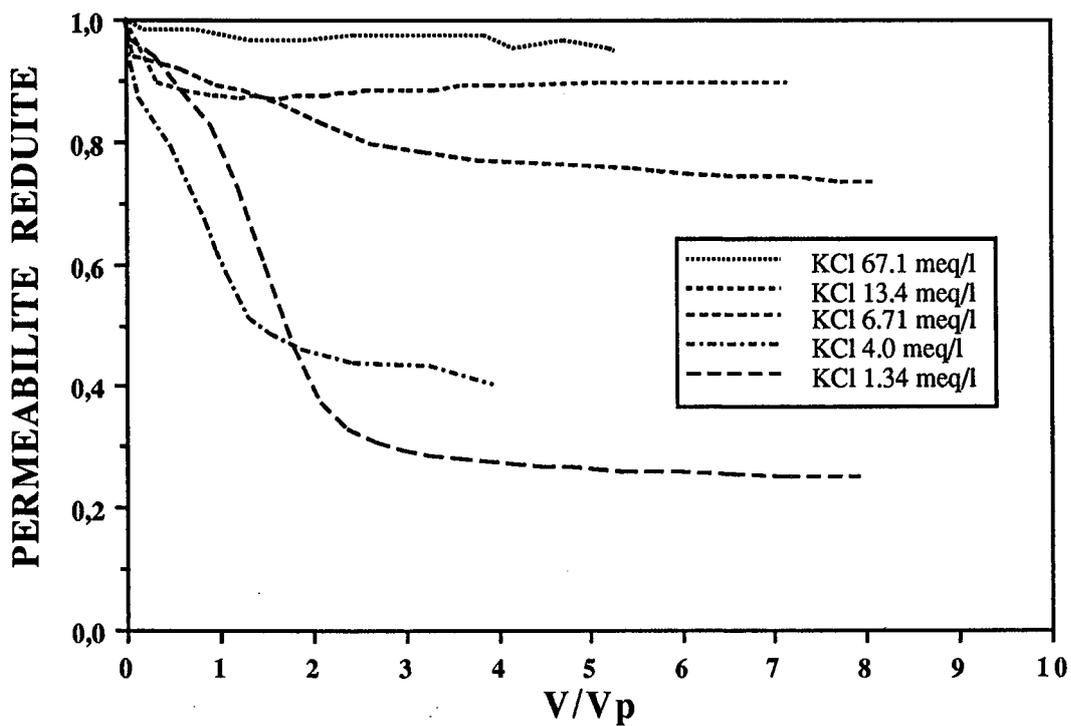
**Figure 3.20- Choc de salinité à pH neutre en milieu potassium:  
Evolution du pH de l'effluent.**

Initial: KCl 671 meq/l, à pH=6      Injecté: voir légende, à pH=6



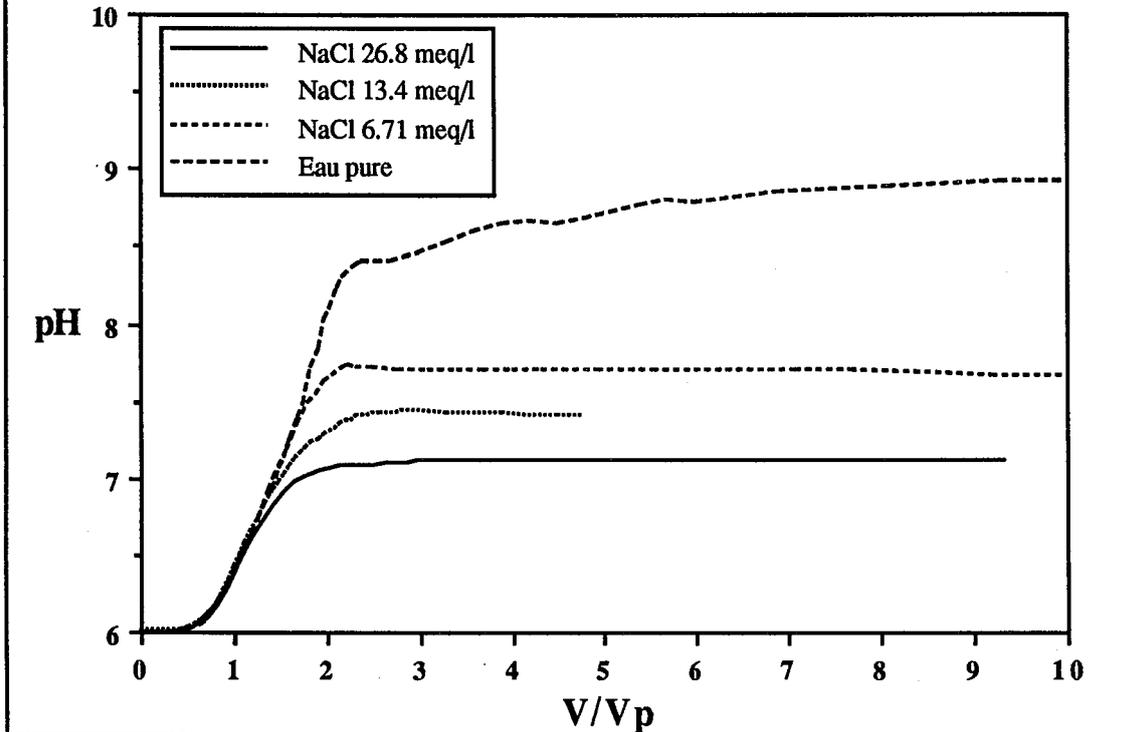
**Figure 3.21- Choc de salinité à pH neutre en milieu potassium:  
Evolution de la perméabilité réduite.**

Initial: KCl 671 meq/l, à pH=6      Injecté: voir légende, à pH=6



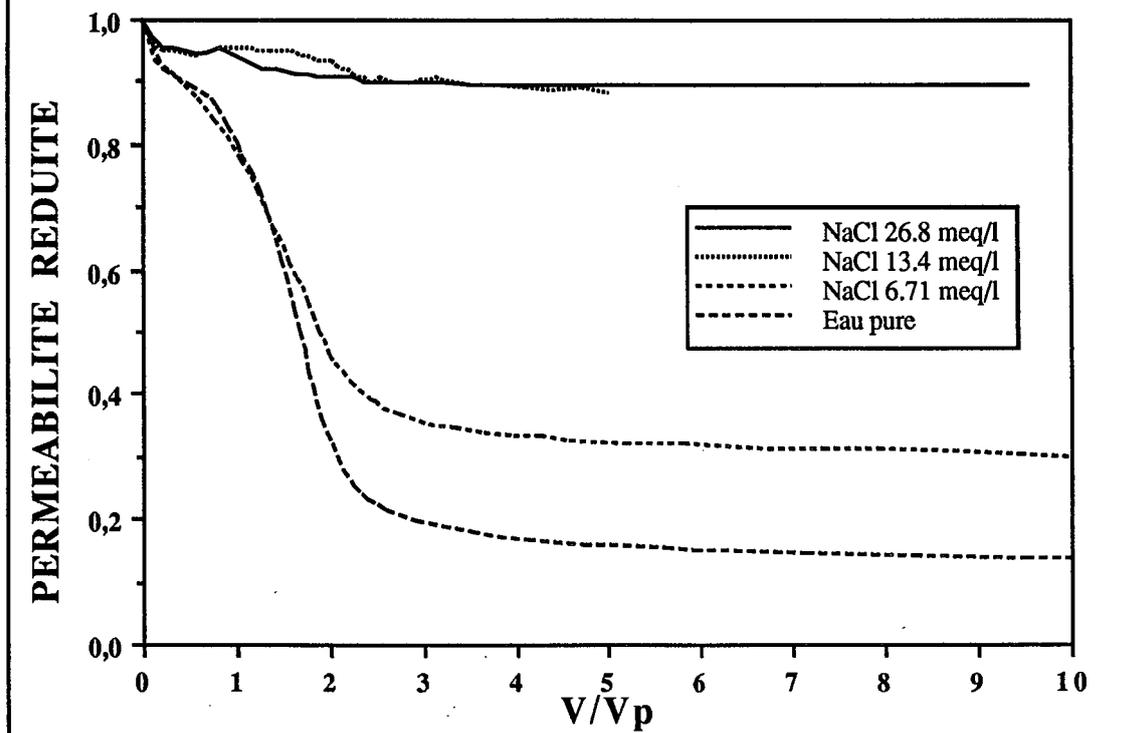
**Figure 3.22- Choc de salinité à pH neutre en milieu sodium:  
Evolution du pH de l'effluent.**

Initial: NaCl 671 meq/l, à pH=6    Injecté: voir légende, à pH=6



**Figure 3.23- Choc de salinité à pH neutre en milieu sodium:  
Evolution de la perméabilité réduite.**

Initial: NaCl 671 meq/l, à pH=6    Injecté: voir légende, à pH=6

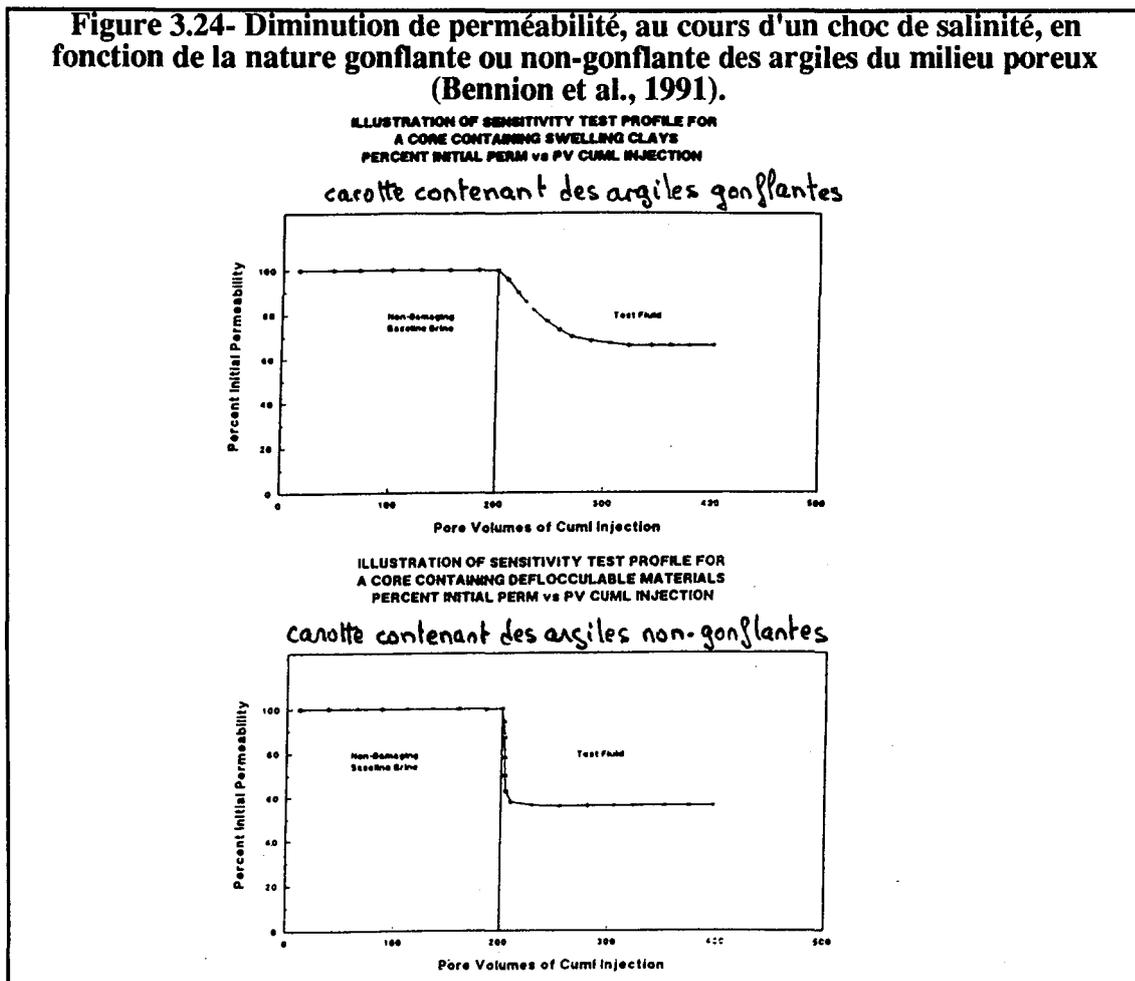


• Diminution de la perméabilité

Simultanément à l'élévation du pH, se produit une diminution de la perméabilité du milieu. Cette diminution de la perméabilité est d'autant plus importante que la salinité injectée est faible (cf. Fig. 3.21, 3.23 et Tableaux 3.8, 3.9). Elle est la conséquence de la présence simultanée, dans le milieu, d'une salinité faible (la salinité injectée) et d'un pH élevé (l'augmentation transitoire du pH). En effet, le diagramme de stabilité du grès à meule (cf. § 3-1.2) montre que la zone de dispersion se situe aux salinités faibles et aux pH élevés. Dans ces conditions de dispersion, les argiles du milieu poreux se détachent des parois des pores, et colmatent les pores les plus étroits, diminuant ainsi la perméabilité. A ce sujet, on verra ultérieurement que, pour certaines de ces expériences, des particules déstabilisées ont pu être collectées en sortie de milieu poreux.

La perte de perméabilité a lieu pendant les trois premiers  $V_p$  passés (Fig. 3.21 et 3.23). Au-delà des trois premiers  $V_p$ , la perméabilité devient constante. Cette diminution brutale de la perméabilité est, selon Bennion et al. (1991), caractéristique des milieux contenant des argiles non-gonflantes. En effet, en présence d'argiles gonflantes, cette diminution de perméabilité se serait étalée sur au moins 100  $V_p$  (Fig. 3.24).

**Figure 3.24- Diminution de perméabilité, au cours d'un choc de salinité, en fonction de la nature gonflante ou non-gonflante des argiles du milieu poreux (Bennion et al., 1991).**



• *Comparaison des chocs de salinité, à pH neutre, en milieu NaCl ou KCl*

On a comparé les variations de pH et de perméabilité, obtenues en milieu KCl, avec celles relatives au milieu NaCl, pour deux chocs de salinité différents: l'injection d'une solution à 13.4 meq/l et l'injection d'une solution à 6.71 meq/l. On remarque:

- d'une part (Fig. 3.25), que, pour l'injection d'une solution à 13.4 meq/l, l'augmentation du pH est un peu plus importante en milieu NaCl ( $pH_{max}=7.40$ ) qu'en milieu KCl ( $pH_{max}=7.14$ ); par contre, pour l'injection d'une solution à 6.71 meq/l, les élévations de pH sont semblables.

- d'autre part (Fig. 3.26), que les diminutions de perméabilité sont faibles et pratiquement égales, pour l'injection d'une solution à 13.4 meq/l, tandis que, pour l'injection d'une solution à 6.71 meq/l, les diminutions de perméabilité sont élevées et l'endommagement est bien plus important en milieu NaCl ( $K/K_i=0.32$ , à 5 Vp) qu'en milieu KCl ( $K/K_i=0.76$ , à 5 Vp).

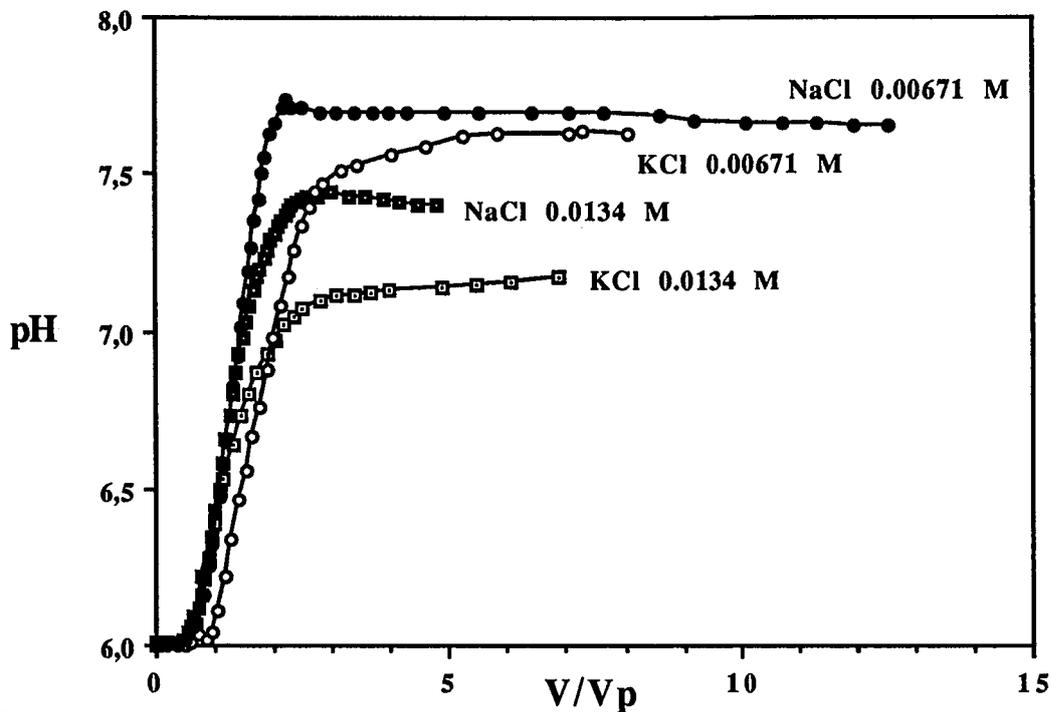
Du point de vue de l'échange cationique entre le potassium ou le sodium avec le proton, on a vu que l'affinité de l'argile pour le cation  $K^+$  est généralement plus importante que pour le cation  $Na^+$ , notamment pour les milieux contenant de l'illite, ce qui est le cas du grès à meule. En conséquence, on peut supposer que, pour une même diminution de concentration, la quantité de sodium relargué doit être plus importante que la quantité de potassium relargué, puisque que le sodium se fixe moins que le potassium. Il en résulte que la quantité de protons  $H^+$  fixés, en milieu NaCl, devrait être plus importante qu'en milieu KCl. Cependant, dans le cas de l'échange ionique, on verra que la composition transitoire ne dépend que des compositions en place et injectée. Donc, pour une même variation de salinité, l'élévation de pH devrait être la même quelle que soit la nature potassique ou sodique du milieu, mais, par contre, la durée du plateau transitoire de pH (comptabilisée en Vp) devrait être plus importante en milieu NaCl qu'en milieu KCl.

On observe effectivement peu d'influence de la nature du cation sur la valeur du pH transitoire, même pour l'injection d'une solution à 13.4 meq/l puisque dans ce cas les variations de pH sont identiques à 0.26 unités pH près, ce qui est négligeable. Pour illustrer cette observation, la figure 3.27 présente le pH transitoire maximum en fonction de la salinité injectée, pour tous les chocs de salinité effectués à pH neutre en milieu KCl ou NaCl. On constate bien sur la figure 3.27 que les points relatifs au milieu potassique et ceux relatifs au milieu sodique se placent tous sur une même courbe.

**Figure 3.25- Choc de salinité à pH neutre:  
comparaison des profils de pH, en milieu potassium ou sodium.**

Initial: KCl ou NaCl 671 meq/l, à pH=6

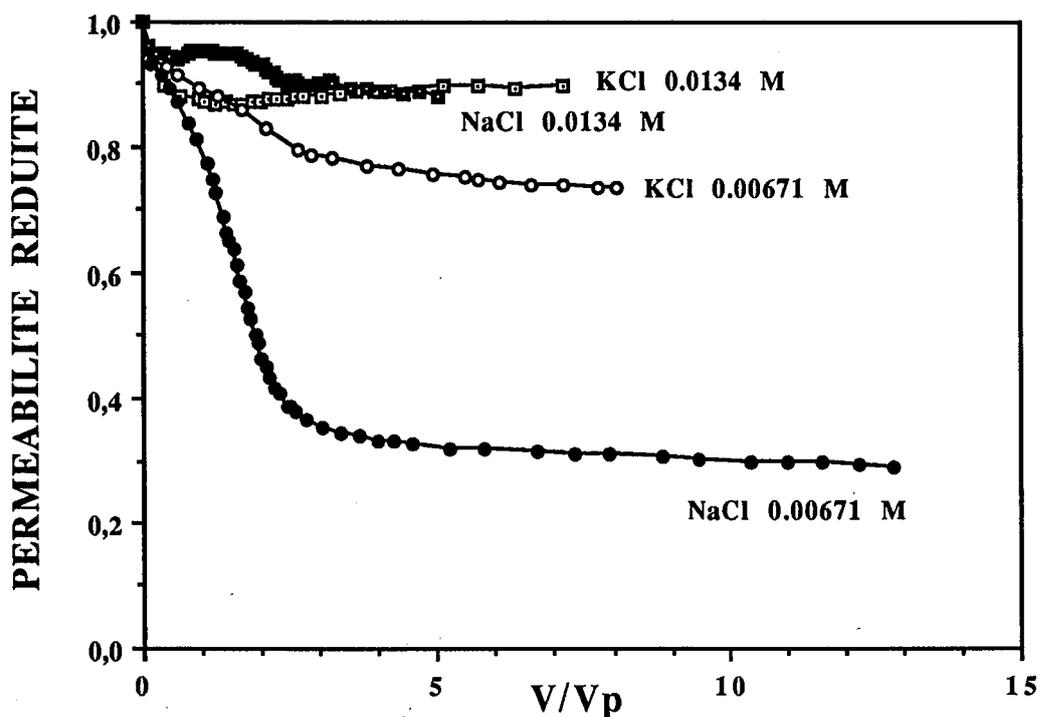
Injecté: voir légende, à pH=6



**Figure 3.26- Choc de salinité à pH neutre:  
comparaison des perméabilités, en milieu potassium ou sodium.**

Initial: KCl ou NaCl 671 meq/l, à pH=6

Injecté: voir légende, à pH=6



Du point de vue de la perméabilité (Fig. 3.26), on remarque que lorsqu'on injecte une solution à 13.4 meq/l l'endommagement est relativement limité ( $K/K_i \approx 0.9$ ), aussi bien en milieu KCl qu'en milieu NaCl. En fait, cette salinité n'est pas vraiment déstabilisante. Par contre, l'injection d'une solution à 6.71 meq/l conduit, quel que soit la nature KCl ou NaCl du milieu, à un endommagement important. Dans ce cas, lorsque la solution injectée produit une déstabilisation, il semble que l'endommagement est plus important en milieu sodique qu'en milieu potassique. Ce résultat est en accord avec les résultats des tests de floculation (§ 3-1.2), qui suggèrent que le cation potassium a un pouvoir stabilisant bien plus important que le cation sodium.

De plus, en portant les valeurs de perméabilité réduite, mesurées après 5 Vp passés, en fonction de la salinité injectée, on observe (Fig. 3.28) que la réduction de perméabilité est limitée ( $K/K_i \geq 0.9$ ) lorsque la salinité injectée est supérieure à une certaine "salinité critique", puis devient très importante, et augmente fortement avec la salinité, lorsque la salinité injectée est inférieure à cette salinité critique:

- en milieu NaCl, la "salinité critique en écoulement" se situe autour de 10 meq/l. En effet, à 13.4 meq/l la perméabilité relative est voisine de  $K/K_i \approx 0.9$ , alors qu'à 6.71 meq/l elle n'est plus que de  $K/K_i = 0.3$ .

- en milieu KCl, la salinité critique en écoulement est plus faible qu'en milieu NaCl, puisque, à 6.71 meq/l, la perméabilité relative est encore assez élevée  $K/K_i \approx 0.8$ . Elle devrait se situer aux alentours de 7 meq/l.

En conclusion, pour un choc de salinité à pH neutre, la nature potassique ou sodique des solutions injectées affecte peu l'élévation du pH, qui est semblable dans les deux cas. Par contre, pour une même diminution de la salinité, l'endommagement est plus important en milieu NaCl qu'en milieu KCl.

• *Analyse, par diffraction X, des argiles collectées en sortie de milieu poreux*

Certains chocs de salinité conduisent non seulement à une réduction de perméabilité importante, mais également à une production de fines en sortie de milieu poreux. Ces chocs sont ceux pour lesquels la solution injectée est à très faible salinité ou correspond à de l'eau pure. Ainsi, en milieu NaCl, on a observé un relargage de fines dans le cas d'une injection de NaCl 6.71 meq/l et pour l'injection d'eau pure. En milieu KCl, seule l'injection d'eau pure a permis de collecter des fines dans l'effluent. Le tableau 3.10 montre la nature des argiles collectées, déterminée par diffraction aux rayons X, sur préparations orientées. Ces argiles sont principalement constituées d'un mélange d'illite et d'interstratifié illite-montmorillonite, de kaolinite et de vermiculite. L'interstratifié illite-montmorillonite n'avait pas été détecté dans l'analyse du grès brut (cf. Chap. 2). En fait, il pourrait s'agir d'illite ayant subi des altérations causées par un séjour prolongé en milieu NaCl concentré.

Figure 3.27- Choc de salinité à pH neutre: Comparaison des pH transitoires en fonction de la salinité injectée, en milieu KCl ou NaCl.

Eau en place: KCl ou NaCl 671 meq/l

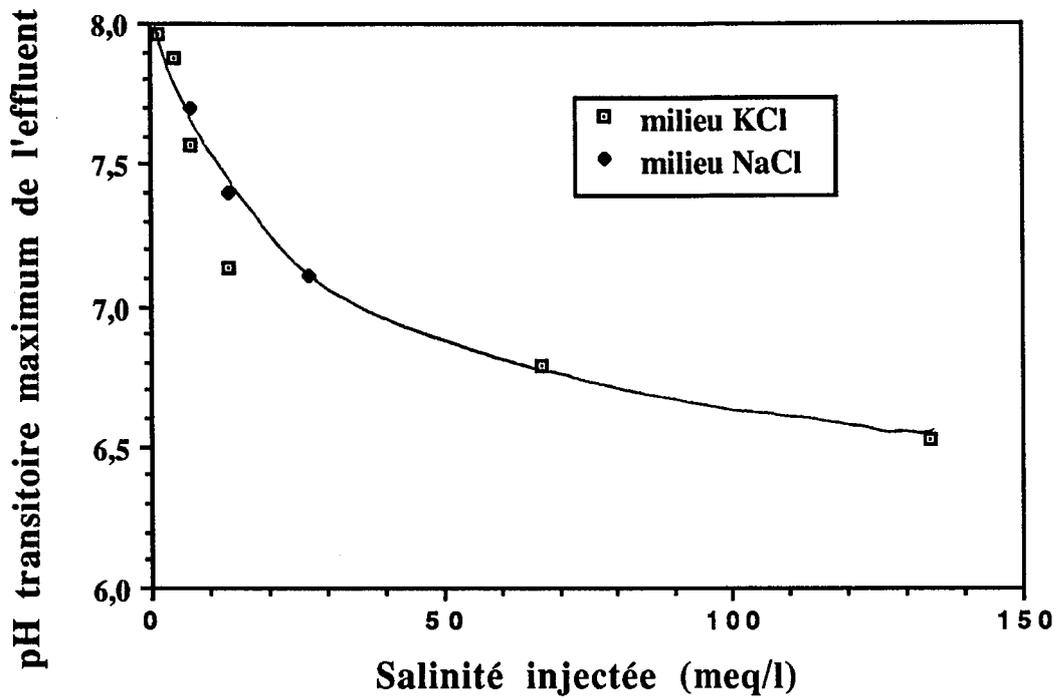
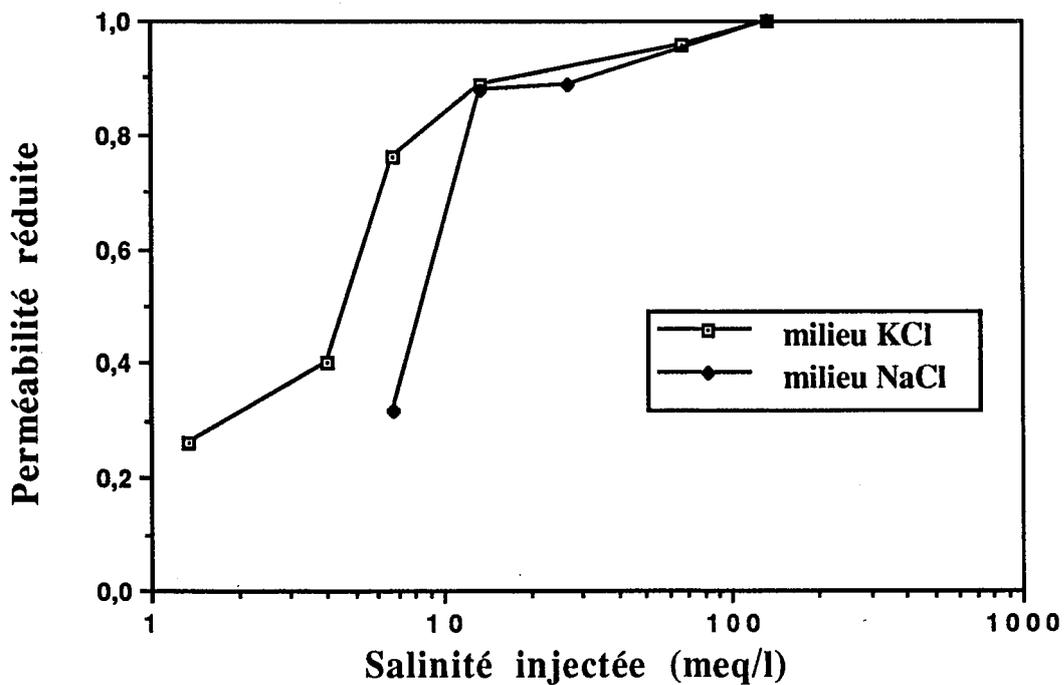


Figure 3.28- Choc de salinité, à pH neutre: Comparaison des perméabilités réduites, pour 5 Vp élués, en fonction de la salinité injectée, en milieu KCl ou NaCl.

Eau en place: KCl ou NaCl 671 meq/l



**Tableau 3.10- Nature des argiles recueillies en sortie de milieu poreux, au cours des chocs de salinité à pH neutre.**

(les croix indiquent la proportion relative d'un minéral, d'une carotte à une autre).

Carotte	P3	P4	P5
En place:	NaCl 671 meq/l	NaCl 671 meq/l	NaCl puis KCl 671 meq/l
Injecté:	NaCl 6.71 meq/l	Eau pure	Eau pure
Kaolinite		+++	
Illite		++	++
Int. Illite-Montmorillonite	++++	++++	+++
vermiculite	traces	+	+

En effet, on remarque que seules les carottes ayant été conditionnées en milieu NaCl (carottes P3, P4 et P5) donnent lieu à un relargage de fines (cf. Tableau 3.7). Ce conditionnement, en milieu NaCl 671 meq/l, peut provoquer une désorption du potassium interfoliaire de l'illite, au moins sur les sites placés aux bords des feuillets. Le remplacement des cations potassium par des cations sodium, plus hydratés, entraîne alors une élévation de la distance interfoliaire de l'illite, et peut même conférer à l'argile des possibilités de gonflement.

Pour les carottes P3 et P4, en milieu NaCl, les diffractogrammes obtenus sont assez semblables. Seule la quantité de matière diffère, car on a recueilli plus d'argiles lors de l'injection d'eau pure (P4).

La carotte P5, qui a été successivement conditionnée, d'abord en milieu NaCl 671 meq/l, puis en milieu KCl 671 meq/l, présente un diffractogramme un peu différent de celui de la carotte P4: pour l'injection d'eau pure, on détecte moins d'interstratifié illite-montmorillonite en milieu KCl qu'en milieu NaCl, et on ne détecte pas de kaolinite en milieu potassique tandis qu'on en trouve en milieu sodique. On peut penser que le séjour de la carotte P5 en milieu KCl a permis à l'illite de regagner une partie de ces cations potassium interfoliaires, perdus au cours du séjour précédent en milieu NaCl, ce qui fait que l'on détecte moins d'interstratifié illite-montmorillonite sur la carotte P5, comparativement à la carotte P4.

Cette analyse permet donc de constater une nouvelle fois le pouvoir stabilisant plus important du potassium par rapport au sodium.

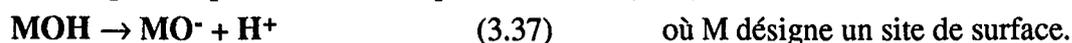
### 3-2.1.2 Passage d'un milieu sodique à un milieu potassique, à iso-salinité et iso-pH

Les hypothèses avancées, quant à l'influence de la nature potassique ou sodique des solutions injectées, sont confirmées par l'expérience suivante: à l'instant  $t=0$ , on injecte une solution de KCl à 671 meq/l et  $\text{pH}=6$ , dans un milieu (carotte P5), où circule initialement une solution de NaCl à même concentration et même pH. L'expérience est menée à un débit de  $10 \text{ cm}^3/\text{h}$ . On constate (Fig. 3.29) que le pH de l'effluent diminue, jusqu'à atteindre un palier à  $\text{pH}\approx 5$ , et que, simultanément, la perméabilité du milieu augmente de 15.6 mD à 22 mD, après 5 Vp injectés, soit une augmentation de 41%.

Cette diminution du pH, qui est synonyme d'une augmentation de la concentration en  $\text{H}^+$  dans la solution, est un phénomène transitoire, qui peut s'expliquer par la combinaison de deux mécanismes:

- d'une part, l'injection de potassium provoque un échange avec les cations sodium initialement adsorbés. Mais, comme l'affinité de l'argile pour le potassium est plus grande que pour le sodium, la fraction de potassium à la surface doit être plus importante que la fraction initiale de sodium à la surface. D'où un échange cationique supplémentaire entre les potassiums en solution et les protons initialement à la surface, ce qui se traduit par un relargage de  $\text{H}^+$  en solution et, donc, par une diminution transitoire du pH.

- d'autre part, à même salinité, la charge négative de surface, développée en milieu KCl, est supérieure à celle relative au milieu NaCl, pour  $\text{pH} \leq 8$  (cf. § 3-1.1). En conséquence, lorsqu'on passe d'un milieu sodique à un milieu potassique, à iso-salinité et iso-pH, il se produit une augmentation de la quantité de sites dissociés, suivant une réaction, que l'on peut schématiser par la réaction (3.37):



Cette réaction (3.37) montre que cette dissociation supplémentaire des sites de surface implique une augmentation transitoire de la concentration en  $\text{H}^+$  dans la solution et, donc, une diminution transitoire du pH.

Quant à l'augmentation de la perméabilité, elle relève aussi de deux facteurs:

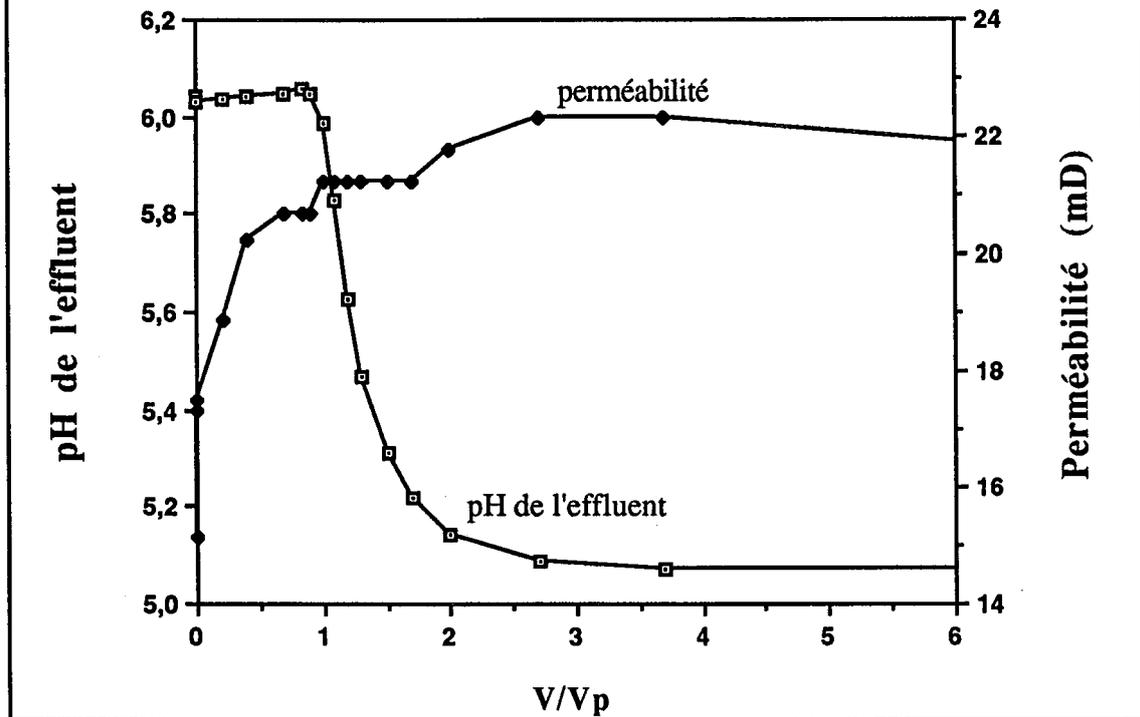
- d'une part, le potassium injecté est plus stabilisant que le sodium en place,
- d'autre part, le diagramme de stabilité du grès à meule (cf. § 3-1.2) montre que la zone de stabilité correspond à des salinités élevées et des pH faibles. D'où, pour une salinité élevée et constante au cours de l'expérience, la diminution du pH améliore la stabilité.

Ces résultats sont donc cohérents avec l'image physico-chimique du milieu poreux que nous proposons. A noter que de tels effets "stabilisants" du pH ont déjà été observés, lors de l'injection de solutions acides dans les milieux poreux, pour les re-stabiliser, sans qu'une interprétation précise n'en soit donnée (Leone et Scott, 1988).

**Figure 3.29- Passage d'un milieu sodique à un milieu potassique, à iso-salinité et iso-pH.**

En place: NaCl 671 meq/l, à pH=6

Injecté: KCl 671 meq/l, à pH=6.



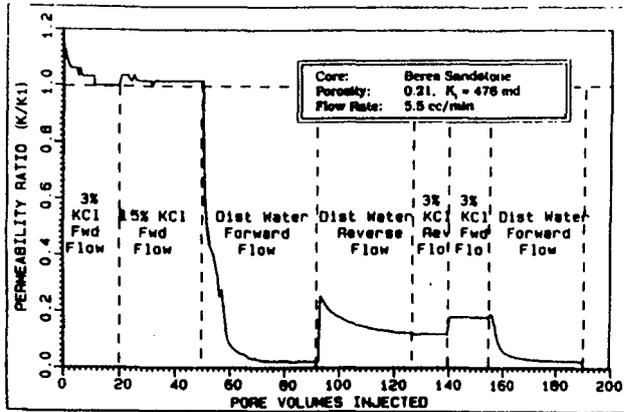
### 3-2.1.3 Restauration de la perméabilité, après un choc de salinité

Azari et Leimkuhler (1990) ont effectué des chocs de salinité par injection d'eau pure ("water-shock") sur du grès de Berea et du grès de Casper, qui sont deux grès argileux contenant essentiellement de la kaolinite et de l'illite. Pour restaurer la perméabilité du milieu poreux endommagée par le choc de salinité à l'eau, ils préconisent l'injection d'eau pure en sens inverse de l'écoulement, suivie d'une injection de solution à forte salinité (KCl 400 meq/l) également en sens inverse de l'écoulement. Pour les deux grès, ils constatent une restauration partielle de la perméabilité (récupération d'environ 10% de la perméabilité initiale avant le choc: Fig. 3.30).

La figure 3.31 montre le résultat d'un tel schéma d'injection dans le cas du grès à meule. La solution à forte salinité est constituée de KCl 671 meq/l à pH=6, et la solution à faible salinité est une solution de KCl 1.34 meq/l à pH=6. On constate que, après que le choc de salinité a provoqué une réduction importante de la perméabilité ( $K/K_i=0.25$ ), ni une diminution du débit, ni l'injection de la faible salinité en sens inverse de l'écoulement ne permettent de restaurer, même transitoirement, la perméabilité. On constate cependant une légère amélioration de la perméabilité (+6%) pour l'injection de la forte salinité en sens inverse de l'écoulement. Enfin, une injection d'eau pure montre que le grès est encore sensible à l'eau mais que sa perméabilité, déjà fortement réduite, ne diminue pratiquement plus.

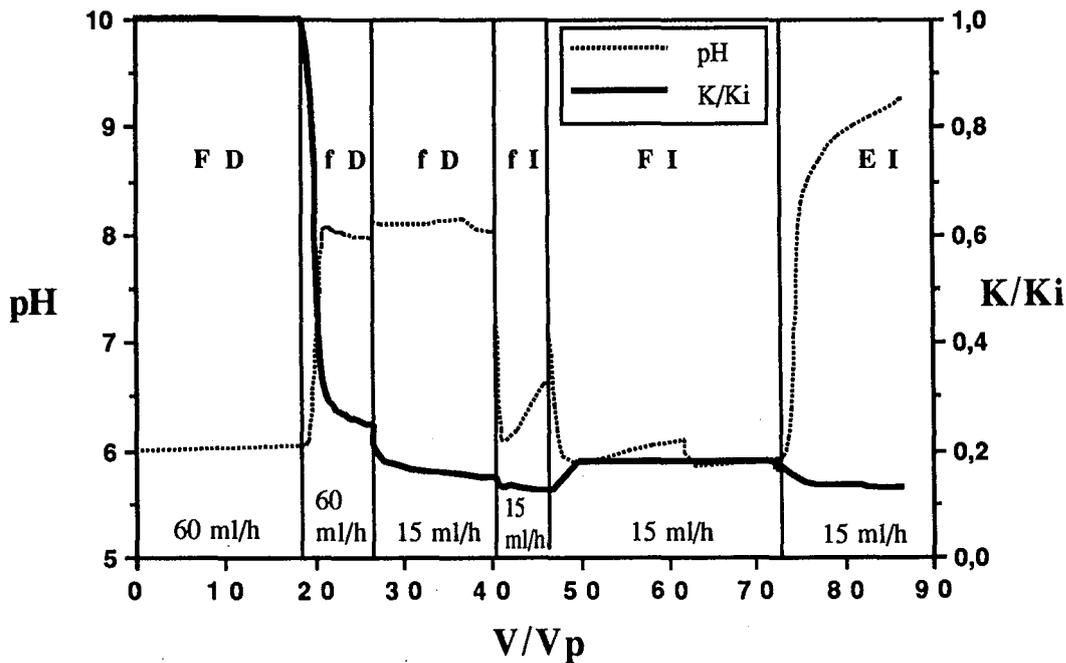
**Figure 3.30- Restauration de perméabilité par inversion du sens de l'écoulement, sur du grès de Berea (Azari et Leimkuhler, 1990).**

Fwd Flow, Forward Flow: sens direct de l'écoulement  
 Rev Flow, Reverse Flow: sens inverse de l'écoulement  
 Dist Water, Distilled Water: eau pure.



**Figure 3.31- Restauration de perméabilité, par inversion du sens de l'écoulement, pour le grès à meule.**

F D: forte salinité, injectée dans le sens direct de l'écoulement  
 f D: faible salinité, injectée dans le sens direct de l'écoulement  
 f I: faible salinité, injectée en sens inverse de l'écoulement  
 F I: forte salinité, injectée en sens inverse de l'écoulement  
 E I: Eau pure, injectée en sens inverse de l'écoulement.



### 3-2.2- Expériences en écoulement, à pH basique

Les chocs de salinité à pH basique consistent à injecter des solutions de KCl ou de NaCl, à faible salinité et à pH=10.5, dans un milieu poreux, où circule initialement une solution de KCl ou de NaCl, à forte salinité (671 meq/l) et à pH=10.5 .

Les caractéristiques des carottes utilisées, en milieu basique, figurent au tableau 3.11. Toutes les expériences sont effectuées à un débit de 60 cm<sup>3</sup>/h.

**Tableau 3.11- Caractéristiques des carottes utilisées à pH basique.**

Carotte	Diamètre (cm)	Longueur (cm)	Volume poreux (cm)	Solution injectée à 671 meq/l	Perméabilité initiale (mD)	Nombre de mélangeurs J
P6	3.85	7.0	16.81	KCl à pH=10.5	74.7	8
P7	3.85	7.015	16.46	KCl à pH=10.5	68.8	15
P8	3.85	7.01	16.34	KCl à pH=6.0	37.5	19
				KCl à pH=10.5	43.3	13

#### 3-2.2.1 Expérience préliminaire: injection alcaline à isosalinité.

Le diagramme de stabilité du grès à meule (§ 3-1.2) montre qu'une élévation de pH à salinité constante peut conduire, dans certains cas, au passage d'une zone de floculation (à pH neutre) vers une zone de dispersion (à pH basique).

Dans le cas des chocs de salinité, on veut que le milieu poreux soit initialement soumis à des conditions stabilisantes de pH et de salinité. On doit donc vérifier que les conditions initiales choisies pour les chocs de salinité (671 meq/l et pH=10.5) sont bien stabilisantes pour le milieu poreux. A cet effet, on effectue une expérience d'injection alcaline à isosalinité, qui consiste à injecter une solution de KCl à 671 meq/l et pH=10.5 dans un milieu où circule initialement une solution de KCl à même salinité (671 meq/l) mais à pH=6 .

Les résultats de cette expérience (Fig. 3.32) montrent que la perméabilité du milieu est peu affectée par l'injection alcaline puisqu'elle se maintient à une valeur à peu près constante, autour de 40 mD, même après 250 Vp injectés. En outre, on ne détecte pas de fines dans l'effluent. Toutefois, l'injection d'un traceur (KI) avant et après l'injection alcaline montre une légère modification des caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux (Fig. 3.33). En effet, le nombre de mélangeurs équivalents, J, de la carotte (carotte P8) diminue après l'injection alcaline: on passe de J=19 en milieu KCl 671 meq/l à pH=6, à J=13 en milieu KCl 671 meq/l à pH=10.5 .

Figure 3.32- Injection alcaline à isosalinité: évolution du pH et de la perméabilité.

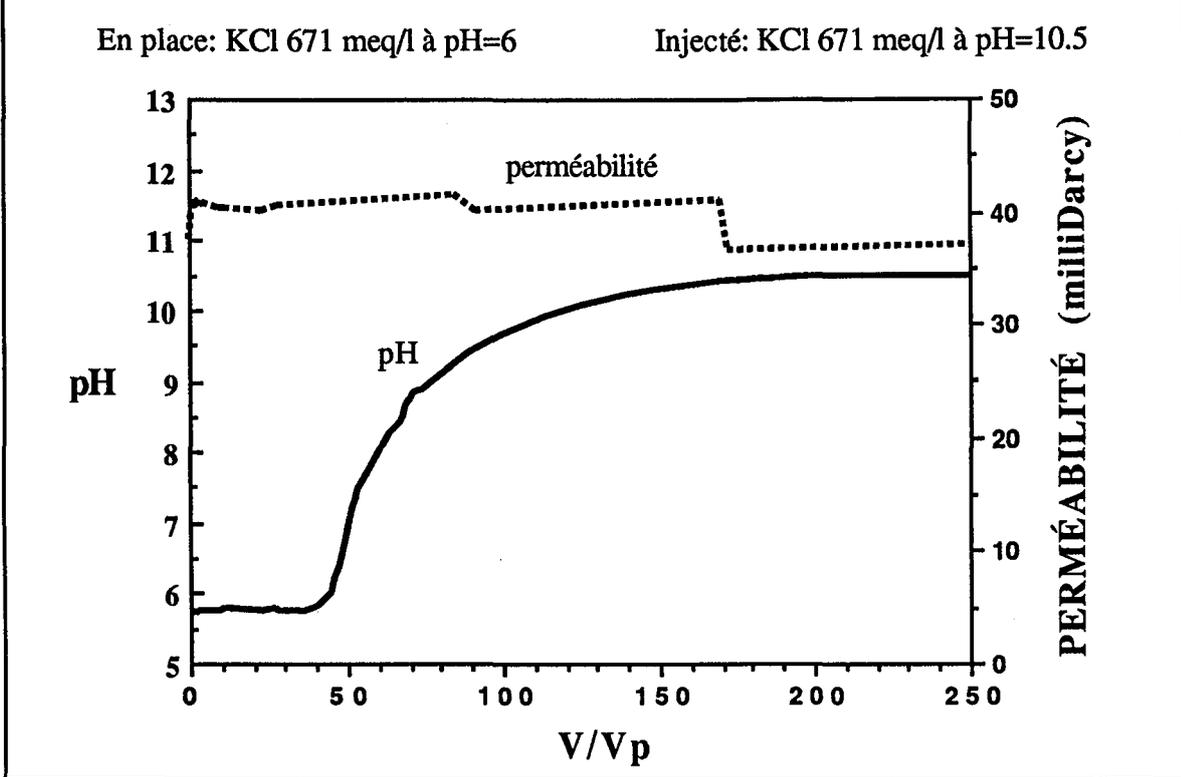
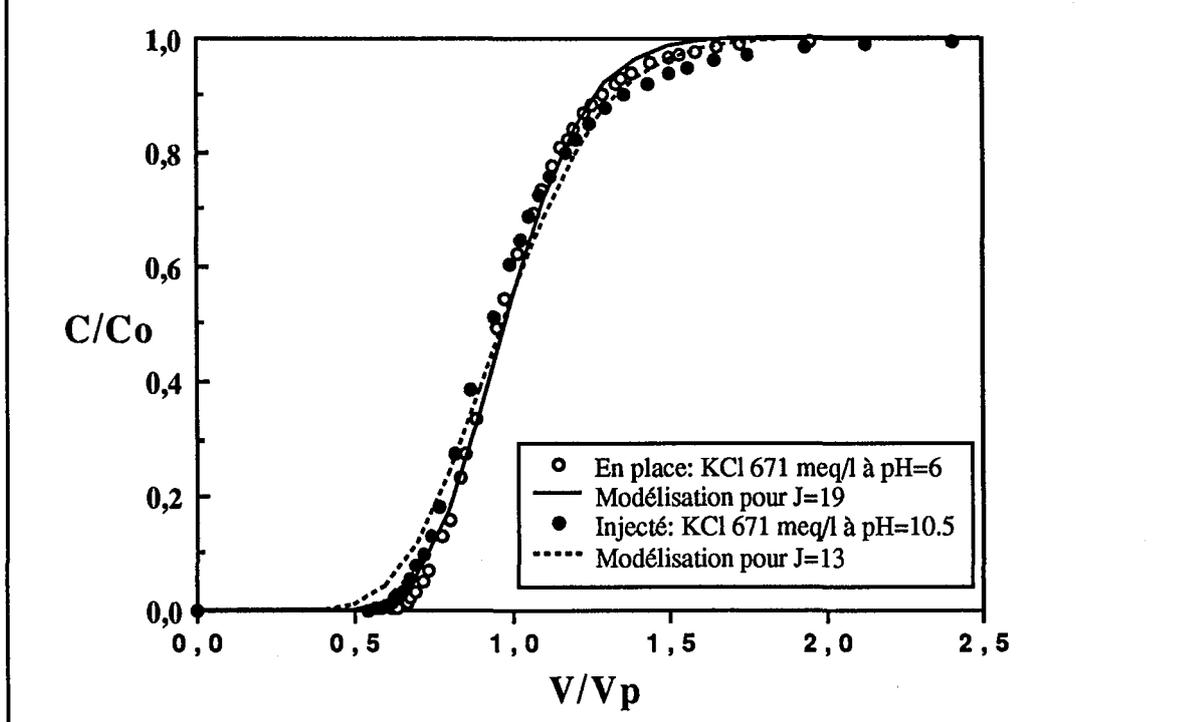


Figure 3.33- Injection alcaline à isosalinité: évolution des courbes d'élution de traceur.



Cependant, dans le cadre de nos expériences où la perméabilité est considérée comme le principal indicateur d'endommagement, on peut supposer que les conditions de 671 meq/l à pH=10.5 sont des conditions stabilisantes puisqu'elles ne modifient pas la perméabilité du milieu même si elles provoquent une légère variation de la dispersion hydrodynamique.

On peut remarquer également que, pour cette injection alcaline, le front de pH est retardé puisque la percée du pH n'a lieu que vers 40 Vp (Fig. 3.32). Ce retard correspond à une consommation d'ions OH<sup>-</sup> par le milieu poreux. En effet, si l'on se réfère à la courbe de titrage du grès à meule en milieu KCl 671 meq/l (§ 3-1.1: fig. 3.1), la charge négative de surface doit augmenter d'environ 0.76 meq/100g entre pH=6 et pH=10.5. L'injection alcaline provoque donc une dissociation des sites de surface, qui se traduit par une consommation d'ions OH<sup>-</sup>. Cependant, la quantité de OH<sup>-</sup> réellement consommés au cours de l'expérience est de 0.42 meq/100g, soit largement inférieure à ce que prévoit la courbe de titrage. Ce résultat n'est pas vraiment surprenant. En effet, on a déjà émis quelques réserves quant à la validité des résultats de titrage à pH basique (§ 3-1.1) car, au-delà de pH>9, les phénomènes de dissolution perturbent les expériences et conduisent à une surévaluation de la charge de surface. Sachant que la capacité d'échange du grès est voisine de CEC=1.6 meq/100g à pH=6, on trouve donc, pour l'injection alcaline, une capacité d'échange proche de CEC≈2 meq/100g à pH=10.5. Cette CEC correspond, grosso modo, à l'évaluation de la CEC maximale que l'on avait calculée en considérant que la CEC maximale à pH basique est proche de la CEC à pH voisin de la neutralité augmentée d'un tiers de sa valeur (§ 3-1.1).

### 3-2.2.2 Choc de salinité à pH basique

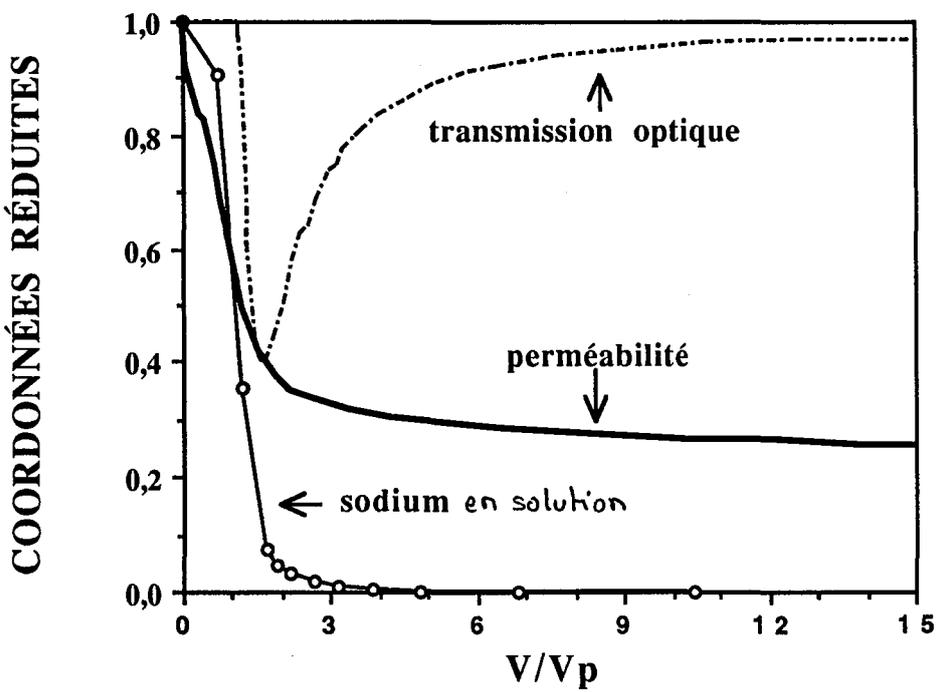
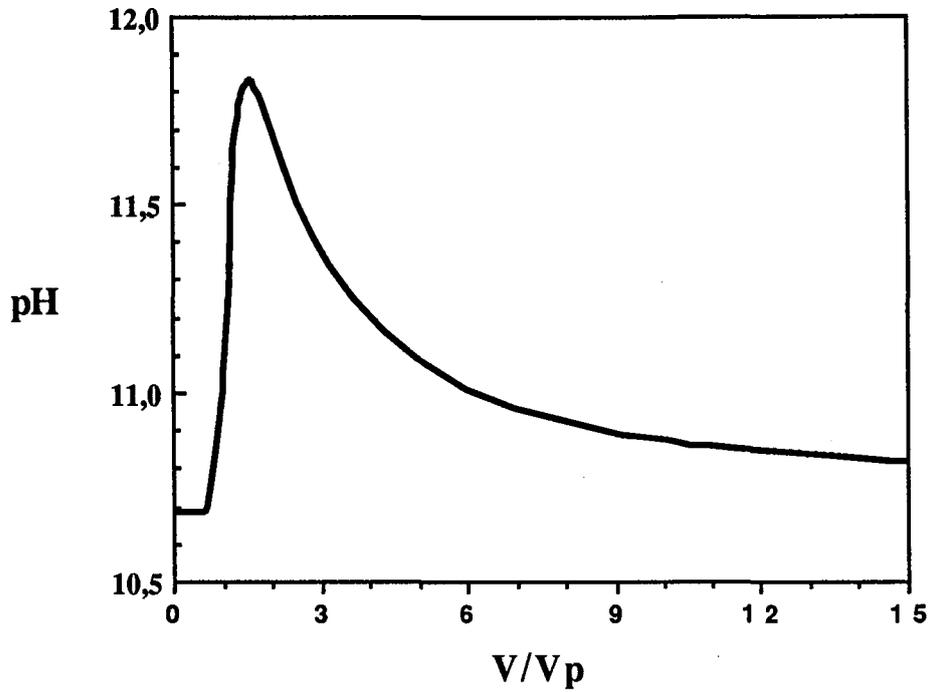
Après s'être assuré que l'eau en place (671 meq/l et pH=10.5) était stabilisante, on a effectué les chocs de salinité à pH basique. Les résultats sont portés au tableau 3.12.

A titre d'exemple, la figure 3.34 montre le cas d'un choc de salinité effectué en milieu NaCl, à pH basique, avec une salinité injectée 100 fois plus faible que la salinité en place. Les variations de pH, perméabilité, concentrations en cations et transmission optique observées au cours de cette expérience sont caractéristiques de ce qui est observé dans tous les autres chocs de salinité du tableau 3.12. On constate que, comme dans le cas des chocs de salinité à pH neutre, les chocs de salinité à pH basique conduisent à des élévations transitoires de pH et à des diminutions persistantes de la perméabilité. Cependant, alors que les variations de pH, à pH voisin de la neutralité, se produisent sous forme d'un échelon de pH, l'élévation transitoire du pH en milieu basique a la forme d'un pic assez étroit, dont le maximum se situe vers 2 Vp.

Figure 3.34- Choc de salinité à pH basique en milieu NaCl.

En place: NaCl 671 meq/l à pH=10.5

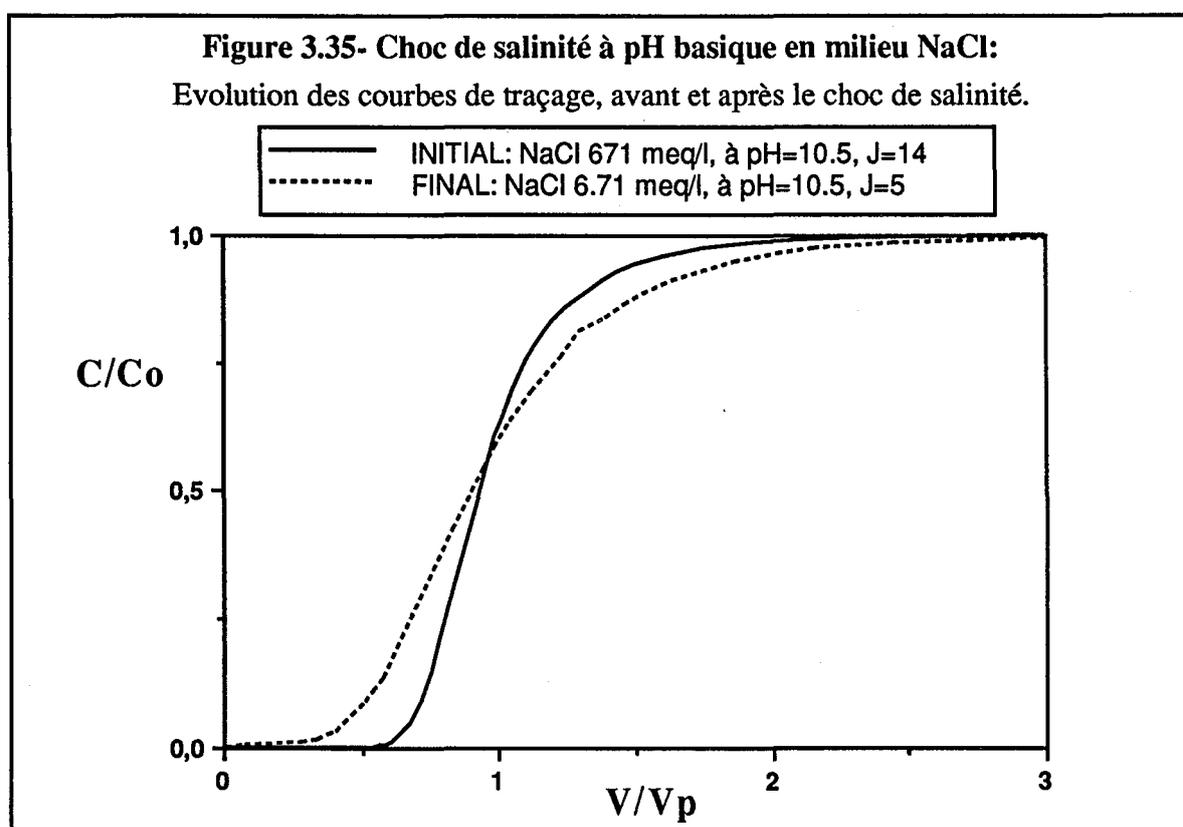
Injecté: NaCl 6.71 meq/l à pH=10.5



Par contre, dès l'injection de la solution à faible salinité, la perméabilité décroît fortement, puis atteint un plateau à perméabilité constante après 3  $V_p$  passés comme dans le cas des chocs à pH neutre.

On remarque aussi que, simultanément à l'élévation du pH et à la diminution de la salinité, la transmission optique de l'effluent diminue, ce qui indique la présence de particules en suspension, et atteint son minimum lorsque le pH est à sa valeur la plus élevée.

En outre, les injections de traceur (NaI), effectuées avant et après l'expérience de la figure 3.34, montrent que les propriétés hydrodynamiques de la carotte (carotte P8) sont largement modifiées par le choc de salinité dans le sens d'une dispersion plus importante (Fig. 3.35). En effet, le nombre de mélangeurs équivalents, qui était égal à  $J=14$  en milieu NaCl 671 meq/l, diminue après le choc de salinité et passe à  $J=5$  en milieu NaCl 6.71 meq/l.



**Tableau 3.12- Chocs de salinité à pH basique:  
Concentration critique en écoulement en milieu KCl ou NaCl à pH basique.**

Solution en place: KCl ou NaCl 671 meq/l, à pH=10.5  
 Solution injectée: KCl ou NaCl à la concentration indiquée dans le tableau, à pH=10.5

Carotte	Solution injectée (meq/l)	pH transitoire maximum	perméabilité relative, K/Ki, après 5 Vp élués
P6	KCl 134	11.09	1.00
P6	KCl 67.1	11.22	0.96
P8	KCl 26.8	11.28	0.78
P6	KCl 13.4	11.41	0.77
P7	KCl 6.71	11.64	0.47
P8	NaCl 6.71	11.65	0.29

• *Élévation du pH*

La figure 3.36 montre l'évolution du pH de l'effluent pour chaque choc de salinité à pH basique. Comme pour les chocs à pH neutre, le pH transitoire maximum augmente lorsque la salinité injectée diminue. De plus, si on compare les élévations maximales du pH,  $\Delta pH$ , c'est-à-dire la différence entre le pH transitoire maximal et le pH initial de l'effluent (éq. 3.38), pour les chocs à pH neutre et ceux à pH basique, on observe que ces élévations de pH sont du même ordre de grandeur (Tableau 3.13). Cependant, malgré toutes ces similitudes, il est clair que la quantité de  $H^+$  consommés, mise en jeu pendant les élévations de pH transitoires, est plus faible pour les chocs à pH basique que pour les chocs à pH neutre. En effet, non seulement l'ordre de grandeur des concentrations en  $H^+$  est plus faible (environ 30000 fois plus faible) à pH basique qu'à pH neutre, mais aussi la durée de la période transitoire est très réduite à pH basique (autour de 3-5 Vp) tandis qu'elle est extrêmement longue à pH neutre (largement supérieure à 10 Vp).

**Tableau 3.13- Elévations maximales du pH au cours des chocs de salinité.  
 $\Delta pH = pH_{\text{maximum}} - pH_{\text{initial}}$  (3.38)**

Salinité injectée (meq/l)	$\Delta pH$ pour $pH_{\text{initial}}=6$	$\Delta pH$ pour $pH_{\text{initial}}=10.5$
KCl 134	0.53	0.59
KCl 67.1	0.79	0.72
KCl 13.4	1.14	0.91
KCl 6.71	1.57	1.14
NaCl 6.71	1.70	1.15

Figure 3.36- Choc de salinité à pH basique en milieu potassium:  
Evolution du pH de l'effluent.

Initial: KCl 671 meq/l, à pH=10.5

Injecté: voir légende, à pH=10.5

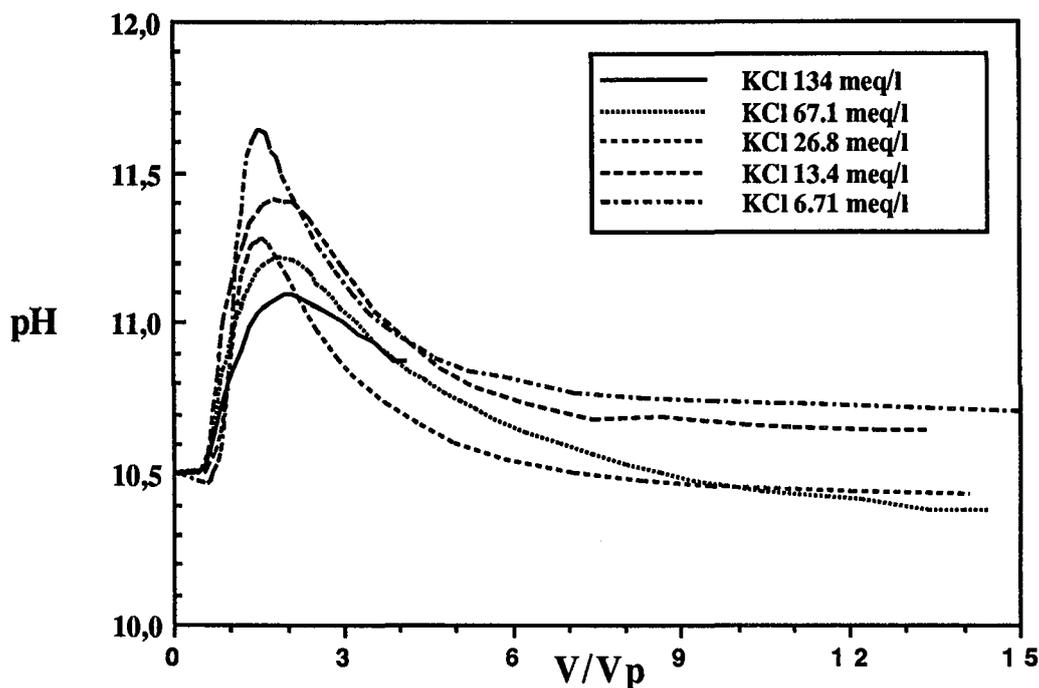
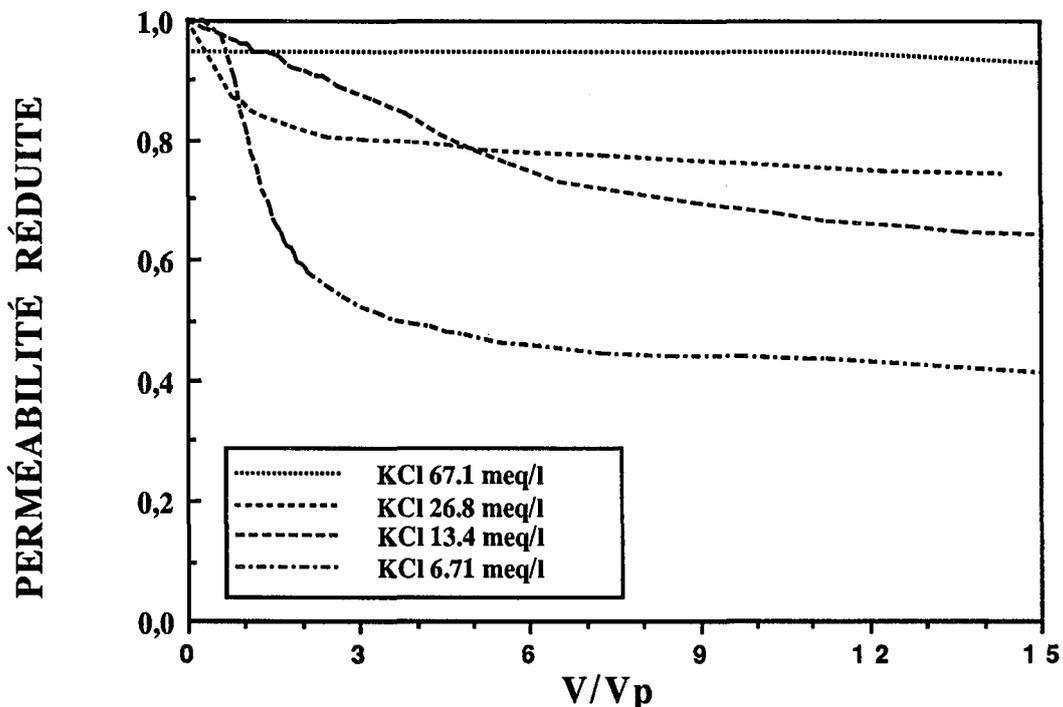


Figure 3.37- Choc de salinité à pH basique en milieu potassium:  
Evolution de la perméabilité réduite.

Initial: KCl 671 meq/l, à pH=10.5

Injecté: voir légende, à pH=10.5

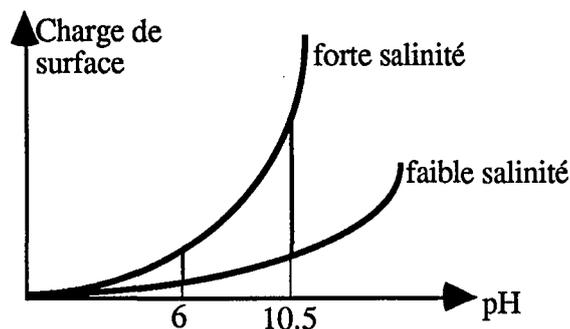


Dans le cas des chocs à pH neutre, on a supposé que l'élévation transitoire du pH était due d'une part à l'échange cationique  $H^+/K^+$  (ou  $H^+/Na^+$ ) et d'autre part à une diminution de la charge de surface.

Concernant l'échange  $H^+/K^+$  (ou  $H^+/Na^+$ ), comme la concentration de  $K^+$  (ou de  $Na^+$ ) en solution diminue au cours du choc, la fraction de potassium (ou de sodium) à la surface doit également diminuer. Cependant, on peut remarquer que la fraction de potassium en solution est très proche de 1, surtout à pH basique où la concentration en  $H^+$  est extrêmement faible. Ainsi, à pH basique, que l'on soit dans des conditions de forte ou de faible salinité, la fraction de potassium en solution est très voisine de 1 et par conséquent la fraction de potassium à la surface devrait être aussi égale à 1 tout au long du choc de salinité. Cela implique que, si la CEC est constante au cours du choc, alors la quantité de potassium désorbé ou de proton fixé est pratiquement nulle, ce qui conduit à une élévation transitoire du pH de durée extrêmement courte puisque la quantité de cations échangés est très faible.

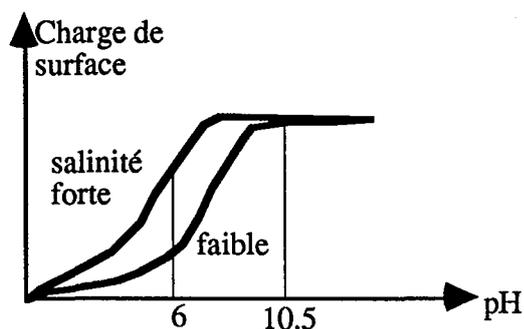
Concernant la charge de surface, d'après les courbes de titrage du grès à meule, la diminution de la salinité implique une diminution de la charge de surface et, donc, une consommation d'ions  $H^+$ . De plus, toujours selon les résultats de titrage, l'écart entre les courbes de titrage, en fonction de la salinité, s'amplifie au fur et à mesure que le pH s'élève (Fig. 3.38). Il en résulte que la quantité de  $H^+$  consommés, par la neutralisation des sites de surface, devrait être plus grande à pH basique qu'à pH neutre. Or, c'est exactement le contraire qui est observé expérimentalement.

**Figure 3.38- Variation de l'écart, entre les courbes de titrage expérimentales suivant la salinité, en fonction du pH (schéma).**



En fait, on a déjà émis des doutes quant à la validité des résultats expérimentaux de titrage, à pH basique. Dans le cas de l'injection alcaline à iso-salinité, on a même avancé l'hypothèse que la CEC à pH=10.5 était proche de la CEC maximale du grès (§ 3-2.2.1, fig. 3.32), ce qui implique que la charge de surface est maximale, constante et indépendante de la salinité pour  $\text{pH} \geq 10.5$  (Fig. 3.39). Dans ce cas, il n'y a pas de consommation d'ions  $\text{H}^+$  et donc pas d'élévation transitoire du pH, due à une diminution de la charge de surface, puisque celle-ci est constante.

**Figure 3.39- Allure schématique des courbes de titrage, en supposant qu'on a atteint la capacité d'échange maximale à  $\text{pH}=10.5$ .**



En conclusion, les hypothèses que l'on peut avancer pour expliquer la diminution de la quantité de  $\text{H}^+$  consommés au cours des chocs à pH basiques par rapport aux chocs à pH neutre sont de deux ordres:

- d'un côté, comme la fraction de potassium (ou de sodium) en solution est pratiquement égale à 1 tout au long du choc à pH basique, alors sa fraction à la surface est également constante et égale à 1, ce qui implique qu'il y a très peu ou pas du tout d'échange entre les protons et les cations potassium (ou sodium).

- d'un autre côté, de nombreux indices portent à croire que la CEC est maximale et pratiquement indépendante du pH et de la salinité au moins pour  $\text{pH} \geq 10.5$ . En conséquence, il ne se produit pas ou peu de consommation d'ions  $\text{H}^+$ , induite par la neutralisation d'une partie de la charge de surface.

Ces interprétations qualitatives seront reprises dans la modélisation (§ 3-2.3).

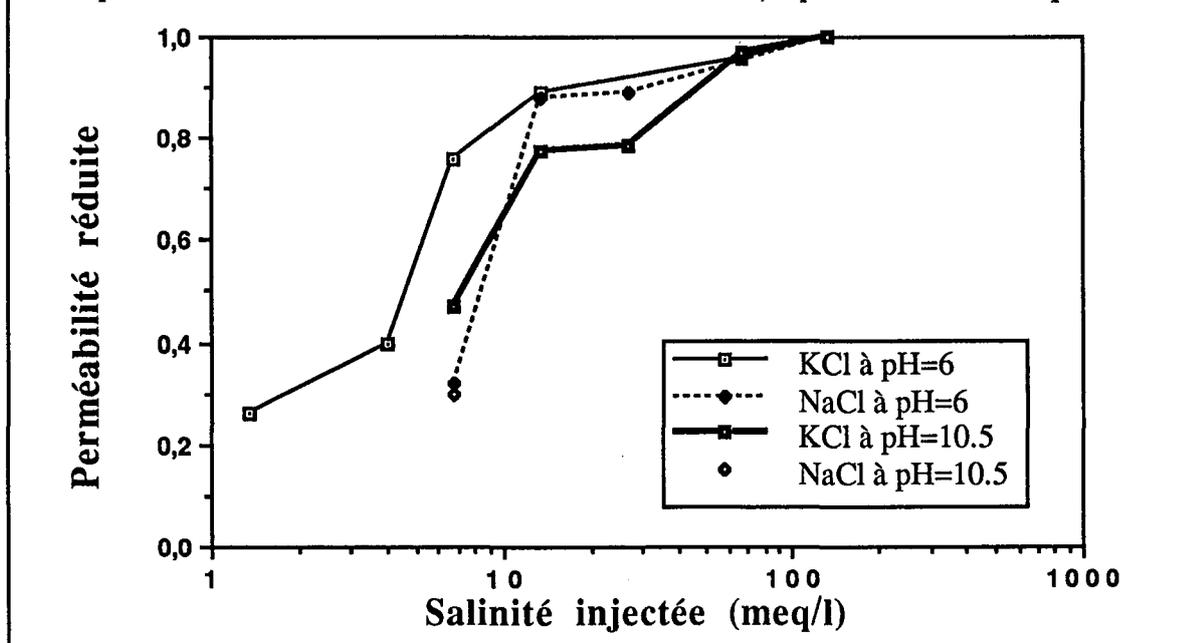
• *Diminution de la perméabilité*

On a constaté que la diminution de la perméabilité au cours des chocs à pH basique était qualitativement semblable à celle obtenue à pH neutre. Quantitativement, on observe que, pour une salinité injectée supérieure ou égale à 67.1 meq/l, il ne se produit pas d'endommagement tant en milieu basique qu'en milieu neutre. Par contre, pour une même salinité injectée, inférieure à 67.1 meq/l, l'endommagement est plus important en milieu basique qu'en milieu neutre (Tableau 3.14 et Fig. 3.40). En ce qui concerne les salinités critiques, la concentration critique en écoulement, à pH basique (pH=10.5-12) semble environ quatre fois supérieure à celle à pH neutre (pH=6.5-8).

**Tableau 3.14- Comparaison des perméabilités réduites à 5 Vp en fonction de la salinité injectée pour les chocs de salinité à pH neutre ou basique (En place: 671 meq/l).**

Salinité injectée	K/Ki milieu neutre	K/Ki milieu basique
KCl 134 meq/l	1.00	1.00
KCl 67.1 meq/l	0.96	0.96
KCl 26.8 meq/l	-	0.78
KCl 13.4 meq/l	0.89	0.77
KCl 6.71 meq/l	0.76	0.47
NaCl 6.71 meq/l	0.32	0.29

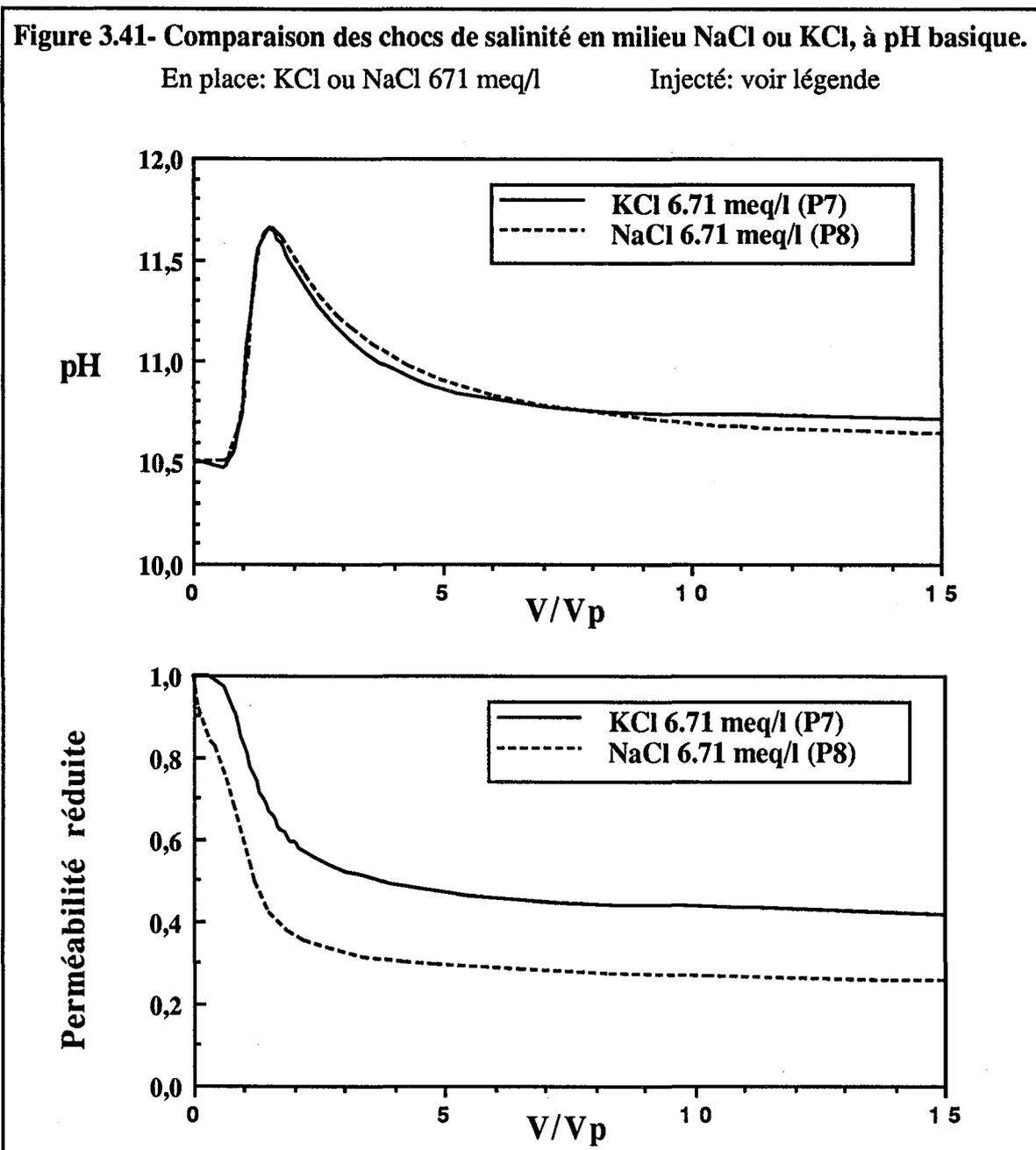
**Figure 3.40- Perméabilités réduites, pour 5 Vp élués, en fonction de la salinité injectée, pour des chocs de salinité en milieu NaCl ou KCl, à pH neutre ou basique.**



• *Comparaison des chocs de salinité, à pH basique, en milieu NaCl ou KCl*

La comparaison des variations de pH et de perméabilité, obtenues par injection d'une solution de NaCl 6.71 meq/l ou par injection d'une solution de KCl à même salinité, montre (Fig. 3.41) d'une part, que l'élévation du pH ne dépend pas de la nature sodique ou potassique de la solution, et d'autre part, que la réduction de perméabilité est plus importante en milieu NaCl qu'en milieu KCl.

Des remarques identiques ont été formulées dans le cas des chocs à pH neutre.



• *Particules d'argile dispersées et modification des courbes de traçage*

Comme dans le cas des chocs de salinité à pH neutre, on a collecté des argiles en sortie de milieu poreux pour certains chocs de salinité à pH basique. Le tableau 3.15 montre la nature des argiles recueillies, analysée par diffraction aux rayons X.

**Tableau 3.15 Nature des argiles recueillies en sortie de milieu poreux, au cours des chocs de salinité à pH basique.**

(les croix indiquent la proportion relative d'un minéral, d'une carotte à une autre).

Carotte	P7	P8	P8
En place:	KCl 671 meq/l	KCl 671 meq/l	NaCl 671 meq/l
Injecté:	KCl 6.71 meq/l	KCl 26.8 meq/l	NaCl 6.71 meq/l
Kaolinite	traces	++	++
Illite	++	+++	+++
Int. illite-montmorillonite		++	+

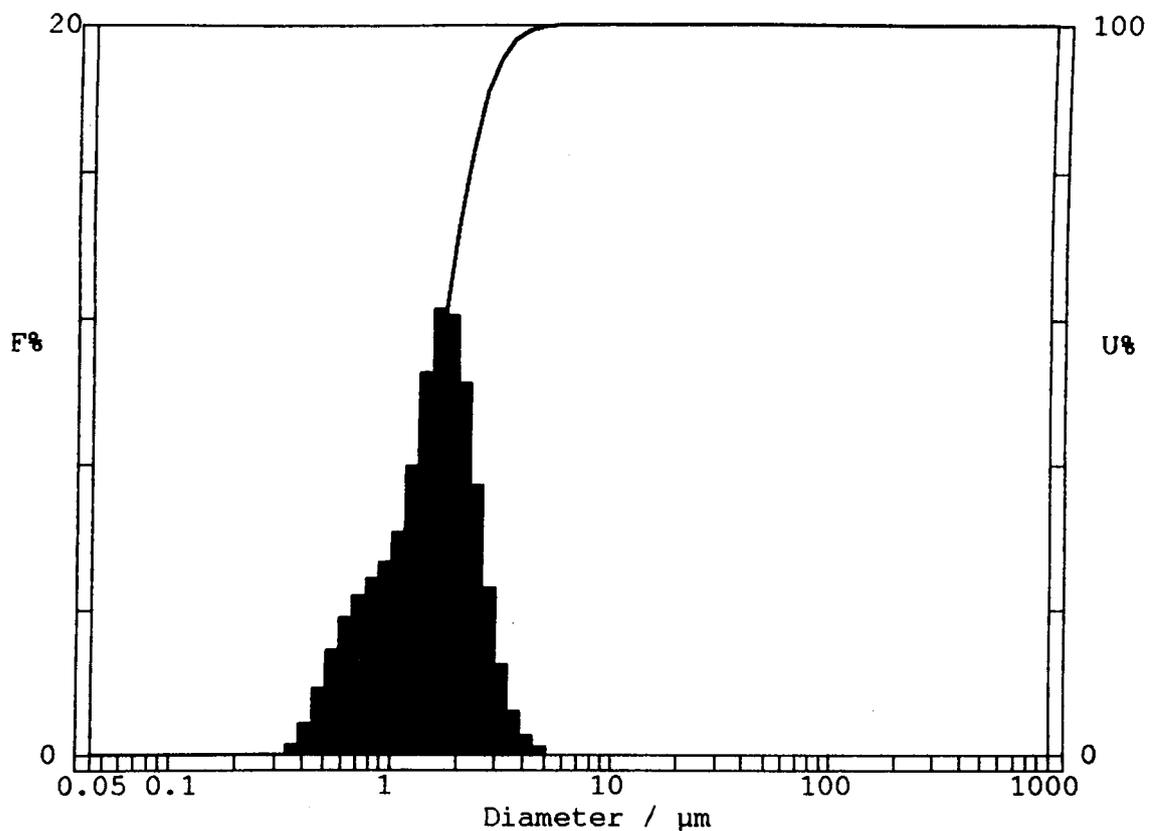
On détecte un mélange d'illite et d'interstratifié illite-montmorillonite, ainsi que de la kaolinite, comme pour les chocs à pH neutre. Cependant, alors qu'en milieu KCl à pH neutre on ne détectait pas de fines en sortie sauf dans le cas d'une injection d'eau pure, en milieu KCl à pH basique on en trouve dès que la salinité injectée est inférieure ou égale à 26.8 meq/l. En outre, on trouve des interstratifiés illite-montmorillonite, c'est-à-dire de l'illite dont la distance interfoliaire est un peu plus élevée que la normale, même lorsque le milieu poreux n'a pas été en contact avec des solutions sodiques. On peut penser que, en milieu basique, des argiles comme l'illite peuvent subir des altérations provoquées par des phénomènes de dissolution.

La présence de particules d'argile en suspension dans l'effluent montre que les réductions de perméabilité sont bien dues à une dispersion/migration des argiles du milieu poreux. On peut remarquer cependant que la transmission optique de l'effluent subit une diminution transitoire (Fig. 3.34), c'est-à-dire que le relargage de fines se produit essentiellement lorsque la salinité est faible et que le pH est à sa valeur la plus élevée. Après quoi, la transmission optique redevient maximale indiquant que les fines ne sortent plus du milieu. On peut penser que les fines qui arrivent à sortir du milieu poreux sont celles de plus petite taille. En effet, la figure 3.42 montre que la taille moyenne des particules recueillies dans l'effluent est de 1.5  $\mu\text{m}$ . Comme la taille moyenne des pores est peu élevée (7  $\mu\text{m}$ ) et comme 33% de la porosité est constituée de pores de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , on

peut penser que très vite les pores sont colmatés par les argiles dispersées, ce qui explique pourquoi les fines ne peuvent plus sortir du milieu.

En outre, les courbes d'injection de traceur, avant et après le choc de salinité (Fig. 3.35), montrent que la dispersion hydrodynamique de la carotte augmente lorsque celle-ci est endommagée. On peut expliquer ce fait en considérant que le colmatage des pores par les argiles contribue à la création de zones mortes, où le transfert de matière ne se fait plus que par diffusion moléculaire. En conséquence, la dispersion hydrodynamique augmente, au fur et à mesure que les pores se colmatent.

**Figure 3.42- Granulométrie des particules d'argiles recueillies dans l'effluent de la carotte P8, au cours du choc de salinité, effectué en milieu NaCl et à pH basique.**

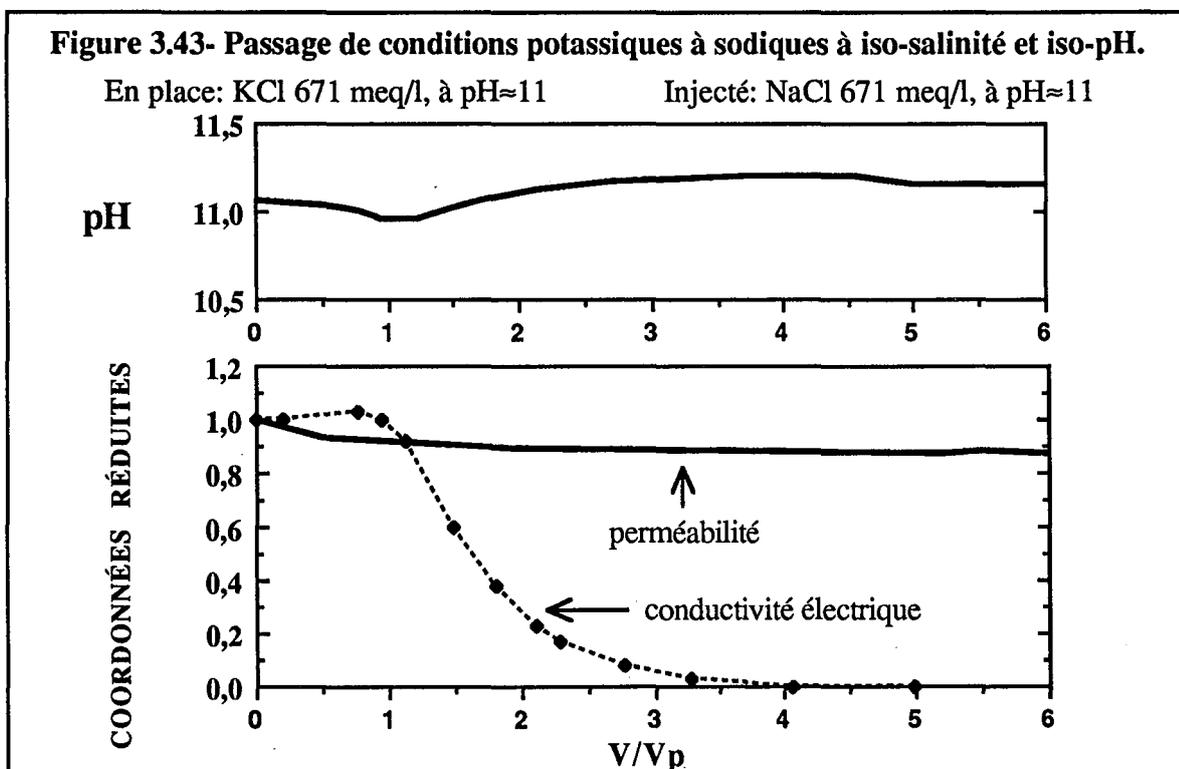


### 3-2.2.3 Passage d'un milieu potassique à un milieu sodique, à iso-salinité et iso-pH

Dans le cas des expériences à pH neutre, on a constaté que le passage d'un milieu sodique à un milieu potassique à iso-salinité (671 meq/l) et iso-pH (pH=6.5) s'accompagne d'une augmentation persistante de la perméabilité et d'une diminution transitoire du pH de l'effluent.

Dans le cas des expériences à pH basique, on s'est intéressé à l'expérience inverse, c'est-à-dire au passage d'un milieu potassique à un milieu sodique: à l'instant  $t=0$ , on injecte une solution de NaCl 671 meq/l et  $\text{pH}\approx 11$  dans un milieu (carotte P8) où circule initialement une solution de KCl à même concentration et même pH. Le débit est fixé à  $60 \text{ cm}^3/\text{h}$ .

On remarque (Fig. 3.43) que le passage en milieu sodique (caractérisé par la diminution de la conductivité électrique de l'effluent) provoque une diminution de la perméabilité d'environ 10% après 5 Vp élués, tandis que le pH reste à peu près constant autour de sa valeur initiale ( $\text{pH}\approx 11$ ) tout au long de l'expérience. La réduction de perméabilité confirme le fait que les cations sodium sont moins stabilisants que les cations potassium. En ce qui concerne le pH, on est arrivé à la conclusion que, pour  $\text{pH} \geq 10.5$ , la charge de surface a atteint sa valeur maximale (§ 3-2.2.1). En conséquence, elle ne dépend plus de la nature sodique ou potassique du milieu. La constance du pH, observée lors du passage d'un milieu potassique à un milieu sodique à pH basique ( $\text{pH}\approx 11$ ), est une preuve supplémentaire que l'hypothèse d'une CEC maximale et constante à pH basique est fondée.



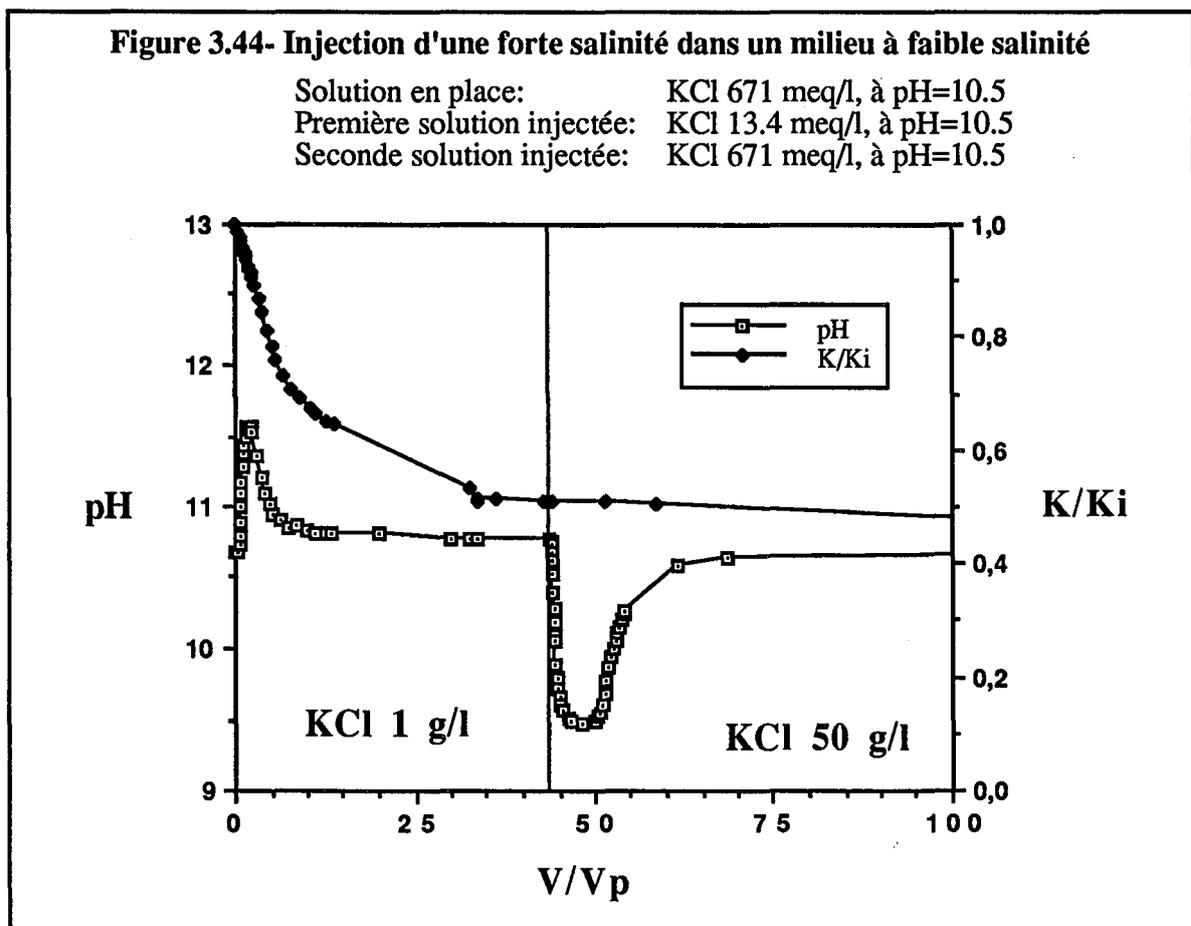
### 3-2.2.4- Injection d'une forte salinité dans un milieu à faible salinité, à pH basique

On s'est essentiellement intéressé jusqu'à présent aux conséquences d'une diminution de la salinité injectée (choc de salinité) sur le pH et la perméabilité. Dans le cadre des expériences à pH basique, on a également effectué l'expérience inverse, c'est-à-dire l'injection d'une solution à forte salinité dans un milieu initialement à faible salinité. Plus précisément, après chaque choc de salinité en milieu KCl à pH basique et après retour du pH à sa valeur initiale (pH=10.5), on a injecté une solution de KCl 671 meq/l à pH=10.5.

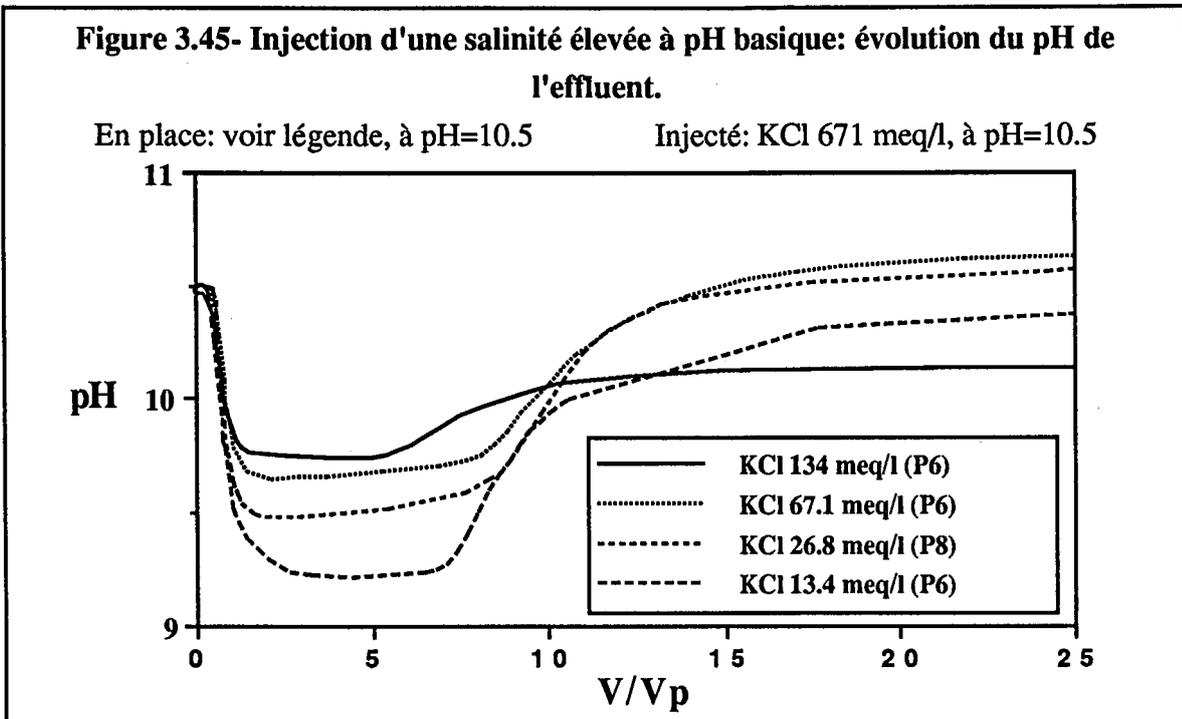
La figure 3.44 montre l'évolution du pH et de la perméabilité pour un milieu où circule initialement une solution de KCl 671 meq/l à pH=10.5, et dans lequel on injecte successivement une solution de KCl 13.4 meq/l à pH=10.5 (choc de salinité), puis à nouveau une solution de KCl 671 meq/l à pH=10.5. Le débit est fixé à 60 cm<sup>3</sup>/h.

On constate que l'injection d'une forte salinité dans un milieu à faible salinité:

- provoque une diminution transitoire du pH, qui reste toutefois très basique,
- et ne permet pas d'améliorer la perméabilité.



La figure 3.45 montre en outre les diminutions transitoires du pH, observées pour d'autres expériences, où de même on injecte une solution de KCl 671 meq/l à pH=10.5, dans un milieu où circule initialement une solution de KCl à plus faible salinité et à pH=10.5 . On remarque que la diminution du pH est d'autant plus grande que la salinité initiale est faible. Ou, en d'autres termes, plus l'élévation de la salinité injectée est importante, plus la diminution transitoire du pH est grande.



Cette diminution transitoire du pH, lorsque la salinité injectée augmente, a pour origine un échange cationique  $K^+/H^+$ , de la même façon que pour les élévations transitoires du pH, lorsque la salinité injectée diminue. En effet, lorsque la concentration en KCl de la solution injectée augmente, la fraction de potassium à la surface doit augmenter. Il en résulte une désorption d'ions  $H^+$ , qui se traduit par une augmentation transitoire de la concentration d'ions  $H^+$  en solution, et donc par une diminution transitoire du pH. Cependant, cette diminution du pH ne s'accompagne pas d'une augmentation de la perméabilité.

Conformément à ce que l'on observe dans le cas du grès à meule, Khilar (1981) observe également, dans le cas d'un grès de Berea, que la perméabilité est constante tout au long de la ré-injection d'une forte salinité (NaCl 1 mole/l). En fait, cette ré-exposition à une forte salinité devrait permettre de restaurer partiellement la perméabilité d'un milieu si celui-ci contient des argiles gonflantes. Or, aussi bien le grès à meule que le grès de Berea ne contiennent que des argiles non-gonflantes.

### 3-2.3- Modélisation des profils de pH, en sortie de milieu poreux, au cours d'un choc de salinité.

On a montré, au cours des expériences de diminution de la salinité injectée, que les deux facteurs qui provoquent une réduction importante de la perméabilité sont la présence simultanée d'un pH élevé et d'une salinité faible:

- à pH neutre, la diminution de la salinité injectée provoque une élévation transitoire de pH sous forme d'un plateau de durée très longue (supérieure à 10 Vp),
- à pH basique, l'élévation transitoire du pH a la forme d'un pic dont le maximum se situe vers 2 Vp.

Dans les deux cas, le pH transitoire maximum est d'autant plus grand que la salinité injectée est faible, et les élévations de pH sont du même ordre de grandeur en milieu KCl et NaCl.

Il est donc important, pour pouvoir prévoir les conditions d'endommagement, de modéliser ces variations de pH et de salinité. Cependant, comme la quantité de cations échangés au cours d'un choc de salinité en milieu KCl ou NaCl est très faible, la courbe d'élution des cations potassium ou sodium, en solution, est pratiquement indiscernable de la courbe d'élution d'un traceur (chlorure). Par contre, l'effet de cet échange cationique sur la courbe d'élution du pH est notable. En conséquence, on s'est essentiellement attaché à reproduire les variations du pH en sortie de milieu poreux. Le modèle choisi s'appuie sur:

- une capacité d'échange cationique qui varie avec le pH,
- des réactions d'échange cationique avec le proton.

La représentation des variations de la capacité d'échange avec le pH est déduite des expériences de titrage, et fait apparaître deux types de sites de surface. Dans le cadre de la modélisation des courbes de titrage (§ 3-1.1), trois modèles avaient été testés:

- le modèle de Chenevière et le modèle de Bunge, qui avaient été écartés,
- le modèle de la constante apparente, qui avait été retenu.

C'est ce dernier modèle (modèle de la constante apparente), qui a été introduit dans le modèle d'échange ionique en écoulement pour représenter les variations de la CEC avec le pH. A titre indicatif, on montrera également les résultats obtenus lorsque les variations de la CEC sont représentées par les deux autres modèles (modèle de Chenevière et modèle de Bunge).

Il faut souligner que les modèles d'échange ionique en écoulement, présentés ci-après, ne prennent pas en compte le coefficient d'activité des protons en solution. En conséquence, en se référant aux résultats des modèles, on emploiera abusivement le terme "pH" pour désigner en fait le logarithme décimal de la concentration molaire des protons en solution.

### 3-2.3.1 Modèle de la constante apparente

#### 3-2.3.1-a Equations du modèle de la constante apparente

Le modèle est exposé ci-dessous dans le cas du milieu NaCl.

##### • Réactions physico-chimiques:

##### Capacité d'échange cationique:

On considère deux type de sites, les sites SOH qui se dissocient à pH neutre, et les sites TOH qui se dissocient à pH basique. On définit pour chaque type de site une constante de dissociation apparente:

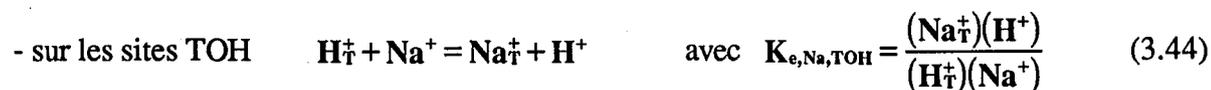


La conservation du nombre total de sites s'écrit:

$$Q_{t1} = (\text{SOH}) + (\text{SO}^-) \quad (3.41)$$

et  $Q_{t2} = (\text{TOH}) + (\text{TO}^-) \quad (3.42)$

##### Echange cationique avec le proton:



où les indices "S" et "T" indiquent que le cation est au voisinage, respectivement, d'un site dissocié  $\text{SO}^-$  ou d'un site dissocié  $\text{TO}^-$ .

##### • *Modèle mathématique*

##### Hypothèses:

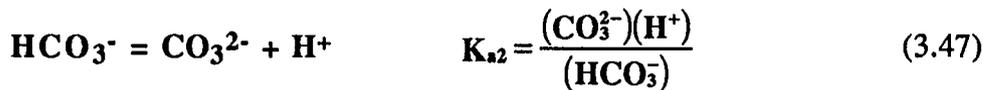
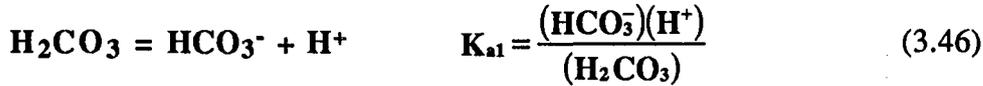
- la température est constante (30°C)
- le milieu poreux est homogène et soumis à un écoulement axial, unidimensionnel
- la dispersion hydrodynamique est représentée par le modèle des mélangeurs en série.
- les phases sont à l'équilibre
- les solutions sont idéales
- l'échange cationique obéit à la loi d'action de masse
- l'adsorption des anions est négligée
- la capacité d'échange cationique est uniformément répartie dans le milieu poreux
- toutes les solutions injectées sont en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

### Equations supplémentaires d'équilibre chimique:

Ces équations supplémentaires correspondent aux équilibres d'autoprotolyse de l'eau et de dissociation de l'acide carbonique aqueux ( $\text{CO}_2$  atmosphérique dissous), dont la prise en compte est nécessaire pour modéliser les expériences à pH voisin de la neutralité.



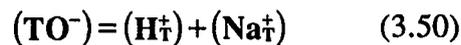
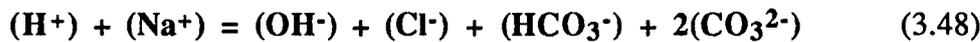
- Dissociation de l'acide carbonique:



### Equations algébriques:

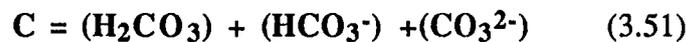
Ce sont les équations d'électroneutralité de la solution et d'électroneutralité à la surface du solide.

- Electroneutralité en solution:



### Equations de conservation de matière et bilans de matière en écoulement:

En appelant C, la quantité de gaz carbonique dissous, la conservation du carbone total s'écrit:



D'autre part, en représentant les concentrations des espèces par leur symbole chimique, on dénombre quinze variables:

- les cations:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_s^+$ ,  $\text{Na}_s^+$ ,  $\text{H}_T^+$ ,  $\text{Na}_T^+$ ,
- les anions:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$
- les molécules non chargées:  $\text{H}_2\text{CO}_3$
- les sites non dissociés:  $\text{SOH}$ ,  $\text{TOH}$
- les sites dissociés:  $\text{SO}^-$ ,  $\text{TO}^-$

Comme il y a treize équations et quinze variables, le nombre de variables indépendantes est donc de deux. On a choisi les concentrations de chlorure et de sodium, en solution, comme les deux variables indépendantes:

- le bilan de matière en écoulement du chlorure, qui est considéré comme un traceur, s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial t_A}(\text{Cl}^-) + \frac{\partial}{\partial x_A}(\text{Cl}^-) = 0 \quad (3.52)$$

- le bilan de matière en écoulement du sodium, qui s'échange avec le proton, s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial t_A}(\text{Na}^+) + \frac{\partial}{\partial t_A}(\text{Na}_s^+) + \frac{\partial}{\partial t_A}(\text{Na}_T^+) + \frac{\partial}{\partial x_A}(\text{Na}^+) = 0 \quad (3.53)$$

où  $t_A$  et  $x_A$  sont respectivement le temps adimensionnel et la longueur adimensionnelle.

Le système d'équations est résolu en considérant que pour chaque pas de temps et pour chaque mélangeur l'équilibre local est atteint. Ces conditions d'équilibre sont calculées pour chaque pas de temps et pour chaque mélangeur par un processus itératif, où la valeur du pH est recherchée par dichotomie. Les itérations se poursuivent tant que la concentration totale de sodium fixé,  $(Na_s^+) + (Na_T^+)$ , calculée par le bilan de matière en écoulement (relation 3.53), n'est pas égale à la concentration totale de sodium fixé, déduite des équations d'électroneutralité à la surface (relations 3.49-3.50).

Le programme de calcul, écrit en Fortran, est donné à l'annexe V. Les paramètres du modèle sont portés au tableau 3.16. Les données requises par le programme de calcul sont:

- les caractéristiques du milieu poreux: volume poreux, masse de solide et nombre de mélangeurs équivalents (déterminé par injection de traceur),
- les compositions initiales et injectées: concentration de chlorure, concentration de cation (sodium ou potassium) et pH,
- les paramètres de modélisation de la charge de surface: constantes de dissociation de sites et nombre total de chaque type de sites,
- les constantes d'échange cationique avec le proton.

**Tableau 3.16- Paramètres du modèle.**

$K_{a1}$	=	$4.13 \times 10^{-7}$	mole/l
$K_{a2}$	=	$4.19 \times 10^{-11}$	mole/l
$K_W$	=	$6.62 \times 10^{-15}$	(mole/l) <sup>2</sup>
$C$	=	$1.2 \times 10^{-5}$	mole/l

### 3-2.3.1-b Résultats de modélisation des chocs de salinité, par le modèle de la constante apparente.

#### • Modélisation des chocs de salinité à pH neutre

Les paramètres de modélisation de la charge de surface en fonction du pH, sont ceux qui ont été choisis pour représenter les courbes de titrage (§ 3-1.1). Pour un pH donné, la capacité d'échange du milieu,  $Q$ , est calculée par la relation (3.54):

$$Q = Q_0 + \frac{Q_{t1}}{1 + \frac{(H^+)}{K_{app1}}} + \frac{Q_{t2}}{1 + \frac{(H^+)}{K_{app2}}} \quad (3.54)$$

où  $Q_0 = 1.5$  meq/100g est la CEC déterminée à pH=4.5 par dosage à la cobaltihexammine,

$Q_{t1}$  est le nombre maximal de sites SOH,

et  $Q_{t2}$  est le nombre maximal de sites TOH.

Les coefficients d'échange cationique avec le proton ne sont pas mesurables par des expériences indépendantes. On les déduit par ajustement des résultats du modèle avec les résultats expérimentaux.

Au cours des chocs de salinité à pH neutre, les variations de pH se situent dans la gamme de pH=6-8. En conséquence, ce sont essentiellement les sites de type SOH qui se dissocient, et l'ajustement du modèle avec l'expérience, en milieu NaCl ou KCl, permet de trouver les valeurs des coefficients d'échange avec le proton sur les sites SOH:  $K_{e,Na,SOH}$  et  $K_{e,K,SOH}$ . Comme le modèle de la constante apparente ne prend pas en compte l'effet de la salinité sur la charge de surface, on trouve une légère dépendance des coefficients d'échange en fonction de la salinité injectée. Cependant, en fixant la valeur du coefficient d'échange égale à la valeur moyenne des coefficients d'échange déterminés pour chaque salinité injectée, on arrive à modéliser, d'une manière très satisfaisante, les résultats expérimentaux. Le tableau 3.17 montre les valeurs des constantes de dissociation et des coefficients d'échange choisis, et les figures 3.46 et 3.47 comparent les profils expérimentaux du pH avec ceux calculés avec les paramètres du tableau 3.17. Sur les figures, les courbes en trait plein correspondent à la modélisation, et les points non reliés à l'expérience.

**Tableau 3.17- Paramètres de modélisation de la charge de surface et de l'échange cationique avec le proton, à pH neutre.**

	Qt <sub>1</sub> (meq/100g)	pK <sub>app1</sub>	Qt <sub>2</sub> (meq/100g)	pK <sub>app2</sub>	Ke,SOH
KCl	0.2	6.75	0.5	9.5	$2.0 \times 10^{-5}$
NaCl	0.2	6.85	0.5	9.4	$1.6 \times 10^{-5}$

La comparaison des valeurs des coefficients d'échange  $H^+/K^+$  et  $H^+/Na^+$  du tableau 3.17, avec les valeurs publiées dans la littérature, aux pH voisins de la neutralité, montre que l'ordre de grandeur de ces constantes est le même (Tableau 3.18).

**Tableau 3.18- Coefficients d'échange cationique avec le proton, à pH neutre.**

Références	$K_{e,K,SOH}$	$K_{e,Na,SOH}$
thèse	$2.0 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$
James et Parks (1980)	$3.1 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-4}$
Griffioen (1993)	$2.8 \times 10^{-5}$	-

Il est possible de calculer la valeur du coefficient de l'échange  $K^+/Na^+$ , à partir des valeurs des coefficients des échanges  $Na^+/H^+$  et  $K^+/H^+$ , pour les sites SOH (relation 3.55):

$$Na_s^+ + K^+ = K_s^+ + Na^+ \quad \text{avec} \quad K_{K/Na,SOH} = \frac{(K_s^+)(Na^+)}{(Na_s^+)(K^+)} = \frac{K_{e,K,SOH}}{K_{e,Na,SOH}} \quad (3.55)$$

On trouve, à partir des coefficients d'échange du tableau 3.17, que le coefficient de l'échange  $K^+/Na^+$  sur les sites SOH est sensiblement égal à:  $K_{K/Na,SOH} = 1.3$ . Cela signifie que la sélectivité de l'échange est légèrement en faveur du potassium par rapport au sodium, ce qui est conforme aux observations expérimentales qui montrent que le grès à meule a plus d'affinité pour le potassium que pour le sodium.

Figure 3.46- Modélisation des chocs de salinité, en milieu KCl, à pH neutre.

Paramètres de titrage:  $Q_{t1}=0.2 \text{ meq}/100\text{g}$   $pK_{app1}=6.75$   
 $Q_{t2}=0.5 \text{ meq}/100\text{g}$   $pK_{app2}=9.5$

Echange  $H^+/K^+$ :  $K_{e,K,SOH}=2.0 \times 10^{-5}$

En place: KCl 671 meq/l, à pH=6

Injecté: voir légende, à pH=6

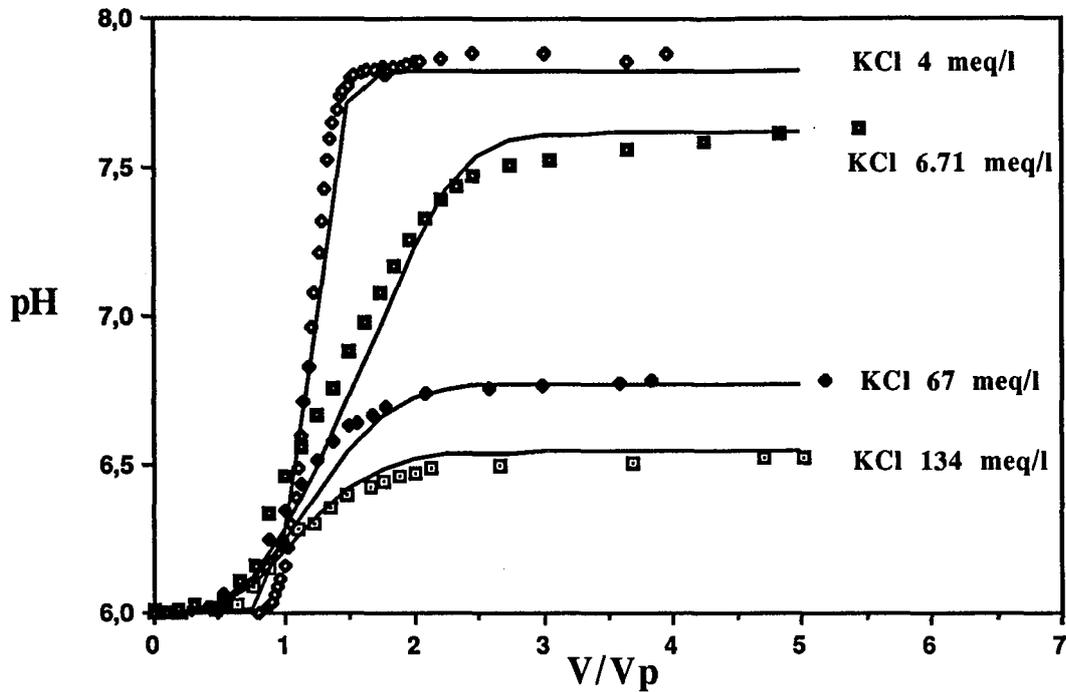


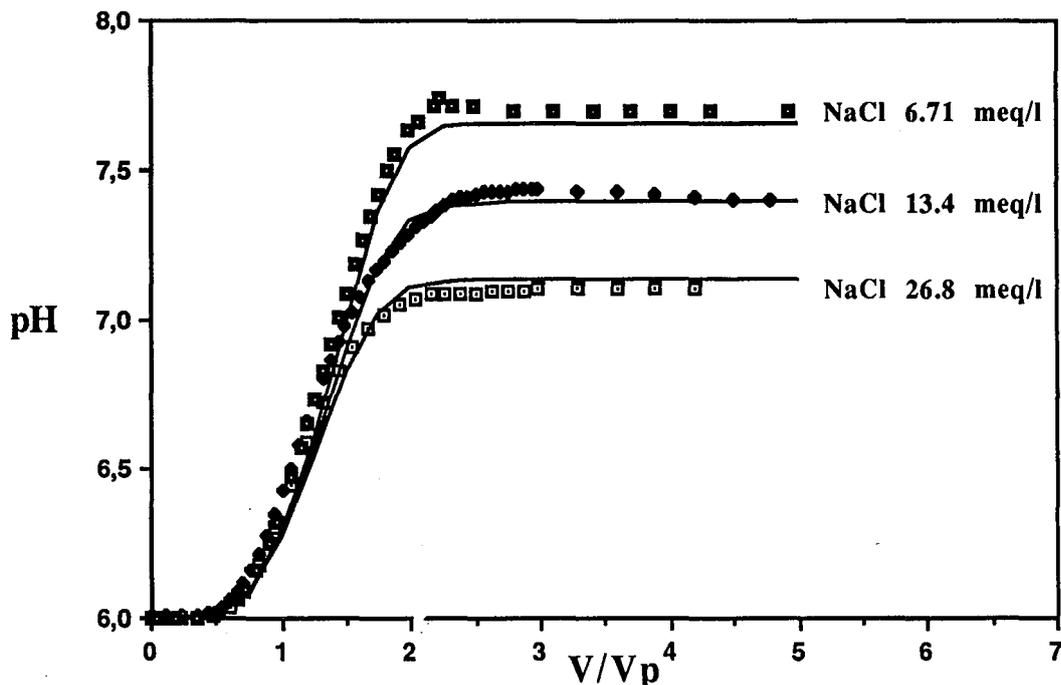
Figure 3.47- Modélisation des chocs de salinité, en milieu NaCl, à pH neutre.

Paramètres de titrage:  $Q_{t1}=0.2 \text{ meq}/100\text{g}$   $pK_{app1}=6.85$   
 $Q_{t2}=0.5 \text{ meq}/100\text{g}$   $pK_{app2}=9.4$

Echange  $H^+/K^+$ :  $K_{e,K,SOH}=1.6 \times 10^{-5}$

En place: NaCl 671 meq/l, à pH=6

Injecté: voir légende, à pH=6

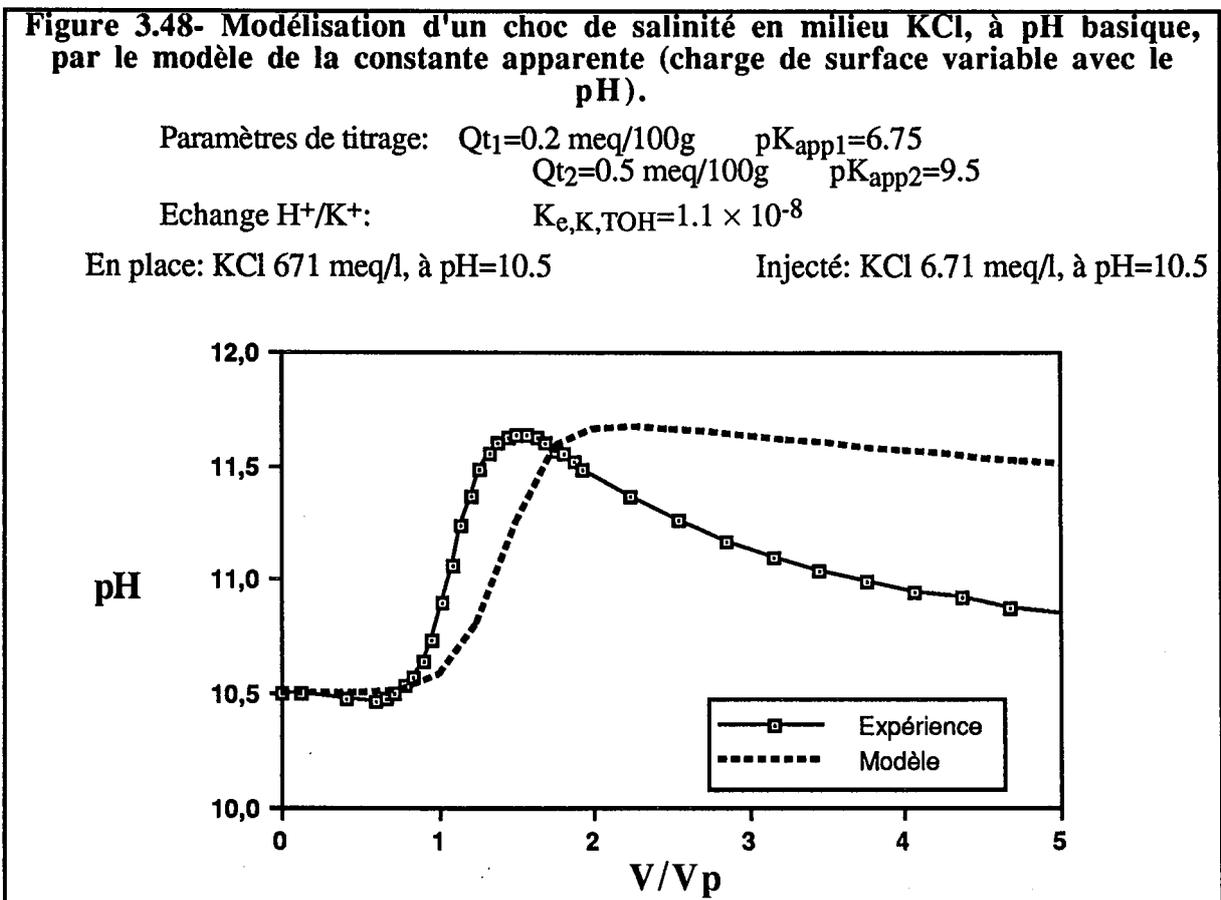


• *Modélisation des chocs de salinité à pH basique*

Dans le cas des expériences à pH basique, on constate que l'application du modèle précédent, qui tient compte d'une charge de surface variable avec le pH, ne permet pas de représenter les résultats expérimentaux. En effet, au lieu d'obtenir une élévation de pH sous la forme d'un pic, le calcul conduit à une élévation de pH sous la forme d'un plateau, comme dans le cas des expériences à pH neutre. En outre, la valeur maximale du pH transitoire, qui est l'un des paramètres qui contrôlent l'endommagement, n'est pas reproduite.

Il est possible de retrouver par le calcul la valeur maximale du pH transitoire en modifiant la valeur du coefficient d'échange avec le proton. Néanmoins, même après ajustement du coefficient d'échange, il s'avère impossible de restituer l'allure sous forme d'un pic de la variation de pH. A titre d'exemple, la figure 3.48 compare la variation expérimentale de pH obtenue au cours d'un choc de salinité en milieu KCl à pH basique avec la variation de pH calculée par le modèle, dans le cas où:

- les paramètres de modélisation de la charge de surface sont les mêmes que ceux utilisés à pH neutre (cf. Tableau 3.17),
  - la valeur du coefficient d'échange  $K^+/H^+$  est ajustée ( $K_{e,K,TOH}=1.1 \times 10^{-8}$ ), de façon à reproduire la valeur maximale du pH transitoire, observée expérimentalement.
- Cette figure 3.48 montre qu'en procédant uniquement à un ajustement du coefficient d'échange, on ne reproduit pas l'allure du pic expérimental de pH.



En fait, on a déjà souligné à maintes reprises que la CEC est très certainement constante, c'est-à-dire indépendante du pH et de la salinité, au moins pour  $\text{pH} \geq 10.5$  (cf. § 3-2.2.1). Il est donc nécessaire, à pH basique, de considérer non pas un modèle à CEC variable mais à CEC constante. Ainsi, en considérant une capacité d'échange constante à partir de  $\text{pH}=10.5$  et égale à sa valeur maximale ( $Q_{\text{max}}=2.2 \text{ meq}/100\text{g}$ ), on trouve une très bonne adéquation entre le modèle et l'expérience, avec une variation de pH qui se produit sous la forme d'un pic.

Le tableau 3.19 présente les valeurs des paramètres retenues pour appliquer ce modèle à capacité d'échange constante, et la figure 3.49 montre le résultat de cette modélisation dans le cas de chocs de salinité à pH basique en milieu KCl ou NaCl. L'accord entre modèle et expérience est satisfaisant, et de plus l'ordre de grandeur des coefficients d'échange avec le proton est semblable à ceux publiés dans la littérature.

**Tableau 3.19- Coefficients d'échange cationique avec le proton à pH basique.**

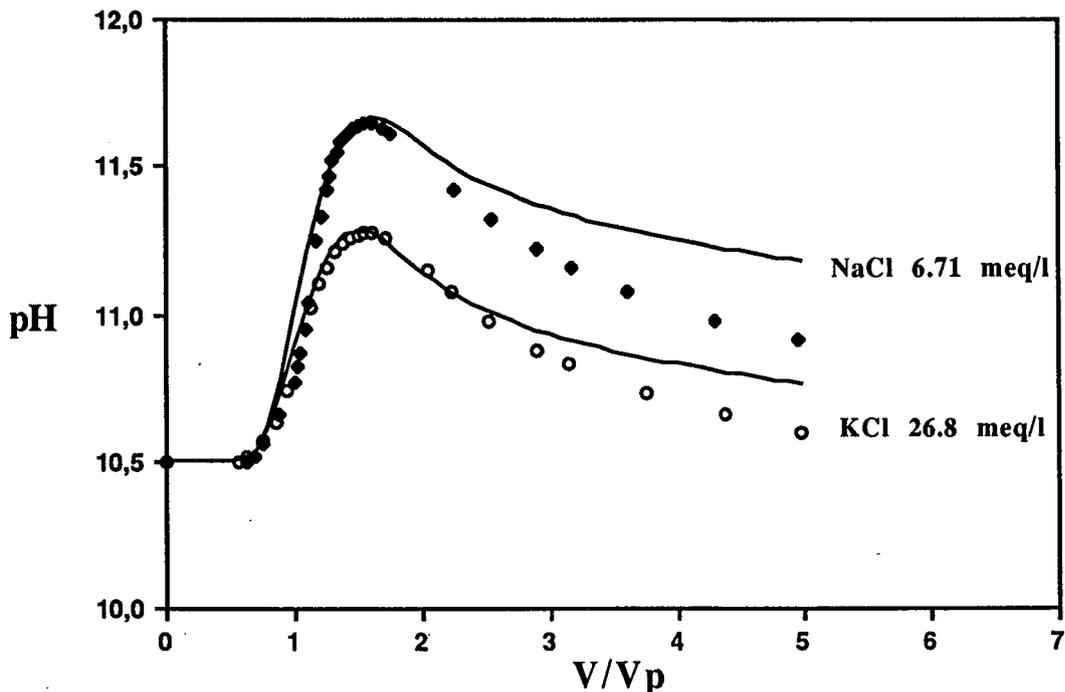
Références	$K_{e,K,SOH}$	$K_{e,Na,SOH}$
thèse	$1.0 \times 10^{-7}$	$5.7 \times 10^{-8}$
James et Parks (1980)	$1.6 \times 10^{-7}$	$4.0 \times 10^{-8}$
Bunge et Radke (1983)	-	$10^{-8}-10^{-9}$

**Figure 3.49- Modélisation des chocs de salinité, à pH basique, en considérant une capacité d'échange cationique constante.**

Capacité d'échange cationique:  $CEC=2.2 \text{ meq}/100\text{g}$

- En place: KCl 671 meq/l, à  $\text{pH}=10.5$       Injecté: KCl 26.8 meq/l, à  $\text{pH}=10.5$   
   Coefficient d'échange  $\text{H}^+/\text{K}^+$ :  $K_{e,K,TOH}=1.0 \times 10^{-7}$
- En place: NaCl 671 meq/l, à  $\text{pH}=10.5$       Injecté: NaCl 6.71 meq/l, à  $\text{pH}=10.5$   
   Coefficient d'échange  $\text{H}^+/\text{Na}^+$ :  $K_{e,Na,TOH}=5.7 \times 10^{-8}$

(les courbes en trait plein correspondent à la modélisation, les points non reliés à l'expérience).



On peut remarquer que les valeurs des coefficients d'échange avec le proton ne sont pas les mêmes à pH neutre (Tableau 3.18) et à pH basique (Tableau 3.19). En effet, ces coefficients d'échange sont des paramètres ajustables du modèle qui, suivant le pH neutre ou basique des expériences effectuées, traduisent des phénomènes physico-chimiques différents.

• A pH neutre, la diminution de la salinité injectée (choc de salinité) provoque:

- une diminution de la charge de surface (cf. courbes de titrage, § 3-1.1)
- et une diminution de la fraction de sodium ou de potassium adsorbé.

Ces deux phénomènes induisent une consommation des protons en solution, qui servent:

- à neutraliser une partie de la charge de surface,
- et à remplacer, à la surface, les cations sodium ou potassium relargués dans la solution.

Or, au niveau de la modélisation, le modèle de la constante apparente ne tient pas compte de l'effet de la salinité sur la charge de surface. Il en résulte que la quantité de protons, servant à neutraliser une partie de la charge de surface, est comptabilisée au niveau du modèle comme une quantité de protons participant à l'échange cationique avec les cations sodium ou potassium. Ainsi, le coefficient d'échange du modèle reflète en réalité non seulement un échange cationique avec le proton, mais également la neutralisation d'une partie de la charge de surface lorsque la salinité diminue.

• A pH basique, on a montré que la capacité d'échange cationique est constante, c'est-à-dire indépendante du pH et de la salinité. En conséquence, la diminution de la salinité injectée provoque uniquement une diminution de la fraction de sodium ou de potassium adsorbé par échange cationique avec les protons de la solution sans modifier la charge de surface. Il en résulte qu'au niveau de la modélisation, le coefficient d'échange du modèle à capacité d'échange constante reflète uniquement l'échange cationique avec le proton. Cependant, des tests de sensibilité montrent que la valeur du coefficient d'échange varie suivant la valeur de la capacité d'échange choisie: plus la CEC est élevée, plus le coefficient d'échange est grand. Or, la valeur de la CEC à pH basique (CEC maximale) ne peut pas être déterminée expérimentalement. Elle a été estimée par analogie avec les résultats de la littérature. En conséquence, puisque seul l'ordre de grandeur de la CEC est évalué et puisque la valeur du coefficient d'échange dépend de la CEC, on ne peut obtenir qu'un ordre de grandeur du coefficient d'échange, à pH basique.

Ces observations montrent qu'il n'est pas étonnant que les coefficients d'échange avec le proton soient différents à pH neutre et à pH basique puisque, d'une part, les phénomènes pris en compte par ces coefficients ne sont pas les mêmes suivant le pH, et, d'autre part, seul un ordre de grandeur de ces coefficients a pu être estimé à pH basique.

En outre, les courbes de titrage ont montré qu'il existait deux types de sites de surface: les sites SOH à pH neutre et les sites TOH à pH basique. Or, il n'est pas improbable que la valeur du coefficient d'échange diffère suivant la nature du site d'échange. D'où, comme la nature des sites d'échange dépend du pH, la valeur du coefficient d'échange dépend également du pH.

### **3-2.3.1-c Conclusions sur l'application du modèle de la constante apparente, à la modélisation des chocs de salinité.**

Les résultats de modélisation montrent que la prise en compte d'une charge de surface, évoluant avec le pH et d'un échange cationique entre le cation du sel injecté et le proton permet de reproduire avec succès les variations de pH aux pH voisins de la neutralité. Par contre, aux pH basiques, il s'avère nécessaire de considérer que l'échange cationique se produit à capacité d'échange cationique constante (indépendante du pH). Ces résultats remettent donc en cause la validité des courbes expérimentales de titrage à pH basique.

### **3-2.3.2 Application des modèles de Chenevière et de Bunge aux chocs de salinité.**

On a vu, lors de la modélisation des résultats de titrage (§ 3-1.1), que les modèles de Chenevière et de Bunge surestiment l'effet de la salinité sur la charge de surface. Cependant, si ces modèles ne sont pas satisfaisants au point de vue quantitatif, ils le sont qualitativement, puisqu'ils reproduisent bien l'allure des courbes de titrage. On a donc essayé d'appliquer les modèles de Chenevière et de Bunge à la modélisation des chocs de salinité.

La méthode de calcul est identique à celle utilisée pour le modèle de la constante apparente, à l'exception de la partie relative à l'évolution de la charge de surface en fonction du pH et de la salinité qui est calculée soit par le modèle de Chenevière soit par celui de Bunge.

Comme les variations de la salinité au cours d'un choc sont comprises dans le domaine de concentrations 6.71-671 meq/l, on a choisi d'effectuer les calculs en utilisant les valeurs des paramètres (Tableau 3.20), déterminées, lors de la modélisation des courbes de titrage, à la salinité moyenne de 67.1 meq/l (cf. § 3-1.1).

Cependant, comme les deux modèles sont pratiquement équivalents (cf. § 3-1.1), c'est-à-dire qu'ils conduisent globalement aux mêmes résultats, on a choisi les valeurs de ces paramètres de façon à pouvoir tester la validité des courbes de titrage à pH basique, remise en question dans le cas du modèle de la constante apparente:

- Pour le modèle de Chenevière, les valeurs choisies pour les paramètres permettent de représenter la totalité des courbes de titrage expérimentales (cf. Fig. 3.11, § 3-1.1), y compris les points relatifs aux pH extrêmes ( $\text{pH} \geq 9$ ).

- Par contre, dans le cas du modèle de Bunge, on a choisi arbitrairement de ne pas tenir compte des points relatifs aux pH extrêmes (cf. Fig. 3.13, § 3-1.1), et on a ajusté les valeurs des paramètres de façon à obtenir une capacité d'échange pratiquement constante et maximale pour  $\text{pH} \geq 10.5$ .

**Tableau 3.20- Paramètres des modèles de Chenevière et de Bunge, utilisés pour modéliser les résultats des chocs de salinité en milieu KCl.**

*Modèle de Chenevière:* Constante d'échange cationique H<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>: Ke=1

Type de site de surface	Nombre total de sites Qt (meq/100g)	Constante de dissociation pK <sub>d</sub>
SOH	0.17	9.42
TOH	0.60	12.01

*Modèle de Bunge:*

Type de site de surface	Nombre total de sites Qt (meq/100g)	Constante de dissociation pK <sub>i</sub>
SOH	0.15	5.2
TOH	0.35	7.9

Les résultats des calculs montrent donc que les deux modèles conduisent qualitativement aux mêmes résultats, mais présentent également les mêmes défauts:

- Pour les chocs de salinité à pH neutre, les valeurs de pH calculées sont généralement supérieures aux valeurs expérimentales (Fig. 3.50). En effet, comme la diminution de la charge de surface, lorsque la salinité diminue, est sur-évaluée, les deux modèles conduisent à une consommation de protons trop importante, et donc à une élévation de pH trop grande, comparativement aux résultats expérimentaux.

- Pour les chocs de salinité à pH basique, l'application des modèles de Chenevière (ou de Bunge), avec une CEC fonction du pH et de la salinité, ne permet pas une bonne restitution des variations de pH (Fig. 3.51). Par contre, si on applique le modèle de Bunge (ou de Chenevière), en imposant une capacité d'échange pratiquement constante et maximale à partir de pH=10.5, alors on obtient une excellente adéquation entre modèle et expérience (Fig. 3.52).

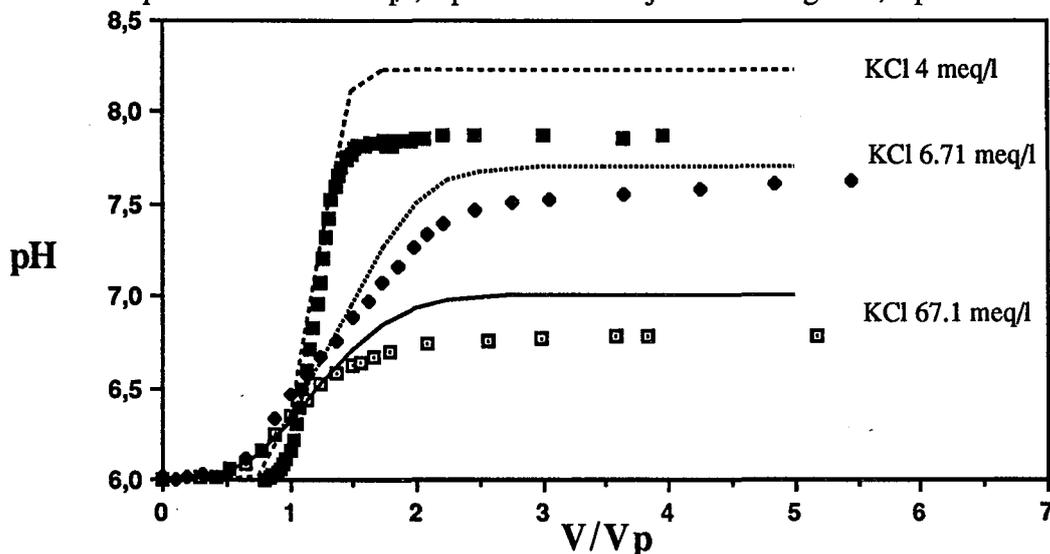
**Figure 3.50- Modélisation des chocs de salinité en milieu KCl, à pH neutre, par le modèle de Chenevière.**

Qt<sub>1</sub>=0.17 meq/100g, pK<sub>d1</sub>=9.4

Qt<sub>2</sub>=0.60 meq/100g, pK<sub>d2</sub>=12

En place: KCl 671 meq/l, à pH=6

Injecté: voir légende, à pH=6

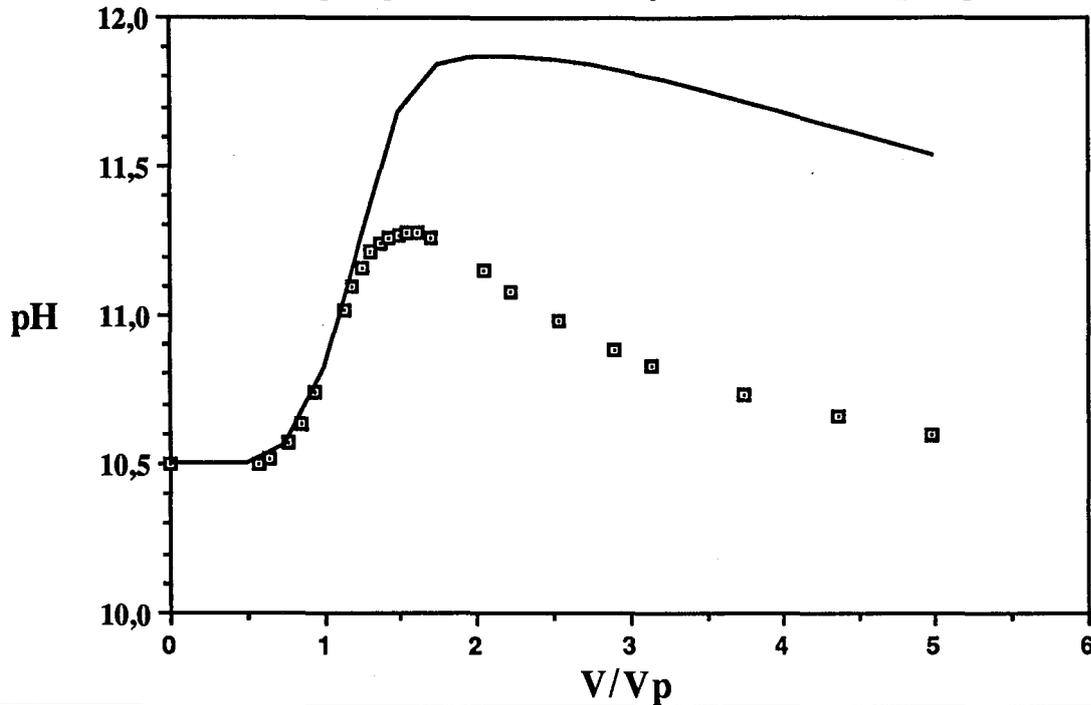


**Figure 3.51- Modélisation des chocs de salinité en milieu KCl, à pH basique, par le modèle de Chenevière (CEC variable à pH basique).**

$Q_{t1}=0.17$  meq/100g       $pK_{d1}=9.4$   
 $Q_{t2}=0.60$  meq/100g       $pK_{d2}=12$

En place: KCl 671 meq/l, à pH=10.5

Injecté: KCl 26.8 meq/l, à pH=10.5

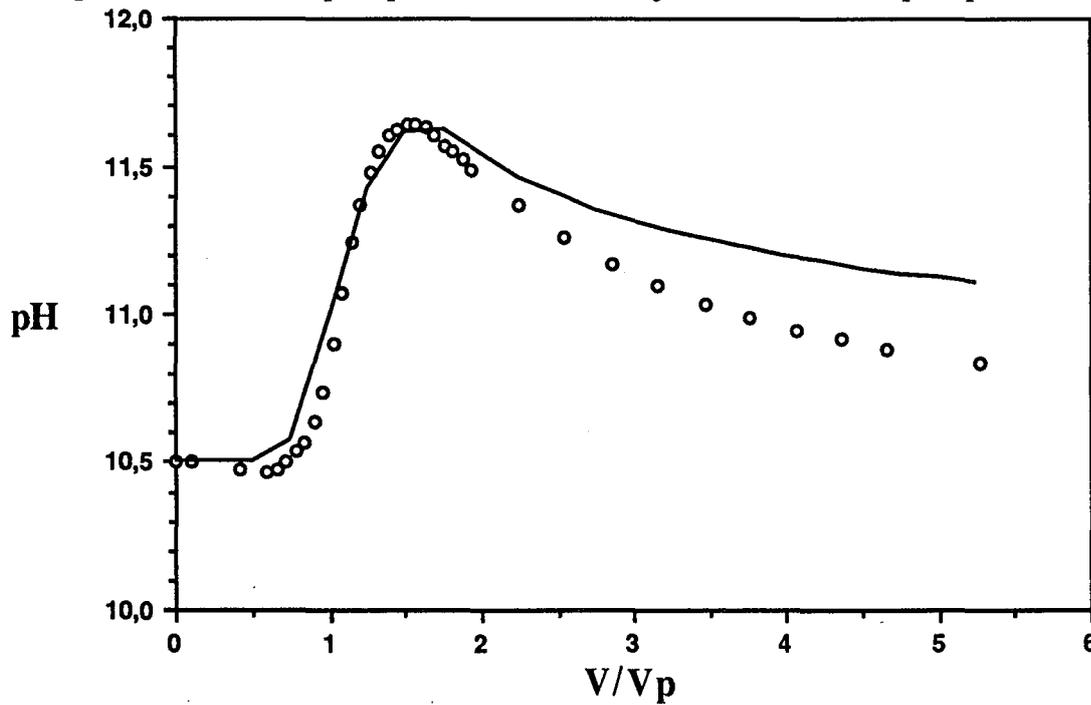


**Figure 3.52- Modélisation des chocs de salinité en milieu KCl, à pH basique, par le modèle de Bunge (CEC constante à pH basique).**

$Q_{t1}=0.15$  meq/100g       $pK_{I1}=5.2$   
 $Q_{t2}=0.35$  meq/100g       $pK_{I2}=8.0$

En place: KCl 671 meq/l, à pH=10.5

Injecté: KCl 6.71 meq/l, à pH=10.5



### **3-2.3.3 Conclusions sur la modélisation des profils de pH, au cours d'un choc de salinité.**

La modélisation des profils de pH au cours d'un choc de salinité dépend essentiellement de la modélisation des variations de la charge de surface avec le pH et la salinité. Plus précisément, on a montré que dans le cas du grès à meule la seule prise en compte de l'effet du pH sur la charge de surface (modèle de la constante apparente) suffit à rendre compte des résultats, car l'influence de la salinité sur les courbes de titrage du grès à meule est peu importante. En outre, le modèle de la constante apparente (effet du pH) se montre plus performant que les modèles de Chenevière ou de Bunge (effet du pH et de la salinité) car ces derniers amplifient exagérément l'influence de la salinité sur les courbes de titrage.

Cependant, si les résultats de modélisation confirment que le choix des phénomènes physico-chimiques pris en compte est correct, ils montrent également que la quantification des paramètres utilisés par les modèles est difficile. En effet, l'ajustement des paramètres sur les courbes de titrage, déterminées expérimentalement conduit à des résultats satisfaisants dans le cas des pH voisins de la neutralité, mais très éloignés de la réalité dans le cas des pH basiques.

### **3-3- Lien entre les conditions d'endommagement des carottes et les conditions de dispersion du sable.**

Les tests de floculation du sable de grès à meule ont permis la construction du diagramme de stabilité, salinité vs pH, en milieu KCl ou NaCl. Ce diagramme indique que la zone de dispersion correspond aux pH élevés et aux salinités faibles.

Au cours des chocs de salinité en écoulement, on observe que l'endommagement du milieu poreux (réduction de perméabilité) se produit lorsque le pH s'élève et que la salinité diminue. La valeur minimale de la salinité correspond à la valeur de la salinité injectée, et la valeur maximale du pH correspond au pH transitoire maximum. Par conséquent, les conditions les plus défavorables pour la stabilité du milieu poreux en écoulement correspondent:

- à une salinité égale à la salinité injectée,
- et à un pH égal au pH transitoire maximum.

Le report de ces points d'endommagement, salinité injectée et pH transitoire maximum, dans le diagramme de stabilité, est montré sur la figure 3.53 en milieu KCl, et sur la figure 3.54 en milieu NaCl. Sur ces figures, on a également reporté:

- d'une part, les concentrations critiques de coagulation (CCC) en fonction du pH, déterminées par les tests de floculation sur le sable de grès à meule à deux temps de sédimentation: TS=3h et TS=24h.

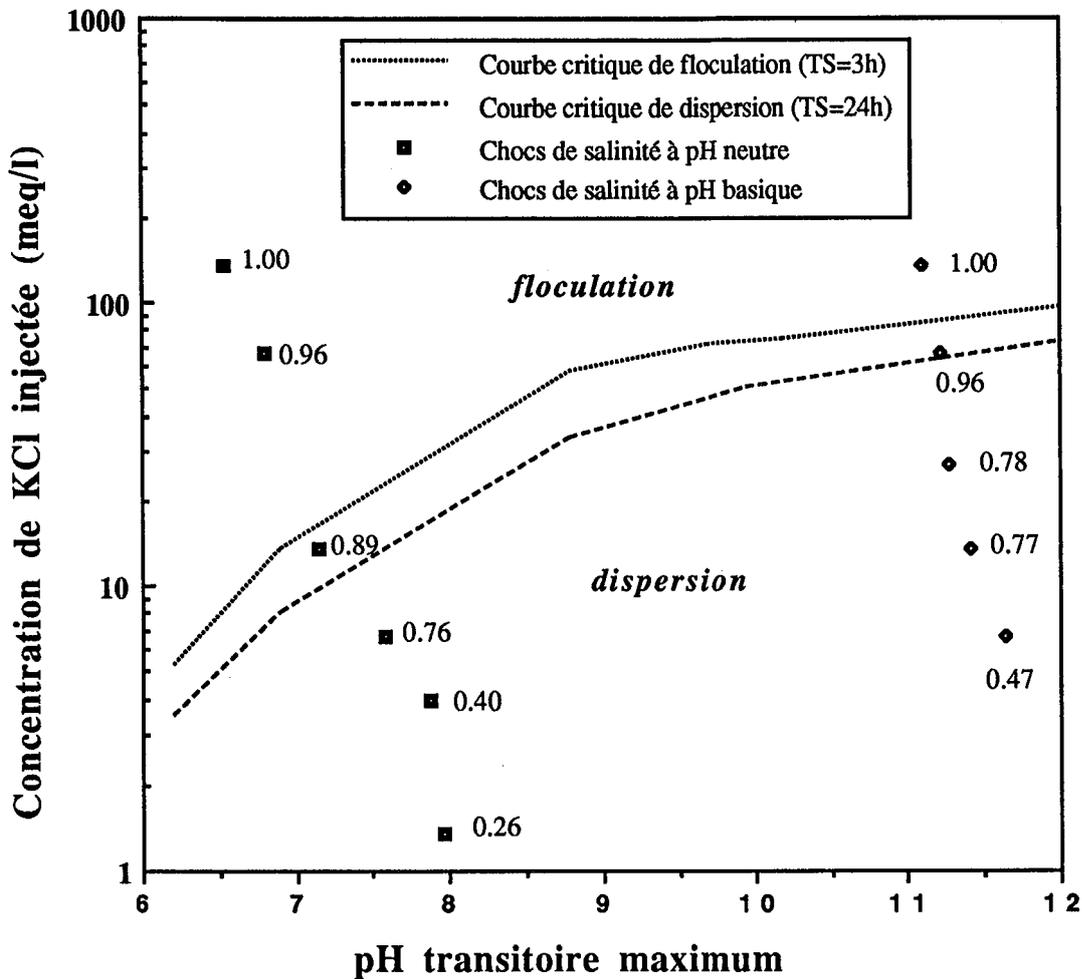
- et, d'autre part, la perméabilité réduite, mesurée après 5 Vp élués, correspondant à chaque choc de salinité.

**Figure 3.53- Comparaison des conditions transitoires de pH et de salinité, observées au cours des chocs de salinité, avec le diagramme de stabilité du grès à meule, en milieu KCl.**

Choc de salinité à pH neutre: - en place, KCl 671 meq/l, à pH=6  
- injecté, voir figure, à pH=6.

Choc de salinité à pH basique: - en place, KCl 671 meq/l, à pH=10.5  
- injecté, voir figure, à pH=10.5.

La perméabilité réduite, mesurée après 5 Vp élués, est donnée pour chacun des chocs.



- La courbe critique de floculation correspond aux couples de valeurs (pH, CCC), déterminés pour TS=3h. Au-dessus de cette courbe se trouve la zone de floculation.

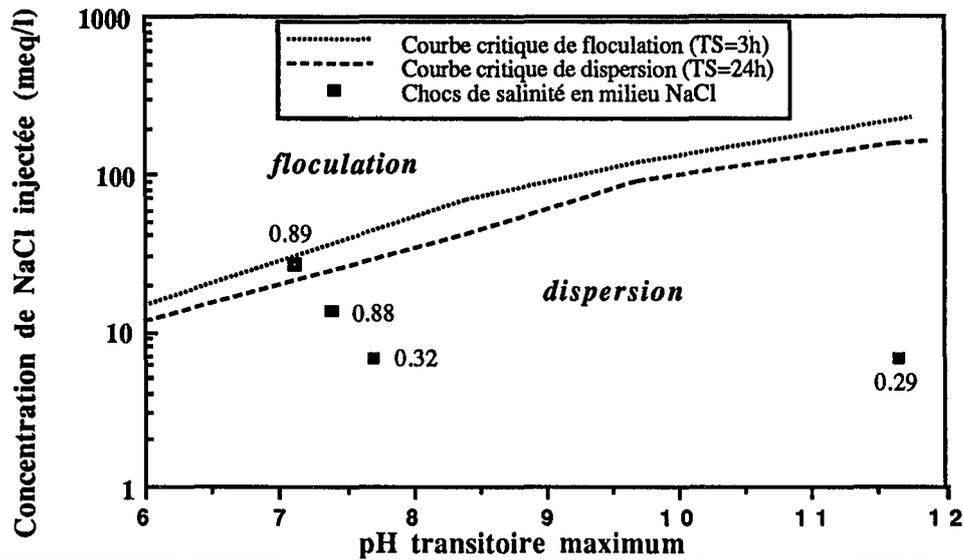
- La courbe critique de dispersion correspond aux couples de valeurs (pH, CCC), déterminés pour TS=24h. En-dessous de cette courbe se situe la zone de dispersion.

- La région, comprise entre les deux courbes critiques, est la zone de transition, entre les domaines de floculation et de dispersion. Cette zone de transition montre l'amplitude des variations possibles de la CCC, selon le temps de sédimentation choisi.

**Figure 3.54- Comparaison des conditions transitoires de pH et de salinité, observées au cours des chocs de salinité, avec le diagramme de stabilité du grès à meule, en milieu NaCl.**

- Choc de salinité à pH neutre: - en place, NaCl 671 meq/l, à pH=6  
 - injecté, voir figure, à pH=6.
- Choc de salinité à pH basique: - en place, NaCl 671 meq/l, à pH=10.5  
 - injecté, NaCl 6.71 meq/l, à pH=10.5.

La perméabilité réduite, mesurée après 5 Vp élués, est donnée pour chacun des chocs.



On constate que lorsque les conditions transitoires de pH et de salinité se situent dans la zone de flocculation, l'endommagement est limité ou inexistant (perméabilité réduite:  $K/K_i > 0.9$ ). Par contre, lorsque les conditions transitoires de pH et de salinité se placent dans la zone de dispersion, on assiste à une réduction de perméabilité ( $K/K_i < 0.9$ ). Cette réduction de perméabilité est d'autant plus importante que les points (pH, salinité) s'éloignent de la courbe critique de dispersion. On remarque cependant qu'il existe une ambiguïté lorsque les points sont situés dans la zone de transition, puisqu'ils peuvent, dans certains cas, conduire à un endommagement limité ( $K/K_i \approx 0.9$ ) et, dans d'autres cas, ne pas affecter la perméabilité du milieu ( $K/K_i \approx 1$ ).

La comparaison des résultats des tests de flocculation avec les résultats des chocs de salinité en écoulement montre donc que l'on peut assimiler la zone de flocculation à une zone de stabilité du milieu poreux, et la zone de dispersion à une zone d'endommagement du milieu poreux. Ainsi, il est possible de proposer une méthodologie d'étude, pour prévoir les risques d'endommagement d'un milieu poreux argileux, au cours d'un choc de salinité, lorsque les fluides injectés sont constitués de solutions aqueuses de sels de cation alcalin (KCl, NaCl). En effet, connaissant les compositions en place et injectées, la modélisation permet de calculer les conditions transitoires de pH et de salinité. On peut alors, en reportant ces conditions transitoires calculées, dans le diagramme de stabilité du grès considéré, prévoir, avec une assez bonne précision, si la séquence d'injection risque de provoquer un endommagement de la perméabilité du milieu poreux, par migration de fines.

## **CHAPITRE 4**

# **STABILITÉ DU GRÈS À MEULE AU CONTACT DE MELANGES DE SOLUTIONS DE CHLORURES DE CATIONS ALCALINS ET DE CHLORURE DE CALCIUM**

# CHAPITRE 4- STABILITÉ DU GRÈS À MEULE AU CONTACT DE MÉLANGES DE SOLUTIONS DE CHLORURES DE CATIONS ALCALINS ET DE CHLORURE DE CALCIUM.

4-1 Expériences sur poudre de grès

4-1.1 Isothermes d'échange K/Ca et Na/Ca

4-1.2 Tests de floculation en présence de calcium

4-2 Expériences en écoulement sur carotte de grès

4-2.1 Variation brutale de la salinité injectée

4-2.1.1 Milieu KCl/CaCl<sub>2</sub>

4-2.1.2 Milieu NaCl/CaCl<sub>2</sub>

4-2.2 Diminution progressive de la salinité injectée

Cette partie est consacrée à l'effet des solutions composées d'un mélange de sel de cation monovalent (KCl ou NaCl) et de sel de cation divalent (CaCl<sub>2</sub>) sur la perméabilité. Les expériences sont effectuées à pH voisin de la neutralité (pH=6).

Les paramètres d'étude sont:

- la **concentration totale des cations en solution**, qui est considérée comme égale à la concentration en anions chlorures (Cl<sup>-</sup>), et que l'on appelle **salinité totale** ou normalité de la solution,

- la **fraction ionique de cations divalents en solution**.

- Dans un premier temps, on a effectué des expériences sur du sable argileux (grès à meule broyé) visant:

- d'une part, à déterminer les isothermes d'échange K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> à deux concentrations totales en cations (10 et 100 meq/l),

- et, d'autre part, à délimiter les zones de dispersion et de floculation, dans un diagramme de stabilité "concentration totale en cations vs fraction ionique de calcium en solution", pour un mélange KCl-CaCl<sub>2</sub> ou NaCl-CaCl<sub>2</sub>.

- L'étape suivante a consisté en des expériences d'endommagement en écoulement sur carotte. Les chocs de salinité effectués conduisent à des déstabilisations liées aux variations transitoires des concentrations en cations. Ces compositions transitoires sont modélisées en considérant les échanges cationiques K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> ou Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>.

- Enfin, on a comparé les conditions d'endommagement en écoulement avec les conditions de dispersion du sable. On en déduit:

- d'une part, une méthodologie d'étude, basée sur des tests de stabilité et sur la modélisation des échanges ioniques par les diagrammes compositionnels, permettant de reconnaître les séquences d'injection déstabilisantes,

- et d'autre part, un processus d'injection, permettant d'éviter l'apparition des compositions transitoires déstabilisantes.

## 4-1 Expériences sur poudre de grès

### 4-1.1 Isothermes d'échange potassium/calcium et sodium/calcium.

On s'intéresse aux solutions aqueuses constituées d'un mélange  $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$  ou  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ . Les solutions sont à un pH voisin de la neutralité ( $\text{pH}=6$ ) et les concentrations des cations calcium, potassium ou sodium en solution sont supérieures à 1 meq/l. En conséquence, la concentration des cations  $\text{H}^+$  en solution est au moins 1000 fois plus faible que les concentrations des autres cations. On peut donc supposer que l'échange cationique  $\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$  est négligeable (Schweich et Sardin, 1985), et on ne considère que les échanges  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ .

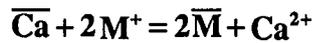
Dans le but de caractériser ces échanges cationiques avec le calcium, on a déterminé les isothermes d'échange  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  à deux normalités différentes: 10 et 100 meq/l. On veut trouver, pour chacun des deux échanges, le coefficient de sélectivité qui restitue le mieux les isothermes d'échange expérimentales.

Les isothermes d'échange présentent, pour une normalité donnée, la fraction ionique de calcium fixé à l'équilibre sur le sable argileux,  $f_{\text{Ca,eq(ads)}}$ , en fonction de la fraction ionique de calcium en solution à l'équilibre,  $f_{\text{Ca,eq(sol)}}$ . A partir de chaque couple de points expérimentaux ( $f_{\text{Ca,eq(sol)}}$ ,  $f_{\text{Ca,eq(ads)}}$ ), on calcule les coefficients de sélectivité de l'échange considéré, selon les définitions de Kerr, Vanselow, Gaines-Thomas et Gapon (cf. Chapitre 1, § 1-3.2.2). Les tableaux 4.1 et 4.2 présentent les valeurs moyennes de ces coefficients pour un échange et une normalité donnés. On y a également reporté la valeur de l'écart-type, EC/M (Ecart-Type/Moyenne), exprimée en pourcentage de la moyenne, pour chaque coefficient de sélectivité. Cet écart-type mesure la divergence entre les valeurs des coefficients de sélectivité, calculées ponctuellement à différents endroits de l'isotherme, et leur valeur moyenne sur toute l'isotherme.

L'examen des tableaux 4.1 et 4.2 montrent que les variations du coefficient de sélectivité, par rapport à sa valeur moyenne sont minimales pour le coefficient de sélectivité de Gapon, quels que soient l'échange ou la normalité considérés. En outre, c'est également le coefficient de sélectivité de Gapon qui varie le moins avec la normalité de la solution, particulièrement dans le cas de l'échange  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ . Pour ces deux raisons, on a choisi de représenter les échanges cationiques en utilisant le formalisme de Gapon.

**Echange entre un cation monovalent  $M^+$  et le cation divalent calcium  $Ca^{2+}$ .**

Réaction considérée pour les coefficients de Kerr, Vanselow et Gaines-Thomas:



• KERR: 
$$K_K = \frac{\bar{M}^2}{\bar{Ca}} \times \frac{(Ca^{2+})}{(M^+)^2} \quad (\text{adimensionnel})$$

• VANSELOW: 
$$K'_V = \frac{1}{\bar{M} + \bar{Ca}} \times \frac{\bar{M}^2}{\bar{Ca}} \times \frac{(Ca^{2+})}{(M^+)^2} \quad (l.mol^{-1})$$

• GAINES-THOMAS: 
$$K'_{GT} = \frac{1}{\bar{M} + 2\bar{Ca}} \times \frac{\bar{M}^2}{2\bar{Ca}} \times \frac{(Ca^{2+})}{(M^+)^2} \quad (l.mol^{-1})$$

Réaction considérée pour le coefficient de Gapon: 
$$\bar{Ca}_{1/2} + M^+ = \bar{M} + \frac{1}{2}Ca^{2+}$$

• GAPON: 
$$K'_G = \frac{\bar{M}}{2\bar{Ca}} \times \frac{(Ca^{2+})^{1/2}}{(M^+)} \quad (l.mol^{-1})^{1/2}$$

$\bar{M}$ ,  $\bar{Ca}$ : concentrations respectives des cations  $M^+$  et  $Ca^{2+}$  adsorbés, en  $mol.l^{-1}$   
 $(M^+)$ ,  $(Ca^{2+})$ : concentrations des cations  $M^+$  et  $Ca^{2+}$  en solution, en  $mol.l^{-1}$

**Tableau 4.1- Coefficients de sélectivité de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  sur le grès à meule.**

Normalité: 10 meq/l		Normalité: 100 meq/l	
$K_K = 1.3 \times 10^{-2}$	EC/M= 36 %	$K_K = 2.7 \times 10^{-2}$	EC/M= 38.5 %
$K'_V = 12$	EC/M= 54 %	$K'_V = 6.1$	EC/M= 42 %
$K'_{GT} = 3.7$	EC/M= 36 %	$K'_{GT} = 2.4$	EC/M= 38 %
$K'_G = 2.6$	EC/M= 29 %	$K'_G = 2.4$	EC/M= 19 %

**Tableau 4.2- Coefficients de sélectivité de l'échange  $Na^+/Ca^{2+}$  sur le grès à meule.**

Normalité: 10 meq/l		Normalité: 100 meq/l	
$K_K = 2.4 \times 10^{-4}$	EC/M= 54 %	$K_K = 6.6 \times 10^{-4}$	EC/M= 24.5 %
$K'_V = 0.25$	EC/M= 51 %	$K'_V = 0.64$	EC/M= 33 %
$K'_{GT} = 0.07$	EC/M= 54 %	$K'_{GT} = 0.19$	EC/M= 24.5 %
$K'_G = 0.26$	EC/M= 33 %	$K'_G = 0.51$	EC/M= 8.5 %

• *Echange potassium/calcium*

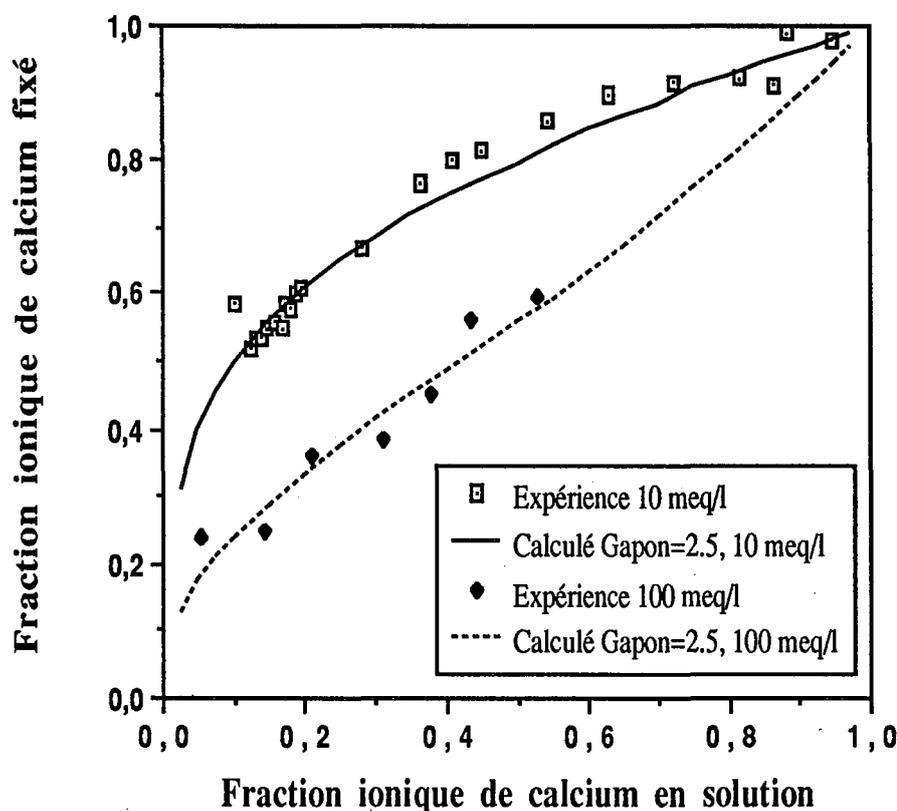
D'après les données de Bolt (1982) pour l'échange potassium/calcium sur l'illite, le coefficient de sélectivité de Gapon varie linéairement avec le logarithme décimal de la normalité pour l'intervalle de normalités 5-1000 meq/l (Chap. 1, § 1-3.3, Tab. 1.10).

Dans le cas du grès à meule riche en illite, on peut supposer par analogie que le coefficient de sélectivité de Gapon varie aussi linéairement avec le logarithme décimal de la normalité. Or, dans le cas du grès à meule, cette variation avec la normalité est très faible puisqu'on obtient  $K'_G=2.6$  à 10 meq/l et  $K'_G=2.4$  à 100 meq/l (Tableau 4.1). On peut donc supposer que, dans le cas du grès à meule, le coefficient de Gapon est pratiquement constant avec la normalité, au moins dans l'intervalle de normalités 10-100 meq/l. La figure 4.1 montre en effet qu'en choisissant la valeur moyenne  $K'_G=2.5$  on restitue assez bien les isothermes de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  à 10 et 100 meq/l.

D'autre part, on peut remarquer que pour l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  le coefficient de Gapon relatif au grès à meule ( $K'_G=2.5$ ) est du même ordre de grandeur que les coefficients de Gapon relatifs à l'illite (Bolt, 1982), qui varient dans la gamme  $K'_G=2.1-2.9$ , respectivement pour une normalité de 100 et 10 meq/l (Chap. 1, § 1-3.3, Tab. 1.10).

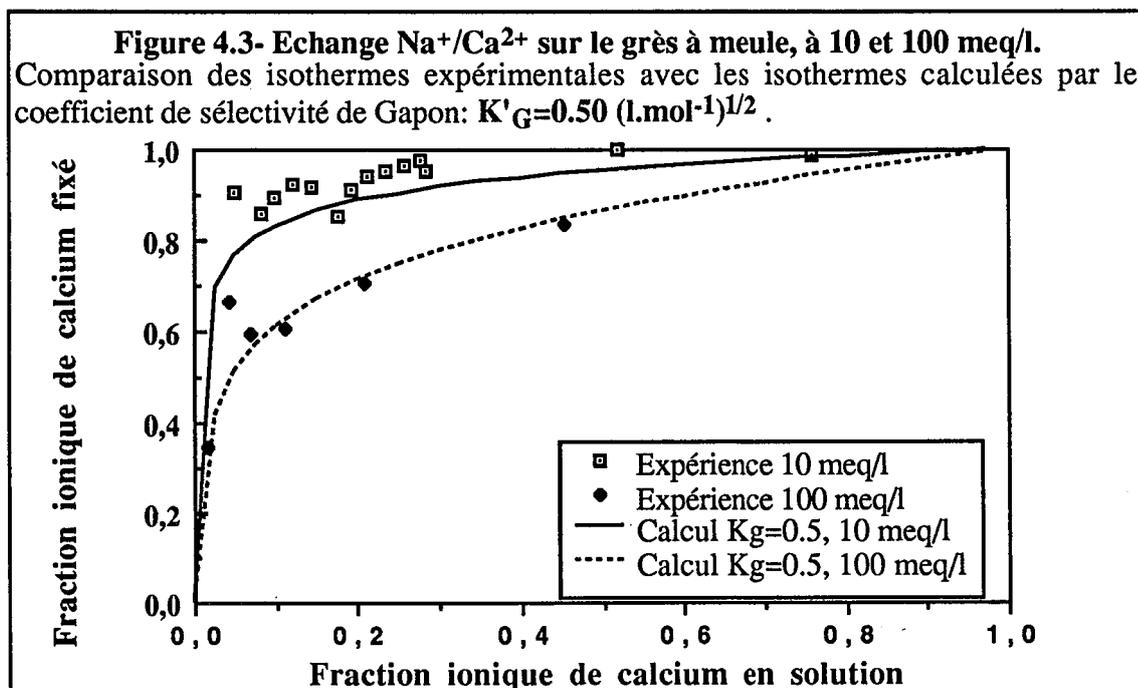
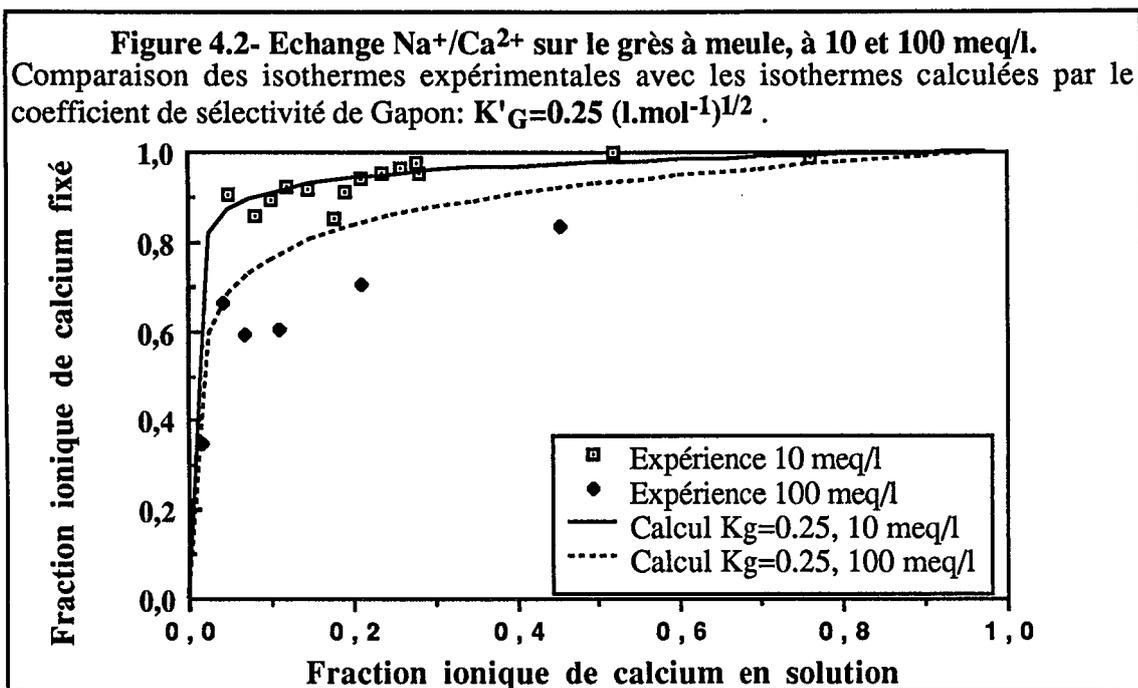
Figure 4.1- Echange  $K^+/Ca^{2+}$  sur le grès à meule, à 10 et 100 meq/l.

Comparaison des isothermes expérimentales avec les isothermes calculées par le coefficient de sélectivité de Gapon:  $K'_G=2.5 (l.mol^{-1})^{1/2}$ .



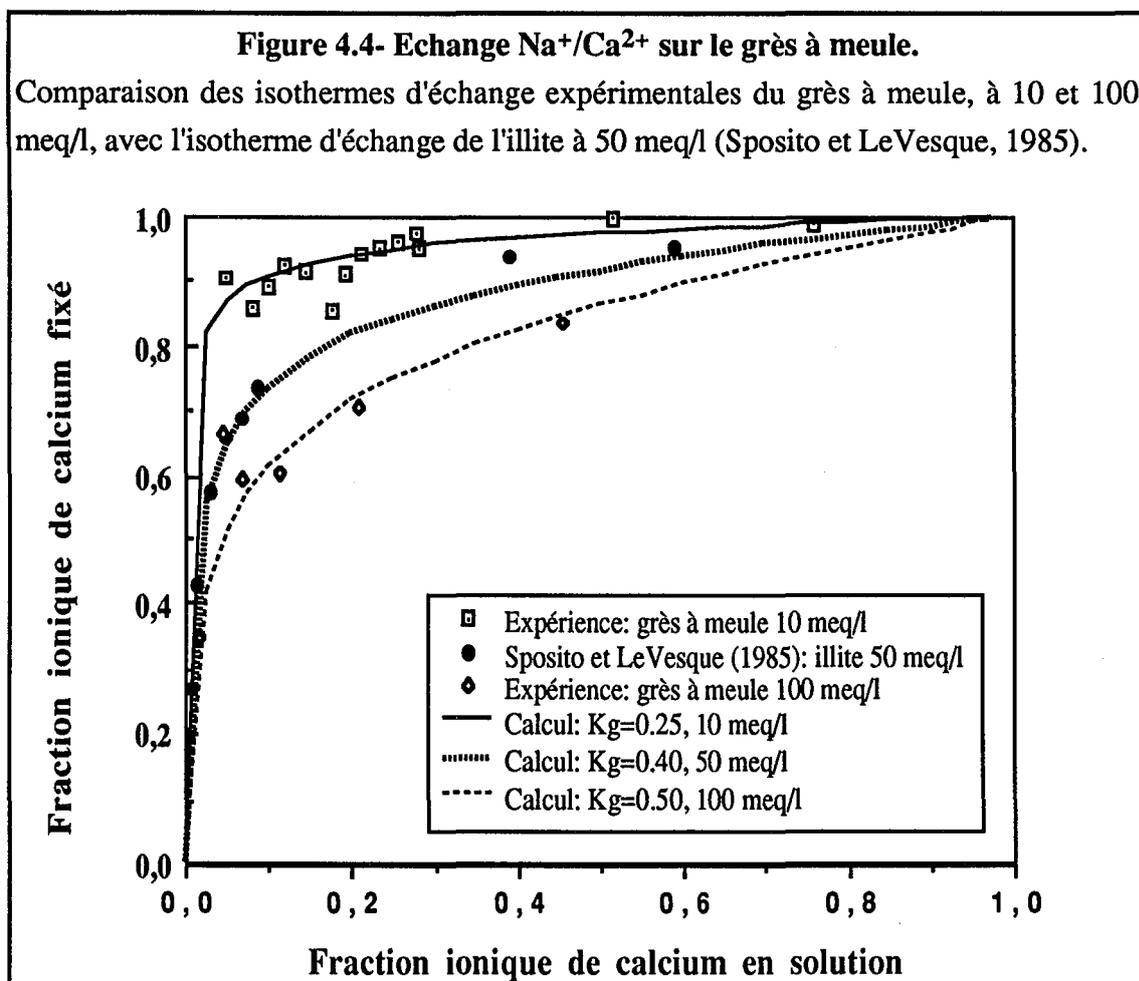
• *Echange sodium/calcium*

Pour l'échange  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ , la variation du coefficient de sélectivité de Gapon avec la normalité est beaucoup plus importante que pour l'échange  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ , où elle était pratiquement inexistante. En effet, dans le cas de l'échange  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  (Tableau 4.2), le coefficient de Gapon varie entre  $K'_G=0.26$  à 10 meq/l et  $K'_G=0.51$  à 100 meq/l. Il est donc difficile d'attribuer une valeur unique à ce coefficient de sélectivité. Les figures 4.2 et 4.3 montrent comment est restituée la dépendance des isothermes d'échange en fonction de la normalité, en considérant respectivement  $K'_G=0.25$  et  $K'_G=0.50$ .



D'autre part, la comparaison des isothermes d'échange  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ , obtenues pour le grès à meule en milieu chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) à 10 et 100 meq/l, avec l'isotherme d'échange  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ , trouvée par Sposito et LeVesque (1985) sur l'illite en milieu perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) à 50 meq/l, montre que les données expérimentales obtenues pour le grès à meule, riche en illite, sont cohérentes avec les résultats publiés pour l'illite (Fig. 4.4). L'isotherme relative à l'illite (Sposito et LeVesque, 1985), à une normalité de 50 meq/l, peut ainsi être restituée en considérant un coefficient de sélectivité de Gapon égal à  $K'_G=0.40$ , valeur qui se situe bien dans l'intervalle  $K'_G=0.25-0.50$  trouvé dans le cas du grès à meule entre 10 et 100 meq/l.

En conclusion, on peut dire que la valeur du coefficient de sélectivité de Gapon, pour l'échange  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  sur le grès à meule, varie en fonction de la normalité entre  $K'_G=0.25$  à 10 meq/l et  $K'_G=0.50$  à 100 meq/l.



• *Comparaison des échanges  $K^+/Ca^{2+}$  et  $Na^+/Ca^{2+}$*

Selon Sposito et al. (1983-b), un échange cationique ne présente pas de sélectivité si la constante d'équilibre thermodynamique de l'échange est égale à 1.0 et si le matériau échangeur possède les propriétés d'une solution solide idéale. En se référant à cette définition de la non-sélectivité, ils proposent de décrire l'isotherme de non-sélectivité thermodynamique par la relation (4.1), qui relie la fraction ionique de calcium fixé,  $f_{Ca,eq(ads)}$ , à la fraction ionique de calcium en solution,  $f_{Ca,eq(sol)}$ , dans le cas d'un échange cationique hétérovalent, entre un cation monovalent  $M^+$  et le cation divalent  $Ca^{2+}$ .

$$f_{Ca,eq(ads)} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4}{K_{eq} \cdot r}}} \quad (4.1)$$

avec  $K_{eq}=1$ , constante d'équilibre thermodynamique de l'échange

et  $r \approx 2N_0 \frac{(1 - f_{Ca,eq(sol)})^2}{f_{Ca,eq(sol)}}$  où  $N_0$  est la normalité de la solution (eq.l<sup>-1</sup>).

Les figures 4.5 et 4.6 comparent les isothermes expérimentales des échanges  $K^+/Ca^{2+}$  et  $Na^+/Ca^{2+}$  avec l'isotherme de non-sélectivité thermodynamique, respectivement pour des normalités de 10 et 100 meq/l. On remarque que, quelle que soit la normalité considérée, l'isotherme de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  se situe en-dessous de l'isotherme de non-sélectivité et que, au contraire, l'isotherme de l'échange  $Na^+/Ca^{2+}$  se situe au-dessus de l'isotherme de non-sélectivité. Cela signifie que, au cours d'un échange cationique avec le calcium, le potassium est d'avantage fixé que le sodium.

On arrive également à la même conclusion, en calculant le coefficient de l'échange homoivalent  $K^+/Na^+$ , à partir des coefficients de sélectivité de Gapon du grès à meule pour les échanges  $K^+/Ca^{2+}$  et  $Na^+/Ca^{2+}$  (Tableau 4.3). On trouve que le coefficient de l'échange  $K^+/Na^+$  est très supérieur à 1, ce qui signifie que le grès à meule a plus d'affinité pour le potassium que pour le sodium.

**Tableau 4.3- Calcul du coefficient d'échange  $K^+/Na^+$ , à partir des coefficients de sélectivité de Gapon des échanges  $K^+/Ca^{2+}$  et  $Na^+/Ca^{2+}$ .**

$$\bar{Na} + K^+ = \bar{K} + Na^+ \quad \text{avec} \quad K'_{K/Na} = \frac{\bar{K}}{\bar{Na}} \times \frac{(Na^+)}{(K^+)} = \frac{K'_{G(K/Ca)}}{K'_{G(Na/Ca)}}$$

Normalité (meq.l <sup>-1</sup> )	$K'_G (K/Ca)$ (l.mol <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$K'_G (Na/Ca)$ (l.mol <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	$K' (K/Na)$ (adimensionnel)
10	2.6	0.26	<b>10</b>
100	2.4	0.51	<b>4.7</b>

Figure 4.5- Comparaison de l'isotherme de non-sélectivité thermodynamique avec les isothermes expérimentales des échanges  $K^+/Ca^{2+}$  et  $Na^+/Ca^{2+}$  obtenues à 10 meq/l sur le grès à meule.

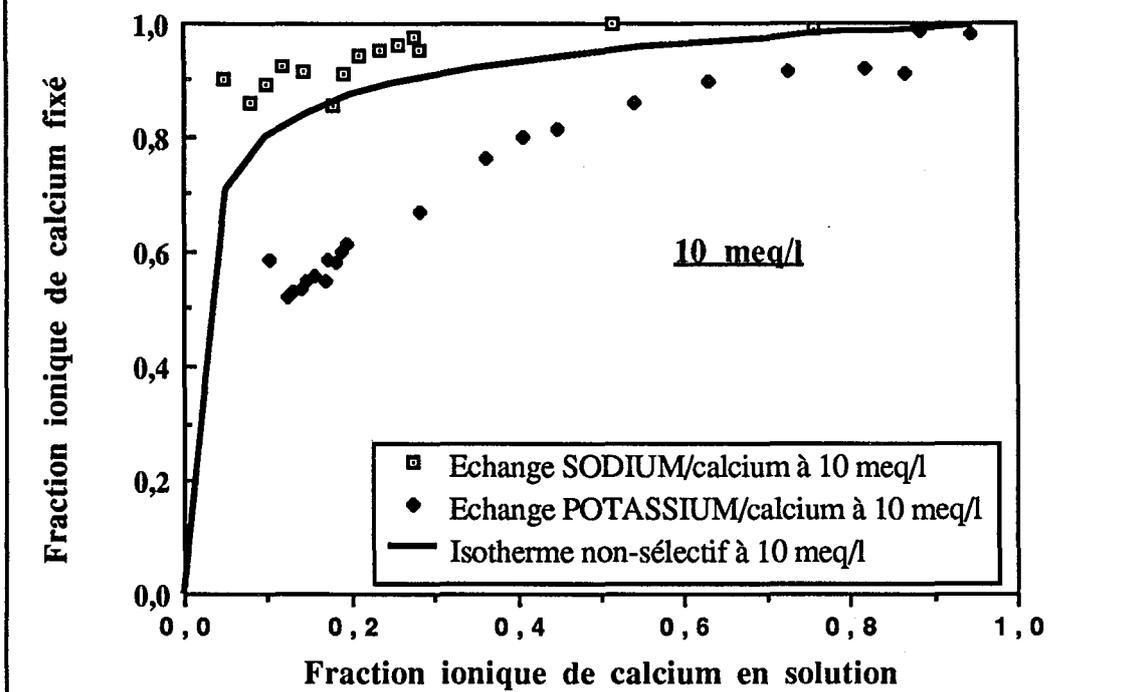
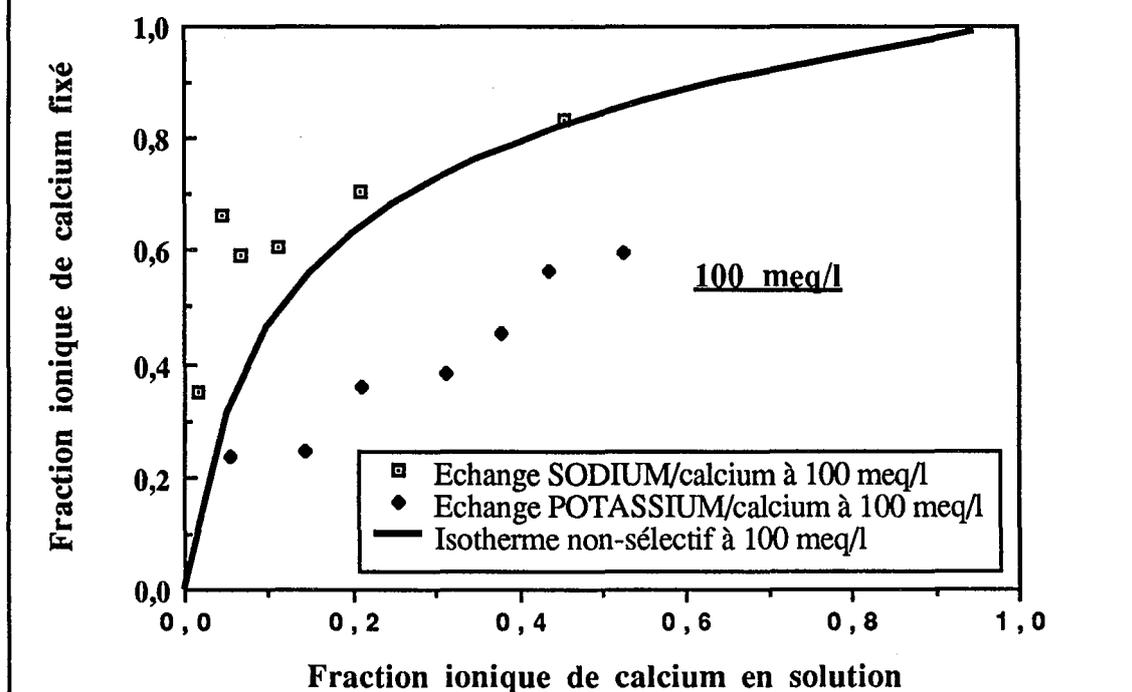


Figure 4.6- Comparaison de l'isotherme de non-sélectivité thermodynamique avec les isothermes expérimentales des échanges  $K^+/Ca^{2+}$  et  $Na^+/Ca^{2+}$  obtenues à 100 meq/l sur le grès à meule.



### Conclusions sur les isothermes d'échange potassium/calcium et sodium/calcium.

Pour représenter les isothermes expérimentales des échanges  $K^+/Ca^{2+}$  et  $Na^+/Ca^{2+}$ , sur la poudre de grès à meule, on a choisi d'utiliser la convention de Gapon.

- Pour l'échange  $K^+/Ca^{2+}$ , le coefficient de sélectivité de Gapon est constant avec la normalité de la solution, au moins dans la gamme allant de 10 à 100 meq/l. On trouve:

$$K'_G (K/Ca) = 2.5 (l.mol^{-1})^{1/2}$$

Cette valeur est cohérente avec les résultats compilés par Bolt (1982), dans le cas de l'illite, argile majoritaire du grès à meule.

- Pour l'échange  $Na^+/Ca^{2+}$ , le coefficient de sélectivité de Gapon varie avec la normalité de la solution. On trouve:

- pour une normalité de 10 meq/l,  $K'_G (Na/Ca) = 0.25 (l.mol^{-1})^{1/2}$

- pour une normalité de 100 meq/l,  $K'_G (Na/Ca) = 0.5 (l.mol^{-1})^{1/2}$

Les ordres de grandeur de ces constantes sont cohérents avec les résultats publiés par Sposito et LeVesque (1985), dans le cas de l'illite.

- Cette étude montre également l'affinité particulière du grès à meule pour le potassium vis-à-vis du sodium.

#### 4-1.2 Tests de floculation en présence de calcium

Dans le but de définir le diagramme de stabilité du grès à meule en présence de calcium, on a déterminé les salinités totales critiques du sable de grès à meule en fonction de la fraction ionique de calcium en solution. Les expériences sont effectuées à pH constant et voisin de la neutralité, autour de pH=5.5-6 .

Deux cas ont été traités:

- le cas où le sable, sous forme potassique, est mis en contact avec des solutions aqueuses de KCl-CaCl<sub>2</sub>,
- et le cas où le sable, sous forme sodique, est mis en contact avec des solutions aqueuses de NaCl-CaCl<sub>2</sub>.

Dans les deux cas, on appelle "salinité totale" la concentration des anions chlorures en solution (Cl<sup>-</sup>).

Les conditions opératoires (cf. Chap.2, § 2-2.1.2) sont:

- rapport solide/liquide: S/L=6.7 g de sable/kg de solution,
- transmission optique du surnageant mesurée pour un temps de sédimentation égal à TS=3h,
- température des expériences: 30°C.

Dans le cas où les solutions étudiées n'étaient composées que de KCl ou de NaCl, on avait opéré les tests de floculation à un rapport solide/liquide élevé (S/L=77 g de sable/kg de solution), et on avait défini la concentration critique de coagulation (CCC) comme la moyenne des CCC mesurées à TS=3h et TS=24h (cf. Chap. 3, § 3-1.2).

Dans le cas présent, où les solutions étudiées contiennent également du calcium (CaCl<sub>2</sub>), on a choisi d'opérer à un rapport solide/liquide faible (S/L=6.7 g de sable/kg de solution), pour des raisons qui ont été exposées précédemment (Chap. 2, § 2-2.1.2). Pour un temps de sédimentation donné, cette diminution du rapport S/L implique une diminution de la CCC. Or, l'ordre de grandeur des CCC, déterminées à rapport S/L élevé, s'était révélé approprié pour prédire les conditions d'endommagement en écoulement. Dès lors, pour conserver cet ordre de grandeur tout en diminuant le rapport S/L, on a déterminé les salinités totales critiques uniquement pour un temps de sédimentation court (TS=3h). En effet, plus le temps de sédimentation choisi pour effectuer les mesures de transmission optique est court, plus la valeur de la salinité critique obtenue est élevée. Ainsi, en choisissant un temps de sédimentation court, on compense l'effet d'un rapport solide/liquide faible et on obtient, comme on le verra dans la suite, des salinités totales critiques comparables aux CCC déterminées précédemment à un rapport S/L élevé et à un temps de sédimentation long.

Les tableaux 4.4 et 4.5 présentent les salinités totales critiques, déterminées respectivement pour les mélanges KCl-CaCl<sub>2</sub> et NaCl-CaCl<sub>2</sub>, en fonction de la fraction ionique de calcium en solution. De plus, en utilisant les coefficients de sélectivité de Gapon, déterminés précédemment pour les échanges cationiques K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> à une normalité de 10 meq/l (ordre de grandeur des salinités totales critiques), on a calculé, pour chaque fraction ionique de calcium en solution, la fraction ionique de calcium fixé correspondante.

**Tableau 4.4- Salinité totale critique du grès à meule, en milieu KCl-CaCl<sub>2</sub>, en fonction des fractions ioniques de calcium en solution et de calcium fixé.**

Echange K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>: K'<sub>G</sub> = 2.5 (l.mol<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup>

Fraction ionique de calcium en solution	Salinité totale critique (meq/l)	Fraction ionique de calcium fixé
0	8.2	0
0.01	7.2	0.252
0.03	5.6	0.403
0.07	4.5	0.545
0.15	3.3	0.692
0.25	2.9	0.778
0.5	1.96	0.900
1	1.1	1.00

**Tableau 4.5- Salinité totale critique du grès à meule, en milieu NaCl-CaCl<sub>2</sub>, en fonction des fractions ioniques de calcium en solution et de calcium fixé.**

Echange Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>: K'<sub>G</sub> = 0.25 (l.mol<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup>

Fraction ionique de calcium en solution	Salinité totale critique (meq/l)	Fraction ionique de calcium fixé
0	10.5	0
0.002	8.5	0.579
0.005	8.4	0.687
0.01	6.9	0.775
0.025	5.6	0.860
0.1	3.3	0.945
0.5	0.9	0.993
0.75	0.51	0.998
1	0.45	1.00

• *Effet du calcium sur les salinités totales critiques*

En l'absence de calcium, on trouve (Tableaux 4.4 et 4.5):

- en milieu KCl: salinité totale critique=8.2 meq/l
- en milieu NaCl: salinité totale critique=10.5 meq/l.

L'ordre de grandeur de ces salinités critiques est effectivement comparables à celui des CCC obtenues précédemment, à pH=5.5-6 (cf. Chap. 3, § 3-1.2):

- en milieu KCl: CCC=4.4 meq/l
- en milieu NaCl: CCC=9.1 meq/l.

La figure 4.7 montre l'évolution de la salinité totale critique en fonction de la fraction ionique de calcium en solution, dans le cas d'un mélange KCl-CaCl<sub>2</sub> ou NaCl-CaCl<sub>2</sub>. Pour une fraction ionique de calcium en solution donnée, une salinité totale inférieure à la salinité totale critique conduit à une dispersion des argiles, tandis qu'une salinité totale supérieure à la salinité totale critique conduit à une floculation des argiles.

La présence de calcium en solution entraîne une diminution importante de la salinité totale critique, particulièrement dans l'intervalle compris entre 0 et 30% de calcium en solution. Pour une fraction ionique de calcium en solution supérieure à 30%, la diminution de la salinité totale critique est beaucoup plus faible.

• *Effet de la nature du cation monovalent, en présence de calcium, sur les salinités totales critiques*

On peut remarquer, sur la figure 4.7, que les diminutions de la salinité totale critique, lorsque la fraction ionique de calcium en solution augmente, sont identiques quelle que soit la nature (sodium ou potassium) du cation monovalent en solution.

Or, dans le cas du diagramme de stabilité "CCC vs pH", on avait constaté une influence de la nature du cation monovalent sur la valeur de la CCC puisque, à pH donné, les CCC en milieu KCl étaient plus faibles que les CCC en milieu NaCl (Chap. 3, § 3-1.2). Cependant, si on considère l'évolution de la salinité totale critique en fonction de la fraction ionique de calcium fixé (Fig. 4.8), on constate alors une influence de la nature du cation monovalent sur la diminution de la salinité totale critique. En effet, en présence de potassium, la salinité totale critique diminue linéairement avec la fraction ionique de calcium fixé. Par contre, en présence de sodium, la salinité totale critique est élevée et pratiquement constante tant que la fraction ionique de calcium fixé est inférieure à 70%, puis diminue fortement lorsque le calcium occupe plus de 70% de la capacité d'échange cationique. En d'autres termes, il existe, en milieu NaCl-CaCl<sub>2</sub>, une fraction ionique critique de calcium fixé égale à 70%. Pour une fraction ionique de calcium fixé inférieure à 70%, la salinité totale critique est élevée et par conséquent la zone de dispersion est importante.

Figure 4.7- Salinité totale critique en fonction de la fraction ionique de calcium en solution, en milieu KCl-CaCl<sub>2</sub> ou NaCl-CaCl<sub>2</sub>.

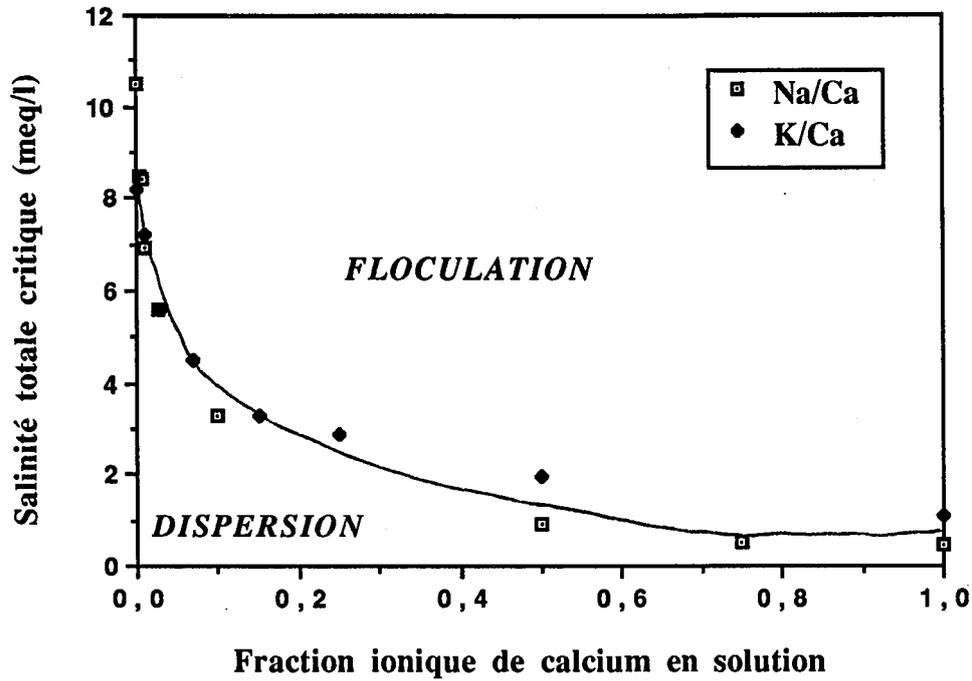
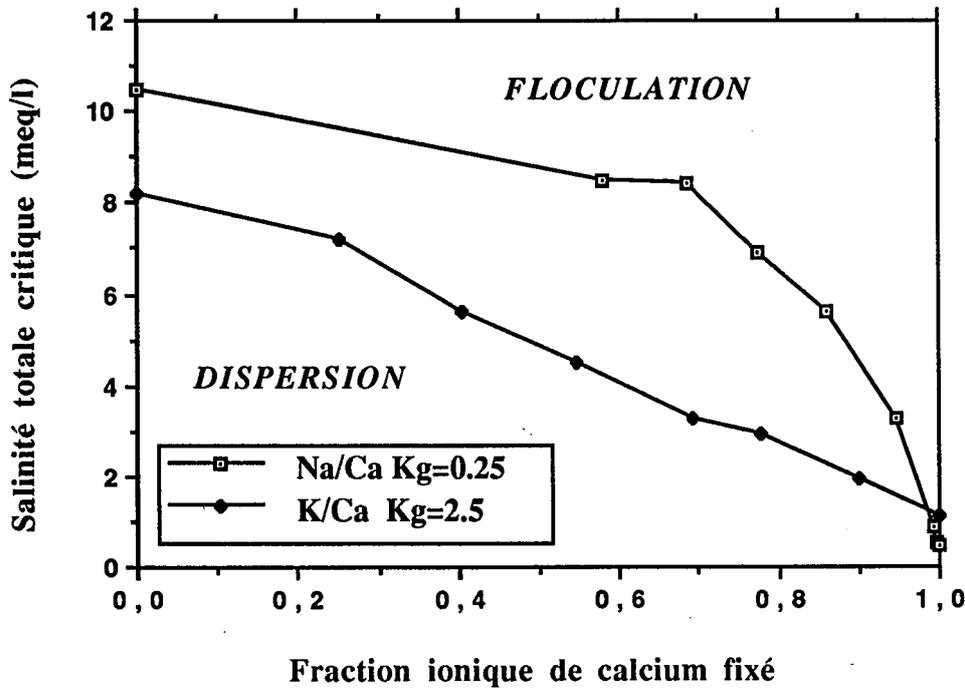


Figure 4.8- Salinité totale critique en fonction de la fraction ionique de calcium fixé, en milieu KCl-CaCl<sub>2</sub> ou NaCl-CaCl<sub>2</sub>.



De telles fractions critiques de calcium fixé ont également été observées dans le cas des mélanges NaCl-CaCl<sub>2</sub> par Kia et al. (1987-a) et Scheuerman et Bergersen (1990), au cours d'expériences d'endommagement en écoulement:

- Pour le grès de Berea, dont l'argile majoritaire est la kaolinite, Kia et al. (1987-a) observent que l'endommagement de la perméabilité, au cours d'une injection d'eau pure ("water-shock"), est totalement évité si au moins 75% de la capacité d'échange du milieu est saturée par du calcium.

- Pour des milieux contenant de l'illite, argile majoritaire du grès à meule, Scheuerman et Bergersen (1990) trouvent une fraction ionique critique de calcium fixé voisine de 80%.

Ces valeurs sont assez proches de celle déterminée dans le cas du grès à meule.

#### **Conclusions sur les salinités totales critiques du grès à meule en présence de calcium.**

- La présence de calcium, en solution ou à la surface, améliore considérablement la stabilité du grès à meule.
- La salinité totale critique diminue lorsque la fraction ionique de calcium en solution augmente. Pour une fraction ionique de calcium en solution égale à 10%, la salinité totale critique est de deux à trois fois plus faible qu'en l'absence de calcium.
- On ne constate pas d'effet de la nature du cation monovalent (potassium ou sodium) sur l'évolution de la salinité totale critique en fonction de la fraction ionique de calcium en solution.
- En milieu KCl-CaCl<sub>2</sub>, la salinité totale critique diminue linéairement lorsque la fraction ionique de calcium fixé augmente.
- En milieu NaCl-CaCl<sub>2</sub>, la salinité totale critique est élevée et pratiquement constante tant que la fraction ionique de calcium fixé est inférieure à 70%. Pour une fraction ionique de calcium fixé supérieure à 70%, la salinité totale critique diminue fortement et devient très faible. On observe donc l'existence, en milieu NaCl-CaCl<sub>2</sub>, d'une fraction ionique critique de calcium fixé, égale à 70%, en accord avec les résultats de la littérature.

#### 4-2 Expériences en écoulement, sur carotte de grès, en présence de calcium.

Cette partie est consacrée à la caractérisation des conditions d'endommagement, en écoulement, en présence de cations divalents calcium.

Les deux paramètres d'étude sont:

- la concentration totale des cations en solution, appelée salinité totale,
- et la fraction ionique de cations divalents calcium en solution.

Les expériences en écoulement, présentées ci-après, sont menées sur des carottes de grès à meule naturellement consolidées. Les fluides injectés sont des solutions aqueuses contenant un sel de cation monovalent (KCl ou NaCl) et/ou un sel de cation divalent ( $\text{CaCl}_2$ ). Ces solutions sont à pH voisin de la neutralité, autour de  $\text{pH}=5.5-6.0$ .

Deux types d'expériences ont été effectués:

- d'une part, des variations brutales de la salinité totale injectée
  - et, d'autre part, des variations progressives de la salinité totale injectée.
- Les expériences de variation brutale de la salinité totale injectée consistent à injecter une solution de  $\text{CaCl}_2$ , à faible salinité, dans un milieu où circule initialement une solution de KCl ou de NaCl à forte salinité. Elles conduisent, dans certains cas que l'on précisera, à des réductions importantes de la perméabilité. Ce type d'expérience est similaire aux chocs de salinité (Chap. 3, § 3-2.1), effectués en milieu KCl ou NaCl à pH neutre, à l'exception du fait que la solution à faible salinité injectée est ici composée de chlorure de calcium. On peut ainsi observer non seulement l'effet d'une diminution brutale de la salinité totale injectée mais aussi l'effet d'une modification de la nature du sel injecté sur la perméabilité du milieu poreux.
  - En complément des expériences précédentes, on a également procédé à des diminutions progressives de la salinité totale injectée. On veut montrer que, par rapport à une injection brutale de  $\text{CaCl}_2$  à faible salinité, il est possible de limiter l'endommagement en procédant à une diminution graduelle de la salinité totale et à un ajustement précis des compositions injectées.

En effet, l'ensemble de ces expériences montrent que la réduction de perméabilité du milieu poreux est liée à l'apparition, en écoulement, de compositions transitoires déstabilisantes, résultant d'échanges cationiques  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  avec le calcium. On s'est donc attaché à modéliser, pour chaque expérience, la composition transitoire obtenue, en tenant compte des échanges cationiques avec le calcium.

Cette modélisation s'effectue de deux façons:

- d'une part, on a déterminé analytiquement et graphiquement les compositions transitoires, à l'aide des diagrammes compositionnels d'Helfferich,
- et, d'autre part, on a calculé plus précisément les variations des courbes d'éluion du calcium, en fonction du volume poreux élué, à l'aide d'un modèle tenant compte des échanges avec le calcium selon le formalisme de Gapon.

• Les caractéristiques des carottes utilisées sont présentées au tableau 4.6.

Le débit d'injection est de 12 cm<sup>3</sup>/h pour les carottes de diamètre 3.85 cm, et de 13 cm<sup>3</sup>/h pour les carottes de diamètre 4 cm, ceci afin de maintenir une vitesse d'écoulement constante (vitesse en fût vide  $v_0 = 1.03 \text{ cm/h} = 24.8 \text{ cm/j}$ ), quel que soit le diamètre de la carotte utilisée. Cette vitesse d'injection est cinq fois plus faible que celle utilisée pour effectuer les chocs de salinité en milieu KCl ou NaCl (Chap. 3, § 3-2.1).

**Tableau 4.6- Caractéristiques des carottes utilisées en présence de calcium.**

Carotte	Diamètre (cm)	Longueur (cm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> )	J	N <sub>E</sub> (meq)	K <sub>i</sub> (mD)	Solution saturante
P10	3.85	7	17.17	13	2.55	45	KCl 671 meq/l, pH=6
P12	4	7	17.83	13	2.79	78	KCl 671 meq/l, pH=6
P14	4	7.02	17.1	5	2.82	60	KCl 671 meq/l, pH=6
P16	4	7	17.5	10	2.80	52	CaCl <sub>2</sub> 5 meq/l, pH=6

V<sub>p</sub> : volume poreux de la carotte

J : nombre de mélangeurs équivalents

N<sub>E</sub> : capacité d'échange de la carotte, exprimée en milliéquivalents

K<sub>i</sub> : perméabilité initiale de la carotte, exprimée en millidarcys.

• La capacité d'échange de la carotte, N<sub>E</sub>, est calculée à priori en supposant que la capacité d'échange cationique (CEC) du grès à meule à pH neutre est égale à CEC=1.5 meq/100g de grès:

$$N_E(\text{meq}) = \text{CEC}(\text{meq} / 100\text{g de grès}) \times \frac{d_s \times (V_G - V_P)}{100}$$

où  $d_s = 2.65 \text{ g/cm}^3$ , masse volumique du grès à meule,  
 $V_G \text{ (cm}^3\text{)}$ : volume total ou géométrique de la carotte considérée,  
 $V_P \text{ (cm}^3\text{)}$ : volume poreux de la carotte considérée.

Ces valeurs de capacité d'échange calculées, N<sub>E</sub>, se sont révélées cohérentes avec les quantités de cations fixés mesurées au cours des expériences. En particulier, l'injection d'une solution de cobaltihexammine, en écoulement, dans une carotte initialement sous forme sodique, a montré que la quantité de cations  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  fixés au cours de l'expérience correspond, à moins de 5% près, à la valeur de N<sub>E</sub> calculée à priori.

## 4-2.1 Variation brutale de la salinité injectée

### 4-2.1.1 Milieu KCl-CaCl<sub>2</sub>

Les expériences de variation brutale de la salinité totale injectée consistent à injecter une solution de CaCl<sub>2</sub> à faible salinité (10, 5 ou 2.5 meq/l) dans un milieu où circule initialement une solution de KCl à forte salinité (671 meq/l).

Au cours de ces expériences on assiste:

- d'une part, à une réduction de la perméabilité du milieu poreux,
- et, d'autre part, à l'apparition d'une composition transitoire, pour laquelle la concentration de calcium en solution est nulle.

Les profils d'élution du calcium en solution et les réductions de perméabilité correspondantes sont présentés, sur la figure 4.9, en fonction du nombre de volumes poreux élués. On constate:

- d'une part, que la réduction de perméabilité se produit au changement de solution après un volume poreux élué,
- et, d'autre part, que l'apparition du front de calcium en solution est retardée par rapport à la courbe d'élution d'un traceur (espèce inerte vis-à-vis du milieu).

La concentration critique de coagulation (CCC) du grès à meule en milieu CaCl<sub>2</sub> étant voisine de 1 meq/l (cf. § 4-1.2), toute solution de CaCl<sub>2</sub> à une concentration supérieure à 1 meq/l est donc floculante. Pourtant, la figure 4.9 montre que l'injection d'une solution de CaCl<sub>2</sub> à une salinité supérieure à la CCC du calcium provoque une réduction de perméabilité. Cette diminution de la perméabilité est d'autant plus importante que la salinité de la solution de CaCl<sub>2</sub> injectée est faible.

En fait, l'injection de calcium, dans un milieu sous forme potassique, provoque un échange entre les cations potassium initialement fixés à la surface et les cations calcium, apportés par la solution injectée. Pendant la période transitoire, relative à l'échange K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, les cations Ca<sup>2+</sup> se fixent à la surface et conduisent à une concentration nulle de calcium dans l'effluent, tandis que les cations K<sup>+</sup> sont désorbés. La durée de la période transitoire et, donc, le retard du front de calcium dépendent de la normalité de la solution de CaCl<sub>2</sub> injectée et de la capacité d'échange de la carotte:

$$V_t(l) = \frac{N_E(\text{meq})}{N_{Ca}(\text{meq/l})}$$

- $V_t$  : durée de la période transitoire, exprimée en volume  
 $N_E$  : capacité d'échange de la carotte  
 $N_{Ca}$  : normalité de la solution de CaCl<sub>2</sub> injectée.

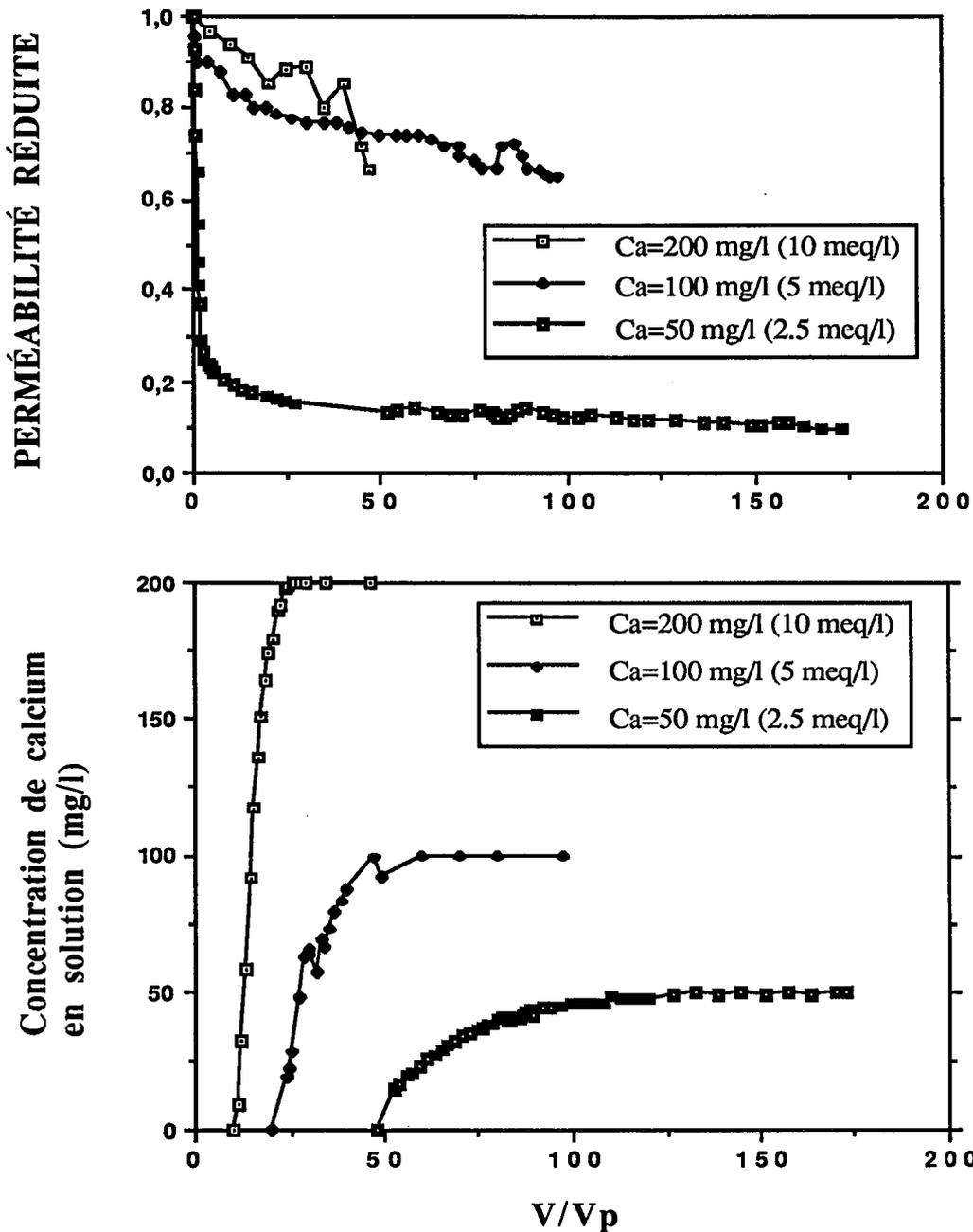
Ainsi, pour chacune des expériences 1 à 3, la durée de la période transitoire, exprimée par rapport au volume poreux, est:

Expérience 1:	$V_t = 15 V_p$
Expérience 2:	$V_t = 30 V_p$
Expérience 3:	$V_t = 62.5 V_p$

**Figure 4.9- Variation brutale de la salinité totale injectée: profils d'éluion du calcium et diminution de la perméabilité.**

En place: KCl 671 meq/l

Injecté: CaCl<sub>2</sub> (voir légende).



• *Prévisions du diagramme compositionnel pour l'échange K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>*

On peut suivre le chemin compositionnel, emprunté lors du changement de solution, sur le diagramme compositionnel d'Helferich, résultat d'un calcul analytique pour lequel l'échange K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> est décrit selon le formalisme de Gapon (cf. Annexe I). Sur ce diagramme (Fig. 4.10), on a reporté la composition en place ou initiale (KCl 671 meq/l: point I) et les différentes compositions injectées ou finales (CaCl<sub>2</sub> 10 meq/l: point F1; CaCl<sub>2</sub> 5 meq/l: point F2; CaCl<sub>2</sub> 2.5 meq/l: point F3).

D'après la théorie chromatographique pour l'échange entre deux cations (Annexe I), la composition transitoire, prévue par le diagramme dans le cas d'un échange  $K^+/Ca^{2+}$ , correspond au point du diagramme pour lequel:

- la salinité totale est égale à la salinité totale injectée,
- le rapport des normalités en solution  $(K^+)/Ca^{2+}$  est égal à celui de la solution en place.

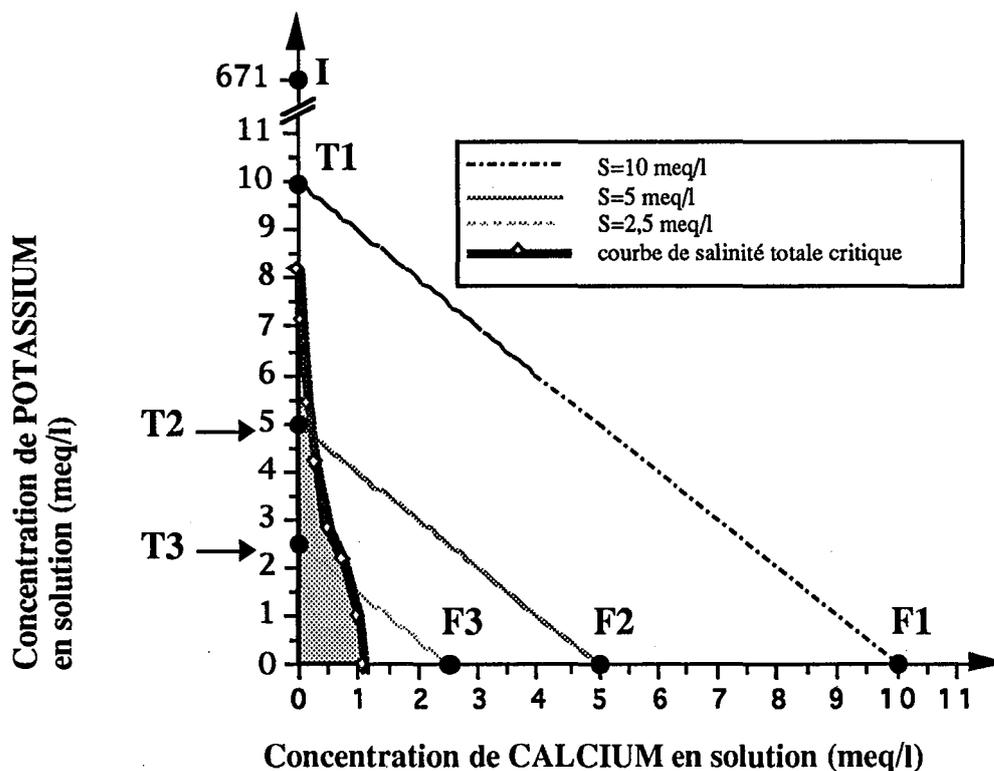
Dans le cadre des expériences considérées, ces points se situent donc à l'intersection de la droite de salinité totale constante avec l'axe des ordonnées (concentration de calcium en solution nulle). Ces compositions transitoires, relatives aux expériences 1 à 3, sont indiquées sur le diagramme respectivement par les points T1 à T3. Elles sont constituées de KCl à une normalité égale à celle de la solution de  $CaCl_2$  injectée.

**Figure 4.10 Diagramme compositionnel d'Helfferich pour l'échange  $K^+/Ca^{2+}$ :**

Application au cas de l'injection d'une solution de  $CaCl_2$  à faible salinité dans un milieu où circule une solution de KCl à forte salinité.

- Composition en place: Exp. 1-3 (point I): KCl 671 meq/l
- Composition injectée: Exp. 1 (point F1):  $CaCl_2$  10 meq/l  
Exp. 2 (point F2):  $CaCl_2$  5 meq/l  
Exp. 3 (point F3):  $CaCl_2$  2.5 meq/l
- Composition transitoire: Exp. 1 (point T1): KCl 10 meq/l  
Exp. 2 (point T2): KCl 5 meq/l  
Exp. 3 (point T3): KCl 2.5 meq/l

(La zone grisée, sur la figure, correspond à la zone de dispersion).



Sur ce même diagramme, on a également reporté la courbe de salinité totale critique en fonction de la fraction ionique de calcium en solution (§ 4-1.2), dans le cas d'un mélange KCl-CaCl<sub>2</sub>, mais exprimée dans les coordonnées du diagramme (normalité du calcium en solution; normalité du potassium en solution). La zone délimitée par les axes d'abscisse et d'ordonnée et par la courbe de salinité totale critique correspond à la zone de dispersion du sable de grès à meule.

• *Analyse des compositions transitoires*

Les résultats expérimentaux obtenus sont reportés au tableau 4.7. La confrontation de ces résultats expérimentaux d'endommagement (Tableau 4.7) avec les résultats des tests de stabilité présentés sur le diagramme compositionnel (Fig. 4.10) conduit aux remarques suivantes:

On constate sur la figure 4.10 que, pour les trois expériences, les compositions en place (point I) et injectées (points F1 à F3) sont floculantes puisqu'elles se situent dans la zone de floculation. Par contre, les compositions transitoires sont placées dans la zone de dispersion. Plus précisément, la composition T1, qui se trouve dans la zone de floculation mais dont la salinité totale (10 meq/l) est proche de la CCC en milieu KCl (8.2 meq/l), correspond à l'endommagement le plus faible ( $K/K_i=0.7$ ), tandis que les compositions T2 et T3, qui se situent à l'intérieur de la zone de dispersion, correspondent à des endommagements plus importants (respectivement,  $K/K_i=0.6$  et  $K/K_i=0.15$ ). On en déduit que c'est la composition transitoire, qui est à l'origine de la réduction de perméabilité.

**Tableau 4.7- Composition des solutions au cours des variations brutales de la salinité injectée.**

Carotte	Solutions	composition transitoire						
		K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	S	K/K <sub>i</sub>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	S
P10	<u>Expérience 1</u>							
	En place	671	-	671	1	-	-	-
	Injecté	-	10	10	0.7	10	0	10
P10	<u>Expérience 2</u>							
	En place	671	-	671	1	-	-	-
	Injecté	-	5	5	0.6	5	0	5
P12	<u>Expérience 3</u>							
	En place	671	-	671	1	-	-	-
	Injecté	-	2.5	2.5	0.15	2.5	0	2.5

K<sup>+</sup> : concentration de potassium en solution (meq/l)

Ca<sup>2+</sup> : concentration de calcium en solution (meq/l)

S : salinité totale ou concentration totale en cations (meq/l)

K/K<sub>i</sub> : perméabilité réduite, rapportée à la perméabilité initiale en début d'expérience.

• *Rôle de l'échange  $H^+/K^+$*

On a vu que l'échange cationique  $K^+/Ca^{2+}$  provoque l'apparition d'une composition transitoire, constituée de KCl en solution à faible salinité. Cependant, une autre observation expérimentale, qui n'a pas été mentionnée jusqu'à présent, est qu'il se produit, au cours de la période transitoire, une élévation transitoire du pH de l'effluent. La figure 4.11 illustre ce phénomène, dans le cas de l'expérience 1 (injection de  $CaCl_2$  10 meq/l): on constate que le pH s'élève transitoirement jusqu'à atteindre un palier, puis diminue à la fin de la période transitoire. Ce même phénomène est observé pour les expériences 2 et 3. Le tableau 4.8 présente les valeurs maximales de pH enregistrées.

**Tableau 4.8- Variations du pH de l'effluent, mesurées pour l'injection de  $CaCl_2$  à faible salinité, dans une carotte en équilibre avec du KCl à forte salinité (0.671 M).**

Expérience	Eau injectée	pH initial	pH maximum	$\Delta pH$
1	$CaCl_2$ 10 meq/l	5.33	6.60	1.27
2	$CaCl_2$ 5 meq/l	4.93	6.77	1.84
3	$CaCl_2$ 2.5 meq/l	5.51	7.35	1.84

Ces élévations transitoires du pH, observées au cours de l'injection de  $CaCl_2$  à faible salinité dans un milieu en KCl 671 meq/l, sont comparables, quantitativement, avec celles obtenues lors de l'injection de KCl à faible salinité dans un milieu en KCl 671 meq/l (Fig. 4.12). Elles traduisent le fait qu'il se produit non seulement un échange cationique  $K^+/Ca^{2+}$ , mais aussi un échange cationique avec le proton.

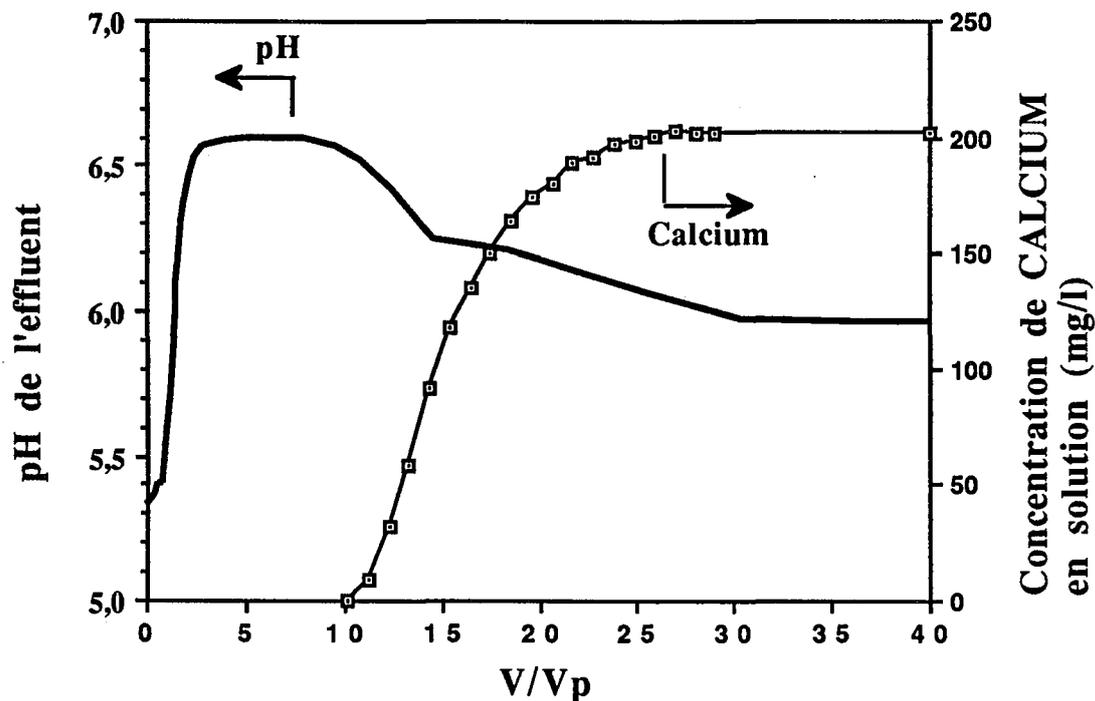
En effet, la composition transitoire issue de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  est constituée de KCl à faible salinité. Or, cette composition transitoire se propage dans un milieu poreux sous forme potassique, en équilibre initialement avec la solution de KCl à forte salinité en place. Cette situation est analogue à celle rencontrée lors des chocs de salinité en milieu KCl à pH neutre, où on injectait une solution de KCl à faible salinité dans un milieu sous forme potassique en équilibre initialement avec la solution de KCl à forte salinité en place (cf. Chap. 3, § 3-2.1.1). Au cours de ces chocs de salinité, on avait constaté une élévation transitoire de pH, due à l'échange  $H^+/K^+$ , entre les cations potassium fixés initialement et les protons apportés par la solution en écoulement.

Un tel échange  $H^+/K^+$  est donc également possible dans le cas de l'injection de  $CaCl_2$  à faible salinité. En effet, pendant toute la durée de la période transitoire, le milieu poreux fixe le calcium injecté, par échange  $K^+/Ca^{2+}$ , et produit une solution de KCl à faible salinité qui, rencontrant un milieu en équilibre avec une solution de KCl à plus forte salinité, génère une élévation de pH par échange  $H^+/K^+$ . A la fin de la période transitoire, comme tout le milieu est sous forme calcique en équilibre avec la solution de  $CaCl_2$  injectée, le pH de l'effluent ne subit plus d'altération et devient égal au pH de la solution injectée.

**Figure 4.11- Variations du pH et de la teneur en calcium de l'effluent, au cours de l'expérience 1.**

En place: KCl 671 meq/l, à pH≈5.5

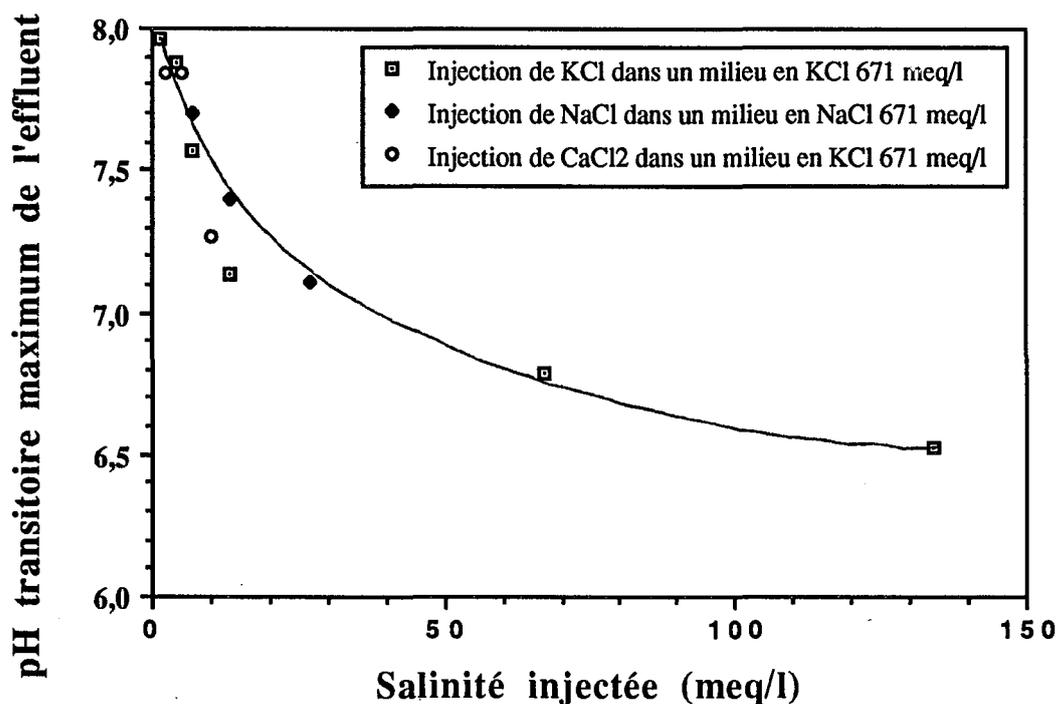
Injecté: CaCl<sub>2</sub> 10 meq/l, à pH≈5.9



**Figure 4.12- Valeurs maximales transitoires du pH de l'effluent en fonction de la salinité injecté:**

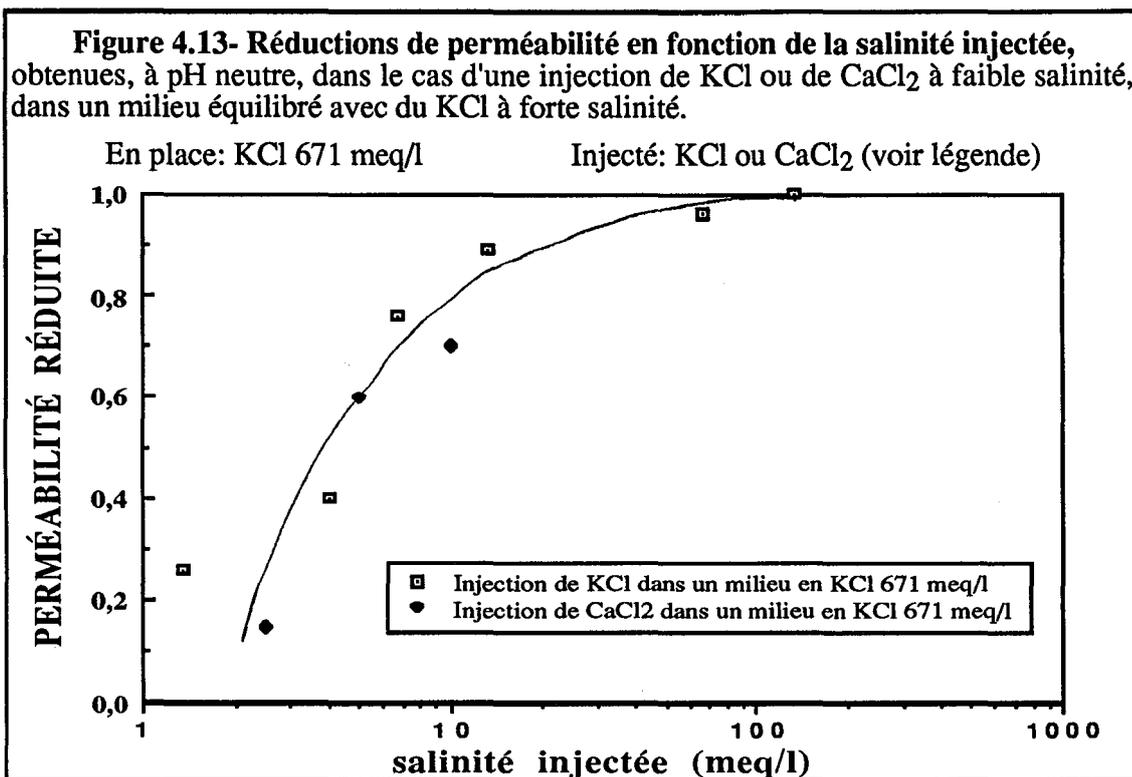
- cas des chocs de salinité à pH neutre en milieu KCl ou NaCl,
- cas de l'injection de CaCl<sub>2</sub> dans un milieu en équilibre avec du KCl.

(le pH initial de l'effluent est pris égal à pH=6).



• *Conséquence des échanges cationiques  $K^+/Ca^{2+}$  et  $H^+/K^+$  sur l'endommagement.*

La comparaison des réductions de perméabilité obtenues au cours des chocs de salinité en milieu KCl à pH neutre avec celles observées lors de l'injection de  $CaCl_2$  à faible salinité dans un milieu potassique montre que, pour une même salinité injectée, les ordres de grandeur des endommagements sont semblables (Fig. 4.13). Cette observation est cohérente avec l'hypothèse selon laquelle l'endommagement résulte, dans les deux types d'expériences, de la mise en contact du milieu argileux potassique avec une solution de KCl, de salinité plus faible que la CCC du potassium en milieu potassique.



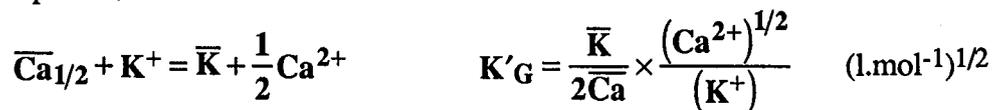
• *Modélisation, en écoulement, des courbes d'élution du calcium.*

On a montré que l'injection d'une solution de  $CaCl_2$  à faible salinité, dans un milieu poreux conditionné avec une solution de KCl à forte salinité, provoque une réduction de perméabilité liée à l'absence transitoire de calcium en solution. Il est donc important, pour pouvoir prévoir les conditions d'endommagement, de modéliser les variations de la concentration de calcium en solution. Une modélisation qualitative, par le diagramme compositionnel, a déjà été présentée. Cependant, dans un cas plus complexe, tel que ceux rencontrés lorsqu'on étudie les eaux de gisement, on a besoin d'un outil de modélisation plus complet, tenant compte, entre autres choses, de la dispersion hydrodynamique. Cette modélisation plus "complète" s'effectue en considérant que:

- la capacité d'échange du milieu poreux est constante au cours de l'expérience,
- l'échange cationique  $K^+/Ca^{2+}$  est décrit par le formalisme de Gapon, avec un coefficient de sélectivité constant au cours de l'échange.

Dans le cas des chocs de salinité en milieu KCl à pH neutre, on a constaté que seule la prise en compte d'une capacité d'échange variable avec le pH permettait de modéliser correctement les variations du pH de l'effluent dues à l'échange cationique H<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> (Chap. 3, § 3-2.3.3). Dans le cas présent où on cherche à modéliser les variations de la concentration de calcium en solution, on ne tient compte que de l'échange cationique K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, et on néglige l'effet des variations transitoires de pH sur la CEC.

L'échange K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> est décrit selon le formalisme de Gapon car on a montré, lors de la détermination des isothermes d'échange K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> à différentes salinités (§ 4-1.1), que le coefficient de sélectivité de Gapon est pratiquement indépendant de la normalité de la solution. La seule réaction d'échange prise en compte dans le modèle est donc l'échange cationique K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>:



Le modèle mathématique s'appuie sur les mêmes hypothèses que lors de la modélisation des chocs de salinité (Chap. 3, § 3-2.3.1-a), excepté le fait qu'on ne tient pas compte des espèces carbonatées provenant de la dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique dans les solutions injectées. Les équations considérées sont:

- l'autoprotolyse de l'eau:  $H_2O = H^+ + OH^- \quad K_W = (H^+).(OH^-)$
- l'électroneutralité de la solution:  $(H^+) + (K^+) + 2(Ca^{2+}) = (OH^-) + (Cl^-)$
- l'électroneutralité à la surface du solide:  $Q_E = \bar{K} + 2\bar{Ca}$

où Q<sub>E</sub> est la capacité d'échange du milieu, exprimée en équivalents par litre de solution. On a choisi les concentrations de chlorure et de calcium en solution comme les deux variables indépendantes:

- le bilan de matière en écoulement du chlorure, considéré comme un traceur, s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial t_A}(Cl^-) + \frac{\partial}{\partial x_A}(Cl^-) = 0$$

- le bilan de matière en écoulement du calcium, qui s'échange avec le potassium, s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial t_A}(Ca^{2+}) + \frac{\partial}{\partial t_A}\bar{Ca} + \frac{\partial}{\partial x_A}(Ca^{2+}) = 0$$

où t<sub>A</sub> et x<sub>A</sub> sont respectivement le temps et la longueur adimensionnels.

L'équation supplémentaire, nécessaire à la résolution du système, est obtenue en explicitant l'expression de la dérivée de la concentration de calcium fixé par rapport au temps, en fonction des concentrations de calcium et de chlorure en solution:

$$\frac{\partial \bar{Ca}}{\partial t_A} = \frac{\partial \bar{Ca}}{\partial (Ca^{2+})} \times \frac{\partial (Ca^{2+})}{\partial t_A} + \frac{\partial \bar{Ca}}{\partial (Cl^-)} \times \frac{\partial (Cl^-)}{\partial t_A}$$

Le système d'équations est résolu en discrétisant les dérivées partielles par rapport au temps, suivant la procédure proposée par Smith (1978). Le programme de calcul, écrit en Fortran, est donné à l'annexe V. Les données requises par le programme de calcul sont:

- les caractéristiques du milieu poreux: volume poreux, masse de solide et nombre de mélangeurs équivalents (déterminé par injection de traceur),
- les compositions initiale et injectée: concentration de chlorure et concentrations des cation (potassium, calcium) en solution
- la capacité d'échange (calculée d'après la CEC du grès à meule),
- le coefficient de sélectivité de Gapon de l'échange cationique  $K^+/Ca^{2+}$ .

Dans le cas des expériences 1 à 3, la quantité de calcium fixé est égale à la capacité d'échange totale du milieu poreux considéré. Dans ce cas précis, la modélisation des courbes d'élution expérimentales du calcium en solution se révèle peu dépendante de la valeur du coefficient de sélectivité de Gapon choisie. En effet, les figures 4.14 à 4.16 montrent les résultats de modélisation des courbes d'élution du calcium, respectivement pour les expériences 1 à 3, en prenant un coefficient de sélectivité de Gapon égal à celui trouvé lors de la détermination expérimentale des isothermes de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  (§ 4-1.1):  $K'_G = 2.5 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$ .

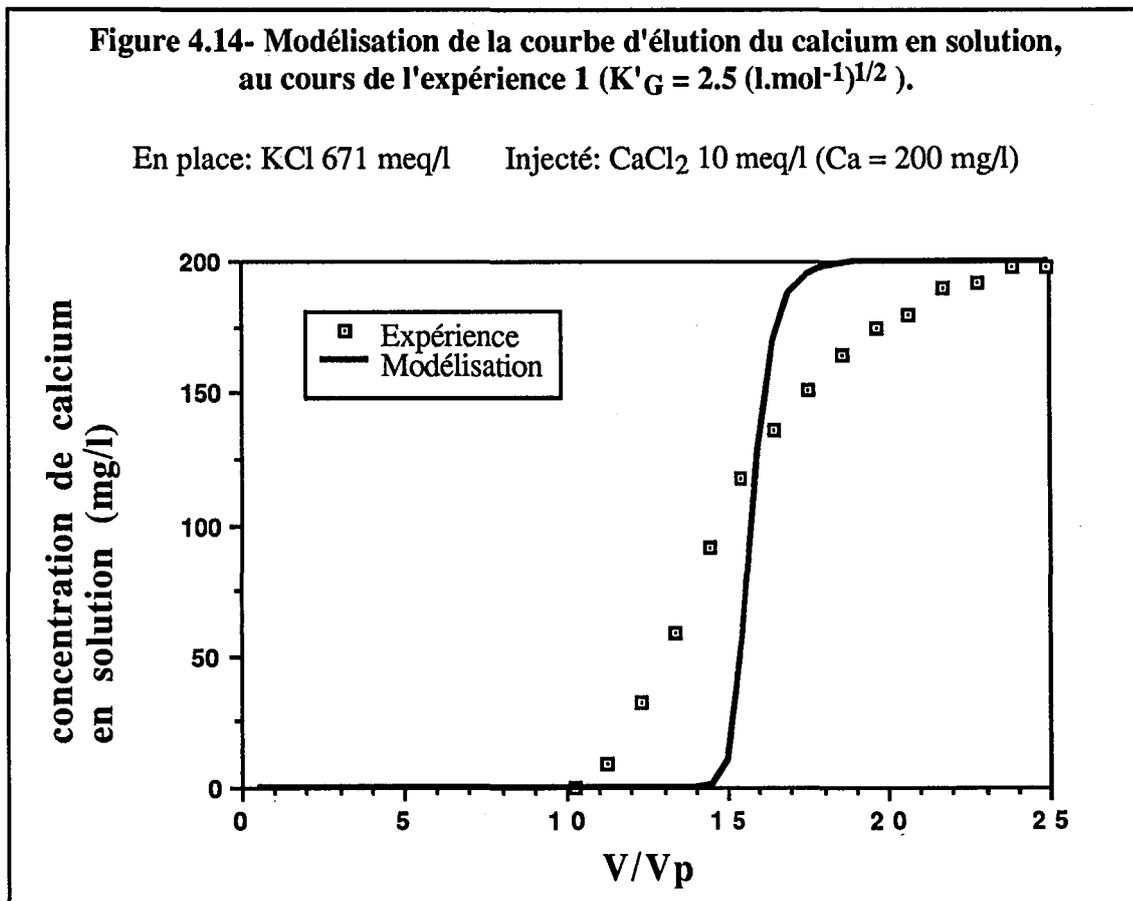


Figure 4.15- Modélisation de la courbe d'éluion du calcium en solution, au cours de l'expérience 2 ( $K'_G = 2.5 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$ ).

En place: KCl 671 meq/l    Injecté:  $\text{CaCl}_2$  5 meq/l (Ca = 100 mg/l)

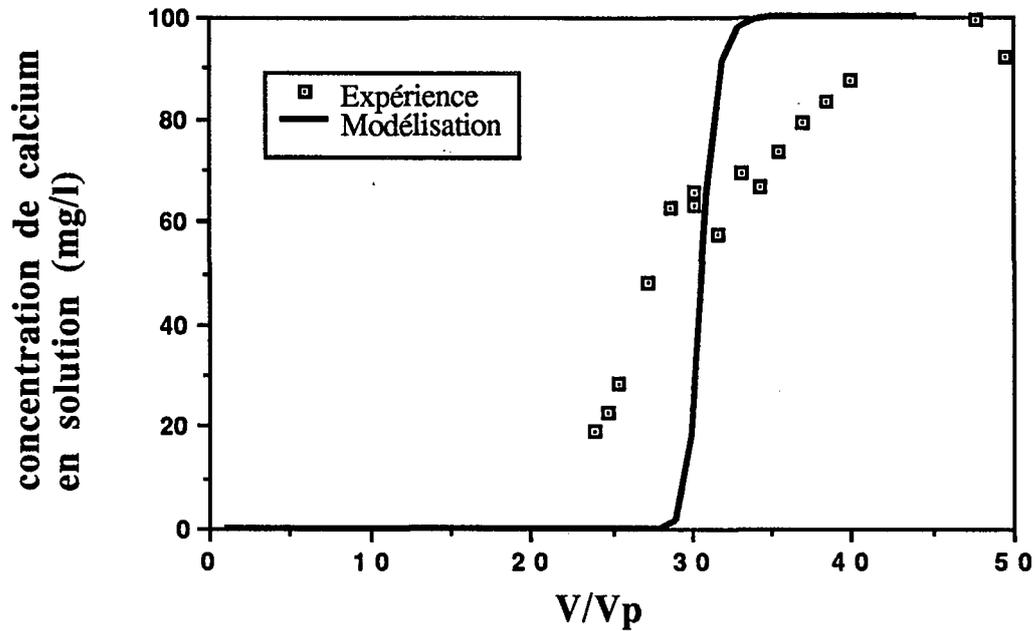
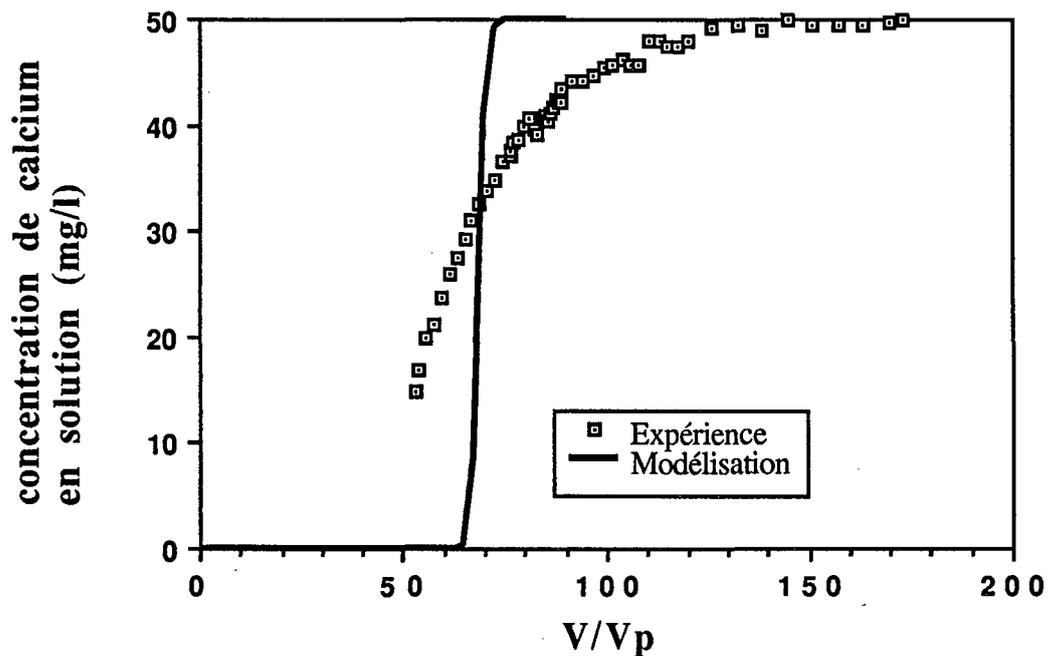


Figure 4.16- Modélisation de la courbe d'éluion du calcium en solution, au cours de l'expérience 3 ( $K'_G = 2.5 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$ ).

En place: KCl 671 meq/l    Injecté:  $\text{CaCl}_2$  2.5 meq/l (Ca = 50 mg/l)



On remarque, sur les figures 4.14 à 4.16, que les fronts de calcium modélisés sont beaucoup plus raides que les fronts de calcium expérimentaux. Ces modélisations sont effectuées avec un nombre de mélangeurs  $J=13$ , déterminé par injection de traceur, préalablement à toute expérience. Or on a vu, dans le cas des chocs de salinité effectués avec des solutions de cations monovalents (Chap. 3, § 3-2), que l'endommagement par dispersion des argiles tend à augmenter la dispersion hydrodynamique et, donc, à diminuer le nombre de mélangeurs équivalents. Cependant, dans le cas des expériences 1 et 2 pour lesquelles l'endommagement est peu important, il a été vérifié par injection de traceur avant et après expérience que le nombre de mélangeurs équivalents était sensiblement constant. On en déduit que le nombre de mélangeurs  $J$  n'est pas le paramètre majeur responsable de l'étalement relatif du front de calcium expérimental par rapport au front de calcium modélisé.

Une hypothèse plus probable est que l'endommagement par dispersion des argiles conduit à la formation d'amas d'argile au niveau des pores colmatés. Or il est très probable que ces amas d'argile soient à l'origine d'une limitation au transfert de matière. En effet, lorsque le milieu poreux n'est pas colmaté, les argiles sont uniformément réparties à la surface des pores et les sites d'échange sont par conséquent facilement accessibles. Par contre, lorsque le milieu est colmaté, certaines des hypothèses choisies pour la modélisation ne sont plus vérifiées:

- d'une part, l'hypothèse d'une capacité d'échange uniformément répartie dans le milieu poreux ne s'applique plus, puisque qu'il y a eu migration des argiles (confirmée par la présence d'argiles dans l'effluent) et formation d'amas d'argile au niveau des pores colmatés (le colmatage se traduisant par une réduction de perméabilité),

- et, d'autre part, l'hypothèse de l'équilibre local instantané est également sujette à caution, puisque les sites d'échange se retrouvent confinés dans des amas d'argile, peu perméables, qui peuvent induire une limitation au transfert de matière.

#### 4-2.1.2 Milieu NaCl-CaCl<sub>2</sub>

On a vu au paragraphe précédent, dans le cas du milieu KCl-CaCl<sub>2</sub>, qu'au cours du remplacement d'une solution de KCl à forte salinité par une solution de CaCl<sub>2</sub> à faible salinité, il se produit une réduction de perméabilité lorsque la composition transitoire, résultant de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$ , se situe dans la zone de dispersion du grès à meule.

Dans le présent paragraphe, on veut effectuer des expériences comparables, mais en milieu NaCl-CaCl<sub>2</sub>. Deux types d'expériences ont été menées:

- d'une part, une augmentation brutale de la salinité totale injectée (exp. 4),
- et, d'autre part, une diminution brutale de la salinité totale injectée (exp. 5).

Ces expériences 4 et 5 sont effectuées successivement sur la même carotte.

##### • *Prévisions du diagramme compositionnel pour l'échange $Na^+/Ca^{2+}$*

##### Expérience 4:

Dans un milieu poreux, où circule initialement une solution de CaCl<sub>2</sub> 5 meq/l (faible salinité), on injecte une solution de NaCl 100 meq/l (forte salinité).

La concentration critique de coagulation (CCC) du sable de grès à meule, sous forme calcique en milieu CaCl<sub>2</sub> étant inférieure à 1 meq/l, on se trouve donc initialement dans des conditions floculantes puisque la concentration de CaCl<sub>2</sub> en place (5 meq/l) est supérieure à la CCC.

De même, comme la CCC en écoulement du grès sous forme sodique en milieu NaCl est de l'ordre de 20 meq/l, la solution de NaCl injectée est floculante, puisque sa concentration (100 meq/l) est supérieure à la CCC.

La composition transitoire attendue pour une telle séquence d'injection est, selon le diagramme compositionnel, constituée de CaCl<sub>2</sub> 100 meq/l (Fig. 4.17). Cette composition transitoire est également floculante puisqu'elle ne renferme que du calcium, à une concentration en solution largement supérieure à la CCC en milieu calcique (1 meq/l).

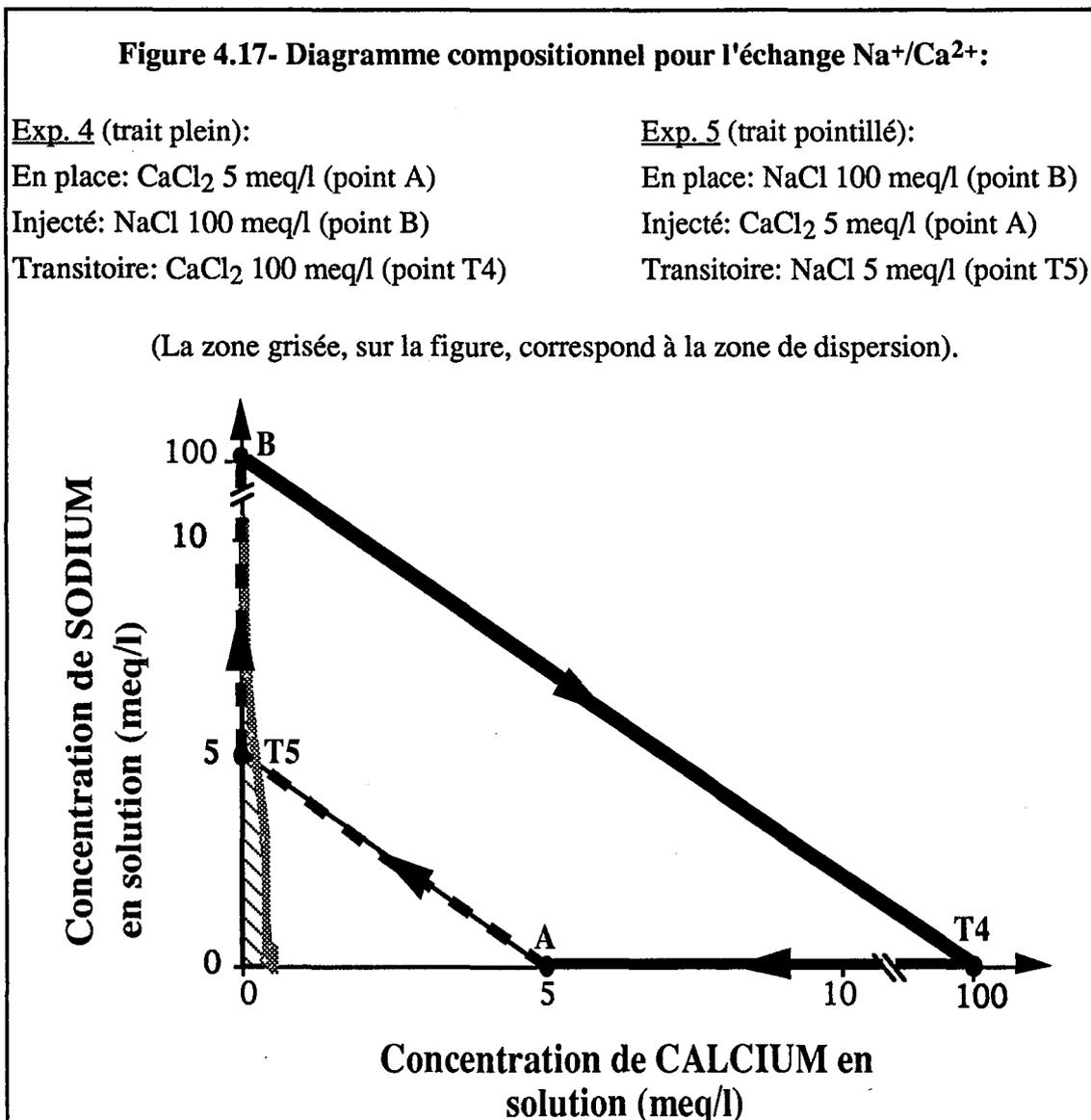
On s'attend donc à une perméabilité constante tout au long de cette séquence d'injection puisque les compositions en place, transitoire et injectée sont toutes trois floculantes.

##### Expérience 5:

Dans un milieu poreux, où circule initialement une solution de NaCl 100 meq/l (forte salinité), on injecte une solution de CaCl<sub>2</sub> 5 meq/l (faible salinité). Cette séquence d'injection (expérience 5) est l'inverse de la séquence d'injection de l'expérience 4.

Pour les raisons invoquées dans le cas de l'expérience 4, les solutions en place et injectées de l'expérience 5 sont flocculantes. Par contre, les prévisions du diagramme compositionnel indiquent que la composition transitoire attendue, pour l'expérience 5, est constituée de NaCl 5 meq/l (Fig. 4.17). Or, cette composition transitoire est dispersante puisqu'il n'y a pas de calcium en solution et que la concentration de sodium en solution (5 meq/l) est inférieure à la CCC en écoulement du sodium en milieu sodique (20 meq/l).

On s'attend donc à un endommagement du milieu poreux, lié à la composition transitoire, qui devrait s'étaler sur 32 Vp puisqu'il faut 32 Vp de solution de CaCl<sub>2</sub> 5 meq/l pour saturer totalement la capacité d'échange théorique du milieu.



• *Analyse des compositions transitoires expérimentales*

Les résultats expérimentaux obtenus pour les expériences 4 et 5 sont portés au tableau 4.9 et sur la figure 4.18.

Expérience 4:

Pour l'expérience 4 (injection de sodium à forte salinité dans un milieu calcique à faible salinité), les résultats montrent que la perméabilité est constante au cours de la séquence d'injection, conformément aux prévisions du diagramme compositionnel. La courbe d'élution du calcium (Fig. 4.18) montre que le calcium se désorbe sous la forme d'un pic étroit, dont la concentration maximale de calcium en solution atteint 53 meq/l à 1.3 Vp. Cette concentration maximale et transitoire de calcium en solution est inférieure aux prévisions du diagramme compositionnel, à cause de la durée très courte de la période transitoire; néanmoins, elle est suffisante pour assurer la stabilité comme en témoigne l'invariance de la perméabilité.

La quantité de calcium désorbé, calculée à partir de la courbe d'élution expérimentale du calcium est de 2.64 meq. Elle correspond à 6% près à la capacité d'échange théorique du milieu ( $N_E=2.80$  meq), calculée en considérant que la capacité d'échange cationique du grès est égale à  $CEC=1.5$  meq/100 g de grès.

Expérience 5:

Pour l'expérience 5 (injection de calcium à faible salinité dans un milieu potassique à forte salinité), les résultats montrent que la perméabilité du milieu diminue de 60% pendant la période transitoire. On observe en outre que cette perméabilité devient constante, dès que la période transitoire est dépassée. Ces résultats prouvent que, conformément aux prévisions du diagramme compositionnel:

- la réduction de perméabilité se produit lorsque le milieu est en contact avec la composition transitoire déstabilisante,

- la réduction de perméabilité est stoppée, dès que le milieu poreux est en équilibre avec la solution stabilisante de  $CaCl_2$  5 meq/l injectée.

La quantité de calcium fixé, calculée à partir de la courbe d'élution expérimentale du calcium, est de 2.86 meq. Cette valeur diffère de 2% près d'avec la capacité d'échange théorique du milieu.

**Tableau 4.9- Composition des solutions, au cours des expériences 4 et 5, en milieu NaCl-CaCl<sub>2</sub>.**

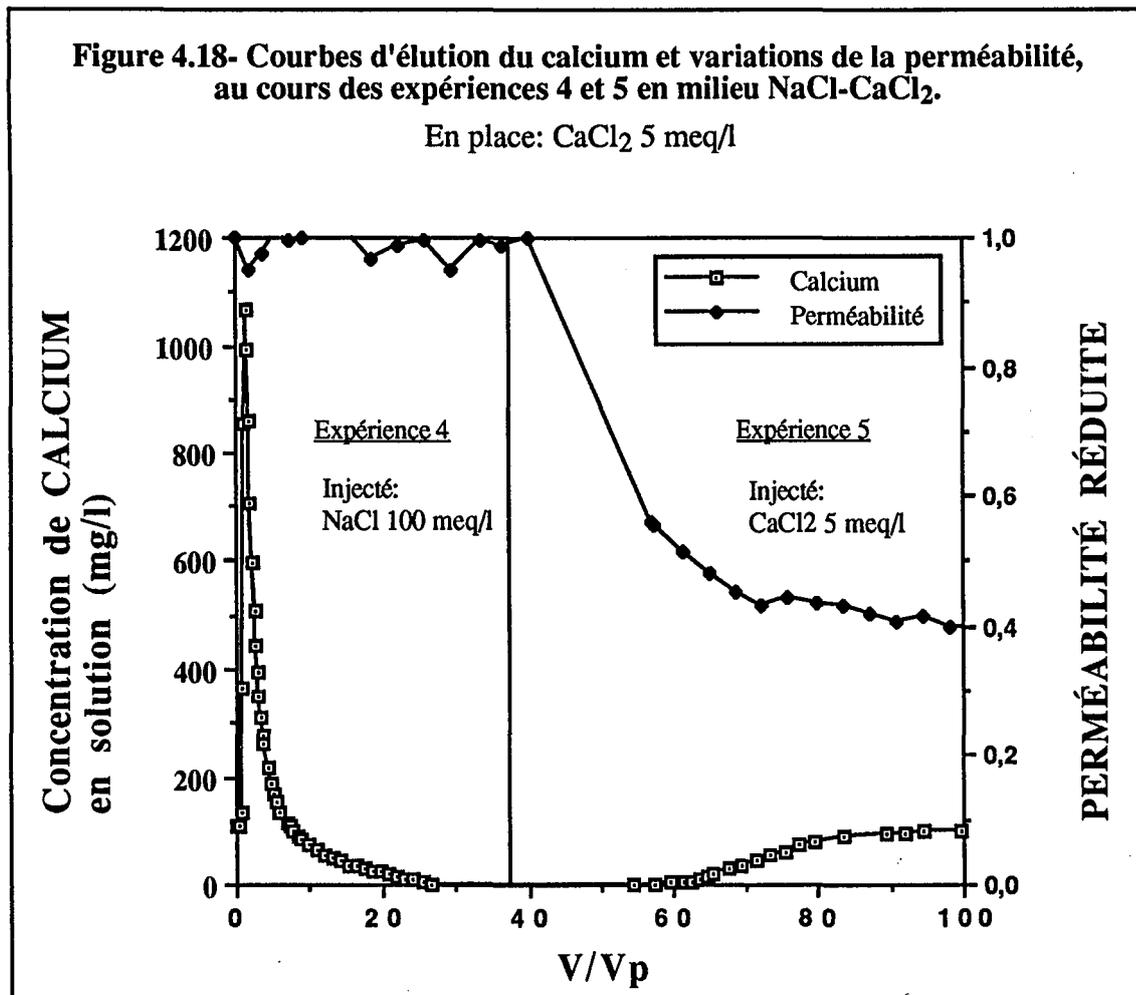
Carotte	Solutions	composition transitoire						
		Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	S	K/Ki	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	S
P16	<u>Expérience 4</u>							
	En place	-	5	5	1	-	-	-
	Injecté	100	-	100	1	0	53	53
P16	<u>Expérience 5</u>							
	En place	100	-	100	1	-	-	-
	Injecté	-	5	5	0.4	5	0	5

Na<sup>+</sup> : concentration de sodium en solution (meq/l)

Ca<sup>2+</sup> : concentration de calcium en solution (meq/l)

S : salinité totale ou concentration totale en cations (meq/l)

K/Ki : perméabilité réduite, rapportée à la perméabilité initiale en début d'expérience.

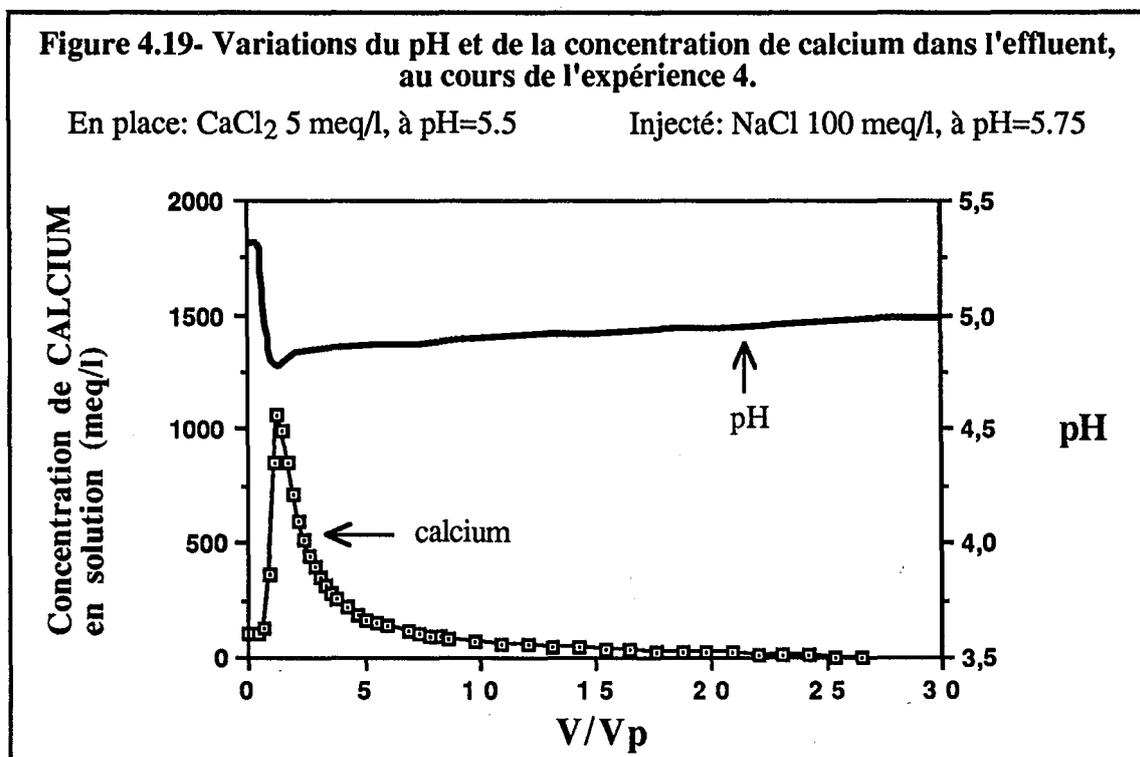


• Rôle des échanges cationiques avec le proton  $H^+/Ca^{2+}$  et  $H^+/Na^+$

**Expérience 4:** L'injection d'une solution de NaCl 100 meq/l, dans un milieu équilibré initialement avec une solution de  $CaCl_2$  5 meq/l, conduit à un échange entre les cations calcium adsorbés et les cations sodium apportés par la solution injectée. La composition transitoire, résultant de cet échange  $Na^+/Ca^{2+}$ , est constituée de  $CaCl_2$  à forte salinité (53 meq/l). Or, comme le milieu est initialement en équilibre avec une solution de  $CaCl_2$  à faible salinité (5 meq/l), la propagation de la composition transitoire ( $CaCl_2$  à forte salinité) provoque un échange  $H^+/Ca^{2+}$  entre les cations calcium qui se fixent à la surface et les protons qui se désorbent. Il se produit donc une diminution transitoire du pH de l'effluent, due à l'augmentation transitoire de la concentration des protons en solution. Ce phénomène est effectivement observé expérimentalement (Fig. 4.19).

On peut remarquer que cette diminution transitoire du pH est un facteur supplémentaire de stabilité pour le milieu poreux (cf. Chap. 3, § 3-2.1.2).

**Expérience 5:** L'injection d'une solution de  $CaCl_2$  à faible salinité (5 meq/l), dans un milieu initialement équilibré avec une solution de NaCl à forte salinité (100 meq/l), provoque l'apparition par échange  $Na^+/Ca^{2+}$  d'une composition transitoire constituée de NaCl à faible salinité (5 meq/l). La propagation de cette composition transitoire (NaCl à faible salinité), dans le milieu en équilibre avec une solution de NaCl à forte salinité, conduit alors à une élévation transitoire du pH par échange  $H^+/Na^+$ . Cette situation est analogue à celle rencontrée au cours des expériences 1 à 3 en milieu KCl- $CaCl_2$ .



• *Modélisation, en écoulement, des courbes d'éluion du calcium.*

Le calcul des courbes d'éluion du calcium, relatives aux expériences 4 et 5, s'effectue avec les mêmes hypothèses et avec le même modèle numérique que pour les expériences 1 à 3.

L'échange cationique  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  est décrit suivant le formalisme de Gapon:

$$\overline{\text{Ca}}_{1/2} + \text{Na}^+ = \overline{\text{Na}} + \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} \quad K'_G = \frac{\overline{\text{Na}}}{2\overline{\text{Ca}}} \times \frac{(\text{Ca}^{2+})^{1/2}}{(\text{Na}^+)} \quad (\text{l.mol}^{-1})^{1/2}$$

La valeur du coefficient de sélectivité de Gapon de l'échange  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ , retenue pour la modélisation, est  $K'_G = 0.59 (\text{l.mol}^{-1})^{1/2}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que les coefficients de sélectivité trouvés lors de la détermination expérimentale des isothermes de l'échange  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ , à 10 et 100 meq/l, sur le grès à meule (§ 4-1.1):

$$K'_G = 0.25-0.50 (\text{l.mol}^{-1})^{1/2}.$$

Le nombre de mélangeurs équivalents, déterminé par injection de traceur, est  $J = 10$ . On peut noter dès à présent que les injections de traceur, effectuées sur la carotte P16 avant l'expérience 4 et après l'expérience 5, conduisent à des résultats semblables. Il en résulte que le nombre de mélangeurs  $J$  de la carotte est constant au cours de ces expériences.

Enfin, la capacité d'échange du milieu, qui est considérée comme constante tout au long des expériences, est prise égale à la capacité d'échange théorique du milieu.

Les courbes d'éluion du calcium, expérimentales et calculées, sont présentées sur les figures 4.20 et 4.21, respectivement pour les expériences 4 et 5.

On constate que la modélisation du pic transitoire de calcium, relatif à l'expérience 4, concorde assez bien avec l'expérience (Fig. 4.20). En particulier, la concentration transitoire maximale de calcium en solution, qui était surestimée par le diagramme compositionnel puisqu'il ne prend pas en compte la dispersion hydrodynamique, est parfaitement restituée par le modèle en écoulement.

Par contre, dans le cas de l'expérience 5, on remarque que le front de calcium calculé est beaucoup plus raide que le front de calcium expérimental (Fig. 4.21). La même observation a été formulée, pour la modélisation des fronts de calcium relatifs aux expériences 1-3 en milieu  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ . Et, comme pour ces expériences 1-3, on peut à nouveau souligner que l'étalement du front de calcium expérimental n'est pas dû à une modification du nombre de mélangeurs puisque  $J$  est constant au cours de l'expérience. Par contre, l'hypothèse d'une limitation au transfert de matière dans les amas d'argile reste plausible puisque, au cours de cette expérience 5, la perméabilité du milieu diminue fortement et par conséquent la formation d'amas d'argile est probable.

Figure 4.20- Modélisation de la courbe d'élution du calcium en solution, au cours de l'expérience 4 ( $K'_G = 0.59 \text{ (l.mol}^{-1})^{1/2}$ ).

En place:  $\text{CaCl}_2$  5 meq/l    Injecté:  $\text{NaCl}$  100 meq/l

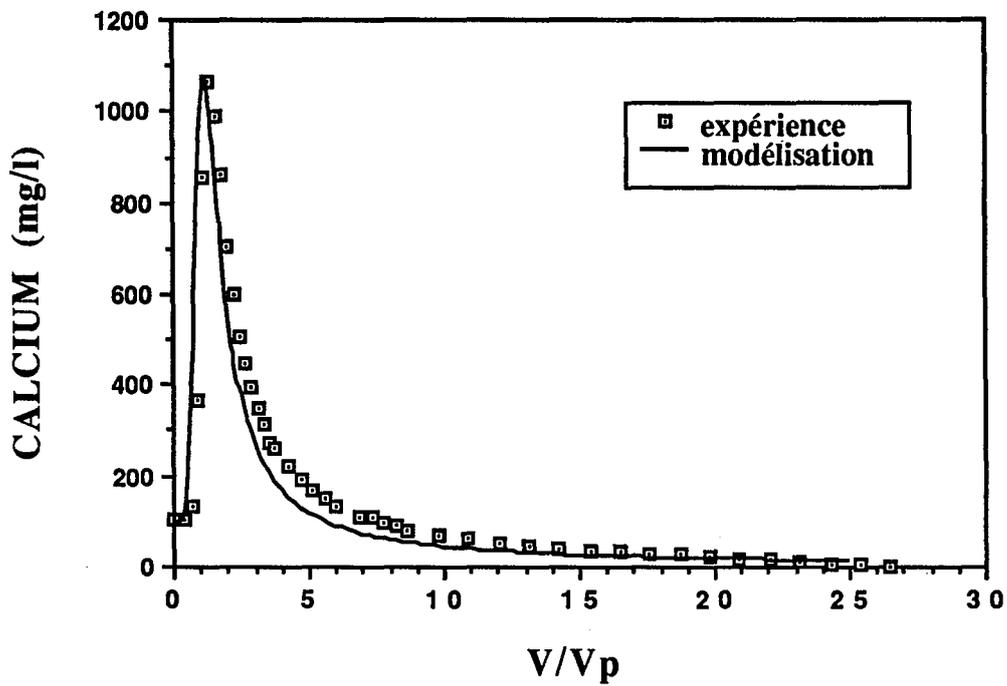
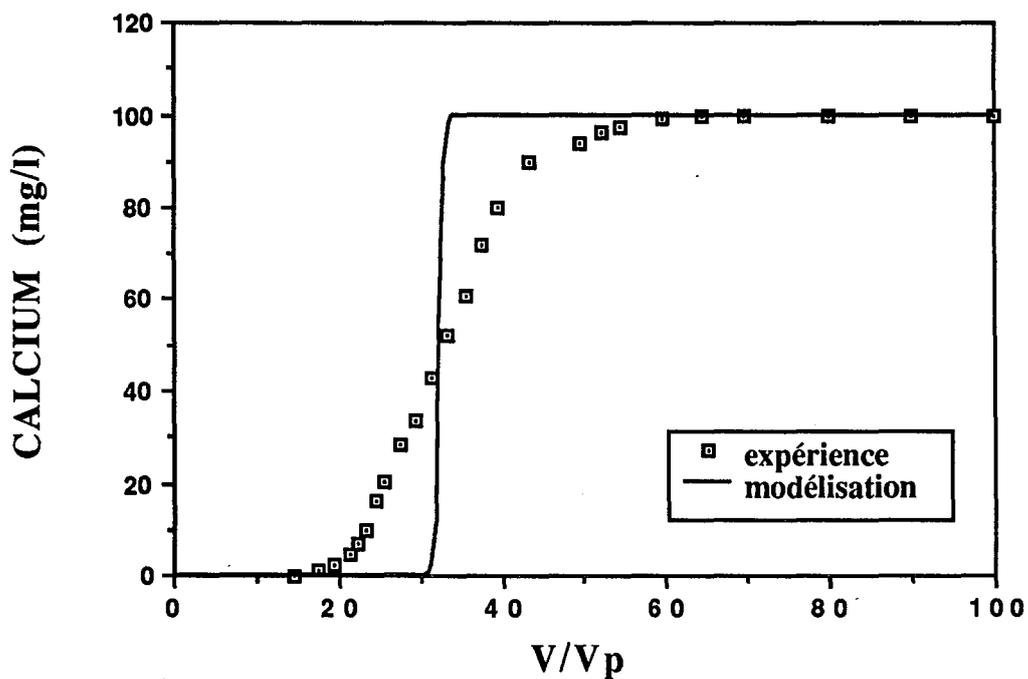


Figure 4.21- Modélisation de la courbe d'élution du calcium en solution, au cours de l'expérience 5 ( $K'_G = 0.59 \text{ (l.mol}^{-1})^{1/2}$ ).

En place:  $\text{NaCl}$  100 meq/l    Injecté:  $\text{CaCl}_2$  5 meq/l



### Conclusions sur les expériences de diminution brutale de la salinité totale injectée.

- L'injection d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  à faible salinité, dans un milieu où circule initialement une solution de  $\text{KCl}$  (respectivement, de  $\text{NaCl}$ ) à forte salinité, provoque une réduction de perméabilité si la normalité de la solution de  $\text{CaCl}_2$  injectée est inférieure à la Concentration Critique de Coagulation en écoulement du potassium en milieu potassique (resp. du sodium en milieu sodique).

- Au cours de cette injection, l'endommagement du milieu poreux se produit pendant la période transitoire.

En effet la composition transitoire, résultant d'un échange  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$  (resp.  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ ), est constituée de  $\text{KCl}$  (resp. de  $\text{NaCl}$ ) à faible salinité qui se propage dans le milieu poreux, initialement équilibré avec une solution de  $\text{KCl}$  (resp. de  $\text{NaCl}$ ) à forte salinité. On a également observé une élévation transitoire de pH, par échange  $\text{H}^+/\text{K}^+$  (resp.  $\text{H}^+/\text{Na}^+$ ), analogue à celle obtenue au cours des chocs de salinité en milieu  $\text{KCl}$  ou  $\text{NaCl}$ .

- La zone de dispersion du diagramme de stabilité, déterminé par des expériences sur du sable de grès à meule, correspond à une zone d'endommagement pour les expériences effectuées en écoulement sur des carottes de grès à meule.

- La modélisation des courbes d'élution du calcium est effectuée en considérant les échanges avec le calcium selon le formalisme de Gapon. Les valeurs numériques des coefficients de sélectivité de Gapon, pour ces échanges, sont du même ordre de grandeur que celles déterminées avec les isothermes d'échange expérimentales :

$$\text{Echange } \text{K}^+/\text{Ca}^{2+}, \quad K'_G = 2.5 (\text{l.mol}^{-1})^{1/2}$$

$$\text{Echange } \text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}, \quad K'_G = 0.59 (\text{l.mol}^{-1})^{1/2}$$

On soupçonne que des limitations au transfert de matière, au niveau des amas d'argile des pores colmatés, sont à l'origine de l'étalement plus important des fronts de calcium expérimentaux par rapport aux fronts de calcium modélisés.

#### 4-2.2 Diminution progressive de la salinité totale injectée

Dans la partie 4-2.1 précédente, on s'est essentiellement intéressé à l'effet d'une diminution brutale de la salinité totale injectée sur la perméabilité du milieu poreux. On s'est placé dans le cas où les compositions en place et injectée sont flocculantes, c'est-à-dire situées dans la zone de floculation du diagramme de stabilité. Dans ces conditions, on a constaté que la réduction de perméabilité ne dépend que de la composition transitoire rencontrée, c'est-à-dire que la réduction de perméabilité se produit lorsque la composition transitoire se situe dans la zone de dispersion du diagramme de stabilité.

Dans le cadre de cette partie 4-2.2, on veut montrer qu'il est possible d'éviter l'endommagement, ou du moins de le limiter, si on procède à une réduction progressive de la salinité totale injectée, de façon à éviter la zone de dispersion, au lieu d'effectuer une diminution brutale de la salinité totale injectée.

##### • Principe de l'expérience

On se place dans les conditions de l'expérience 3 (cf. § 4-2.1.2), où la solution en place est constituée de KCl 671 meq/l et où on veut injecter une solution de CaCl<sub>2</sub> 2.5 meq/l.

On a montré que l'injection brutale de la solution de CaCl<sub>2</sub> 2.5 meq/l, dans le milieu équilibré avec la solution de KCl 671 meq/l, provoque une perte de 85% de la perméabilité initiale.

On décide donc de procéder à une diminution progressive de la salinité totale injectée (expérience 6), en suivant la séquence d'injections présentée au tableau 4.10. Cette séquence d'injections a été établie à partir du diagramme compositionnel (voir paragraphe suivant). Elle consiste à injecter successivement, dans un milieu équilibré initialement avec une solution de KCl 671 meq/l, des mélanges KCl-CaCl<sub>2</sub>, de salinité totale intermédiaire entre la salinité totale de l'eau en place (KCl 671 meq/l) et la salinité totale de la dernière eau injectée, constituée de CaCl<sub>2</sub> 2.2 meq/l.

**Tableau 4.10- Composition des solutions injectées, au cours de la diminution progressive de la salinité totale injectée (expérience 6).**

Carotte	Solutions injectées	composition transitoire						
		K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	S	K/Ki	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	S
P14	Solution A	671	-	671	1	-	-	-
P14	Solution B	65.75	1.25	67	0.9	67	0	67
P14	Solution C	2.95	3.75	6.7	0.7	6.69	0.1	6.7
P14	Solution D	-	2.2	2.2	0.5	1.4	0.8	2.2

K<sup>+</sup> : concentration de potassium en solution (meq/l)

Ca<sup>2+</sup> : concentration de calcium en solution (meq/l)

S : salinité totale ou concentration totale en cations (meq/l)

K/Ki : perméabilité réduite, rapportée à la perméabilité initiale en début d'expérience.

• *Prévisions du diagramme compositionnel pour l'échange  $K^+/Ca^{2+}$*

L'évolution théorique des compositions, rencontrées au cours de l'expérience 6, est indiquée sur le diagramme compositionnel de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  (Fig. 4.22).

Partant de la solution en place (solution A), on injecte une solution B, de salinité totale dix fois plus faible que celle de la solution A et contenant une fraction ionique de calcium en solution d'environ 2%. La composition transitoire A1, qui résulte de la fixation du calcium injecté par échange cationique avec le potassium initialement fixé, est constituée de KCl à une salinité plus grande que la CCC du potassium. En conséquence, l'ensemble des compositions (A, A1, B) se situe dans la zone de floculation et ne devrait pas conduire à un endommagement.

Dès que le milieu est en équilibre avec la solution B (c'est-à-dire, dès que la concentration de calcium dans l'effluent est égale à la concentration de calcium injectée), on injecte la solution C, de salinité totale dix fois plus faible que celle de la solution B et contenant une fraction ionique de calcium en solution d'environ 56%. La composition transitoire B1 est constituée, selon le diagramme compositionnel, d'un mélange de calcium et de potassium, de salinité totale égale à celle de la solution C injectée et contenant une fraction ionique de calcium en solution d'environ 0.2%. Alors que les compositions B et C sont floculantes, la composition transitoire B1 peut-être dispersante car elle se situe sur la courbe critique, à la frontière entre les zones de dispersion et de floculation.

De même, dès que le milieu est en équilibre avec la solution C, on injecte la solution D, constituée de  $CaCl_2$  à une salinité supérieure à la CCC du calcium. La composition transitoire C1 est constituée d'un mélange de calcium et de potassium, de salinité totale égale à celle de la solution D injectée et contenant une fraction ionique de calcium en solution d'environ 37%. L'ensemble des compositions (C, C1, D) se situe dans la zone de floculation. Cependant, on peut remarquer que la composition transitoire C1 est très voisine de la zone de dispersion et peut donc être à l'origine d'un endommagement limité.

En conclusion, cette séquence d'injections successives présente:

- des compositions en place et injectées floculantes,
- des compositions transitoires situées soit dans la zone de floculation, soit à la frontière entre les zones de dispersion et de floculation.

En conséquence, même si on peut s'attendre à un certain endommagement, celui-ci devrait être moins important que pour l'expérience 3 (diminution brutale de la salinité), pour laquelle la composition transitoire se trouvait à l'intérieur de la zone de dispersion.

Figure 4.22- Diagramme compositionnel pour l'échange  $K^+/Ca^{2+}$ , appliqué au cas de l'expérience 6.

Compositions	$K^+$	$Ca^{2+}$	S	f
A	671	-	671	-
A1	67	0	67	0
B	65.75	1.25	67	0.02
B1	0.01	6.69	6.7	0.002
C	2.95	3.75	6.7	0.56
C1	1.4	0.8	2.2	0.37
D	-	2.2	2.2	1

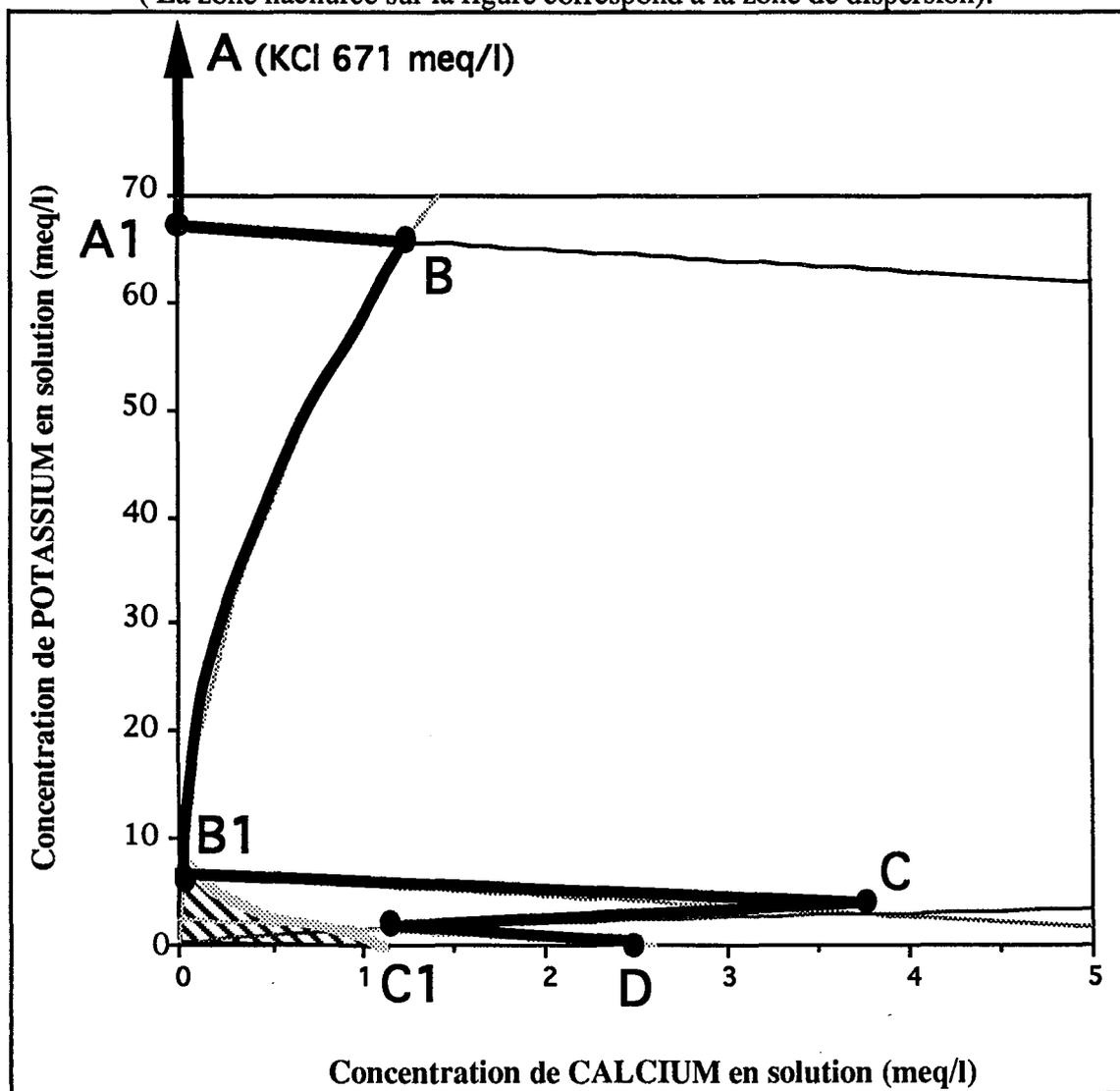
$K^+$  : concentration de potassium en solution (meq/l)

$Ca^{2+}$  : concentration de calcium en solution (meq/l)

S : salinité totale (meq/l)

f : fraction ionique de calcium en solution.

(La zone hachurée sur la figure correspond à la zone de dispersion).



• *Confrontation des prévisions avec les résultats expérimentaux.*

Les variations de la perméabilité et de la concentration de calcium en solution, obtenues au cours de l'expérience 6, sont présentées sur la figure 4.23 en fonction du volume de solution éluée rapporté au volume poreux. On a également reporté, sur le tableau 4.10, les réductions de perméabilité relatives à chacune des solutions B, C et D injectées. Ces réductions de perméabilité ( $K/K_i$ ) sont exprimées par rapport à la perméabilité initiale du milieu poreux ( $K_i$ ), mesurée lorsque la solution A est en place.

Sur la figure 4.23, on constate que les diminutions de la perméabilité se produisent pendant les périodes transitoires, caractérisées par des diminutions transitoires de la concentration de calcium en solution. Ce phénomène est particulièrement visible lors du passage de la solution C à la solution D, pour lequel la perméabilité diminue pendant la diminution transitoire de la concentration de calcium, puis devient constante dès que le régime permanent (concentration de calcium en solution constante) est atteint.

L'analyse des résultats expérimentaux de perméabilité montre que les prévisions du diagramme compositionnel sont correctes. En effet:

- dans le cas de la séquence d'injection (A, A1, B) où toutes les compositions sont flocculantes, il ne se produit pratiquement pas d'endommagement puisque la perméabilité ne diminue que de 10% ( $K/K_i=0.9$ ).

- dans le cas de la séquence d'injection (B, B1, C) où les compositions B et C sont flocculantes mais où la composition transitoire B1 se situe sur la courbe critique, il se produit effectivement un endommagement. Mais celui-ci est relativement limité puisque la perméabilité ne diminue que de 22% par rapport à la perméabilité du milieu équilibré avec la solution B.

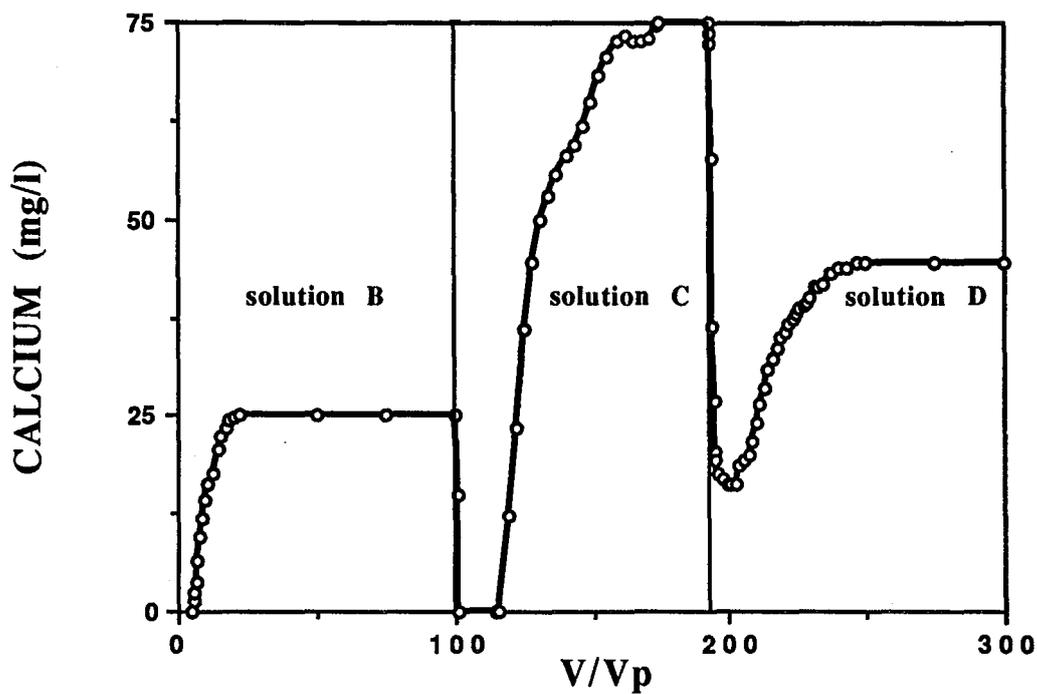
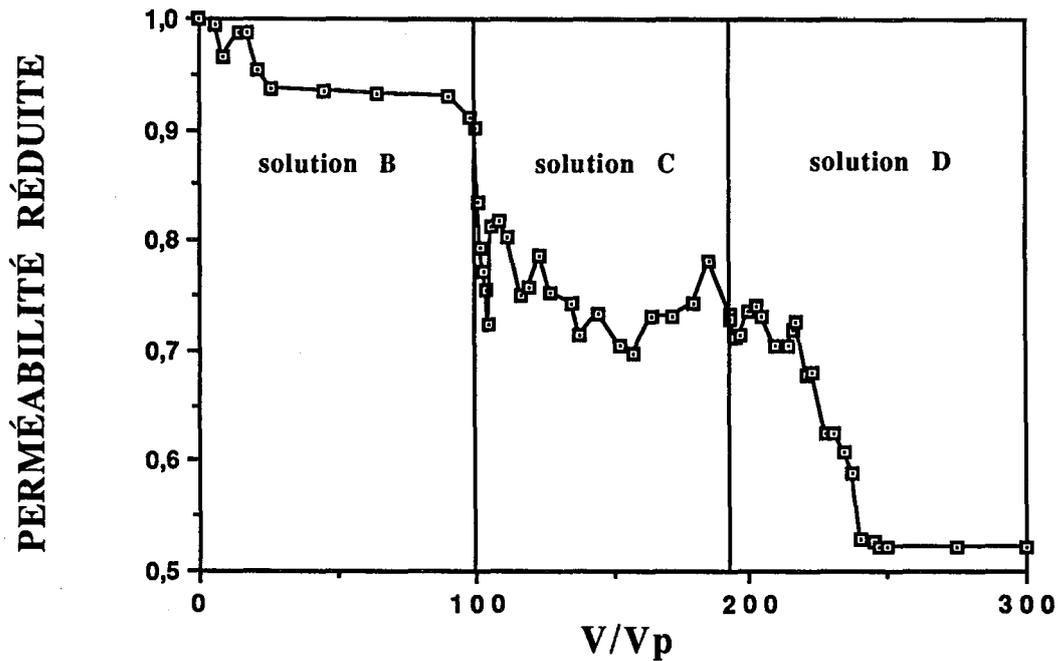
- dans le cas de la séquence d'injection (C, C1, D) où toutes les compositions sont flocculantes mais où la composition transitoire C1 est assez proche de la zone de dispersion, la perméabilité diminue d'environ 28.5% par rapport à la perméabilité du milieu équilibré avec la solution C.

On constate donc que les prévisions du diagramme compositionnel couplé au diagramme de stabilité concordent assez bien avec l'expérience. Cependant, cette comparaison met également en évidence que la zone d'endommagement du milieu poreux semble plus étendue que la zone de dispersion du sable. En effet, toutes les compositions situées dans la zone de dispersion du sable donnent lieu à une réduction de perméabilité, ce qui prouve que la zone de dispersion est incluse dans la zone d'endommagement. Par contre, la composition transitoire C1, située dans la zone de floculation mais à proximité de la zone de dispersion, provoque aussi une réduction de perméabilité, ce qui tend à prouver que la zone d'endommagement du milieu poreux s'étend au-delà de la zone de dispersion du sable.

Figure 4.23- Evolution de la perméabilité et de la concentration de calcium en solution, au cours de l'expérience 6.

En place: solution A KCl 671 meq/l

Injectées:  
 solution B  $K^+ = 65.75$  meq/l  $Ca^{2+} = 1.25$  meq/l = 25 mg/l  
 solution C  $K^+ = 2.95$  meq/l  $Ca^{2+} = 3.75$  meq/l = 75 mg/l  
 solution D  $CaCl_2$  2.2 meq/l ( $Ca^{2+} = 50$  mg/l)



- *Comparaison des réductions de perméabilité obtenues par diminution brutale ou progressive de la salinité totale injectée.*

A la fin de la séquence d'injections de l'expérience 6 (diminution progressive de la salinité totale injectée), on constate que la perméabilité a diminué de 50% par rapport à la perméabilité initiale (cf. Tableau 4.10:  $K/K_i=0.5$ ). Par contre, la diminution de perméabilité, obtenue à la fin de l'expérience 3 (diminution brutale de la salinité totale injectée), est de 85% ( $K/K_i=0.15$ ). Il en résulte que le gain de perméabilité, obtenu par diminution progressive de la salinité totale injectée (expérience 6) par rapport à une diminution brutale (expérience 3), est de 35%. On a donc montré qu'il est possible de limiter l'endommagement, dès lors que toutes les compositions rencontrées au cours de la séquence d'injections considérée se situent en-dehors de la zone de dispersion.

Il est clair cependant que la séquence d'injections choisie pour l'expérience 6 est loin d'être "optimisée". En effet, on a vu que cette séquence d'injections comprend au moins deux compositions transitoires (B1 et C1), qui se situent à la frontière entre les zones de dispersion et de floculation, et qui ont donc conduit chacune à un faible endommagement. Or, le cumul de ces faibles endommagements finit par produire un endommagement relativement important (50%). On en déduit que, pour éviter d'endommager la perméabilité, il faut que le chemin compositionnel suivi se situe entièrement dans la zone de floculation et le plus éloigné possible des abords de la zone de dispersion.

- *Modélisation, en écoulement, des courbes d'élution du calcium.*

La modélisation des courbes d'élution du calcium, relatives à la séquence d'injections de l'expérience 6, est effectuée en tenant compte de l'échange cationique  $K^+/Ca^{2+}$  suivant le formalisme de Gapon:

$$\overline{Ca}_{1/2} + K^+ = \overline{K} + \frac{1}{2} Ca^{2+} \quad K'_G = \frac{\overline{K}}{2\overline{Ca}} \times \frac{(Ca^{2+})^{1/2}}{(K^+)} \quad (l.mol^{-1})^{1/2}$$

Le calcul s'effectue avec les mêmes hypothèses et avec le même modèle numérique que pour les expériences 1 à 3, effectuées en milieu KCl-CaCl<sub>2</sub> (cf. § 4-2.1.1).

Tentative 1: une première tentative de modélisation est effectuée en considérant:

- un nombre de mélangeurs égal à celui déterminé par injection de traceur ( $J=5$ ),
- une capacité d'échange égale à la capacité d'échange théorique du milieu ( $N_E=2.82$  meq),
- un coefficient de sélectivité de Gapon de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  égal à celui déterminé expérimentalement ( $K'_G=2.5 (l.mol^{-1})^{1/2}$ ).

Dans ces conditions, l'application du modèle au cas de la séquence d'injection (A, A1, B) montre que le front de calcium calculé sort beaucoup plus tard que le front de calcium expérimental (Fig. 4.24). Cet écart peut avoir deux origines:

- soit la capacité d'échange du milieu est plus faible que la capacité d'échange théorique,
- soit la quantité de calcium fixé, au cours de l'expérience, est plus faible que celle prévue d'après les isothermes d'échange.

On a donc procédé à deux autres tentatives de modélisation.

Tentative 2: on recherche la valeur de la capacité d'échange qui permet d'ajuster le modèle à l'expérience, en conservant un coefficient de sélectivité de Gapon de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  égal à celui des isothermes d'échange ( $K'_G=2.5 (l.mol^{-1})^{1/2}$ ) et un nombre de mélangeurs égal à celui déterminé par injection de traceur ( $J=5$ ).

On trouve ( Fig. 4.24) que la capacité d'échange doit être égale à  $N_E=1.515$  meq, valeur 46% plus faible que la capacité d'échange théorique ( $N_E=2.82$  meq). Or, il a été vérifié expérimentalement à maintes reprises que la capacité d'échange théorique correspond, au pire, à 6% près à la capacité d'échange réelle du milieu. En outre, aucune quantité notable d'argiles n'a été détectée dans l'effluent en sortie de milieu poreux, au cours de l'expérience. On ne peut donc pas attribuer la diminution de la capacité d'échange à une diminution de la quantité d'argiles dans le milieu.

En conséquence, on en déduit que ce n'est pas la valeur de la capacité d'échange, mais la valeur du coefficient de sélectivité de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  qui ne convient pas.

Tentative 3: En prenant une capacité d'échange égale à la capacité d'échange théorique du milieu ( $N_E=2.82$  meq) et un nombre de mélangeurs égal à celui déterminé par injection de traceur ( $J=5$ ), on trouve que le modèle s'ajuste à l'expérience pour un coefficient de sélectivité de l'échange  $K^+/Ca^{2+}$  égal à  $K'_G=5 (l.mol^{-1})^{1/2}$  (Fig. 4.24). Cette valeur est deux fois plus grande que celle déterminée avec les isothermes d'échange. Cette augmentation du coefficient de sélectivité correspond à une affinité du milieu pour le potassium plus grande que celle prévue par les isothermes d'échange.

On peut remarquer que les résultats du calcul, effectué selon les conditions de la "tentative 2" ( $N_E=1.515$  meq,  $K'_G=2.5 (l.mol^{-1})^{1/2}$ ,  $J=5$ ) ou selon les conditions de la "tentative 3" ( $N_E=2.82$  meq,  $K'_G=5 (l.mol^{-1})^{1/2}$ ,  $J=5$ ), sont identiques (Fig. 4.24). Cependant, seules les conditions de la "tentative 3" sont physiquement acceptables, et ce sont donc celles qui ont été choisies pour poursuivre la modélisation.

**Figure 4.24- Modélisation de la courbe d'élution du calcium en solution, obtenue au cours de la séquence d'injection (A, A1, B) de l'expérience 6.**

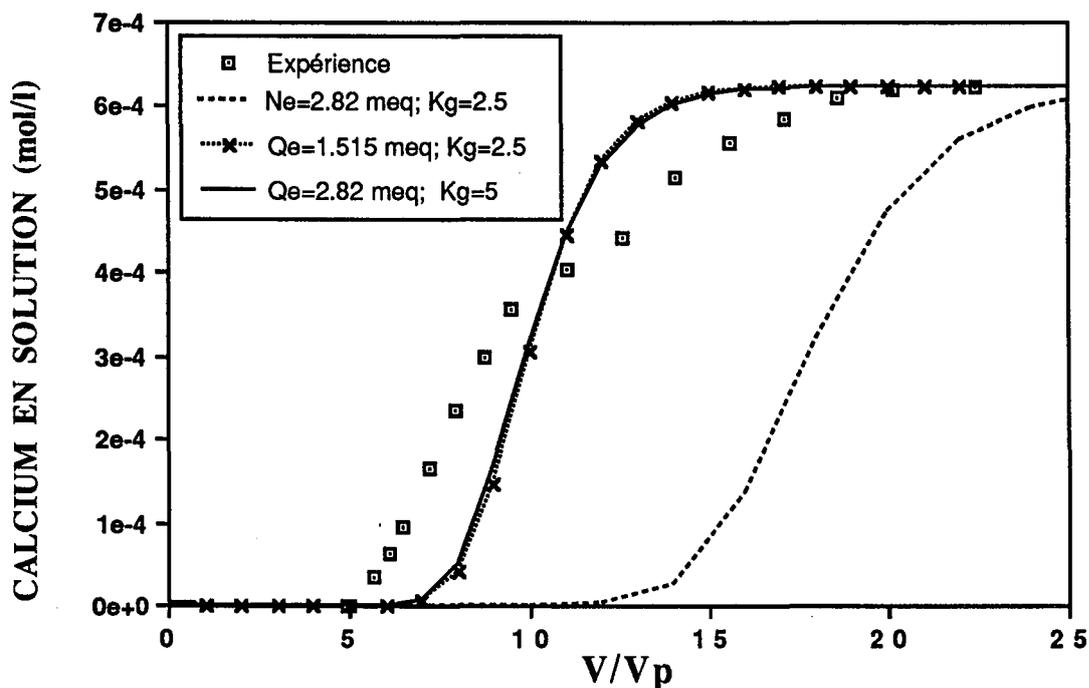
En place: solution A KCl 671 meq/l

Injecté: solution B  $K^+ = 65.75 \text{ meq/l}$   $Ca^{2+} = 1.25 \text{ meq/l} = 25 \text{ mg/l}$

Tentative 1:  $N_E=2.82 \text{ meq}$   $K'_G=2.5 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$   $J=5$

Tentative 2:  $N_E=1.515 \text{ meq}$   $K'_G=2.5 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$   $J=5$

Tentative 3:  $N_E=2.82 \text{ meq}$   $K'_G=5 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$   $J=5$



Les figures 4.25, 4.26 et 4.27 montrent les résultats du modèle, appliqué avec les conditions de la "tentative 3", respectivement pour les séquences d'injection (A, A1, B), (B, B1, C) et (C, C1, D). Sur chacune de ces figures, on a porté deux graphes:

- le premier montre les résultats du modèle lorsque le nombre de mélangeurs est pris égal à celui déterminé par injection de traceur:  $J=5$ .

- le second correspond au même calcul, mais effectué avec un nombre de mélangeurs plus faible:  $J=2$ .

En effet, comme pour les modélisations présentées précédemment dans la partie A, on constate que les courbes d'élution du calcium, calculées avec un nombre de mélangeurs égal à celui déterminé par injection de traceur, présentent des variations de concentration beaucoup plus raides que celles enregistrées expérimentalement. On peut observer, sur les figures 4.25 à 4.27, qu'il faut considérer un nombre de mélangeurs extrêmement faible ( $J=2$ ), pour reproduire, un peu plus correctement, les résultats expérimentaux.

Figure 4.25- Modélisation de la courbe d'élution du calcium en solution, obtenue au cours de la séquence d'injection (A, A1, B) de l'expérience 6.

En place: solution A KCl 671 meq/l

Injecté: solution B  $K^+ = 65.75$  meq/l  $Ca^{2+} = 1.25$  meq/l

Paramètres du modèle:  $N_E = 2.82$  meq  $K'_G = 5$  (l.mol<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup>

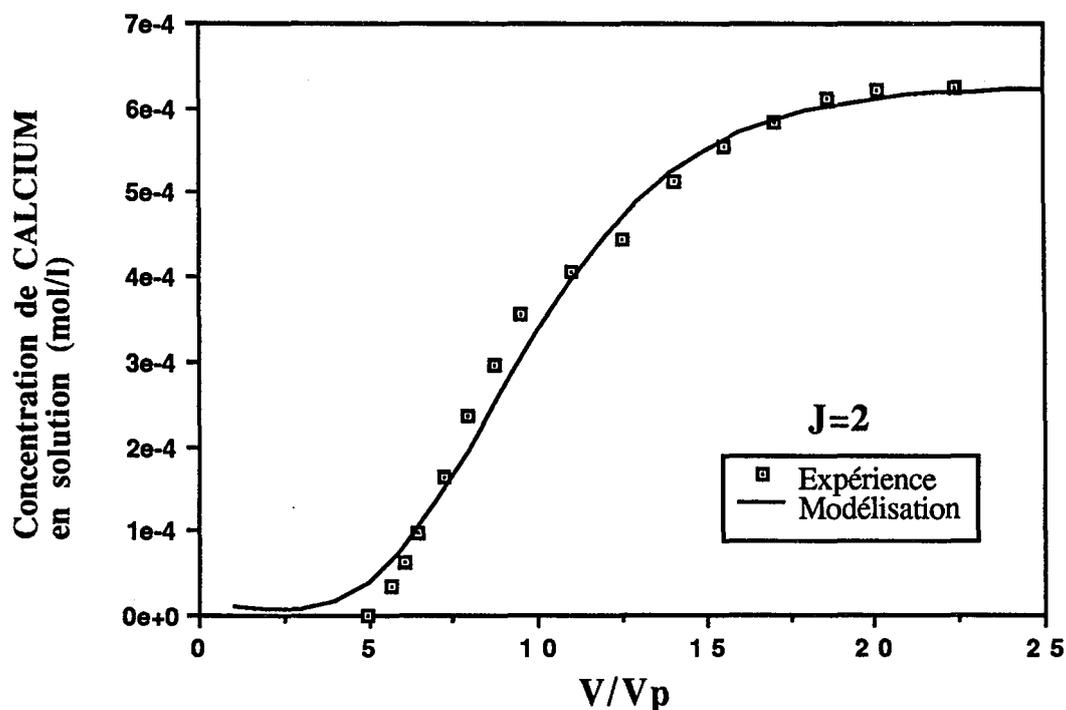
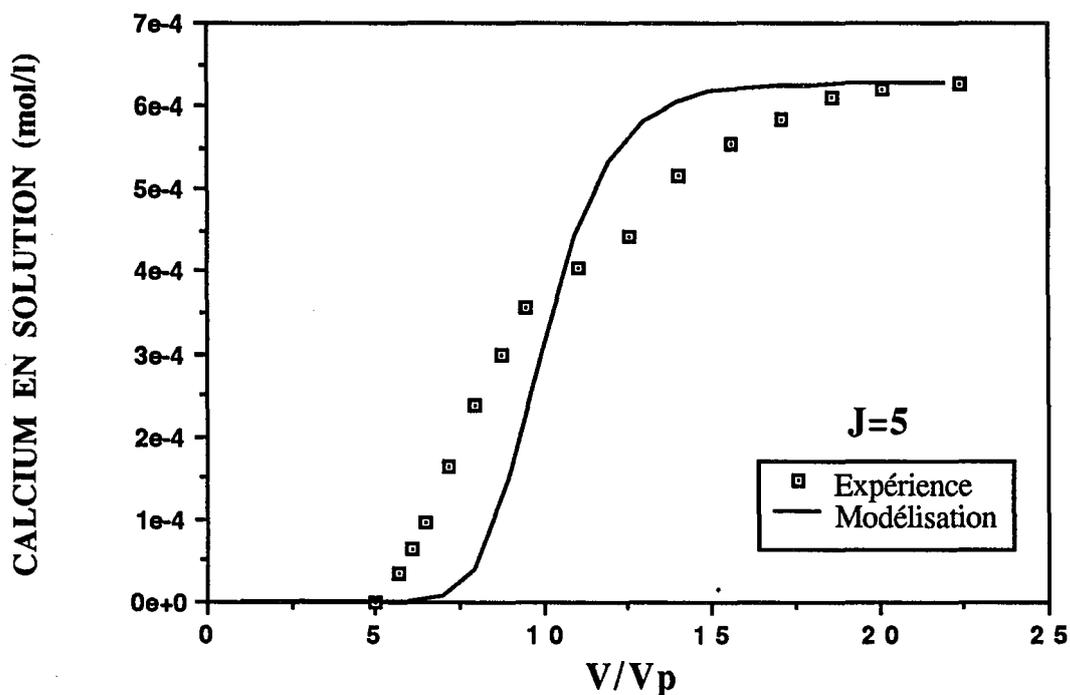


Figure 4.26- Modélisation de la courbe d'élution du calcium en solution, obtenue au cours de la séquence d'injection (B, B1, C) de l'expérience 6.

En place: solution B  $K^+ = 65.75 \text{ meq/l}$   $Ca^{2+} = 1.25 \text{ meq/l}$

Injecté: solution C  $K^+ = 2.95 \text{ meq/l}$   $Ca^{2+} = 3.75 \text{ meq/l}$

Paramètres du modèle:  $N_E = 2.82 \text{ meq}$   $K'_G = 5 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$

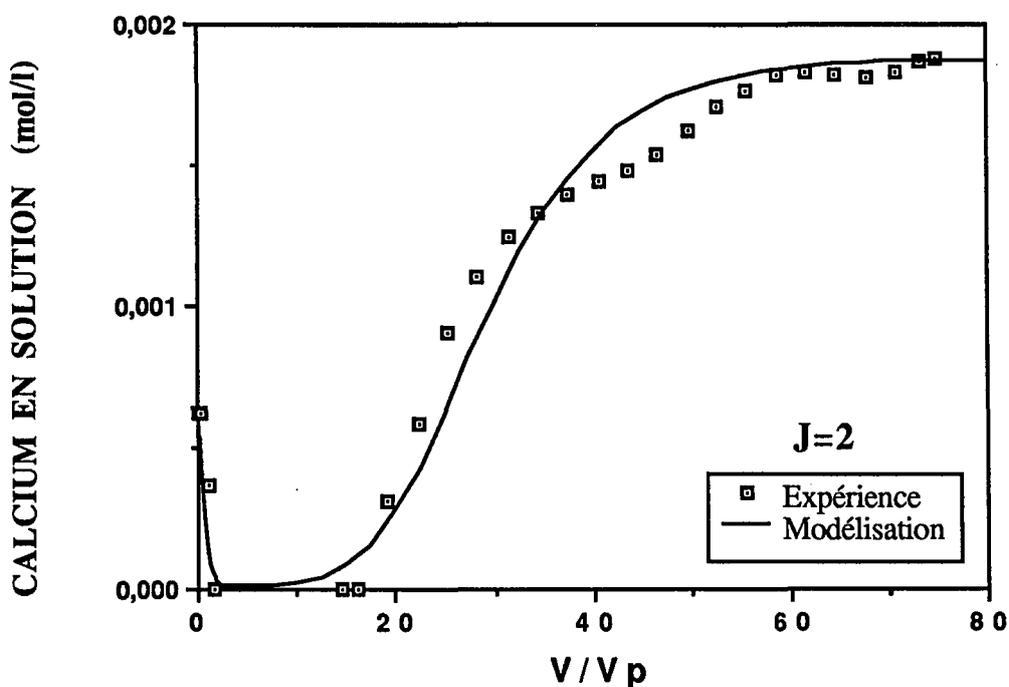
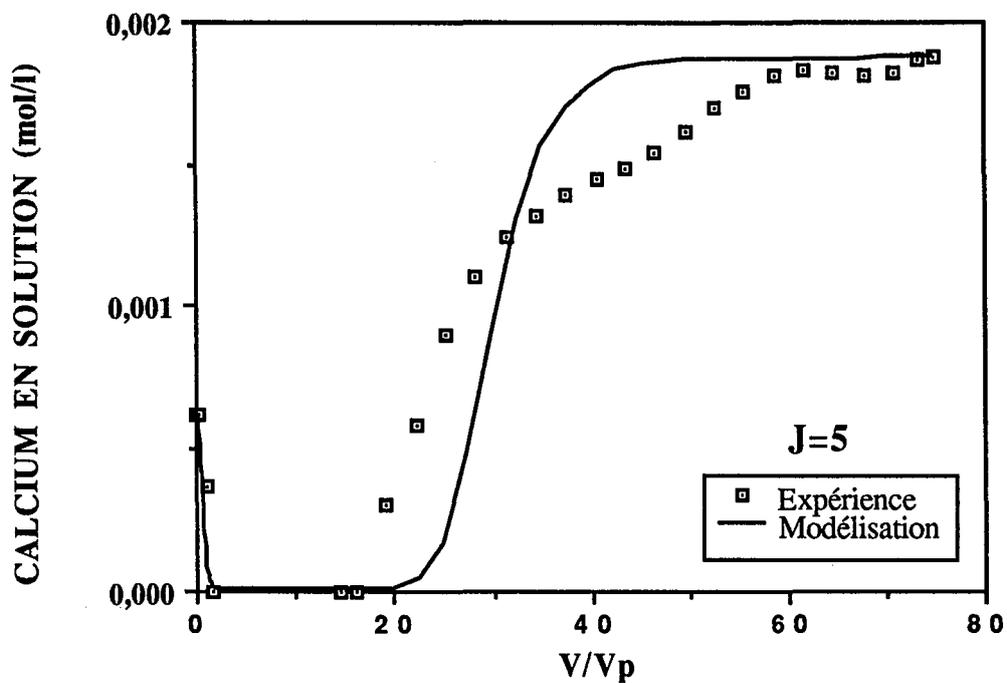
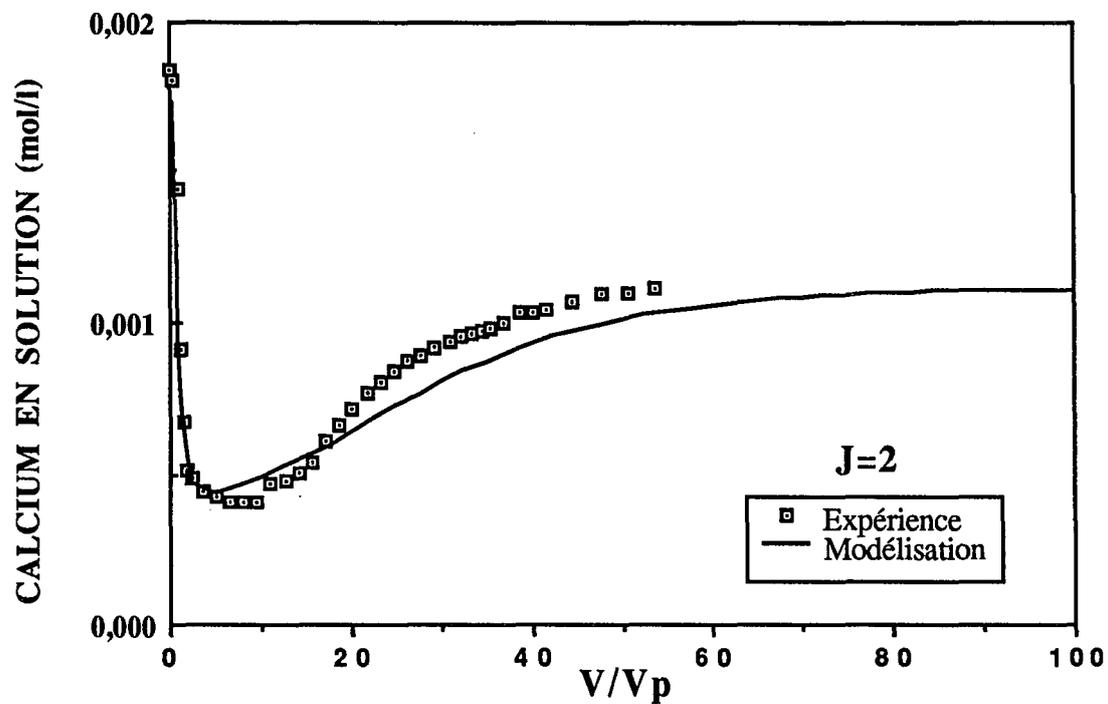
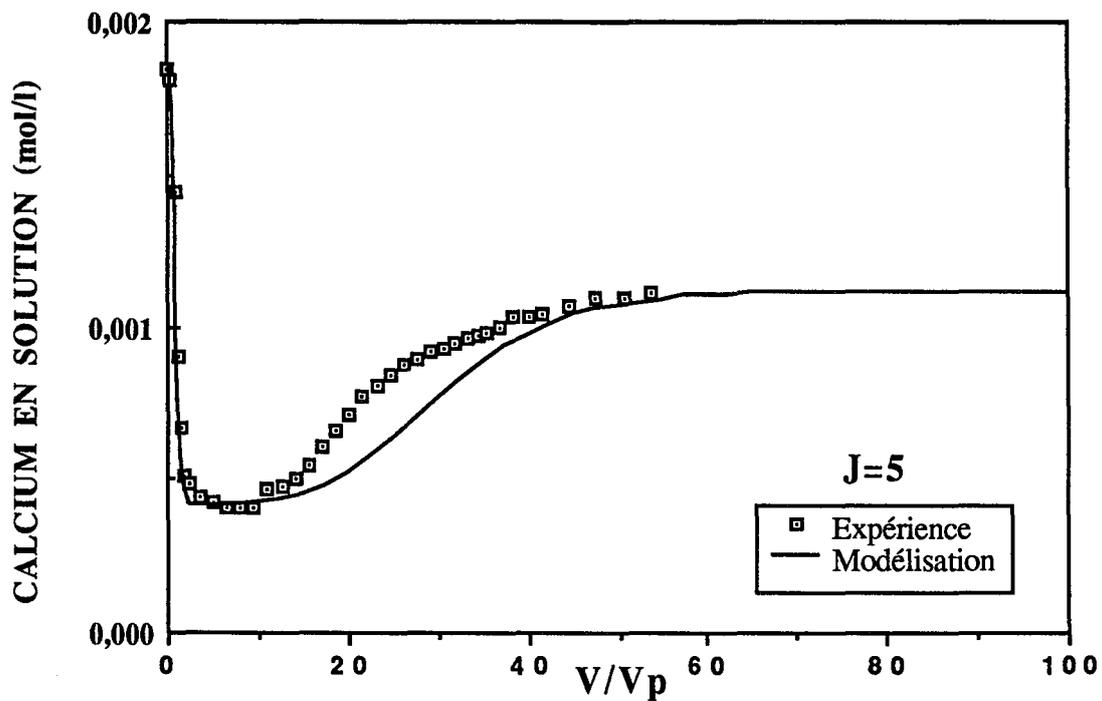


Figure 4.27- Modélisation de la courbe d'élution du calcium en solution, obtenue au cours de la séquence d'injection (C, C1, D) de l'expérience 6.

En place: solution C  $K^+ = 2.95 \text{ meq/l}$   $Ca^{2+} = 3.75 \text{ meq/l}$

Injecté: solution D  $CaCl_2 \text{ } 2.2 \text{ meq/l}$

Paramètres du modèle:  $N_E = 2.82 \text{ meq}$   $K'_G = 5 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$



### Conclusions sur les expériences de diminution progressive de la salinité totale injectée.

- En choisissant une séquence d'injections, telle que la totalité du chemin compositionnel se situe dans la zone de floculation du diagramme de stabilité, on peut diminuer la salinité totale injectée sans endommager la perméabilité du milieu.
- Cependant, la zone d'endommagement du milieu poreux semble s'étendre sur un domaine plus grand que la zone de dispersion du sable. Il faut donc éviter les compositions situées non seulement à l'intérieur de la zone de dispersion mais également à proximité de cette zone de dispersion, si on veut préserver la perméabilité du milieu poreux.
- La modélisation des courbes d'élution du calcium en solution, en milieu KCl-CaCl<sub>2</sub>, est effectuée en considérant un coefficient de sélectivité de Gapon pour l'échange K<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> égal à:  $K'_G = 5 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$ .

**CONCLUSIONS**  
**ET**  
**PERSPECTIVES**

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'étudier l'effet des échanges ioniques sur la réduction de perméabilité d'un milieu poreux argileux, au cours d'une modification de la composition des eaux injectées.

Le milieu poreux choisi pour cette étude est un grès argileux naturel, le grès à meule, originaire des Vosges. Il se caractérise par une perméabilité moyenne et un taux d'argiles élevé (13% en poids, essentiellement de l'illite). Il ne contient pas d'argile gonflante, ni de minéraux carbonatés. Ses propriétés en font un "grès-modèle", parfaitement adapté aux exigences de cette étude.

Afin d'identifier les réactions d'échange ionique prépondérantes, mises en jeu au cours des changements de solution injectée, ainsi que les principaux paramètres physico-chimiques, affectant la stabilité du milieu poreux argileux, on a limité l'étude au cas simple de l'injection de solutions aqueuses constituées de sels purs (KCl ou NaCl) ou d'un mélange de deux sels (KCl-CaCl<sub>2</sub> ou NaCl-CaCl<sub>2</sub>).

Deux types d'expériences complémentaires ont été menées:

- des expériences de stabilité en tubes sur du sable argileux,
- et des expériences d'endommagement en écoulement sur carotte de grès.

Au cours des expériences de stabilité en tubes, appelées "tests de stabilité", le sable argileux, obtenu par broyage du grès, a été mis en contact, dans un tube, avec une solution saline de composition connue. Après un temps de sédimentation donné, on a caractérisé l'état de dispersion de la suspension en mesurant sa transmission optique.

Pour les expériences en écoulement, on a caractérisé l'endommagement du milieu poreux en mesurant la pression différentielle, entre l'entrée et la sortie de la carotte. Cette mesure de pression différentielle a permis d'accéder à la valeur de la perméabilité du milieu par application de la loi empirique de Darcy.

## 1- Cas des solutions constituées d'un sel de cation monovalent (KCl ou NaCl)

### a- Concentration Critique de Coagulation

On a défini la Concentration Critique de Coagulation (CCC) comme la concentration minimale de sel nécessaire pour flocculer ou agréger totalement une suspension de sable argileux. Les CCC ont été mesurées en effectuant des tests de stabilité en tubes sur du sable argileux.

On a montré que la CCC dépend du pH: elle augmente lorsque le pH s'élève. Cette augmentation de la CCC avec le pH est associée à une augmentation de la charge de surface, consécutive à la dissociation de sites de surface qui dépendent du pH.

A partir des données expérimentales des tests de stabilité, on a construit le diagramme de stabilité "salinité-pH" du sable argileux, pour un sel donné (KCl ou NaCl). Ce diagramme de stabilité permet de définir les zones de dispersion et de floculation du sable argileux. Il montre que les conditions de dispersion du sable correspondent aux salinités faibles et aux pH élevés.

### b- Endommagement

L'essentiel des expériences d'endommagement en écoulement a consisté à diminuer la salinité (concentration en sel) de la solution injectée.

On a constaté que l'injection d'une solution de KCl ou de NaCl, dans un milieu poreux où circule une solution de même nature et au même pH mais à plus forte salinité, provoque une réduction de perméabilité liée à la présence simultanée dans le milieu poreux d'une salinité faible et d'un pH transitoire élevé.

L'élévation transitoire du pH résulte de la mise en équilibre du milieu poreux avec la solution de plus faible salinité injectée: les cations potassium ou sodium, initialement fixés sur les argiles, se désorbent et s'échangent avec les protons de la solution. Il s'ensuit une diminution transitoire de la concentration des protons en solution et, donc, une élévation transitoire du pH de la solution qui se propage dans le milieu poreux.

Le report, dans le diagramme de stabilité "salinité-pH", des conditions transitoires de pH et de salinité obtenues en écoulement au cours d'une diminution de la salinité injectée, montre que la zone de dispersion du sable argileux correspond à une zone d'endommagement du milieu poreux.

### c- Modélisation des variations transitoires de pH

Au cours des expériences d'endommagement en écoulement, on a constaté qu'une diminution de la salinité de la solution injectée provoque une élévation transitoire de pH, et on a émis l'hypothèse que cette élévation transitoire de pH résulte d'un échange cationique entre le proton et le cation du sel injecté.

Pour confirmer cette interprétation des résultats expérimentaux, on a calculé les variations transitoires de pH, à partir d'un modèle qui tient compte:

- des réactions de dissociation des sites de surface, ce qui conduit à une capacité d'échange cationique variable avec le pH, supposée maximale à  $\text{pH} \geq 10.5$ ,
- des réactions d'échange cationique, entre le proton et le cation monovalent du sel injecté,
- des équilibres de dissociation de l'acide carbonique dissous, provenant de la mise en équilibre des solutions injectées avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

L'application du modèle montre que, pour obtenir une adéquation correcte entre modèle et expérience, il faut considérer que la valeur de la constante d'échange cationique avec le proton varie suivant le pH des solutions injectées. En effet, la constante d'échange cationique avec le proton, qui ne peut pas être déterminée de façon indépendante, est un paramètre ajustable du modèle. Il aurait été souhaitable, cependant, que ce paramètre fût indépendant des conditions opératoires. Néanmoins, les diverses études, publiées dans la littérature à ce sujet, proposent également des constantes d'échange avec le proton dont les ordres de grandeur varient avec le pH.

En outre, aux pH basiques, la modélisation des variations transitoires de pH souligne la sensibilité du modèle aux résultats des courbes de titrage acide-base du sable argileux. En effet, aux pH basiques, l'évolution des courbes de titrage avec le pH est quasi-exponentielle à cause des phénomènes de dissolution, et ne permet pas d'atteindre directement par la mesure la valeur de la capacité d'échange maximale. Il est donc impératif, pour améliorer le modèle d'ionisation de surface et d'échange cationique avec le proton, de trouver une méthode expérimentale qui permette d'atteindre les variations du nombre de sites de surface en fonction du pH et de la salinité dans un domaine de pH et de salinité le plus étendu possible, incluant les pH basiques.

## **2- Cas des solutions composées d'un mélange de sel de cation monovalent (KCl ou NaCl) et de sel de cation divalent (CaCl<sub>2</sub>).**

### **a- Salinité totale critique**

Par analogie avec la CCC, on a défini la "salinité totale critique" comme la valeur minimale de la concentration totale des cations en solution nécessaire pour coaguler totalement une suspension de sable argileux.

La salinité totale critique, mesurée à partir des tests de stabilité, diminue lorsque la fraction ionique de cation divalent (calcium) en solution augmente.

le diagramme de stabilité "salinité totale-fraction ionique de cation divalent en solution" montre que la zone de dispersion du sable argileux correspond au domaine des faibles salinités et des faibles fractions ioniques de cation divalent en solution.

### **b- Endommagement**

L'injection d'une solution "stabilisante" de CaCl<sub>2</sub> à faible salinité, dans un milieu poreux où circule initialement une solution de KCl ou de NaCl à forte salinité, provoque une réduction de perméabilité importante. En effet, les cations calcium injectés s'échangent avec les cations potassium ou sodium initialement fixés à la surface des argiles. Il en résulte une composition transitoire, ne contenant pas de calcium en solution et constituée uniquement de KCl ou de NaCl à faible salinité. Or, si cette faible salinité est inférieure à la concentration critique de sel en écoulement du potassium ou du sodium, la composition transitoire est dispersante et conduit à un endommagement.

Par contre, l'injection d'une solution de NaCl à forte salinité, dans un milieu poreux où circule une solution de CaCl<sub>2</sub> à faible salinité, ne conduit pas à un endommagement, car non seulement les compositions en place et injectée sont flocculantes, mais aussi la composition transitoire constituée de CaCl<sub>2</sub> à forte salinité.

On en déduit donc que, comme pour le cas des solutions constituées d'un sel de cation monovalent, la zone de dispersion du diagramme de stabilité correspond à une zone d'endommagement en écoulement.

### c- Modélisation des variations transitoires de calcium en solution

Dans le cas simple étudié, où les solutions se composent d'un mélange KCl-CaCl<sub>2</sub> ou NaCl-CaCl<sub>2</sub>, les variations de la concentration de potassium ou de sodium en solution se déduisent de celles de la concentration de calcium en solution. On s'est donc attaché essentiellement à modéliser les variations de la concentration de l'espèce divalente, le calcium, en solution. Cette modélisation est effectuée qualitativement à partir des diagrammes compositionnels, et quantitativement, à partir d'un modèle d'échange cationique en écoulement qui prend en compte la dispersion hydrodynamique.

Le modèle quantitatif d'échange cationique en écoulement considère:

- une capacité d'échange cationique constante, indépendante de la composition de la solution,
- et une réaction d'échange cationique entre le calcium et le cation monovalent (potassium ou sodium), décrite selon la convention de Gapon.

Les valeurs des paramètres du modèle peuvent être, à priori, déterminées expérimentalement:

- la capacité d'échange cationique est mesurée par la méthode à la cobaltihexammine,
- le coefficient de sélectivité de l'échange considéré est déduit des isothermes d'échange à différentes salinités,
- et le nombre de mélangeurs équivalents est déduit des expériences d'injection de traceur dans le milieu poreux étudié.

Cependant, les coefficients de sélectivité des échanges sodium/calcium et potassium/calcium, déduits des isothermes d'échange, ne permettent pas de reproduire avec précision les variations expérimentales de la concentration de calcium en solution. En effet, la détermination des isothermes d'échange est difficile et manque parfois de précision. Ces coefficients d'échange ont donc été ajustés aux résultats expérimentaux. Notons toutefois que l'ordre de grandeur des coefficients ajustés et des coefficients déduits des isothermes d'échange est le même.

En outre, on constate que les fronts de calcium calculés par le modèle sont beaucoup plus raides que les fronts de calcium expérimentaux. On soupçonne que des limitations au transfert de matière, dans les amas d'argile des pores colmatés, sont responsables de l'étalement excessif des fronts de calcium expérimentaux. Or, le modèle proposé se fonde sur l'hypothèse de l'équilibre local, et néglige tout effet cinétique. Il serait donc souhaitable, pour améliorer le modèle, de prendre en compte de tels effets.

### 3- Prévion des risques d'endommagement d'un milieux poreux argileux

Le report des compositions, obtenues au cours d'expériences d'endommagement en écoulement, dans les diagrammes de stabilité, montre que seules les compositions situées dans la zone de dispersion du sable conduisent à un endommagement. Plus précisément, dans le cas où les compositions en place et injectées sont flocculantes, c'est-à-dire situées dans la zone de floculation du diagramme de stabilité, on constate que les variations de perméabilité ne dépendent que des compositions transitoires créées in-situ, par échange cationique dans le milieu poreux:

- si la composition transitoire se situe dans la zone de dispersion, la perméabilité diminue,
- si la composition transitoire se situe dans la zone de floculation, la perméabilité est constante.

On en déduit que la démarche à suivre pour prévoir les risques d'endommagement par incompatibilité physico-chimique d'un milieu poreux argileux, au cours de l'injection de solutions aqueuses, consiste:

- d'une part, à modéliser les variations transitoires des concentrations des cations en solution rencontrées au cours du changement de solution injectée,
- et, d'autre part, à construire le diagramme de stabilité du milieu argileux considéré.

Le report des compositions calculées par le modèle, dans le diagramme de stabilité, permet de reconnaître si la séquence d'injection considérée est déstabilisante, ce qui est le cas lorsque le chemin compositionnel traverse la zone de dispersion.

#### *Détermination du diagramme de stabilité :*

Par rapport aux expériences d'endommagement en écoulement sur carottes, les tests de stabilité en tubes permettent d'étudier facilement, rapidement et à moindre coût, l'influence de paramètres très divers sur la stabilité d'un sable argileux.

Cependant, la détermination du diagramme de stabilité, par des tests en tubes, présente quelques difficultés. En particulier, l'ordre de grandeur des concentrations critiques du sable argileux dépend des conditions opératoires choisies (rapport solide/liquide, temps de sédimentation) pour effectuer les tests en tubes. Il convient donc de déterminer, préalablement à la construction du diagramme de stabilité, l'ordre de grandeur des concentrations critiques de sel en écoulement par quelques expériences de choc de salinité en milieu poreux. On peut ainsi ajuster les conditions opératoires, de façon à obtenir, pour les mêmes conditions de pH et de nature de sels, des concentrations critiques du sable semblables aux concentrations critiques de sel en écoulement du milieu poreux.

#### 4- Perspectives

Au cours de cette étude, on a mis au point une méthodologie de laboratoire qui permet d'étudier la stabilité d'un milieu poreux argileux. En particulier, dans le cadre des cas simples traités, le rôle des échanges cationiques sur l'endommagement a été élucidé.

Il serait maintenant souhaitable de poursuivre cette étude sur l'endommagement des milieux poreux argileux, en considérant:

- d'une part, l'effet de l'huile,
- et, d'autre part, l'effet des argiles gonflantes.

En présence d'huile, la réactivité des argiles dépend de leur mouillabilité vis-à-vis de l'huile ou de l'eau en place.

En présence d'argiles gonflantes, l'endommagement résulte de la superposition des mécanismes de gonflement et de migration. Il serait intéressant de faire la part des deux mécanismes sur l'endommagement.

# BIBLIOGRAPHIE

# BIBLIOGRAPHIE

- ADAMS G.E. and ISRAELACHVILI J.N. (1978)  
Measurement of Forces Between Two Mica Surfaces in Aqueous Potassium Nitrate Solutions.  
from: EMERSON W.W. , BOND R.D. and DEXTER A.R. (1978)  
Modification of Soil Structure. Section 1, Chapter 3.  
John Wiley & sons Ltd.
- ALLAGA D.A., WU G., SHARMA M.M. and LAKE L.W. (1992)  
Barium and Calcium Sulfate Precipitation and Migration Inside Sandpacks.  
SPE Formation Evaluation, March 1992, 79-86
- ALLEN L.H. and MATIJEVIC E. (1969)  
Stability of Colloidal Silica  
I. Effect of Simple Electrolytes.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 31, No. 3, 287-296
- AUBOUIN J. , BROUSSE R. et LEHMAN J.-P. (1975)  
Précis de géologie. 1- Pétrologie  
Dunod Université (p. 146)
- AZARI M. and LEIMKUHNER J. (1990)  
Completion Fluid Invasion Simulation and Permeability Restoration by Sodium- and Potassium-Based Brines.  
Paper SPE 19431 (presented at the SPE Formation Damage Control Symposium held in Lafayette, Louisiana, February 22-23, 1990), 237-244
- BAGHDIKIAN S.Y., SHARMA M.M. and HANDY L.L. (1989)  
Flow of Clay Suspensions Through Porous Media.  
SPE Reservoir Engineering, May 1989, 213-220
- BARDON Ch. (1983)  
Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux.  
Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 38, No. 5, septembre-octobre 1983
- BAZIN B. and LABRID J. (1991)  
Ion Exchange and Dissolution-Precipitation Modeling Application to the Injection of Aqueous Fluids Into a Reservoir Sandstone.  
SPE Reservoir Engineering, May 1991, 233-238
- BEENE G.M. , BRYANT R. and WILLIAMS D.J.A. (1991)  
Electrochemical Properties of Illites.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 147, No. 2, December 1991, 358-369
- BENNION D.B. , THOMAS F.B. and CROWELL E.C. (1991)  
The Design and Use of Laboratory Tests to Reduce Formation Damage in Oil and Gas Reservoirs.  
Prepared for presentation at the annual conference of the Ontario Petroleum Institute, October 9-11, 1991, London, Ontario
- BOLT G.H. (1982)  
Soil Chemistry - B. Physico-Chemical Models.  
Elsevier Scientific Publishing Company

BOLT G.H. and BRUGGENWERT M.G.M. (1978)

Soil Chemistry - A. Basic Elements.

Elsevier Scientific Publishing Company

BUNGE A.L. (1982)

Transport of Electrolytes in Underground Porous Media.

Ph.D. dissertation, University of California, Berkeley

University Microfilms International

BUNGE A.L. and RADKE C.J. (1983)

The Origin of Alkali Ion Exchange With Reservoir Rock.

Paper SPE 11798 (presented at the International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry held in Denver, CO, June 1-3, 1983), 227-234

CERDA C.M. (1987)

Mobilization of Kaolinite Fines in Porous Media.

Colloids and Surfaces, 27, 219-241

CHANG F.F. and CIVAN F. (1992)

Predictability of Formation Damage by Modeling Chemical and Mechanical Processes.

Paper SPE 23793 (presented at the SPE International Symposium on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana, February 26-27, 1992), 293-312

CHAUVETEAU G. , SALEHI N. and FICHEN C. (1993)

Transport of Colloidal Particles Through Porous Media: A New Model Including the Competition Between Hydrodynamic and Surface Forces.

paper presented at the 64th Annual Meeting of the Society of Rheology, held in Sta Barbara, CA, Feb. 7-11 1993.

CHENEVIÈRE P. (1989)

Méthodologie d'étude du transport transitoire de suspensions dans les milieux poreux- Application à la récupération améliorée des hydrocarbures par voie microbienne.

Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, le 10 novembre 1983

CHENEVIÈRE P. , SARDIN M. , de FARCY P. and PUTZ A. (1991)

Transient Transport of Bacterial Suspensions in Natural Porous Media: Modeling of the Adsorption Phenomenon.

from: Microbial Enhancement of Oil Recovery - Recent Advances.

edited by E.C. DONALDSON

Developments in Petroleum Science, 31

Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam

CHOW R.S. (1991)

The stability of kaolinite-in-water dispersions.

Colloids and Surfaces, 61, 241-253

CIVAN F. (1992)

Evaluation and Comparison of the Formation Damage Models.

Paper SPE 23787 (presented at the SPE International Symposium on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana, February 26-27, 1992), 219-236

CONTESCU C. , JAGIELLO J. and SCHWARZ J.A. (1993)

Heterogeneity of Proton Binding Sites at the Oxide/Solution Interface.

Langmuir, Vol. 9, No. 7, 1754-1765

COSSÉ R.(1988)

Le gisement.

Editions Technip

- DURAND C. , ROSENBERG E. , MICHELOT S. , ESPINAT D.  
et RENAUD J.-L. (1989)  
Caractérisation d'un grès argileux: le grès des Vosges (Rothbach).  
Institut Français du Pétrole, rapport interne 36962
- DURAND C. , SZYMANSKI R. and RENAUD J.-L. (1991)  
Reconciliation of Bulk and Local Analyses to Assess the Clay Content of a Sandstone.  
Revue de l'IFP, Vol. 46, No. 3, Mai-Juin 1991
- ELKHATIB E.A. and HERN J.L. (1988)  
Kinetics of Potassium Desorption from Appalachian Soils.  
Soil Science, January 1988, Vol. 145, No. 1, 11-19
- FERRIS A.P. and JEPSON W.B. (1975)  
The Exchange Capacities of Kaolinite and the Preparation of Homoionic Clays.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 51, No. 2, 245-259
- FLETCHER P. and SPOSITO G. (1989)  
The Chemical Modelling of Clay/Electrolyte Interaction for Montmorillonite.  
Clay Minerals, 24, 375-291
- FORSYTH P. , MARCELJA S. , MITCHELL D.J. and NINHAM B.W. (1978)  
Stability of Clay Dispersions.  
from: EMERSON W.W. , BOND R.D. and DEXTER A.R. (1978)  
Modification of Soil Structure. Section 1, Chapter 2.  
John Wiley & sons Ltd.
- GABRIEL G.A. and INAMDAR G.R. (1983)  
An Experimental Investigation of Fines Migration in Porous Media.  
Paper SPE 12168 (presented at the 58th Annual Technical Conference and Exhibition held in  
San Francisco, CA, October 5-8, 1983).
- GIOUSE H. (1989)  
Caractériser l'argilosité des réservoirs gréseux: utilisation et comparaison des techniques  
usuelles.  
Revue de l'IFP, Vol. 44, No. 2, Mars-Avril 1989, 181-191
- GOLDBERG S. (1991)  
Sensitivity of Surface Complexation Modeling to the Surface Site Density Parameter.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 145, No. 1
- GOLDBERG S. and GLAUBIG R.A. (1987)  
Effect of Saturating Cation, pH, and Aluminum and Iron Oxide on the Flocculation of  
Kaolinite and Montmorillonite.  
Clays and Clay Minerals, Vol. 35, No. 3, 220-227
- GOULDING K.W.T. and TALIBUDEEN O. (1980)  
Heterogeneity of Cation-Exchange Sites for K-Ca Exchange in Aluminosilicates.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 78, No. 1, 15-24
- GOUY G. (1917)  
Sur la fonction électrocapillaire.  
Ann. Phys. , Série 9, 7, 129-184
- GRAHAME D.C. (1947)  
The Electrical Double-Layer and the Theory of Electrocapillarity.  
Chem. Rev. , 41, 441-501

- GRIFFIOEN J. (1993)  
Multicomponent Cation Exchange Including Alkalinization/Acidification Following Flow Through Sandy Sediment.  
Water Resources Research, Vol. 39, No. 9, September 1993, 3005-3019
- GRIM R.E. (1953)  
Clay mineralogy.  
McGraw-Hill Book Company, Inc.
- GRUESBECK C. and COLLINS R.E. (1982)  
Entrainment and Deposition of Fine Particles in Porous Media.  
Society of Petroleum Engineers Journal, December 1982, 847-856
- HARDCASTLE J.H. and MITCHELL J.K. (1974)  
Electrolyte Concentration-Permeability Relationships in Sodium Illite-Silt Mixtures.  
Clays and Clay Minerals, Vol. 22, No. 2, 143-154
- HAYES K.F. , REDDEN G. , ELA W. and LECKIE J.O. (1991)  
Surface Complexation Models: An Evaluation of Model Parameter Estimation Using FITEQL and Oxide Mineral Titration Data.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 142, No. 2
- HAYES K.F. and LECKIE J.O. (1987)  
Modeling Ionic Strength Effects on Cation Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 115, No. 2
- HESTERBERG D. and PAGE A.L. (1990-a)  
Flocculation Series Test Yielding Time-Invariant Critical Coagulation Concentrations of Sodium Illite.  
Soil Science Society American Journal, 54, 729-735
- HESTERBERG D. and PAGE A.L. (1990-b)  
Critical Coagulation Concentrations of Sodium and Potassium Illite as Affected by pH.  
Soil Science Society American Journal, 54, 735-739
- HIEMENZ P.C. (1977)  
Principles of Colloid and Surface Chemistry.  
Marcel Dekker, INC
- HIRASAKI G.J. (1982)  
Ion Exchange with Clays in the Presence of Surfactant.  
Society of Petroleum Engineers Journal, Vol. 22, No. 2, April 1982, 181-192
- IWATA S. , TABUCHI T. and WARKENTIN B.P. (1988)  
Soil Water Interactions. Mechanisms and Applications.  
Marcel Dekker, inc. New York and Basel
- JAMES R.O. and HEALY T.W. (1972)  
Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface.  
I. Co(II) Adsorption on SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as Model Systems.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 40, No. 1, 42-52

- JAMES R.O. and PARKS G.A. (1980)  
 Characterization of Aqueous Colloids by Their Electrical Double-Layer and Intrinsic Surface Chemical Properties.  
 Surface and Colloid Science, ed. Egon Matijevic  
 Vol. 12, 119-216, Plenum Press
- JENSEN J.A. and RADKE C.J. (1988)  
 Chromatographic Transport of Alkaline Buffers Through Reservoir Rock.  
 SPE Reservoir Engineering, August 1988, 849-856
- JONES F.O. (1964)  
 Influence of Chemical Composition of Water on Clay Blocking of Permeability.  
 Journal of Petroleum Technology, April 1964, 441-446
- KEREN R. , SHAINBERG I. and KLEIN E. (1988)  
 Settling and Flocculation Value of Sodium-Montmorillonite Particles in Aqueous Media.  
 Soil Science Society American Journal, 52, 76-80
- KHILAR K.C. (1981)  
The Water Sensitivity of Berea Sandstone.  
 PhD thesis, U. of Michigan, Ann Arbor
- KHILAR K.C. , FOGLER H.S. and AHLUWALIA J.S. (1983)  
 Sandstone Water Sensitivity: Existence of a Critical Rate of Salinity Decrease for Particle Capture.  
 Chemical Engineering Science, Vol. 38, No. 5, 189-800
- KHILAR K.C. and FOGLER H.S. (1984)  
 The Existence of a Critical Salt Concentration for Particle Release.  
 Journal of Colloid and Interface Science, 101:214
- KHILAR K.C. , VAIDYA R.N. and FOGLER H.S. (1990)  
 Colloidally-Induced Fines Release in Porous Media.  
 Journal of Petroleum Science and Engineering, 4, 213-221
- KIA S.F. , FOGLER H.S. , REED M.G. and VAIDYA R.N. (1987-a)  
 Effect of Salt Composition on Clay Release in Berea Sandstones.  
 SPE Production Engineering, November 1987, 277-283
- KIA S.F. , FOGLER H.S. and REED M.G. (1987-b)  
 Effect of pH on colloidally Induced Fines Migration.  
 Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 118, No. 1
- KOOPAL L.K. , VAN RIEMSDIJK W.H. and ROFFEY M.G. (1987)  
 Surface Ionization and Complexation Models: A Comparison of Methods for Determining Models Parameters.  
 Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 118, No. 1, 117-136
- LEONE J.A. and SCOTT E.M. (1988)  
 Characterization and Control of Formation Damage During Waterflooding of a High-Clay Content Reservoir.  
 SPE Reservoir Engineering, November 1988, 1279-1286
- MANTIN I. et GLAESER R. (1960)  
 Fixation des ions cobaltihexammines par les montmorillonites acides.  
 Bulletin du Groupe Français des Argiles, 12, 83-88

- MILLER C.W. and BENSON L.V. (1983)  
Simulation of Solute Transport in a Chemically Reactive Heterogeneous System: Model Development and Application.  
Water Resources Research, Vol. 19, No. 2, April 1983, 381-391
- MILLOT G. (1964)  
Géologie des Argiles- Altérations, Sédimentologie, Géochimie.  
Masson et Cie, Paris
- MILLER W.P. , FRENKEL H. and NEWMAN K.D. (1990)  
Flocculation Concentration and Sodium/Calcium Exchange of Kaolinitic Soil Clays.  
Soil Science Society American Journal, Vol. 54, 346-351
- MUNGAN N. (1965)  
Permeability Reduction Through Changes in pH and Salinity.  
Journal of Petroleum Technology, December 1965, 1449-1453
- OMAR A.E. (1990)  
Effect of Brine Composition and Clay Content on the Permeability Damage of Sandstone Cores.  
Journal of Petroleum Science and Engineering, 4, 245-256
- OSTER J.D. , SHAINBERG I. and WOOD J.D. (1980)  
Flocculation Value and Gel Structure of Sodium/Calcium Montmorillonite and Illite Suspensions.  
Soil Science Society American Journal, Vol. 44, 955-959
- OVERBEEK J.Th.G. (1982)  
Strong and Weak Points in the Interpretation of Colloid Stability.  
Advances in Colloid and Interface Science, 16, 17-30
- PASHLEY R.M. and QUIRK J.P. (1984)  
The Effect of Cation Valency on DLVO and Hydration Forces Between Macroscopic Sheets of Muscovite Mica in Relation to Clay Swelling.  
Colloids and Surfaces, 9, 1-17
- PASHLEY R.M. and QUIRK J.P. (1989)  
Ion Exchange and Interparticle Forces Between Clay Surfaces.  
Soil Science Society American Journal, Nov-Dec. 1989, Vol. 53, 1660-1667
- POIRIER J.E. (1984)  
Etude des mécanismes accompagnant l'adsorption des tensio-actifs ioniques sur les solides, dans le cas des systèmes à interactions faibles: application à la récupération par voie chimique du pétrole contenu dans les gisements gréseux.  
Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, le 21 juin 1984
- POPE G.A. , LAKE L.W. and HELFFERICH F.G. (1978)  
Cation Exchange in Chemical Flooding:  
Part I- Basic Theory Without Dispersion.  
Society of Petroleum Engineers Journal, December 1978, 418-441
- RAND B. and MELTON I.E. (1977)  
Particle Interactions in Aqueous Kaolinite Suspensions  
I. Effect of pH and Electrolyte upon the Mode of Particle Interaction in Homoionic Sodium Kaolinite Suspensions.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 60, No. 2, 308-320

RODIER E. (1993)

Le passage et la rétention des particules colloïdales dans un milieu poreux.

Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, le 15 février 1993.

SAWHNEY B.L. (1972)

Selective Sorption and Fixation of Cations by Clay Minerals : A Review.  
Clays and Clay Minerals, Vol. 20, 93-100

SCHEUERMAN R.F. and BERGERSEN B.M. (1990)

Injection-Water Salinity, Formation Pretreatment, and Well-Operations Fluid-Selection Guidelines.

Journal of Petroleum Technology, July 1990, 836-845

SCHULTHESS C.P. and SPARKS D.L. (1986)

Backtitration Technique for Proton Isotherm Modeling of Oxide Surfaces.

Soil Science Society American Journal, Vol. 50, 1406-1411

SCHULTHESS C.P. and SPARKS D.L. (1987)

Two-site Model for Aluminum Oxide with Mass Balanced Competitive pH+Salt/Salt Dependent Reactions.

Soil Science Society American Journal, Vol. 51, 1136-1144

SCHWEICH D., SARDIN M. and GAUDET J-P. (1983)

Measurement of a Cation Exchange Isotherm from Elutions Curves Obtained in a Soil Column: Preliminary Results.

Soil Science Society American Journal, Vol. 47, 32-37

SCHWEICH D. and SARDIN M. (1985)

Transient Ion Exchange and solubilization of Limestone in an Oil Field Sandstone : Experimental and Theoretical Wavefront Analysis.

AIChE Journal, November 1985, Vol. 31, No. 11, 1882-1890

SHAINBERG I., OSTER J.D. and WOOD J.D. (1980)

Sodium/Calcium Exchange in Montmorillonite and Illite Suspensions.

Soil Science Society American Journal, Vol. 44, 960-964

SHAINBERG I., RHOADES J.D. and PRATHER R.J. (1981)

Effect of Low Electrolyte Concentration on Clay Dispersion and Hydraulic Conductivity of a Sodic Soil.

Soil Science Society American Journal, Vol. 45, 273-277

SHARMA M.M., YORTSOS Y.C. and HANDY L.L. (1985)

Release and Deposition of Clays in Sandstones.

Paper SPE 13562 (presented at the SPE International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry held in Phoenix, Arizona, April 9-11, 1985), 125-139

SIMON D.E. , McDANIEL B.W. and COON R.M. (1976)

Evaluation of Fluid pH Effects on Low Permeability Sandstones.

SPE paper 6010, presented at the 51st Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, held in New Orleans, Oct. 3-6, 1976.

SMITH F.W. (1978)

Ion-Exchange Conditioning of Sandstones for Chemical Flooding.

Journal of Petroleum Technology, June 1978, 959-968

SPARKS D.L. (1986)

Soil Physical Chemistry.

CRC Press, Inc.

SPOSITO G. (1984)  
The Surface Chemistry of Soils.  
Oxford University Press, INC

SPOSITO G. , HOLTZCLAW K.M. , CHARLET L., JOUANY C. and PAGE A.L. (1983-a)  
Sodium-Calcium and Sodium-Magnesium Exchange on Wyoming Bentonite in Perchlorate and Chloride Background Ionic Media.  
Soil Science Society American Journal, Vol. 47, 51-56

SPOSITO G. , HOLTZCLAW K.M. , JOUANY C. and CHARLET L. (1983-b)  
Cation Selectivity in Sodium-Calcium, Sodium-Magnesium, and Calcium-Magnesium Exchange on Wyoming Bentonite at 298 K.  
Soil Science Society American Journal, Vol. 47, 917-921

SPOSITO G. , JOUANY C. , HOLTZCLAW K.M. and LEVESQUE C.S. (1983-c)  
Calcium-Magnesium Exchange on Wyoming Bentonite in the Presence of Adsorbed Sodium.  
Soil Science Society American Journal, Vol. 47, 1081-1085

SPOSITO G. and LEVESQUE C.S. (1985)  
Sodium-Calcium-Magnesium Exchange on Silver Hill Illite.  
Soil Science Society American Journal, Vol. 49, 1153-1159

STERN O. (1924)  
Zur Theorie der electrolytischen Doppelschicht.  
Z. Elektrochem. , 30, 508-516

STUMM W. (1987)  
Aquatic Surface Chemistry.  
Wiley-Interscience Publication

SWARTZEN-ALLEN S.L. and MATIJEVIC E. (1975)  
Colloid and Surface Properties of Clay Suspensions  
II- Electrophoresis and Cation Adsorption of Montmorillonite.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 50, No. 1, 143-153

SWARTZEN-ALLEN S.L. and MATIJEVIC E. (1976)  
Colloid and Surface Properties of Clay Suspensions  
III- Stability of Montmorillonite and Kaolinite.  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 56, No. 1, 159-167

TOMBACZ E. , ABRAHAM I. , GILDE M. and SZANTO F. (1990)  
The pH-Dependent Colloidal Stability of Aqueous Montmorillonite Suspensions.  
Colloids and Surfaces, 49, 71-80

VAIDYA R.N. and FOGLER H.S. (1990)  
Formation Damage due to Colloidally Induced Fines Migration.  
Colloids and Surfaces, 50, 215-229

VAIDYA R.N. and FOGLER H.S. (1992)  
Fines Migration and Formation Damage : Influence of pH and Ion Exchange.  
SPE Production Engineering, November 1992, 325-330

VAN OLPHEN H. (1977)  
An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd ed.  
John Wiley & Sons, New York

VILLERMAUX J. (1982)  
Génie de la réaction chimique.  
Technique et Documentation (Lavoisier)

VITTHAL S., GUPTA A. and SHARMA M.M. (1989)  
A Rule-Based System for Estimating Clay Distribution, Morphology, and Formation  
Damage in Reservoir Rocks.  
SPE Formation Evaluation, December 1989, 621-626

# ANNEXES

## **ANNEXE I - DIAGRAMMES COMPOSITIONNELS D'HELFFERICH**

Le diagramme compositionnel d'Helfferich (Pope et al, 1978) permet de rendre compte de l'évolution des profils de concentration en sortie de milieu poreux. Dans le cas simple d'un système à deux cations échangeurs et un seul fluide, son utilisation est particulièrement aisée et fournit rapidement une analyse quantitative, y compris pour les situations rencontrées transitoirement.

### **PRINCIPES DU DIAGRAMME COMPOSITIONNEL D'HELFFERICH**

#### **Composition**

Pour une phase contenant plusieurs espèces, on définit la composition comme l'ensemble de toutes les concentrations dans cette phase.

#### **Espace compositionnel**

Le diagramme compositionnel d'Helfferich est constitué d'un repère, appelé espace compositionnel, où les axes sont les concentrations des espèces.

#### **Condition de cohérence**

La condition de cohérence impose que les vitesses de concentration des espèces, le long de certaines courbes de l'espace compositionnel, soient égales entre elles. C'est une condition de stabilité que le système tend à atteindre.

#### **Grille des chemins compositionnels**

L'application de la condition de cohérence et des relations d'équilibre de sorption permet la détermination de courbes, appelées chemins compositionnels. L'espace compositionnel est couvert par ces familles de courbes, de sorte que tout point dans cet espace se trouve à l'intersection d'au moins deux chemins compositionnels. Ces familles de courbes forment la grille des chemins compositionnels.

#### **Routes compositionnelles**

La route compositionnelle est la courbe de l'espace compositionnel représentant la séquence chronologique des compositions, depuis la composition injectée jusqu'à la composition initiale (c'est-à-dire dans le sens de l'écoulement). Dans un système parfaitement cohérent, ces routes suivent les chemins compositionnels, en bifurquant à leurs intersections.

## CONSTRUCTION DU DIAGRAMME COMPOSITIONNEL D'HELFFERICH

On se propose de calculer la grille des chemins compositionnels, pour le cas de deux cations échangeurs (l'un monovalent et l'autre divalent) et d'un anion, en présence d'une phase solide stationnaire, sur laquelle se fixent les espèces sorbées, et d'une phase aqueuse mobile, en écoulement dans le milieu poreux.

### NOTATIONS

- $C_i$  concentration en solution de l'espèce  $i$ , en eq/l de solution.  
 $\bar{C}_i$  concentration sur le solide de l'espèce  $i$ , en eq/l de solution.  
 $Q_v$  capacité d'échange cationique, en eq/l de solution.  
 $q$  débit volumique, en l<sup>3</sup>/t  
 $K_G$  coefficient de sélectivité de Gapon, en  $(\text{eq/l})^{-\frac{1}{2}}$

On attribue les indices:     1     au cation monovalent ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ )  
                                   2     au cation bivalent ( $\text{Ca}^{2+}$ )  
                                   3     à l'anion ( $\text{Cl}^-$ )

### EQUATIONS

#### •Electroneutralité

- en solution:      $C_1 + C_2 = C_3$              (AI.1)

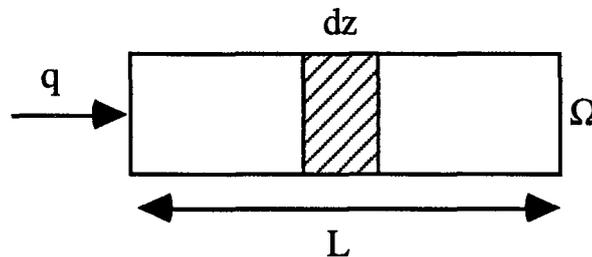
- sur le solide:     $\bar{C}_1 + \bar{C}_2 = Q_v$              (AI.2)

#### •Relation d'équilibre (semblable à la convention de Gapon)

$$\frac{\bar{C}_1}{\bar{C}_2} = K_G \frac{C_1}{\sqrt{C_2}} = K_G \cdot r \quad (\text{AI.3})$$

#### •Bilan de matière

On fait l'hypothèse d'un écoulement piston, sans dispersion, linéaire et unidimensionnel, dans un milieu poreux de longueur  $L$ , de porosité  $\varepsilon$  et de section  $\Omega$ .



Bilan sur une tranche de longueur  $dz$ , entre les temps  $t$  et  $t+dt$  :

$$q C_i(z, t) dt = q \left[ C_i(z, t) + \left( \frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_t dz \right] dt + \Omega \varepsilon dz \left[ \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_z + \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} \right)_z \right] dt \quad (\text{AI.4})$$

En divisant par  $dzdt$ :

$$q \left( \frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_t + \Omega \varepsilon \left[ \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_z + \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} \right)_z \right] = 0 \quad (\text{AI.5})$$

On effectue un changement de variable pour passer en coordonnées réduites d'espace et de temps:

$$\xi = \frac{z}{L} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{qt}{\Omega \varepsilon L} = \frac{V}{V_p} \quad (\text{AI.6})$$

où  $V$  est le volume élué et  $V_p$  le volume poreux.

On obtient:

$$\left( \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \right)_\theta + \left[ \frac{\partial (C_i + \bar{C}_i)}{\partial \theta} \right]_\xi = 0 \quad (\text{AI.7})$$

Si l'équilibre est instantané,  $\bar{C}_i$  et  $C_i$  sont liés par l'isotherme d'échange:

$$\left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \theta} \right)_\xi = \frac{d\bar{C}_i}{dC_i} \cdot \left( \frac{\partial C_i}{\partial \theta} \right)_\xi \quad (\text{AI.8})$$

d'où:

$$\left( \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \right)_\theta + \left( \frac{\partial C_i}{\partial \theta} \right)_\xi \left( 1 + \frac{d\bar{C}_i}{dC_i} \right) = 0 \quad (\text{AI.9})$$

## VITESSE DE CONCENTRATION

Soit  $w_{C_i}$  la vitesse des points de concentration  $C_i$  constante:

$$dC_i = 0 \Leftrightarrow \left( \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \right)_\theta d\xi + \left( \frac{\partial C_i}{\partial \theta} \right)_\xi d\theta = 0 \quad (\text{AI.10})$$

D'où l'expression de la vitesse de concentration:

$$w_{C_i} = \left( \frac{d\xi}{d\theta} \right)_{C_i} = - \frac{\left( \frac{\partial C_i}{\partial \theta} \right)_\xi}{\left( \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \right)_\theta} = \frac{1}{1 + \frac{d\bar{C}_i}{dC_i}} \quad (\text{AI.11})$$

## CONDITION DE COHÉRENCE

Le respect de la condition de cohérence impose que les vitesses de concentration soient égales entre elles, ce qui se traduit par:  $w_{C_i} = w = \text{constante}$  (AI.12)

En posant  $w = \frac{1}{1+\lambda}$  (AI.13)

on obtient la condition:  $d\bar{C}_i = \lambda dC_i$  (AI.14)

Dans le cas étudié, on est en présence de 5 variables ( $C_1, \bar{C}_1, C_2, \bar{C}_2, C_3$ ) et de 3 relations (équations AI.1 à AI.3). On a donc un système à 2 variables indépendantes.

On peut ainsi choisir les concentrations des deux cations ( $C_1$  et  $C_2$ ) comme variables indépendantes et axes du diagramme compositionnel à deux dimensions. La relation (AI.14) conduit alors au système suivant:

$$\begin{cases} d\bar{C}_1 = \lambda dC_1 \\ d\bar{C}_2 = \lambda dC_2 \end{cases} \quad (\text{AI.15})$$

En posant  $F_{ij} = \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial C_j} \right)_{C_i}$  (AI.16)

on peut écrire:  $d\bar{C}_i = F_{ii} dC_i + F_{ij} dC_j$  (AI.17)

Le système (AI.15) devient:

$$\begin{cases} (F_{11} - \lambda) dC_1 + F_{12} dC_2 = 0 \\ F_{21} dC_1 + (F_{22} - \lambda) dC_2 = 0 \end{cases} \quad (\text{AI.18})$$

Rappelons que ce système (AI.18) traduit la condition de cohérence. Pour le résoudre, il faut que son déterminant soit nul:

$$\text{Det} = (F_{11} - \lambda)(F_{22} - \lambda) - F_{12}F_{21} = 0 \quad (\text{AI.19})$$

L'écriture du déterminant fait apparaître une équation du second degré en  $\lambda$ , dont le discriminant, positif, implique deux solutions:  $\lambda_a$  et  $\lambda_b$ . Ces deux valeurs de  $\lambda$  sont facilement déterminées si on choisit, momentanément, les concentrations  $C_2$  (calcium) et  $C_3$  (chlorure) comme variables indépendantes. L'écriture des vitesses de concentration (AI.11) pour ces deux variables conduit aux expressions suivantes :

- pour le chlorure, qui est une espèce non adsorbée :  $w_{C_3} = 1$  et  $\lambda_a = 0$  (AI.20)

Cette vitesse de concentration correspond à la vitesse de déplacement de la phase aqueuse.

- pour le calcium, qui s'adsorbe:  $w_{C_2} = \frac{1}{1 + \frac{d\bar{C}_2}{dC_2}}$  et  $\lambda_b = \frac{d\bar{C}_2}{dC_2}$  (AI.21)

La détermination de  $\lambda_b$ , en fonction de  $C_2$  et  $C_3$ , se fait en injectant les relations d'électroneutralité (AI.1) et (AI.2) dans l'expression du coefficient de sélectivité (AI.3), que l'on dérive ensuite pour aboutir à :

$$\lambda_b = \frac{d\bar{C}_2}{dC_2} = \frac{Q_v \cdot K_G (C_2 + C_3)}{2 \cdot C_2^{3/2} (1 + K_G \cdot r)} \quad (\text{AI.22})$$

On remarque que, comme  $\lambda_b$  est positif,  $w_{C_2}$  est une vitesse plus faible que  $w_{C_3}$ .

### DÉTERMINATION DE LA GRILLE DES CHEMINS COMPOSITIONNELS

On veut trouver la grille des chemins compositionnels avec  $C_1$  (sodium) en ordonnée et  $C_2$  (calcium) en abscisse. Une méthode consiste à intégrer, pour chacune des deux valeurs de  $\lambda$ , la relation (AI.23) que l'on obtient en différenciant l'expression du coefficient de sélectivité (AI.3) et en y injectant la condition de cohérence (AI.14):

$$\frac{dC_1}{dC_2} = \frac{\frac{\lambda}{\bar{C}_2} - \frac{1}{2C_2}}{\frac{\lambda}{\bar{C}_1} - \frac{1}{C_1}} \quad (\text{AI.23})$$

- Pour  $\lambda = \lambda_a = 0$ ,

la relation (AI.23) se simplifie et donne, par intégration, la condition (AI.24) :

$$\boxed{\frac{C_1}{\sqrt{C_2}} = \text{constante}} \quad (\text{AI.24})$$

Cette onde de concentration a la même vitesse que la phase aqueuse: c'est l'onde de salinité. Elle est aussi l'onde la plus rapide puisqu'elle correspond à la vitesse de concentration la plus élevée.

- Pour  $\lambda = \lambda_b$ ,

la relation (AI.23) se résume à:  $d(C_1 + C_2) = 0 \Leftrightarrow dC_3 = 0$  (AI.25)

ce qui implique:

$$\boxed{C_3 = \text{constante}} \quad (\text{AI.26})$$

Cette onde de concentration correspond à l'onde d'échange ionique, pour laquelle la concentration de l'anion est constante. C'est l'onde la plus lente, puisqu'elle traverse le milieu poreux avec la vitesse la plus faible.

Ainsi, pour des compositions initiale (eau en place) et finale (eau injectée) données, on est en mesure de construire les chemins compositionnels d'équations, dans l'espace  $(C_2, C_1)$ :

- pour la composition initiale  $(C_2^S, C_1^S)$ , l'indice S rappelant que c'est l'eau en place que l'on trouve en premier en Sortie de milieu poreux:

$$\begin{cases} C_1 = r_S \sqrt{C_2} = \frac{C_1^S}{\sqrt{C_2^S}} \sqrt{C_2} \\ C_1 = (C_1^S + C_2^S) - C_2 = C_3^S - C_2 \end{cases} \quad (\text{AI.27})$$

- pour la composition finale  $(C_2^E, C_1^E)$ , l'indice E indiquant que c'est l'eau injectée qui se trouve à l'Entrée du milieu poreux:

$$\begin{cases} C_1 = r_E \sqrt{C_2} = \frac{C_1^E}{\sqrt{C_2^E}} \sqrt{C_2} \\ C_1 = (C_1^E + C_2^E) - C_2 = C_3^E - C_2 \end{cases} \quad (\text{AI.28})$$

### DÉTERMINATION DE LA ROUTE COMPOSITIONNELLE

Cette route, symbolisée dans le diagramme, par des flèches dans le sens de l'écoulement, va de l'entrée à la sortie du milieu poreux.

Il est clair que l'onde la plus rapide se trouve plus près de la sortie que l'onde la plus lente. En conséquence, la route compositionnelle, qui débute à la composition injectée (point E), parcourt successivement:

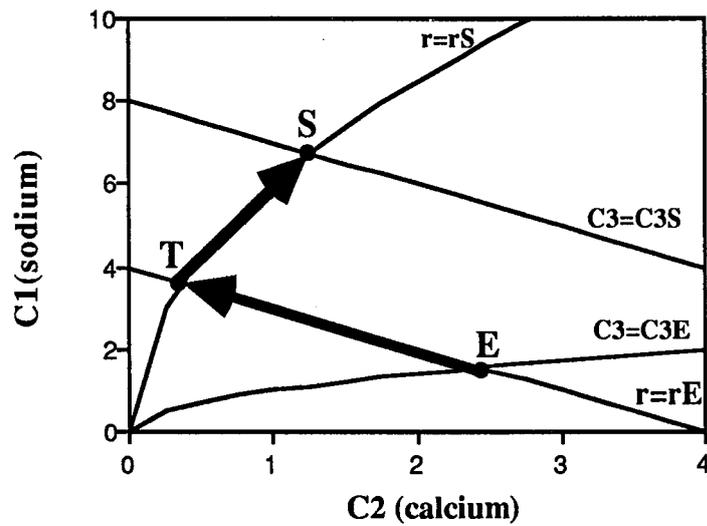
- le chemin compositionnel, issu de E, qui correspond à la vitesse la plus lente, c'est-à-dire l'onde d'échange ionique ( $\lambda = \lambda_b$ )
- puis, le chemin compositionnel, qui aboutit à la composition en place (point S), et qui correspond à l'onde la plus rapide, c'est-à-dire l'onde de salinité ( $\lambda = \lambda_a$ ).

Cette route peut présenter une composition transitoire (point T), comme dans le cas de la figure AI.1:

**Figure AI.1- Diagramme compositionnel pour l'échange sodium/calcium.**

- E (Entrée) : composition de la solution injectée
- S (Sortie) : composition de la solution en place
- T (Transitoire) : composition transitoire, due à l'échange cationique

La route compositionnelle, suivie pendant l'échange, est indiquée par des flèches en traits gras, orientées dans le sens de l'écoulement.



## ANNEXE II - METHODOLOGIE ET RESULTATS D'ANALYSE DU GRÈS À MEULE

### 1- Caractéristiques géologiques du grès à meule:

Lieu d'approvisionnement:	Adams Willer
Origine, désignation:	Rothbach
Niveau stratigraphique:	Grès vosgien, Buntsandstein moyen
Couleur:	Rose
Masse volumique (apparente):	2.1 g/cm <sup>3</sup>

Ce grès a essentiellement été en contact avec des eaux de pluie, dans la gamme de pH 3-7.

### 2- Analyse minéralogique qualitative par diffraction X:

L'analyse minéralogique qualitative par diffraction X est une technique, qui permet l'identification des phases cristallines dans un mélange, à condition qu'elles soient en quantité suffisamment abondante et qu'il n'y ait pas trop d'interférences de raies dans le cas d'un mélange.

Les résultats d'analyse par diffraction X des différentes fractions du grès à meule sont donnés au tableau AII.1 . Ils montrent que:

- le "sable brut" se compose de quartz, de feldspaths, d'un peu d'hématite et que, dans la zone où se situent les raies caractéristiques des argiles, on détecte un signal vers 10 Å, ce qui peut correspondre à de l'illite mais aussi à du mica. De plus, il semble qu'il y ait plus de feldspaths que d'argiles.

- le "sable lavé" présente les mêmes caractéristiques que le "sable brut", à ceci près que la quantité de quartz et de feldspaths semble avoir augmenté, ce qui témoigne du fait que la quantité d'argiles a diminué. Néanmoins, on détecte encore un signal vers 10 Å, ce qui laisse à penser que ce grès lavé contient toujours un peu d'argiles.

- les fractions de "fines" et "d'ultrafines" présentent, outre les phases détectées précédemment, d'autres argiles dont les raies caractéristiques se situent vers 7 Å (kaolinite) et 14 Å (montmorillonite ou chlorite). Notons que, lorsque la granulométrie des particules diminue, les teneurs en argiles et en hématite augmentent, au détriment de celles du quartz et des feldspaths. En outre, ces fractions contiennent plus de feldspaths que de quartz, car les feldspaths peuvent en effet être très altérés et, donc, se retrouver dans les "fines" et "ultrafines". La conclusion de cette analyse est qu'une préparation orientée doit être effectuée sur la fraction "ultrafine", afin de lever le doute sur la nature des argiles détectées.

**Tableau AII.1- Identification de phases, par diffraction aux rayons X,  
sur les différentes fractions de grès à meule.**

Les minéraux identifiés sur ces différentes fractions sont:

- le quartz
- les feldspaths K, constitués d'un mélange de deux feldspaths potassiques  $KAlSi_3O_8$ , essentiellement de l'orthose accompagné probablement de microcline,
- l'hématite, sous sa forme alpha  $\alpha-Al_2O_3$ ,
- les argiles
  - 7 Å : kaolinite
  - 10 Å : illite et/ou mica (muscovite)
  - 14 Å : montmorillonite ou chlorite

	Sable brut	Sable lavé	Fines	Ultrafines
Quartz	*****	*****	**	*
Feldspaths K	*****	*****	***	*
Hématite	*	*	***	*****
Argiles				
7 Å	non détecté	non détecté	**	**
10 Å	*	*	*****	*****
14 Å	non détecté	non détecté	**	**

Le nombre d'étoiles (\*), relatif à chacun des minéraux, ne correspond pas à une proportion de ce minéral dans la fraction, mais permet par contre de suivre grossièrement l'évolution de la quantité relative du minéral d'une fraction à l'autre.

### • Préparations orientées:

Les argiles donnent souvent des diagrammes de diffraction de poudre constitués de "bandes" plutôt que de raies fines pour les plans hko. De plus, dans ces mêmes directions h et k, les dimensions de maille sont très voisines et ne facilitent guère l'identification initiale. Il est donc intéressant, pour l'identification, d'utiliser préférentiellement les raies 00l, qui varient en fonction de l'espacement des feuillet, lui-même dépendant du type d'argile et des traitements subis. Pour obtenir un diagramme uniquement composé de ces raies, il est nécessaire d'orienter les cristallites, ce qu'on obtient en laissant sédimenter une goutte de suspension sur une lame plane.

Les diagrammes obtenus (Fig. AII.1) sont relatifs à:

- P.O. (Préparation Orientée), obtenue avec une suspension d'ultrafines dans l'eau,
- P.G. (Préparation Glycolée), obtenue avec une suspension d'ultrafines dans du glycol, pour observer le gonflement des smectites (montmorillonite).
- P.C. (Préparation Calcinée), obtenue en portant la P.O. à 550°C, ce qui détruit certaines argiles comme la kaolinite.

Les diagrammes des préparations orientées (Fig. AII.1) montrent:

- une raie à 7 Å, qui disparaît après calcination, correspondant donc à de la **kaolinite**. Néanmoins, la kaolinite donne généralement une raie intense, même en faible quantité. Or, l'intensité du pic obtenu est faible, ce qui signifie qu'il y a très peu de kaolinite.

- une raie à 10 Å, qui correspond à de l'**illite**, car le mica est généralement trop gros pour apparaître dans une fraction d'ultrafines (composée de particules de diamètre inférieur à 2 µm). D'autre part, la raie de l'illite est intense, alors qu'habituellement on la détecte assez mal. C'est donc qu'il y a beaucoup d'illite et qu'elle constitue l'argile majoritaire du grès à meule.

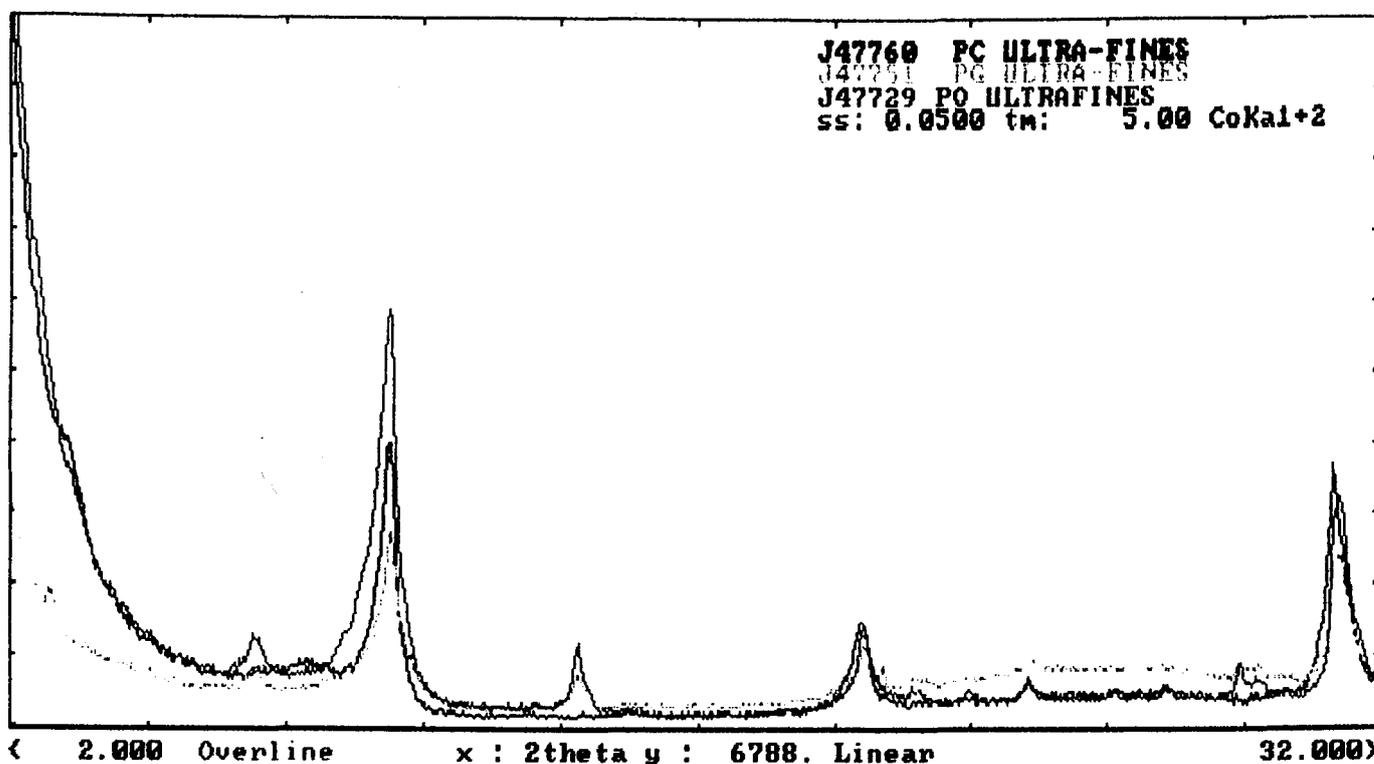
- une raie à 14 Å pour les P.O. et P.G., qui se décale vers 12 Å pour la P.C. Les caractéristiques des argiles principales, pouvant apparaître à 14 Å, sont reportées au tableau AII.2 (Milot, 1964):

**Tableau AII.2- Déplacement des raies des argiles à 14 Å (Milot, 1964).**

Argiles	P.O. (Å)	P.G. (Å)	P.C. (Å)
Montmorillonite	14	17	10
Chlorite	14	14	14
Vermiculite	14	14	10
Interstratifié C-V	14	14	12

Le tableau AII.2 montre que la raie à 14 Å ne correspond pas à de la montmorillonite car il n'y a pas de gonflement de la P.G. vers 17 Å, ni à de la chlorite puisque la raie disparaît après calcination. C'est peut-être de la **vermiculite** et, dans ce cas, la raie à 10 Å pour la P.C. se confond avec celle de l'illite. En fait, une autre hypothèse consiste à dire qu'on se trouve en présence, non pas d'une argile pure, mais d'un **interstratifié C-V (Chlorite-Vermiculite)**, dont les caractéristiques correspondent à ce que nous observons, même si la raie à 12 Å pour la P.C. est assez faible. Les interstratifiés sont des minéraux argileux, dans lesquels des feuillets de nature différente peuvent alterner. L'interstratifié C-V est dit "irrégulier" et correspond à une étape intermédiaire dans la transformation des minéraux.

**Figure AII.1- Diffractogrammes des préparations orientées effectuées sur la fraction d'ultrafines.**



### 3- Analyse minéralogique quantitative des fractions

Ces analyses quantitatives, couplées à l'identification minéralogique, vont permettre de quantifier les proportions respectives des différents minéraux présents dans le grès.

#### • Analyse élémentaire par spectrométrie d'émission à plasma ICP et absorption atomique:

Ces techniques n'opèrent que sur des liquides. La première opération est donc une mise en solution des échantillons solides. Les éléments Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg et P sont dosés par spectrométrie d'émission à plasma ICP et, les alcalins Na et K par absorption atomique. D'autre part, on effectue des pertes au feu à 105°C et à 1000°C pendant 2h, pour tenter de boucler les bilans à 100%.

Les résultats sont fournis au tableau AII.3. On constate que:

- la teneur en fer des fractions fines est importante. On peut donc se demander si le fer ne se trouve pas ailleurs que dans l'hématite, par exemple dans les argiles ou dans des micas ferrifères.
- les teneurs en K et en Mg sont plus élevées pour les fractions fines que pour le sable brut. Le potassium confirme la présence d'illite et le magnésium celle de vermiculite ou de chlorite.
- les pertes au feu des ultrafines sont importantes, ce qui peut corroborer l'hypothèse de la présence de vermiculite.

#### • Analyse semi-quantitative du quartz par Diffraction X:

Cette méthode (méthode de l'étalon interne) permet de quantifier la teneur en quartz par comparaison avec un étalon. Son emploi est cependant difficile, car l'étalon peut ne pas correspondre, du point de vue des phases cristallines, avec le quartz de l'échantillon analysé, faussant ainsi les mesures.

Les résultats obtenus, présentés ci-dessous, nous paraissent faibles:

Sable brut	: 48 ± 3% de quartz	(dosage sur 4 raies: 46. 51. 45. 48. )
Sable lavé	: 55 ± 5% »	(dosage sur 4 raies: 54. 60. 51. 59. )
Fines	: 20 ± 2% »	(dosage sur 4 raies: 22. 20. 21. 17. )
Ultrafines	: 10 ± 3% »	(dosage sur 2 raies: 11. 10. )

**Tableau AII.3- Analyse élémentaire des différentes fractions du grès à meule,  
par spectrométrie d'émission à plasma ICP et absorption atomique.**

Les résultats sont exprimés en pourcentages en poids.

PAF 1000°C: perte au feu à 1000°C

PAF 110°C: perte au feu à 110°C

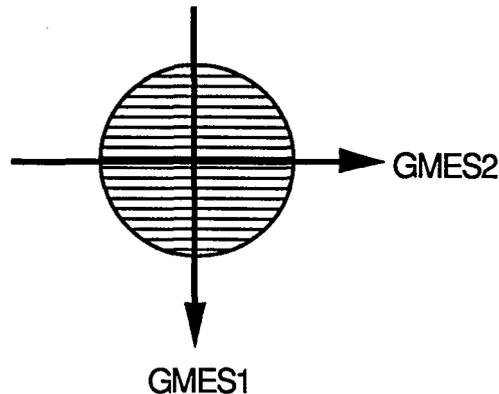
<b>Fractions :</b>	<b>sable brut</b>	<b>sable lavé</b>	<b> fines</b>	<b>ultrafines</b>
SiO <sub>2</sub> %	82.74	85.56	56.90	48.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	8.11	6.99	19.16	21.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	1.62	0.90	7.22	12.53
TiO <sub>2</sub> %	0.32	0.25	0.83	0.78
CaO %	0.057	0.041	0.147	0.178
MgO %	0.315	0.214	1.390	1.86
Na <sub>2</sub> O %	0.110	0.110	0.101	0.101
K <sub>2</sub> O %	5.23	4.86	8.19	7.59
PAF 1000°C %	3.05	2.30	6.20	7.80
PAF 110°C %	0.69	0.40	1.15	1.74

• Analyse d'images:

*Observation en électrons rétrodiffusés, au microscope électronique à balayage*

Une rondelle de carotte (cylindrique) de grès à meule est observée au microscope électronique à balayage (MEB): deux séries de photos sont effectuées suivant les deux axes de la figure AII.2.

Figure AII.2- Analyse d'images



L'observation en électrons rétrodiffusés se fait de préférence sur des échantillons polis, après imprégnation par de l'araldite, et donne un contraste de numéro atomique moyen:

$$Z = \sum_i C_i Z_i$$

avec  $Z$     numéro atomique moyen  
 $C_i$     concentration de l'élément  $i$   
 $Z_i$     numéro atomique de l'élément  $i$

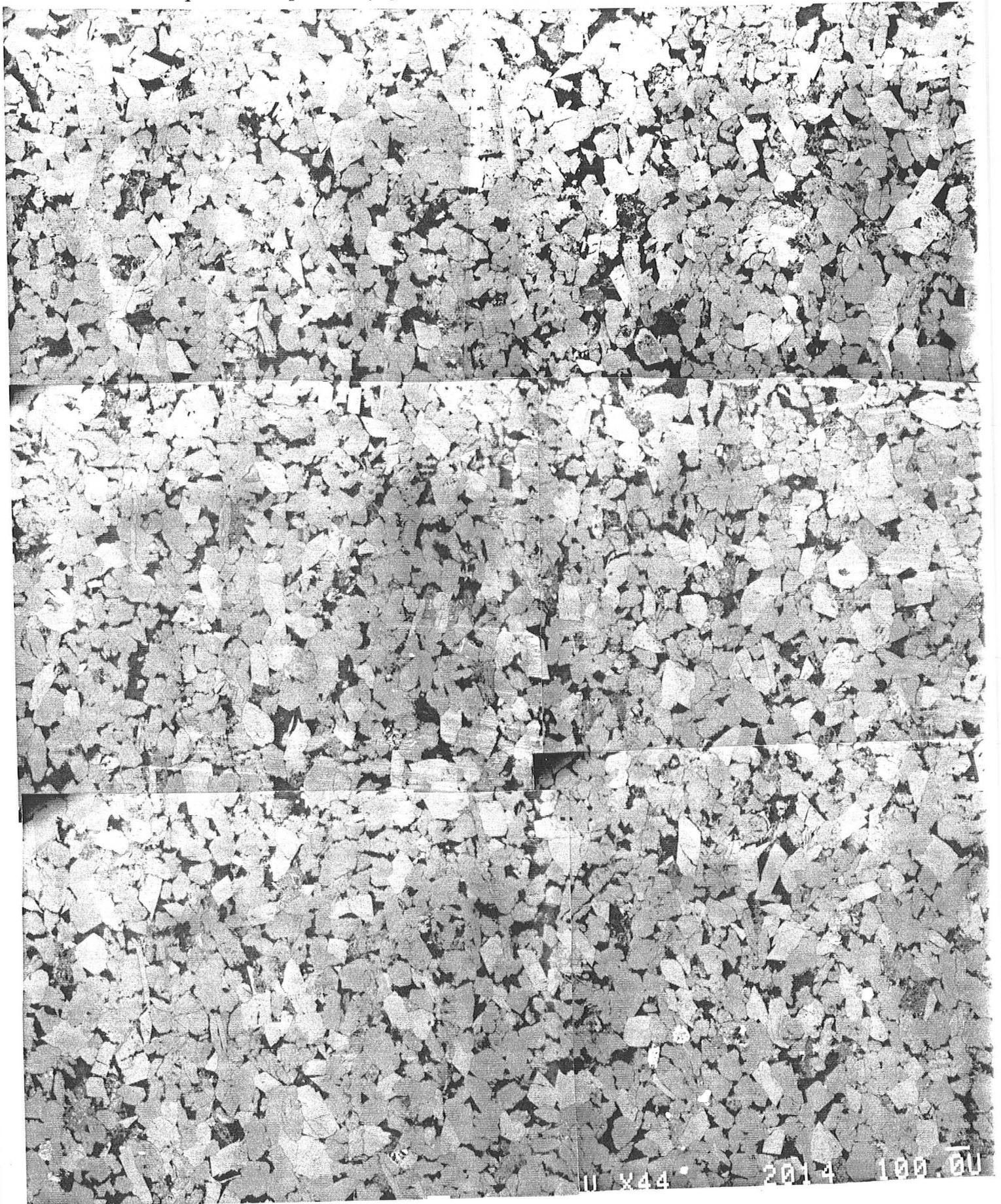
Plus le numéro atomique moyen  $Z$  est élevé, plus le niveau de gris sur les images est élevé (0=noir, 256=blanc). Ainsi, sur les Planches AII.1 et AII.2, on distingue:

- les pores en Noir
- le quartz en Gris moyen
- les feldspaths K en Gris clair
- l'hématite ou le fer en Blanc.

L'échantillon est homogène (Planche AII.1) mais présente une légère fissure, qui vient certainement du mode de préparation (découpe de la rondelle à la scie mécanique).

# PLANCHE AII.1

Observation d'une rondelle de carotte de grès à meule en électrons rétrodiffusés, au microscope électronique à balayage.



Sur les photos de la Planche AII.2 (à fort grossissement), on observe que les feldspaths sont généralement bien cristallisés, mais on en trouve aussi dans les pores, sous forme très altérée, avec les argiles. Parmi les argiles, on remarque des chlorites.

D'autre part, il semble que l'hématite soit assez divisée car on observe peu de points blancs sur les photos; les inclusions d'hématite sont donc peu nombreuses, par rapport à la teneur en fer trouvée en analyse élémentaire.

Dans l'ensemble, le grès est assez lâche et pas très cimenté.

Les figures AII.3 et AII.4 suivantes donnent, pour chaque série de photos GMES 1 et GMES 2:

- les histogrammes des quantités relatives, exprimées en pourcentage de la surface, de la porosité, des argiles, du quartz, des feldspaths et des lourds (hématite, rutile), dans chacune des images jointives.

- les variogrammes des teneurs déduites des histogrammes précédents.

- les variations dans chacune des images jointives des paramètres de surface spécifique et de portée issus des calculs des fonctions de covariance des pores.

Les variogrammes, dont l'ordonnée est très dilatée, et les calculs de covariance montrent que l'échantillon est assez représentatif, puisque les propriétés varient peu d'une image à l'autre. On peut donc utiliser les données des histogrammes pour calculer la composition minéralogique du grès.

#### *Analyse élémentaire locale par microsonde EDS (Energy Dispersive Spectrometry)*

L'analyse élémentaire locale par microsonde EDS fournit une analyse élémentaire (Tableau AII.4) des points repérés sur les photos de la Planche AII.2. On est ainsi en mesure de donner une formule aux minéraux suivants: feldspaths, illite, mica, chlorite et kaolinite. Néanmoins cette recherche de formule est difficile et on est amené à associer à chaque minéral une formule moyenne.

Figure AII.3- Histogramme, variogramme et covariance des photos de grès à meule, prises dans le sens GMES 1.

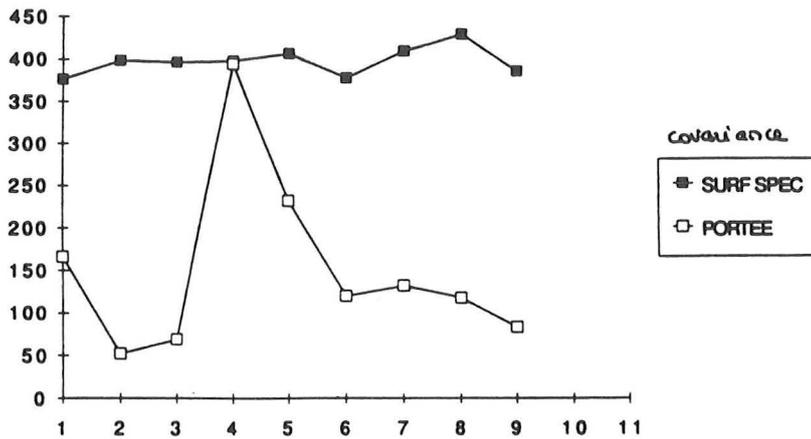
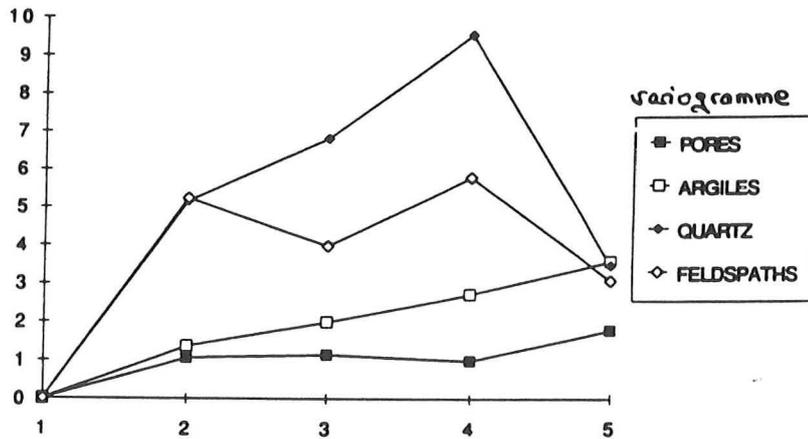
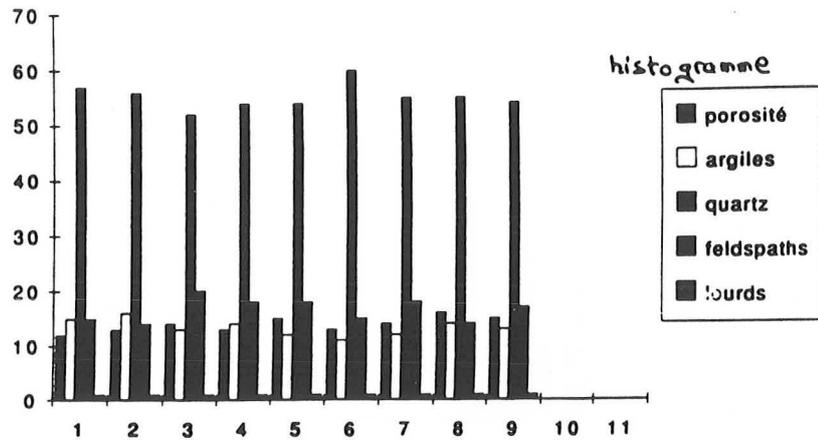
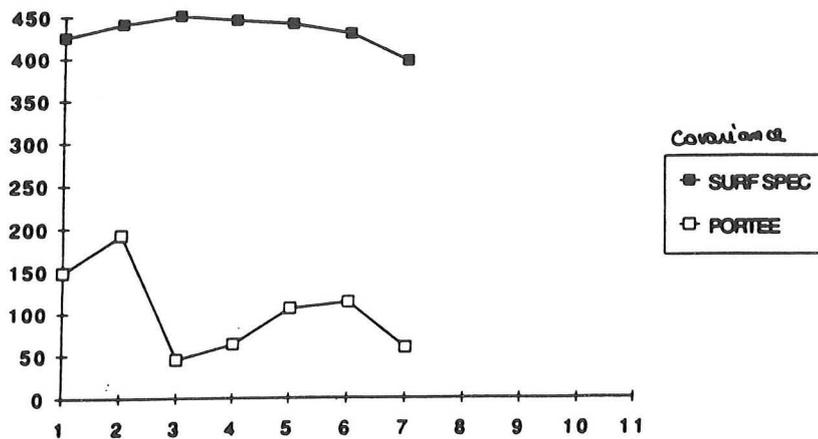
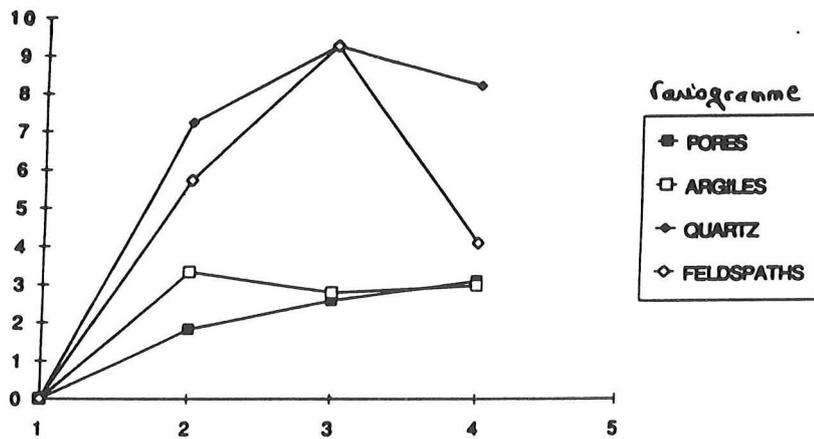
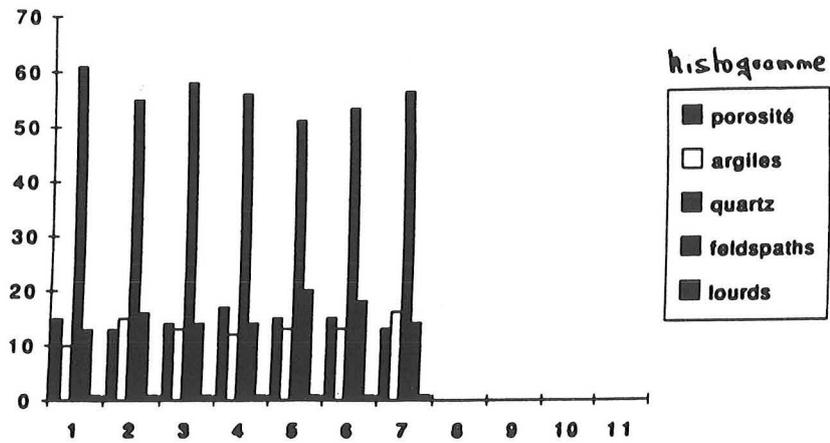
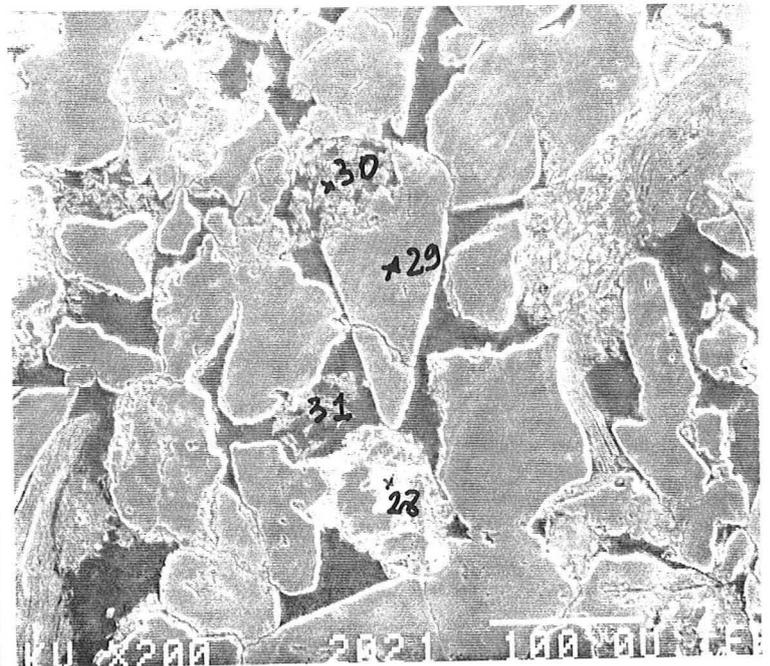
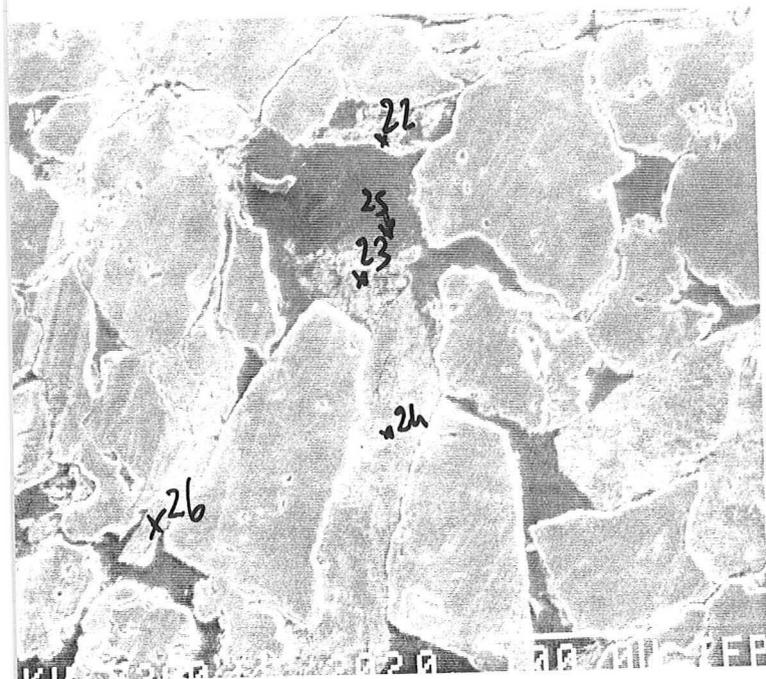
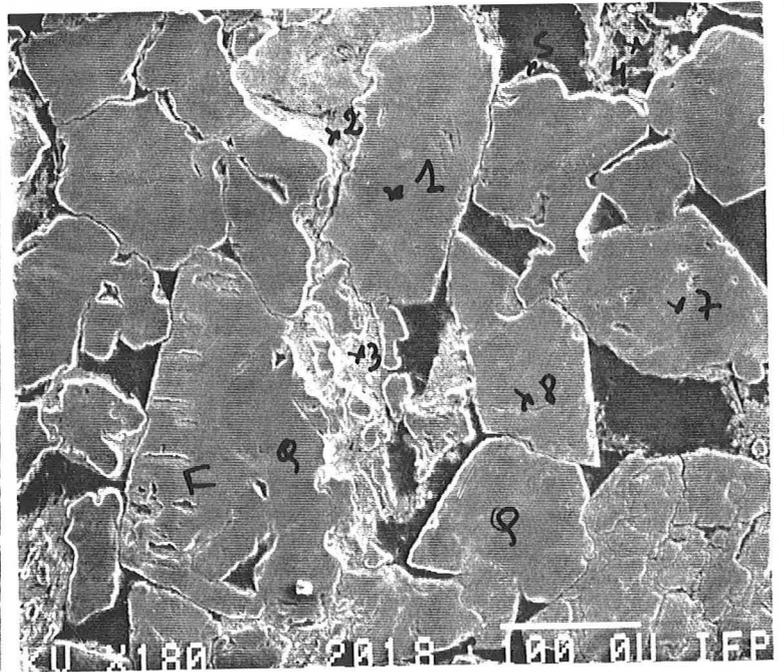
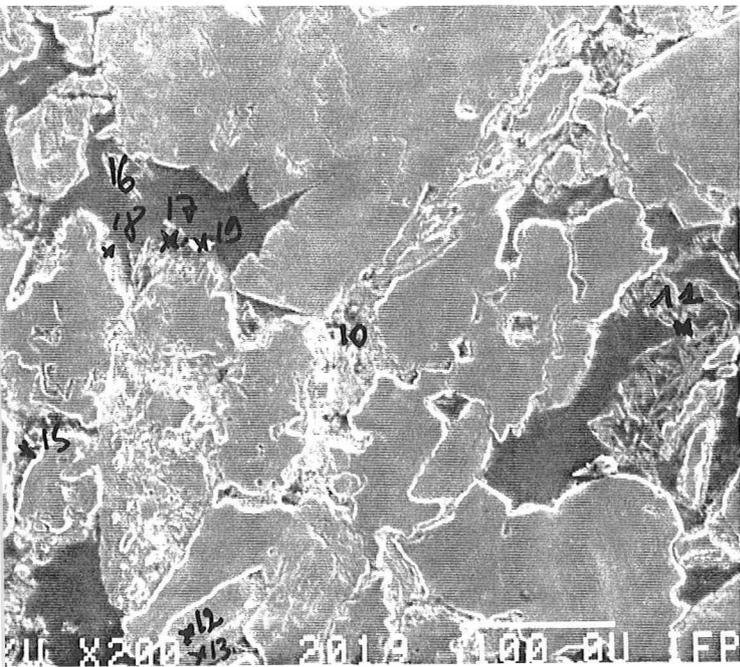


Figure AII.4- Histogramme, variogramme et covariance des photos de grès à meule, prises dans le sens GMES 2.



## PLANCHE AII.2

Observation du grès à meule en électrons rétrodiffusés, à fort grossissement, au microscope électronique à balayage, et repérage des points (numérotés) pour l'analyse élémentaire locale par microsonde EDS.



**Tableau AII.4- Analyse élémentaire locale par microsonde EDS  
des minéraux repérés sur les photos de la Planche AII.2 (points numérotés).**

**FELDSPATHS**

POINT	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	TOTAL
1	1.56	0.00	19.08	66.04	12.77	0.15	0.40	0.00	100.00
5	0.82	0.46	19.03	64.97	14.71	0.00	0.00	0.00	99.99
7	1.79	0.58	19.05	64.78	12.68	0.00	0.53	0.58	99.99
8	1.47	0.00	18.95	65.61	13.56	0.00	0.20	0.19	99.98
9	1.05	0.00	19.42	65.91	12.82	0.22	0.00	0.57	99.99
17	0.58	0.00	18.37	67.47	13.32	0.00	0.00	0.28	100.02
18	0.00	0.00	18.86	66.25	14.21	0.25	0.00	0.44	100.01
29	<u>1.09</u>	<u>0.00</u>	<u>18.48</u>	<u>66.13</u>	<u>13.64</u>	<u>0.22</u>	<u>0.43</u>	<u>0.00</u>	<u>99.99</u>
Moyenne	1.04	0.13	18.90	65.89	13.46	0.11	0.19	0.26	100.00
+/-	0.58	0.24	0.34	0.83	0.73	0.12	0.23	0.25	0.01

**ILLITE**

POINT	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	TOTAL
2	0.46	2.39	28.80	53.55	8.70	0.00	0.00	6.11	100.01
4	0.00	3.07	25.94	61.36	6.23	0.34	0.00	3.09	100.03
11	1.43	1.97	28.32	58.96	7.34	0.00	0.55	1.43	100.00
16	1.24	1.79	32.97	53.91	7.76	0.00	0.00	2.33	100.00
22	0.00	0.56	21.86	64.56	11.07	0.45	0.48	1.00	99.98
30	1.40	2.02	21.58	56.88	9.36	0.32	0.63	7.80	99.99
31	<u>0.00</u>	<u>6.96</u>	<u>25.00</u>	<u>49.08</u>	<u>5.67</u>	<u>0.35</u>	<u>0.53</u>	<u>12.40</u>	<u>99.99</u>
Moyenne	0.65	2.68	26.35	56.90	8.02	0.21	0.31	4.88	100.00
+/-	0.69	2.03	4.05	5.23	1.86	0.20	0.30	4.15	0.02

**MICA**

POINT	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	TOTAL
13	0.92	6.86	26.19	46.08	4.23	0.24	0.00	15.48	100.00
19	1.62	3.35	22.26	50.12	6.03	0.56	0.00	16.06	100.00
20	0.71	8.04	19.88	41.05	6.00	0.41	1.35	22.56	100.00
26	<u>0.00</u>	<u>3.73</u>	<u>27.21</u>	<u>52.65</u>	<u>8.22</u>	<u>0.36</u>	<u>0.22</u>	<u>7.63</u>	<u>100.02</u>
Moyenne	0.81	5.49	23.88	47.47	6.12	0.39	0.39	15.43	100.00
+/-	0.67	2.31	3.42	5.07	1.63	0.13	0.13	6.11	0.01

**CHLORITE**

POINT	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	TOTAL
23	3.99	2.07	20.86	43.56	5.81	0.91	0.00	22.81	100.01
27	<u>2.14</u>	<u>11.16</u>	<u>23.66</u>	<u>40.80</u>	<u>1.55</u>	<u>0.60</u>	<u>0.00</u>	<u>20.07</u>	<u>99.98</u>
Moyenne	3.06	6.61	22.26	42.18	3.68	0.75	0.00	21.44	99.99
+/-	1.31	6.43	1.98	1.95	3.01	0.22	0.00	1.94	0.02

**KAOLINITE**

POINT	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	TOTAL
14	<u>0.47</u>	<u>0.00</u>	<u>41.25</u>	<u>56.52</u>	<u>0.87</u>	<u>0.21</u>	<u>0.00</u>	<u>0.68</u>	<u>100.00</u>
Moyenne	0.47	0.00	41.25	56.52	0.87	0.21	0.00	0.68	100.00
+/-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

#### 4- Détermination de la porosité et de la perméabilité à l'air.

##### • Porosité

La porosité  $\varepsilon$  est définie comme le rapport, en pourcentage, entre le volume de pores  $V_p$  et le volume total ou géométrique  $V_G$ , de l'échantillon considéré:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_G} = 1 - \frac{V_s}{V_G} \quad (\text{AII.1}) \quad \text{avec} \quad V_G = V_p + V_s \quad (\text{AII.2})$$

où  $V_s$  désigne le volume de solide.

La porosité est déterminée par mesure du volume solide  $V_s$ , à l'aide d'un densimètre à hélium (utilisation d'une chambre de compression et de la loi de Boyle-Mariotte). Pour plus de détails, se référer à Cossé (1988) chap. 2, § 1.2.1, section B2.

On trouve:  $\varepsilon = 21.08 \%$ .

##### • Perméabilité à l'air:

La perméabilité  $k$  est l'aptitude de la roche à laisser circuler, à travers ses pores, un fluide dont elle est saturée. Elle a la dimension d'une surface, et on la quantifie par la loi empirique de Darcy.

Soit un échantillon (carotte cylindrique), de longueur  $L$  et de section  $A$ , traversé horizontalement par un fluide de viscosité dynamique  $\mu$ , au débit volumique  $Q$ , la loi de Darcy relie la différence de pression  $\Delta P$ , entre l'amont et l'aval de la carotte, à la perméabilité  $k$  (eq. AII.3):

$$k_{(\text{darcys})} = Q_{(\text{cm}^3/\text{s})} \cdot \frac{\mu_{(\text{cP})}}{A_{(\text{cm}^2)}} \cdot \frac{L_{(\text{cm})}}{\Delta P_{(\text{atmosphères})}} \quad (\text{AII.3})$$

L'unité usuelle est le millidarcy:  $1 \text{ mD} = 0.987 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ .

La perméabilité à l'air  $K_a$  est déterminée à l'aide d'un perméamètre à charge variable (cf. Cossé, 1988, chap. 2, § 2.5, section 1).

On trouve:  $K_a = 107 \text{ mD}$ .

On a également déterminé, au cours de ces essais, la densité du solide  $d_s$  (rapport de la masse de solide sur le volume solide):  $d_s = 2.65 \text{ g/cm}^3$ .

Cette valeur est celle du quartz, constituant largement majoritaire du grès à meule.

## 5- Détermination de la distribution en taille des pores

La courbe de pression capillaire est obtenue par la méthode Purcell, c'est-à-dire par déplacement d'un fluide mouillant (l'air), qui sature l'échantillon, par un fluide non mouillant (le mercure). Le mercure est injecté, par paliers de pression croissante, jusqu'à une pression de 300 bars, dans l'échantillon sec. Pour chaque palier, on note le volume de mercure injecté.

Les résultats se décomposent en:

- la *courbe de pression capillaire* (Fig. AII.5), qui représente la pression capillaire  $P_c$  en fonction de la saturation  $S$ , c'est-à-dire en fonction du volume de mercure injecté exprimé en pourcentage du volume poreux  $V_p$ ,

- la *distribution de taille de pore* (Fig. AII.6), qui fournit la saturation en fonction du rayon de pore, en  $\mu\text{m}$ . Le rayon de pore  $r$  est calculé par la relation (AII.4), où  $\sigma$  est la tension interfaciale mercure-air  $\approx 480$  dynes/cm, et  $\theta$  est l'angle de contact mercure-air  $\approx 140^\circ$ :

$$r = \frac{2 \sigma \cos \theta}{P_c} \quad (\text{AII.4})$$

- la *courbe de répartition des seuils de pores* (Fig. AII.7),  $dS/dP = f(r)$ , qui localise les rayons de seuil les plus rencontrés.

La courbe de pression capillaire (Fig. AII.5) reflète une distribution de taille de pores homogène, comportant une part importante de pores de petite taille. On peut remarquer que lorsqu'on atteint la pression maximale de 300 bars, il reste encore 10% du volume poreux qui n'a pas été envahi par le mercure, trahissant l'existence de pores d'extrêmement petite taille.

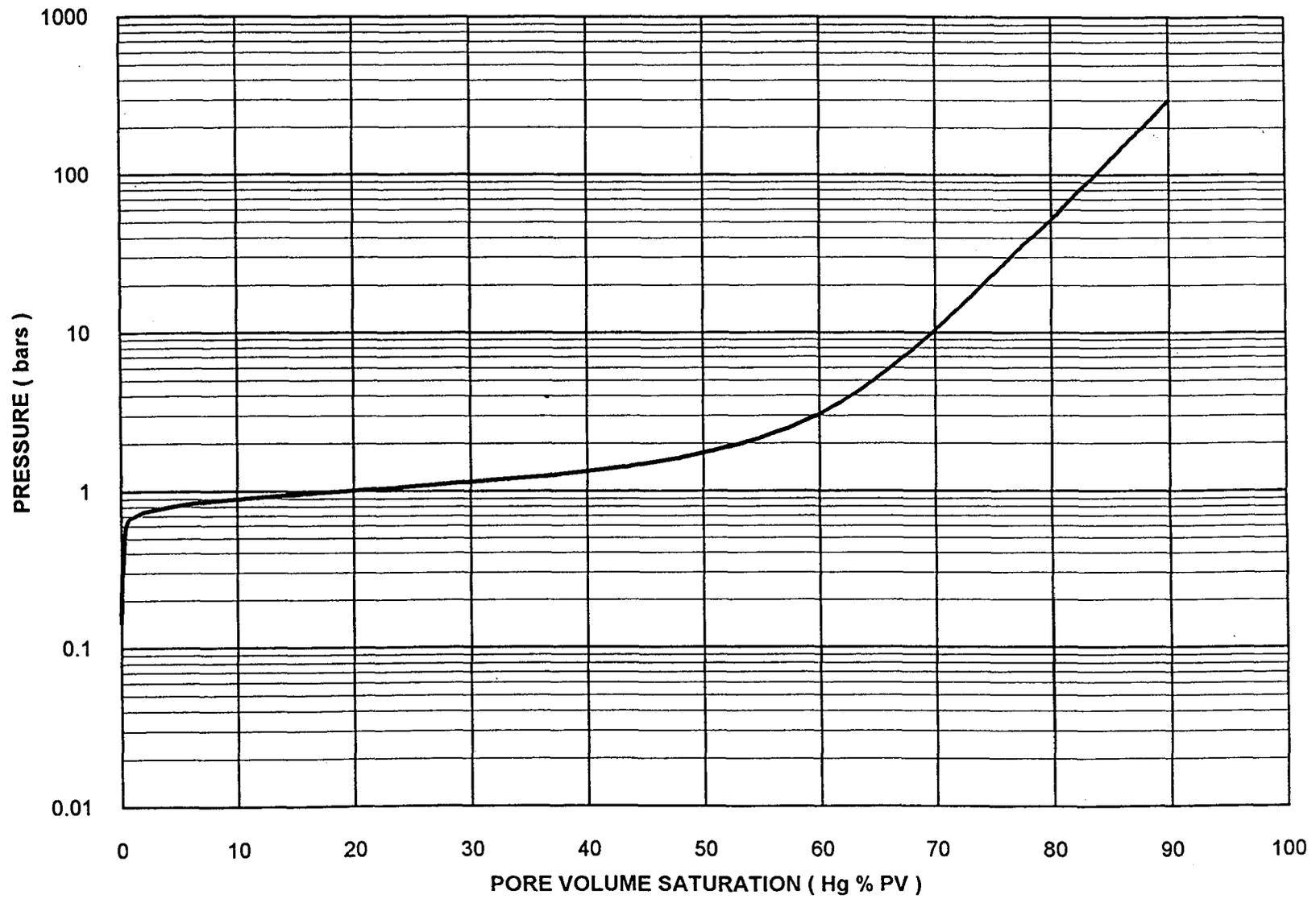
CORE SAMPLE #: 1 Grès à meule

DEPTH (Mt) -

Figure AII.5

MERCURY INJECTION CURVE

278



CORE SAMPLE #:

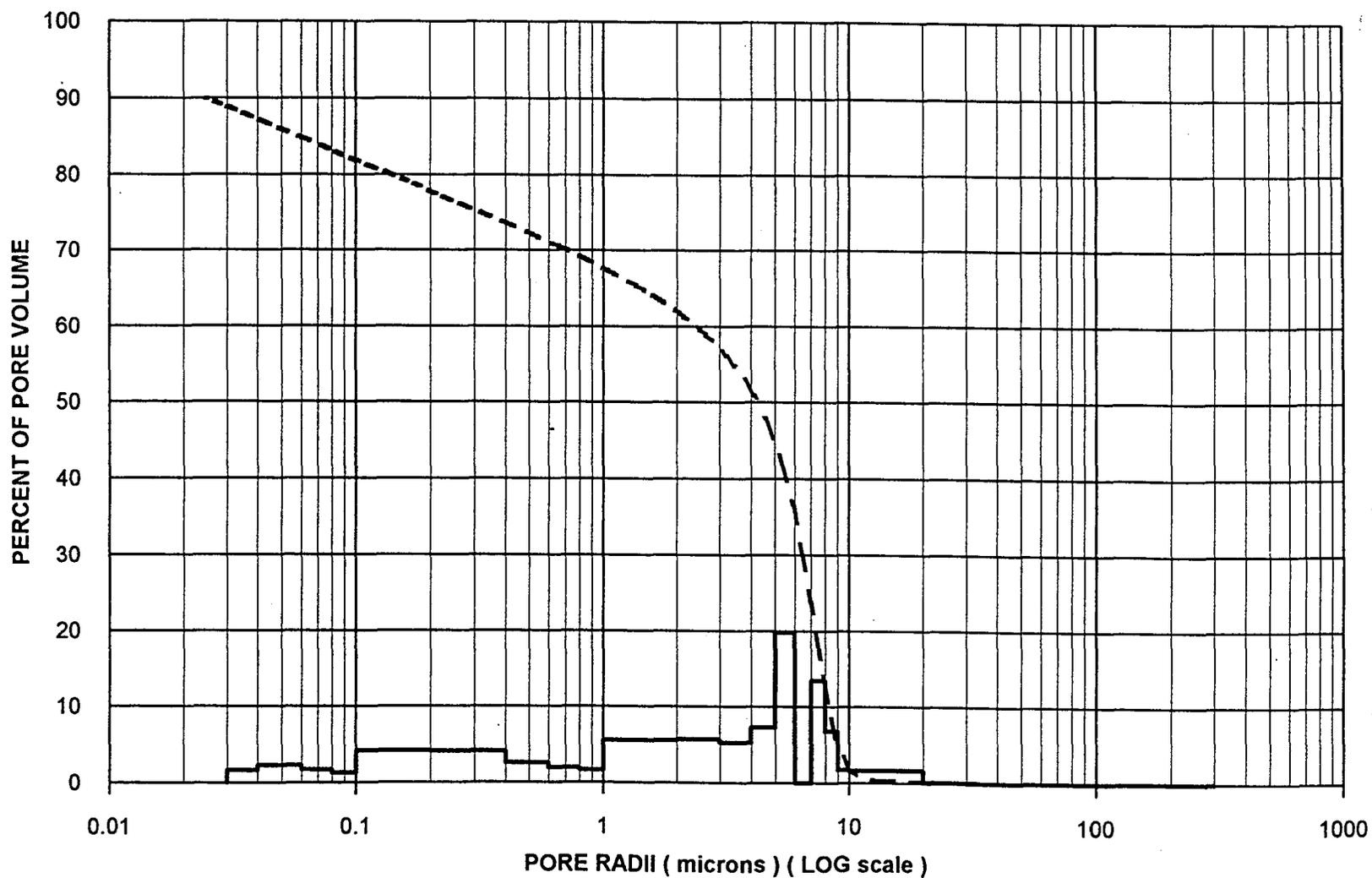
1

Grès à meule

DEPTH (Mt) -

Figure AII.6

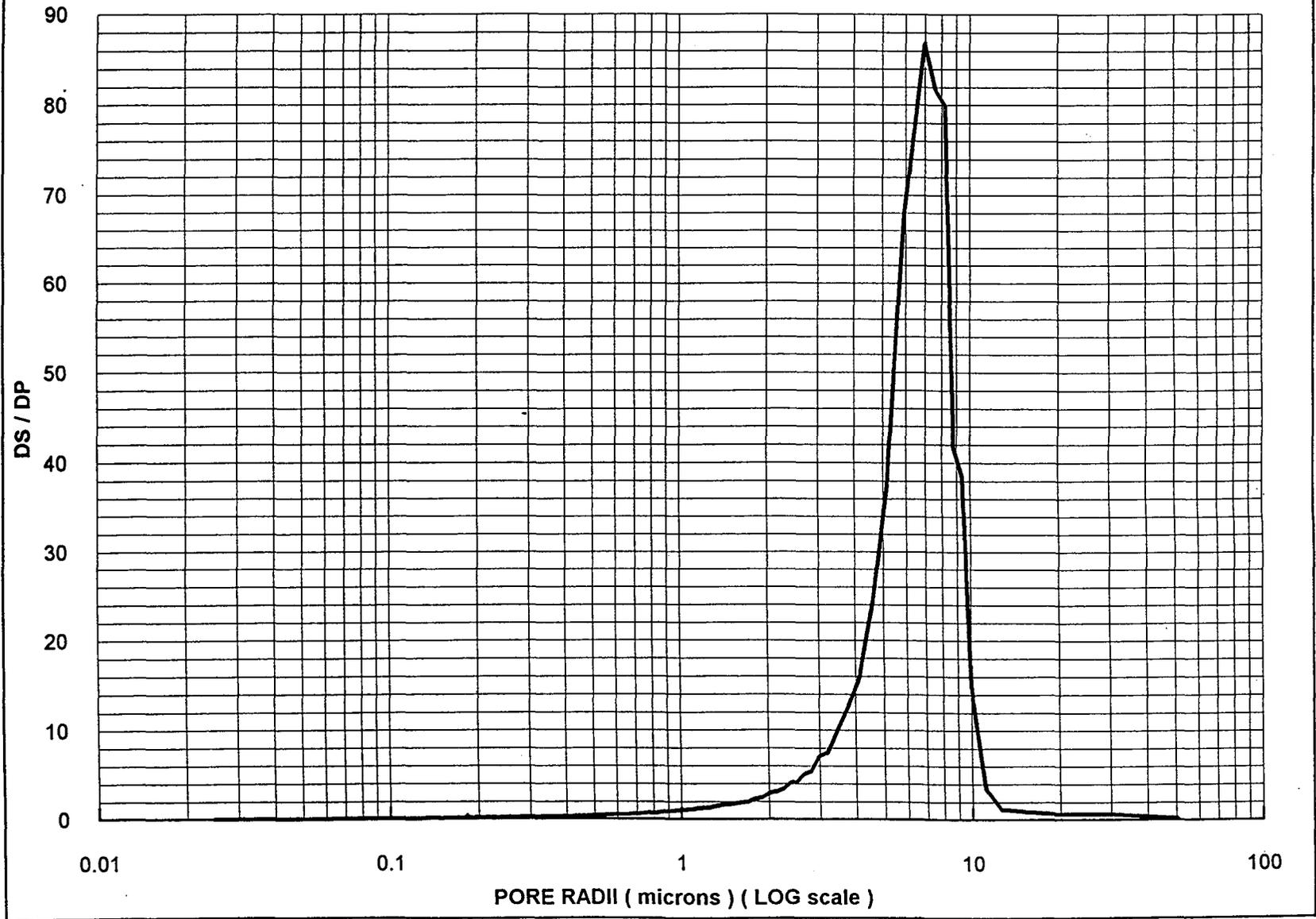
**PORE SIZE DISTRIBUTION**



— PORE RADII (microns) (LOG scale) — Cumulative percentage

Figure AII.7

PORE RADIUS - DS/DP RELATIONSHIP



## ANNEXE III - TAILLE DES ARGILES DU GRES À MEULE EN FONCTION DE LA SALINITE EN MILIEU KCL OU NACL.

### 1- Appareil de mesure de la taille des particules: le granulomètre HORIBA LA900

#### Principe:

Le granulomètre HORIBA LA900 mesure la taille des particules par diffraction laser (diffusion de lumière). L'optique comprend deux sources, une lampe à filament de tungstène et un laser Hélium-Néon. La distribution des tailles est calculée selon la théorie de Mie. La gamme de mesure s'étend de 0.04 à 1000  $\mu\text{m}$ . Le temps de mesure moyen est de 30 secondes.

#### Mode opératoire:

L'appareil dispose d'une cuve agitée à circulation, dans laquelle se trouve la suspension de particules argileuses. Au moment de la mesure, une certaine fraction de la suspension circule devant le système optique, puis retourne dans la cuve agitée. Le volume de suspension est donc constant (400 ml).

Pour étudier l'influence de la salinité sur la taille des particules d'argiles en suspension, on place initialement les particules d'argiles sèches dans un volume donné d'eau déminéralisée. Après chaque mesure de taille, on ajoute à la suspension une quantité donnée de sel (KCl ou NaCl). Comme le volume de la suspension est constant, on connaît à tout moment la concentration en sel (salinité) de la suspension. La gamme de concentrations étudiée s'étend de zéro (eau pure) à 0.671 mol/l (correspondant à 50 g/l de KCl). L'agitation de la suspension est maintenue pendant toute l'opération: elle permet d'une part de dissoudre le sel ajouté et d'autre part d'éviter la sédimentation des agrégats d'argiles au fond de la cuve.

Note: pour mesurer la taille des particules d'argiles recueillies en sortie de milieu poreux, au cours des expériences en écoulement sur carotte, on a utilisé une cellule de mesure de faible volume (10 ml) et non-agitée (réacteur fermé). On peut ainsi mesurer la taille des particules dans leur milieu d'origine (effluent de la carotte), sans perturbation mécanique. La mesure est effectuée aussitôt qu'un volume suffisant de suspension est recueilli.

## 2- Influence de la salinité sur la taille des fines et des ultrafines.

La fraction argileuse du grès à meule a été séparée par sédimentation en deux fractions: les "fines", particules de taille supérieure à 2 µm dans l'eau pure, et les "ultrafines", particules de taille inférieure à 2 µm dans l'eau pure. Les résultats obtenus montrent que l'évolution de la taille des "fines" et des "ultrafines" en fonction de la salinité est qualitativement semblable. Le fait le plus notable est que l'augmentation de la salinité conduit à la formation de deux populations distinctes de particules:

- une population, aux petites tailles, centrée approximativement sur la taille qu'ont les particules dans l'eau pure, et que l'on suppose correspondre aux particules non-agrégées
- une population, aux grandes tailles, que l'on suppose correspondre aux particules agrégées.

Au fur et à mesure que la salinité s'élève, la fraction de particules non-agrégées diminue, tandis que la fraction de particules agrégées augmente. Les figures AIII.1 et AIII.2 montrent, respectivement, les histogrammes de fréquence en volume des "ultrafines" et des "fines" en fonction de la concentration en chlorure de potassium de la suspension. Le tableau AIII.1 résume les résultats obtenus.

**Tableau AIII.1- Taille des fines et des ultrafines en milieu KCl.**

KCl g/l	ULTRAFINES				FINES			
	Pop.	% pop1	Taille 1	Taille 2	Pop.	% pop1	Taille 1	Taille 2
0	1	100	1.7	-	1	100	6.7	-
5	1	100	2.6	-	2	91	7.7-8.8	140
10	1	100	2.6	-	2	90	7.7-8.8	140
25	2	39	2.6	200	2	30	7.7-8.8	340
50	2	15	2.6-3	260	2	23	7.7-11.5	340

Pop. : nombre de populations détectées

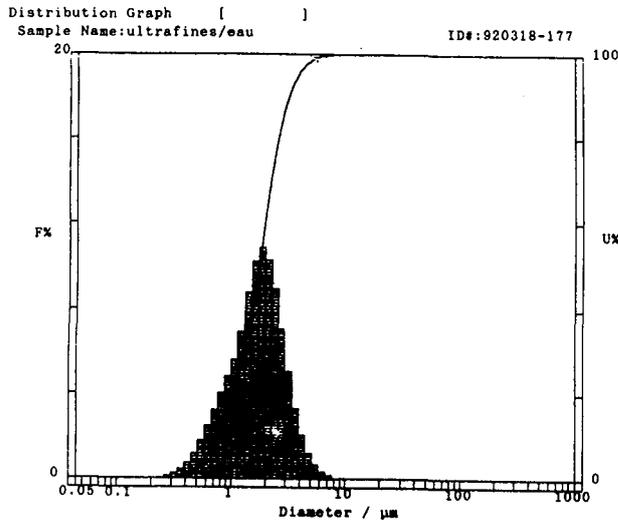
%pop1 : pourcentage du volume total de particules relatif à la population 1

Taille 1 : taille moyenne des particules de la population 1 (petites tailles) en µm

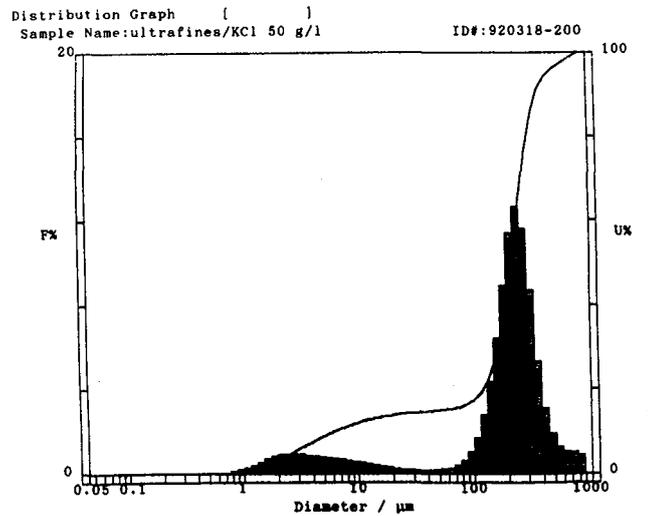
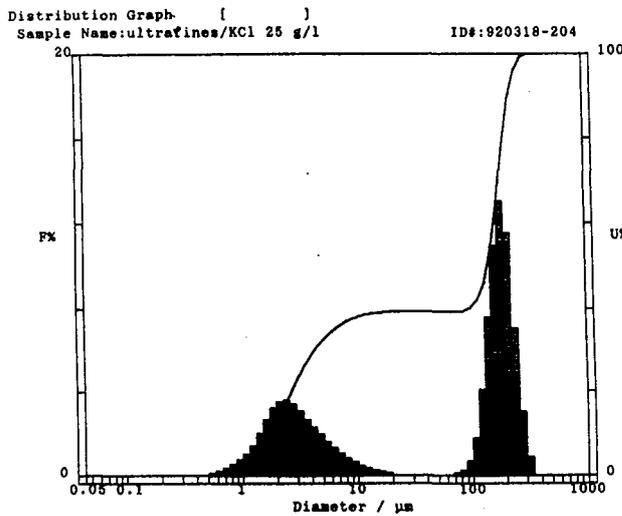
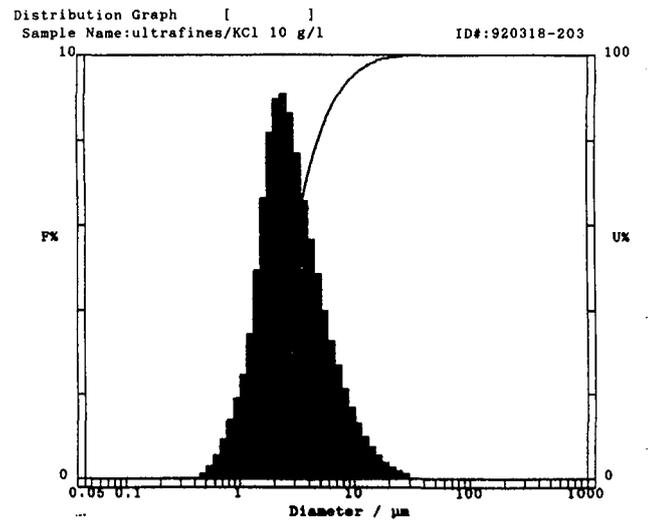
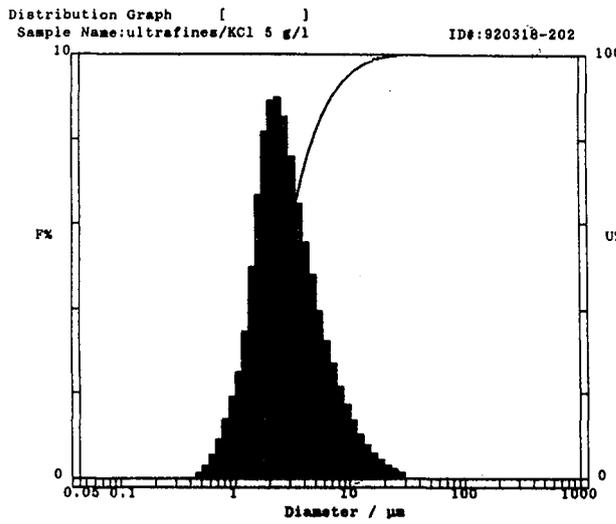
Taille 2 : taille moyenne des particules de la population 2 (grandes tailles) en µm.

On peut remarquer que, dans le cas de ces suspensions d'argiles, la taille des agrégats est très grande (de 100 à 340 µm). Or il est stériquement impossible que de tels agrégats puissent se former dans une carotte de grès à meule, dont le diamètre de pore moyen n'est que de 6-8 µm. Cette mesure de taille de particules d'argiles en suspension ne donne donc aucune information sur la taille réelle des agrégats dans un milieu poreux, tel que le grès à meule. En outre, particulièrement dans le cas des "ultrafines", la salinité pour laquelle on passe d'une seule population à deux populations de particules (KCl 10-25 g/l) est très élevée comparativement aux concentrations critiques de coagulation (KCl 0.3 g/l en réacteur fermé et KCl 0.5-1 g/l en écoulement, à pH=6).

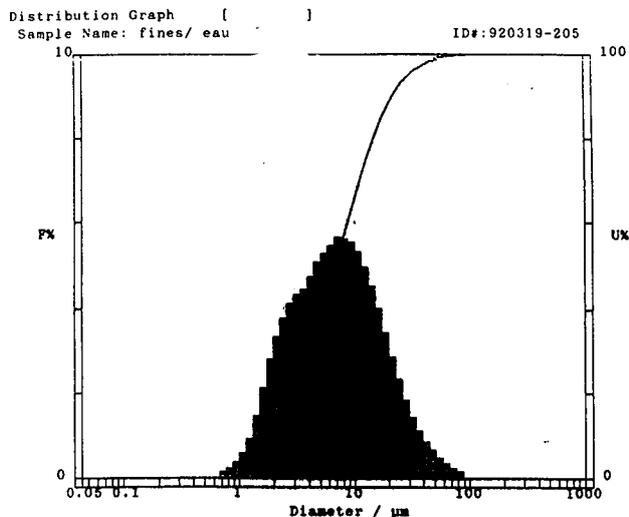
**Figure AIII.1- Evolution de la taille des ultrafines en fonction de la salinité.**



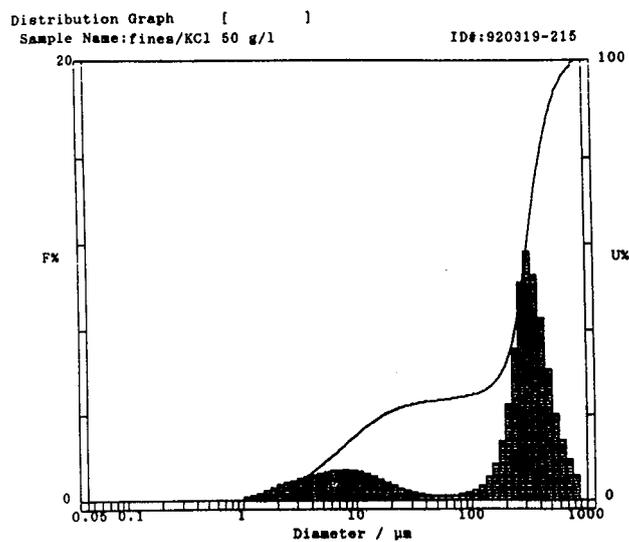
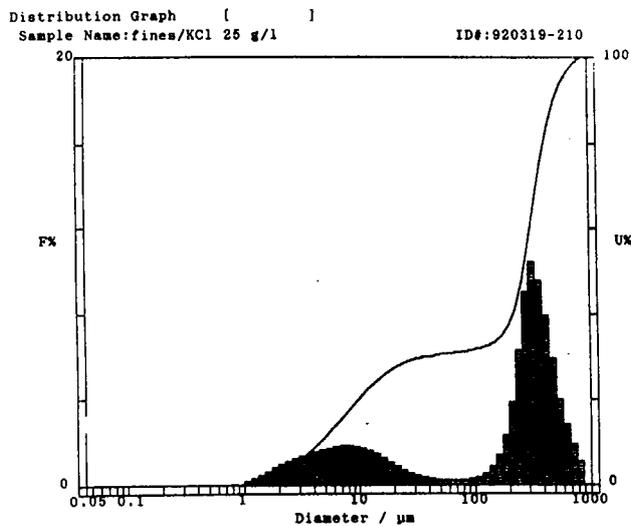
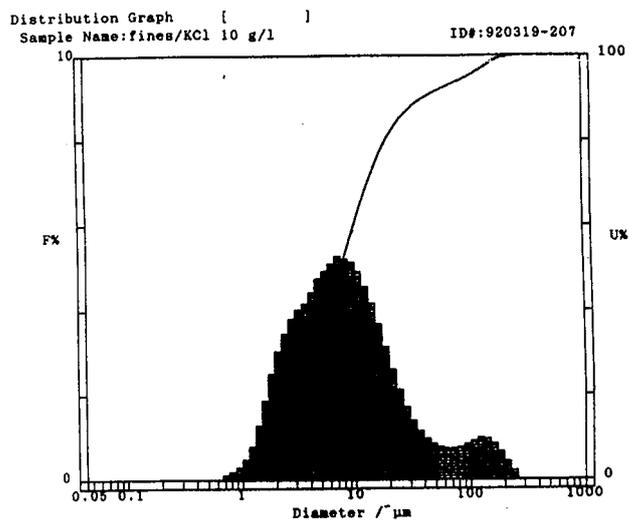
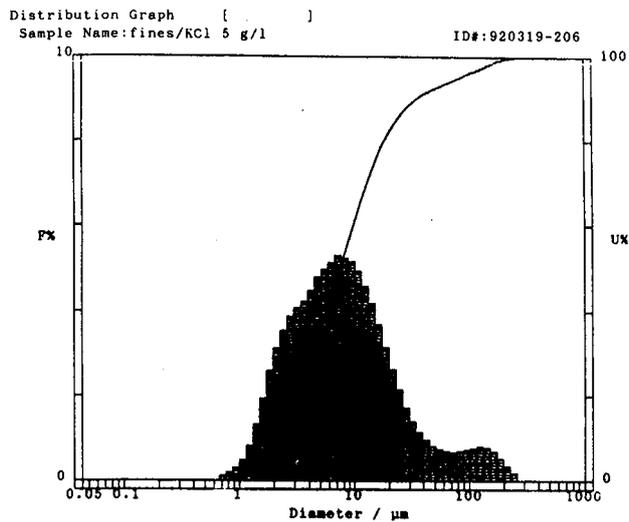
%F : histogramme en fréquence  
 %U : histogramme cumulatif



**Figure AIII.2- Evolution de la taille des fines en fonction de la salinité.**



%F : histogramme en fréquence  
 %U : histogramme cumulatif



### 3- Influence de la nature du sel (KCl ou NaCl) sur la taille des fines.

On a regardé l'influence de la salinité sur la taille des "fines", en milieu KCl et en milieu NaCl (Tableau AIII.2). Pour une même salinité (exprimée en mol/l), on constate que la taille des agrégats et le pourcentage en volume de particules agrégées sont plus importants en milieu potassique qu'en milieu sodique. Ce résultat tend à montrer que le potassium a un pouvoir floculant plus important que le sodium. Il est en accord avec le fait que la concentration critique de coagulation est plus faible en milieu potassique qu'en milieu sodique.

Tableau AIII.1- Taille des fines en milieu KCl ou NaCl

Mol/l	KCl				NaCl			
	Pop.	% pop1	Taille 1	Taille 2	Pop.	% pop1	Taille 1	Taille 2
0	1	100	6.9	-	1	100	6.48	-
0.0671	2	91	7.7-8.8	140	1	100	6.56	-
0.134	2	90	7.7-8.8	140	1	100	6.53	-
0.335	2	30	7.7-8.8	340	2	83	8.8-10	260
0.402	2	24	7.7-11.5	340	2	76	7.7-8.8	260
0.469	2	26	7.7-10	340	2	59	7.7-10	300
0.537	2	27	7.7-10	340	2	43	7.7-10	340

Les figures AIII.3 (histogramme en fréquence) et AIII.4 (histogramme cumulatif) comparent les résultats obtenus en milieu KCl ou NaCl à 0.355 mol/l. On remarque que la taille des agrégats en milieu sodique est plus faible qu'en milieu potassique (Fig. AIII.3) et que le pourcentage de particules non agrégées (Fig. AIII.4) est plus important en milieu sodique (83%) qu'en milieu potassique (30%).

Figure AIII.3- Histogramme en fréquence (base volumique) des fines en milieu KCl ou NaCl 0.355 mol/l.

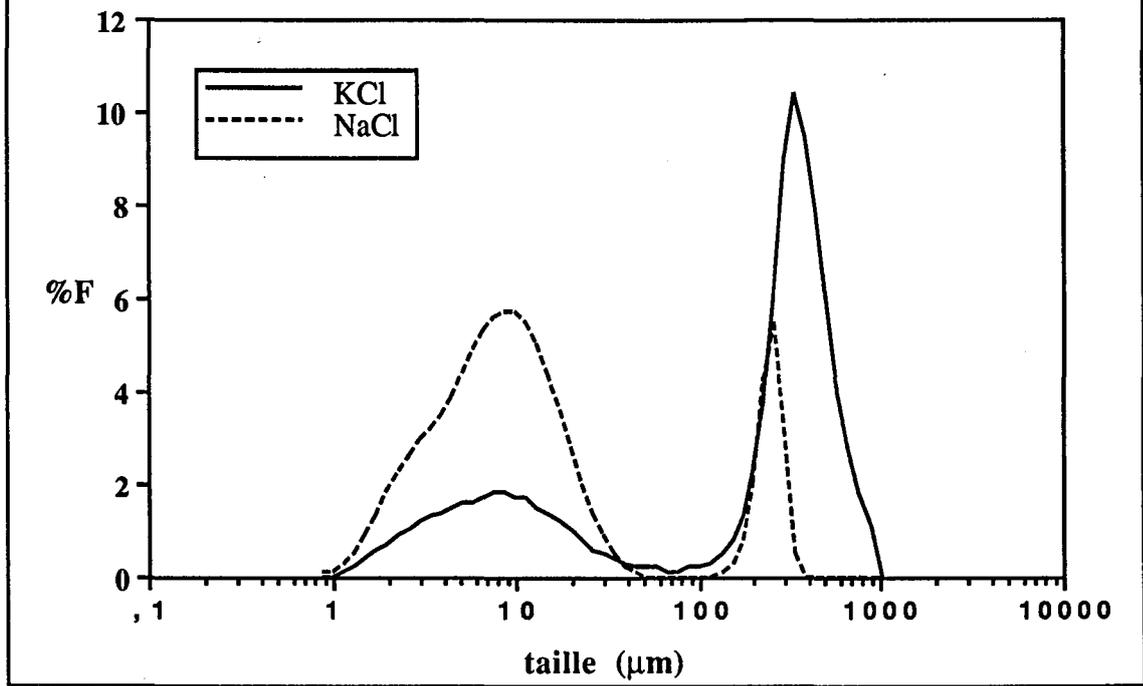
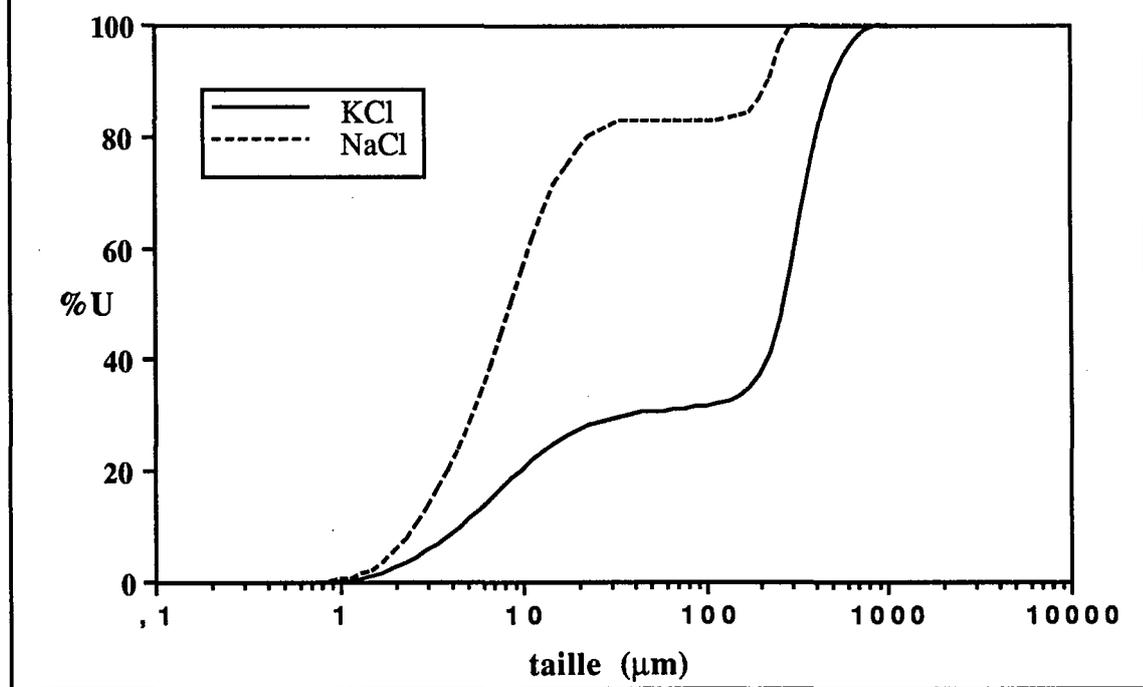


Figure AIII.4- Histogramme cumulatif (base volumique) des fines en milieu KCl ou NaCl 0.355 mol/l.



## ANNEXE IV

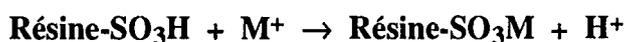
### DOSAGE DES CATIONS EN SOLUTION

#### 1- Dosage du potassium et du sodium par chromatographie ionique.

La chromatographie ionique désigne les méthodes de dosage d'ions par chromatographie en phase liquide.

L'appareil de chromatographie ionique utilisé est un appareil DIONEX.

Pour le dosage des cations alcalins ( $M^+$ ), les différents cations constitutifs du mélange à doser sont séparés par échange cationique, sur une résine échangeuse d'ions dont les sites échangeurs sont des sulfonates:



La détection des cations à doser, en sortie de colonne, se fait par conductimétrie. Le dosage quantitatif requiert un étalonnage préalable.

Cette méthode de dosage ne s'applique que pour les faibles concentrations en cations (1-100 ppm), domaine pour lequel la conductivité est directement proportionnelle à la concentration des espèces conductrices de la solution.

Dans le cas des cations alcalins (potassium, sodium), la chromatographie ionique est une méthode de dosage rapide (5 à 10 minutes par échantillon). Par contre, dans le cas des cations alcalino-terreux (calcium), le dosage est beaucoup plus long (15 à 20 minutes par échantillon), dû au fait que les temps de rétention augmentent avec la valence des cations.

#### 2- Dosage du calcium par complexométrie-fluorimétrie.

La "calcette" (BIOLYON Modèle 4008) est un appareil de dosage du calcium total, dans les solutions aqueuses, par un procédé compleximétrique et fluorimétrique.

La solution aqueuse contenant du calcium est mélangée à une solution tamponnée (KOH 1N, pH > 13) contenant de la calcéine. Calcium et calcéine forment un complexe qui est fluorescent. En ajoutant un agent complexant, l'EGTA (Ethylène Glycol Tétracétate), plus puissant que la calcéine, le complexe calcium-calcéine est dissocié, faisant baisser la fluorescence. Si la quantité d'EGTA ajoutée pour diminuer la fluorescence à un niveau déterminé est connue (étalonnage), on peut mesurer la quantité de calcium se combinant avec l'EGTA.

Cette méthode de dosage s'applique à la gamme de concentrations en calcium comprise entre 20 et 400 ppm. C'est une méthode de dosage rapide (moins de 40 secondes par échantillon).

# ANNEXE V

## MODÉLISATION DE L'ÉCHANGE IONIQUE EN ÉCOULEMENT

(Programmes écrits en FORTRAN)

### 1- Programme MONO.FOR.

Ce programme calcule les variations du pH de l'effluent en fonction du volume élué, au cours d'un choc de salinité en milieu KCl. Il tient compte de l'échange cationique  $K^+/H^+$ , d'une capacité d'échange cationique qui dépend du pH (modèle de la constante apparente à deux types de sites) et de la présence de carbonates en solution provenant de la mise en équilibre des fluides injectés avec le  $CO_2$  atmosphérique.

```

C MONO.FOR
C Modélisation de l'échange H/K en écoulement
C avec carbonates en solution
C avec capacité d'échange variable: 2 SITES
C avec DEMAX et limite de boucle LIM
C avec comparaison sur (K+)
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (D)
      DIMENSION DA(500),DC(500),DH(500),DCF(500)
      COMMON/A/DF,DQ,DK,DCE,DC,DCF,DAT,DCT,DHT,
      1DXT,DYT,DCFT,DHFT,DE,DJ,I
      DATA DKE,DKS1,DKS2,DE,DT,DTETA,NF,N/6.62D-15,1.77828D-07,
      13.1622777D-10,0.,0.01,0.,25,0/
C
      OPEN(61,STATUS='NEW',NAME='MONO.DAT')
C
C Lecture des données
C
      WRITE(6,*)'CONSTANTE D' ECHANGE F'
      READ(6,*) DK
      WRITE(6,*)'MASSE SOLIDE (GRAMME)'
      READ(6,*) DM
      WRITE(6,*)'VOLUME POREUX (ML)'
      READ(6,*) DV
      DF=DM/(100.*DV)
      WRITE(6,*)'MELANGEURS J'
      READ(6,*) DJ
      WRITE(6,*)'TETA F'
      READ(6,*) DTETA F
      WRITE(6,*)'DEMAX'
      READ(6,*) DEMAX
      WRITE(6,*)'PHDELTA'
      READ(6,*) DPHDELTA
      WRITE(6,*)'LIMITE DE BOUCLE'
      READ(6,*) LIM
C
      WRITE(6,*)'CONCENTRATION INITIALE CATION (MOL/L)'
      READ(6,*) DCI
      WRITE(6,*)'PH INITIAL'
      READ(6,*) DPHI
      D10=DLOG(1.0D+01)
      DHI=DEXP(-DPHI*D10)
      CALL CARB(DHI,DKI,DYI)
      DAI=DCI+DHI-DKE/DHI-DXI-2.*DYI
      IF(DAI.LE.0.) THEN
        WRITE(6,*)'ERREUR DAI<0'
        GO TO 50
      ENDIF
      DQ=1.5 +0.2/(1.+DHI/DKS1)+0.5/(1.+DHI/DKS2)
      DQ=DQ*DF
      DCFI=DQ/(1.+DHI/(DK*DCI))
      DHFI=DQ-DCFI
C
      WRITE(6,*)'CONCENTRATION INJECTEE (MOL/L)'
      READ(6,*) DCINJ
      WRITE(6,*)'PH INJECTE'
      READ(6,*) DPHINJ
      DHINJ=DEXP(-DPHINJ*D10)
      CALL CARB(DHINJ,DXINJ,DYINJ)
      DAINJ=DCINJ+DHINJ-DKE/DHINJ-DXINJ-2.*DYINJ
      IF(DAINJ.LE.0.) THEN
        WRITE(6,*)'ERREUR DAINJ<0'
        GO TO 50
      ENDIF
C
C Ecriture des données
C
      WRITE(61,350)DK,DQI,DJ,DCI,DPHI,DCINJ,DPHINJ,
      1DEMAX,DPHDELTA,LIM
350  FORMAT(1X,'K=',G10.3,3X,'Q=',G12.5,1X,'mol/l',3X,'J=',G7.0,
      2//1X,'Concentration initiale:',G12.5,'mol/l',/1X,
      3//1X,'pH initial:',F5.2,/1X,'Concentration injectee:',
      4//3G12.5,/1X,'pH injecte:',F5.2,/1X,'DEMAX:',G12.5,/
      5//41X,'Increment PH:',F5.2,/1X,'Limite de boucle:',I4,/)

```

```

C Format impression des résultats
C
WRITE(6,250)
WRITE(61,250)
250 FORMAT(/2X,'TETA',7X,'CL',13X,'K',9X,'PH',7X,
1'Kf',10X,'He',9X,'Q')
WRITE(6,200)DTETA,DAI,DCI,DPHI,DCFI,DHFI,DQ
WRITE(61,200) DTETA,DAI,DCI,DPHI,DCFI,DHFI,DQ
200 FORMAT(1X,F5.2,2(1X,G14.7),1X,F8.3,3(1X,G11.4))
C
C Initialisation
C
J=IIDINT(DJ)
DO 20 I=1,J
DA(I)=DAI
DC(I)=DCI
DH(I)=DHI
DCF(I)=DCFI
20 CONTINUE
C
C Calcul du pH
C
70 DAE=DAINJ
DCE=DCINJ
C
DO 30 I=1,J
C
L=0
DAT=DA(I)+(DAE-DA(I))*DT*DJ
C
DHT=DH(I)
CALL CARB(DHT,DXT,DYT)
CALL CAL(*50)
IF((DABS(DE).LT.DEMAX).OR.(L.GE.LIM)) GO TO 2
IF(DE)1,2,3
C
1 DPH2=-DLOG10(DHT)
DPH1=DPH2-DPHDELTA
IF(DPH1.LE.1.0D-03) THEN
WRITE(6,*)'ERREUR PH1'
WRITE(61,*)'ERREUR PH1'
GO TO 50
ENDIF
DHT=DEXP(-DPH1*D10)
CALL CARB(DHT,DXT,DYT)
CALL CAL(*50)
IF((DABS(DE).LT.DEMAX).OR.(L.GE.LIM)) GO TO 2
IF(DE)1,2,4
C
3 DPH1=-DLOG10(DHT)
DPH2=DPH1+DPHDELTA
IF(DPH2.LE.1.0D-03) THEN
WRITE(6,*)'ERREUR PH2'
WRITE(61,*)'ERREUR PH2'
GO TO 50
ENDIF
DHT=DEXP(-DPH2*D10)
CALL CARB(DHT,DXT,DYT)
CALL CAL(*50)
IF((DABS(DE).LT.DEMAX).OR.(L.GE.LIM)) GO TO 2
IF(DE)4,2,3
C
4 DPH=(DPH1+DPH2)/2.
IF(DPH.LE.1.0D-03) THEN
WRITE(6,*)'ERREUR PH'
WRITE(61,*)'ERREUR PH'
GO TO 50
ENDIF
DHT=DEXP(-DPH*D10)
CALL CARB(DHT,DXT,DYT)
CALL CAL(*50)
IF((DABS(DE).LE.DEMAX).OR.(L.GE.LIM)) GO TO 2
IF(DE)5,2,6
C
5 DPH2=DPH
GO TO 4
C
6 DPH1=DPH
GO TO 4
C
2 DAE=DA(I)
DCE=DC(I)
DA(I)=DAT
DC(I)=DCT
DH(I)=DHT
DCF(I)=DCFT
30 CONTINUE
C
N=N+1
DTETA=DTETA+DT
C
C Ecriture des résultats
C
IF(N.EQ.NF) THEN
DPHT=-DLOG10(DHT)
WRITE(6,200) DTETA,DAT,DCT,DPHT,DCFT,DHFT,DQ
WRITE(61,200) DTETA,DAT,DCT,DPHT,DCFT,DHFT,DQ
N=0
ENDIF
IF(DTETA.GT.DTETAF) GO TO 50
GO TO 70
50 STOP
END
C
C Calcul concentrations des cations
C
SUBROUTINE CAL(*)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (D)
DIMENSION DC(500),DCF(500)
COMMON/A/DF,DQ,DK,DCE,DC,DCF,DAT,DCT,DHT,
1DXT,DYT,DCFT,DHFT,DE,DJ,I
DATA DKE,DKS1,DKS2,DT/6.62D-15,1.77828D-07,3.1622777D-10,0.01/
DCT=DAT+DKE/DHT+DXT+2.*DYT-DHT
IF(DCT.LE.0.) THEN
WRITE(6,*)'ERREUR CAL: DCT<0'
WRITE(61,*)'ERREUR CAL: DCT<0'
RETURN 1
ENDIF
DPHT=-DLOG10(DHT)
DQ=1.5+0.2/(1.+DHT/DKS1)+0.5/(1.+DHT/DKS2)
DQ=DQ*DF
DCFT=DQ/(1.+DHT/(DK*DCT))
DHFT=DQ/(1.+DK*DCT/DHT)
DCT1=DC(I)+(DCE-DC(I))*DT*DJ+DCF(I)-DCFT
DE=(DCT1-DCT)/DMIN1(DCT,DCT1)
L=L+1
END
C
C Calcul concentrations des carbonates
C
SUBROUTINE CARB(DH,DHCO3,DCO3)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (D)
DATA DK1,DK2,DZ/4.13D-07,4.19D-11,1.2D-05/
DH2CO3=DZ/(1.+DK1/DH+DK1*DK2/(DH*DH))
DHCO3=DHCO3*DK1/DH
DCO3=DHCO3*DY2/DH
END

```

## 2- Programme DIV.FOR.

Ce programme calcule les variations de la concentration de calcium de l'effluent en fonction du volume élué, au cours d'une diminution de la salinité totale injectée, en milieu NaCl-CaCl<sub>2</sub>. Il tient compte de l'échange cationique Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> et d'une capacité d'échange cationique constante.

```
C DIV.FOR
C Echange Na/Ca avec CEC et Gapon constants.
C
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (D)
  DIMENSION DA(50),DC(50),DCP(50)
  DATA DT,DTETA,N/0.01,0.,0/
C
  OPEN(100,STATUS='NEW',NAME='DIV.DAT')
C
C Lecture des données
C
  WRITE(6,*)'DQ (CEC eq/l),DKG (Gapon)'
  READ(6,*)DQ,DKG
  WRITE(6,*)'NF(ecriture),DTETAF,DJ'
  READ(6,*)NF,DTETAF,DJ
  J=IIDINT(DJ)
C Composition initiale
  WRITE(6,*)'INITIAL:Cl,Ca (mol/l)'
  READ(6,*)DAI,DCI
C Composition injectée
  WRITE(6,*)'INJECTION:Cl,Ca (mol/l)'
  READ(6,*)DAINJ,DCINJ
C
C Ecriture des données
C
  WRITE(100,300)J,DQ,DKG,DAI,DCI,DAINJ,DCINJ
300  FORMAT(/1X,'J=',I3,3X,'CEC=',G11.5,3X,'Kg=',G11.5,
1/1X,'Initial: Cl=',G11.5,3X,'Ca=',G11.5,
2/1X,'Injection: Cl=',G11.5,3X,'Ca=',G11.5,/)
C
  WRITE(6,200)
  WRITE(100,200)
200  FORMAT(1X,'TETA',6X,'Cl',10X,'Ca')
C
C Initialisation
C
  DO 1 I=1,J
  DA(I)=DAI
  DC(I)=DCI
  DCP(I)=DCI
1  CONTINUE
C
C Injection
2  DAE=DAINJ
  DCE=DCINJ
C Calcul
  DO 3 I=1,J
  DAT=DA(I)+(DAE-DA(I))*DT*DJ
C Concentrations à T+0.5DT
  DAS=0.5*(DA(I)+DAT)
  DCS=DC(I)+0.5*(DC(I)-DCP(I))
C Variables
  DF=(DKG*(DAS-2.*DCS)**2)/DCS
  DG=(DQ/4.)*DSQRT(DF)/((1.+DSQRT(DF))**2)
C Dérivées partielles
  DERA=2.*DG/(2.*DCS-DAS)
  DERC=DG*(2.*DCS+DAT)/(DCS*(DAS-2.*DCS))
C
  DCT=DC(I)+DJ*DT*(DCE-DC(I)-(DAE-DA(I))*DERA)/
1(1.+DERC)
  DAE=DA(I)
  DCE=DC(I)
  DA(I)=DAT
  DCP(I)=DC(I)
  DC(I)=DCT
3  CONTINUE
  DTETA=DTETA+DT
  N=N+1
C
C Ecriture des résultats
C
  IF(N.EQ.NF) THEN
  WRITE(6,100)DTETA,DAT,DCT
  WRITE(100,100)DTETA,DAT,DCT
100  FORMAT(1X,F5.2,2(1X,G11.5))
  N=0
  ENDIF
  IF(DTETA.GE.DTETAF) GO TO 4
  GO TO 2
4  STOP
  END
```



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o o o

**BIU NANCY**  
Service Commun de Documentation  
INPL  
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3  
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur BEHRA Philippe, Chargé de Recherches, IFP Strasbourg,  
Monsieur FOISSY Alain, Professeur, Université de Besançon.**



Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Mademoiselle SOUTO Espéranza**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDOEUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Effets des échanges ioniques sur la stabilité des milieux poreux  
argileux"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **15 Avril 1994**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS





