

Offre de thèse

Titre : **Caractérisation de l'évolution de la structure des argiles dans le cadre de la récupération assistée du pétrole - Impact des tensioactifs ioniques sur la structure des argiles de type smectite**

Promoteurs IFPEN : Eric Kohler et Loïc Barré (eric.kohler@ifpen.fr 01 47 52 69 79)

Directeur de thèse : Laurent Michot, Directeur de recherche CNRS (laurent.michot@upmc.fr 01 44 27 36 76)

Le doctorant recherché

Profil physico-chimique, physicien, chimiste, thermodynamicien

Intérêt pour l'expérimentation et l'analyse ainsi que la modélisation numérique.

Sujet multidisciplinaire qui inclut des compétences en développement de méthodes d'analyse, en expérimentation et en modélisation. Le candidat sera également amené à côtoyer plusieurs équipes (laboratoire RMN, microscopie électronique et XPS, laboratoire de tomographie, très grands instruments – tomographie à contraste de phase...).

Exposé du sujet, objectifs et stratégie

La thèse se positionne dans le contexte des études EOR ASP (Alkali Surfactant Polymer). Dans le cadre des prestations réalisées par l'alliance IFPEN-Solvay, des échantillons naturels (roches et huiles) sont utilisés pour optimiser la composition chimique des fluides injectés. Cette optimisation cible une diminution des tensions interfaciales entre l'eau et l'huile piégée par des forces capillaires. L'un des phénomènes principaux qui concourt à une baisse d'efficacité des procédés est l'adsorption des tensioactifs présents dans les fluides injectés¹. Cette adsorption est sensible à la nature des minéraux présents dans la roche et en premier lieu est dépendante de la surface totale développée par les minéraux. A partir du moment où des réservoirs gréseux comportent une proportion mesurable d'argiles, leur forte surface spécifique, influence grandement les modifications des propriétés pétrophysiques de la roche (porosité et perméabilité). Ces observations expérimentales montrent que des réactions physico-chimiques ont lieu au sein ou en périphérie des argiles et en modifient la structure et l'impact sur les écoulements de fluide. On peut citer de manière non exhaustive la déshydratation, le gonflement cristallin, le gonflement osmotique, l'aggrégation ou la floculation, la formation de gel, le transport de fines, les changements de mouillabilité. L'impact des modifications structurales des argiles sur les écoulements peut être direct (gonflement, délamination ...) ou indirect par une rétroaction sur les fluides par modification de la composition chimique (venue d'eau douce, échange de cations ...). Cet impact peut aller jusqu'au bouchage complet de la porosité et fait l'objet de brevets² qui montrent l'intérêt de cette thématique.

Il sera question dans cette thèse d'observer et de comprendre les phénomènes qui transforment les argiles dans le sens d'un impact sur les propriétés pétrophysiques. Des expériences simples de mise en contact des réactifs (minéraux et fluides) dans un environnement statique et fermé seront réalisées au plus près des conditions d'injection dans un réservoir. Les caractérisations auront pour objectif d'observer la conformation des particules en solution et d'identifier les facteurs qui la contrôlent comme la température, la concentration en tensio-actif et en

1 Achinta Bera, T. Kumar, Keka Ojha, Ajay Mandal (2013) Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies, Applied Surface Science Volume 284, 1 November 2013, Pages 87–99

ii Cationic polymer in carrier fluid, US patent 4447342 A, 8 mai 1984

argile, la composition chimique des tensioactifs et de la surface des minéraux, la taille des particules. A partir du moment où des phénomènes susceptibles de diminuer la perméabilité auront été décrits, il sera possible de les imager en réalisant des simulations analogiques sur des échantillons naturels.

La réponse technique sera définie en regard des besoins des projets comme l'amélioration des modèles de réservoir et la mesure de l'accessibilité aux sites réactionnels par la fourniture de données d'entrée aux modélisations multi-échelles. Le sujet de thèse adresse spécifiquement la description fine de la texture des matériaux (notamment les roches), du nano- au millimètre.

Le problème scientifique que la thèse devra résoudre est de comprendre ce qui impacte les écoulements lorsque des argiles sont présentes dans les roches. Quel est le comportement des argiles en présence de fluide ASP ? Lors des expériences d'injection de fluides complexes (présence de tensioactifs, de sels, de polymère), les modèles de réservoir qui prennent en compte les argiles le font seulement au travers de leur proportion en masse. C'est un descripteur de base qui semble insuffisant pour prendre en compte (1) l'état de surface initiale des minéraux, (2) les transformations induites par les interactions solide-liquides, et finalement (3) les modifications des fluides.

Les questions scientifiques auxquelles la thèse devra répondre traitent de la définition de nouveaux paramètres pour contraindre les modélisations numériques en entrée :

- Les surfaces : la surface physique des minéraux accessible par des mesures de routine est-elle un bon descripteur ? de quelles surfaces parle-t-on pour les smectites qui possèdent des molécules d'eau structurale ? Il sera utile, sur la base d'un stage réalisé sur l'adsorption début 2015 de percevoir s'il existe une corrélation entre surface et quantité de tensioactif adsorbé ou s'il faut prendre en compte des distributions surfaciques de site actif pour l'adsorption.
- Les volumes : le volume molaire des argiles est une donnée facilement accessible pour les argiles non gonflantes. Par contre, pour les argiles gonflantes comme les smectites, la description du volume de solide ne peut se faire sans prise en compte de l'état d'hydratation, de la concentration en sel et en tensioactif et de la température.
- L'hydratation : les phénomènes d'hydratation des smectites en fonction de leur composition chimique et de l'activité de l'eau ont été explorés lors de la thèse de C. Meiller réalisée à IFPEN³. Elle a montré que des modifications drastiques du volume cristallin des smectites ont lieu dans le fluide lorsque la salinité varie. Des mesures réalisées en RMN sur poudres ont permis de quantifier précisément la quantité d'eau engagée dans ces changements de volume⁴. Il reste à estimer comment se comportent ces smectites en conditions de réservoir (température et pression).
- La structure des agrégats d'argile : des études ont exploré les transitions sol-gel-agrégat de dispersions de smectite. Replacées dans le contexte du confinement des fluides et de la dynamique des écoulements propres aux structures poreuses des roches naturelles ces études rendent compte de modifications de la texture des agrégats d'argile qui peuvent expliquer les modifications des propriétés d'écoulement globales de la roche.

La stratégie de recherche va s'appuyer sur un ensemble de mesures réalisées en diffusion et diffraction de rayonnement X et neutron ainsi qu'en Résonance Magnétique Nucléaire à bas champ. Les caractérisations et les expériences peuvent être séparées en trois parties :

- La caractérisation des argiles modèles choisies pour l'étude : on s'oriente vers trois argiles ubiquistes (smectite, kaolinite et mica). Les caractérisations seront réalisées à IFPEN en DRX, MEB, RMN bas champ et à partir d'expériences de dispersion en batch. Cette caractérisation aura pour objectif de valider la pureté et la granulométrie des échantillons. Elle apportera de plus une description de la composition chimique nécessaire pour rendre compte des différentes familles d'argiles rencontrées lors des prestations de l'Alliance EOR. La caractérisation RMN permettra de contraindre la quantité d'eau adsorbée en surface et dans la structure cristalline pour les smectites. Un ensemble d'expériences d'interaction argile-solution

³ Meiller, Clémentine, Etude cristallographique de solutions solides de minéraux argileux. Impact de la déshydratation des smectites sur les surpressions dans les bassins sédimentaires, thèse de doctorat de l'Université Chimie ParisTech-UPMC, 2013

⁴ Fleury, M., Kohler, E., Norrant, F., Gautier, S., M'Hamdi, J., Barré, L., 2013, Characterization and Quantification of Water in Smectites with Low-Field NMR, The Journal of Physical Chemistry C ; 117:4551-4560. DOI: 10.1021/jp311006q

permettra d'en décrire la surface (technique d'échange au polyvinylpyrrolidone⁵ ou la méthode DIS d'adsorption de gaz⁶) ou la composition chimique surfacique en XPS.

- Les caractérisations de l'interaction argile-ASP en conditions représentatives : il s'agit ici de réaliser des mesures en température en diffusion aux petits angles des rayons X pour observer la texture des argiles⁷ (comme le mode d'empilement, la distance inter-particule, le facteur de structure, l'agrégation, la transition de gonflement cristallin à osmotique en température) ainsi qu'en DRX, dont un exemple est présentée ci-dessous, pour intégrer l'échelle de la maille cristalline (gonflement cristallin, délamination, taille des cristaux ...). Pour la DRX, la technique d'affinement de maille par la méthode de Rietveld sera utilisée⁸. La RMN bas champ permettra le dosage de certaines des espèces chimiques présentes ainsi que l'étude de leur mobilité. Elle donnera aussi des informations concernant la conformation des molécules dans les particules d'argile⁹ ou plus généralement l'état des molécules à la surface des minéraux^{10 et 11}.
- Les caractérisations in-situ dans la roche des modifications de texture à l'échelle nanométrique : ces mesures ne pourront être réalisées en conditions représentatives en microscopie électronique mais s'appuieront sur les compétences du laboratoire de caractérisation des matériaux de Solaize pour la sauvegarde de la texture des échantillons. La technique de fabrication et d'observation de lames ultra-minces par FIB-TEM a déjà été testée avec succès au laboratoire¹².
- Il est également envisagé de profiter des futures lignes de lumière du synchrotron *Soleil*, lignes dédiées à l'imagerie tomographique « Haute énergie » et « contraste de phase ».

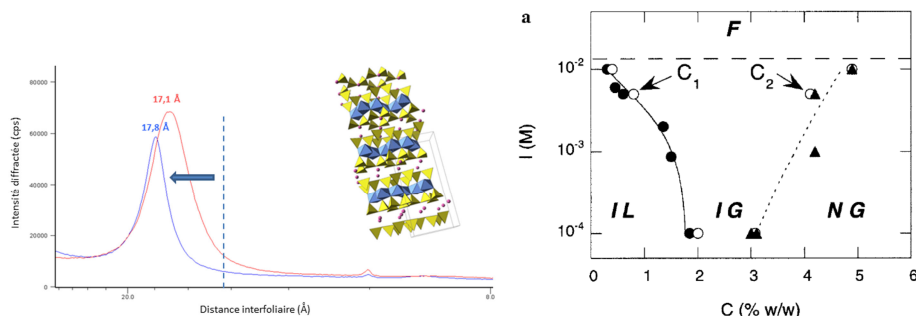


Figure 1 : à gauche, gonflement de smectites saturées avec un tensioactif anionique, influence du contre-ion interfoliaire (Na en rouge et Na-Ca en bleu), à droite, diagramme de phase d'une suspension de laponite d'après Mourchid *et al.* 1998 (F, floculation, IL, fluide isotrope, IG, gel isotrope et NG, gel nématique) en fonction de la concentration en laponite et la force ionique.

A partir de cet ensemble de caractérisation, il s'agira ensuite d'identifier les transitions et de construire des diagrammes de phases des différents états des suspensions (floculation, solution, gel)¹³. L'originalité dans ce cas précis est de comprendre comment se comporte l'argile au sein de la porosité lorsque la force ionique diminue et que des transitions vers les états IL, IG et NG peuvent apparaître et comment ces domaines seront sensibles à des

5 Blum, A. E., Eberl, D. D., 2004, Measurement of clay surface areas by polyvinylpyrrolidone (PVP) sorption and its use for quantifying illite and smectite abundance, *Clays and Clay Minerals*, 52: 589 - 602

6 Villieras, F., Michot, L., Bardot, F., Chamerois, M ; Eypert-Blaison, C ; Francois, M ; Gerard, G ; Cases, JM, 2002, Surface heterogeneity of minerals, *COMPTES RENDUS GEOSCIENCE* Volume: 334 Issue: 9 pp.: 597-609 DOI: 10.1016/S1631-0713(02)01799-6

7 Morvan, M ; Espinat, D ; Vascon, R ; Lambard, J ; Zemb, Th, 1993, Osmotic Equilibrium and Depletion Induced by Polyelectrolytes in Clay Dispersions, *Langmuir*, 10, 2566-2569

8 Kohler, E., Fleury M., Norrant F., Gautier S., M'Hamdi J., Barré L., 2014, Conference Paper: Clay Minerals Society Annual Meeting 2014; 05/2014

9 Fleury, M., Canet, D., 2014, Water Orientation in Smectites Using NMR Nutation Experiments *The Journal of Physical Chemistry C* Volume: 118 Issue: 9 pp.: 4733-4740 DOI: 10.1021/jp4118503

10 Michot, L ; Villiéras, F ; François, M ; Bihannic, I ; Pelletier, M ; Cases, J, 2002, Water organisation at the solid-aqueous solution interface, *Comptes Rendus Geoscience*, Volume 334, Issue 9, Pages 611-631

11 Guichet, X., Fleury, M., Kohler, E., (2008) Effect of clay aggregation on water diffusivity using low field NMR, 84-93. In *Journal of Colloid and Interface Science* 327 (1).

12 Bourdelle F., Parra T., Beyssac O., Chopin C., Moreau F., (2012), Ultrathin section preparation of phyllosilicates by Focused Ion Beam milling for quantitative analysis by TEM-EDX, *Applied Clay Science*, s 59-60:121-130. DOI: 10.1016/j.clay.2012.02.010

13 Mourchid, A., Lécolier, E., Van Damme, H., Levitz, P. (1998) On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions : revisited phase diagram, *Langmuir*, 14, pp.: 4718-4723

molécules supplémentaires (tensioactif, polymère) ainsi qu'à la température. Dans le cadre de l'EOR, de nouveaux procédés utilisent de l'eau peu salée, ce qui a comme conséquence directe de déplacer les argiles dans un domaine où leur comportement est néfaste aux propriétés de perméabilité. Il peut s'agir de la transition d'un domaine dans lequel les particules d'argile sont flocculées et immobiles à un domaine où le matériau a gonflé ou s'est délaminé et s'est déplacé. La diffusion aux petits angles des rayons X semble être la technique la plus avantageuse devant les expériences de rhéologie ou d'osmose¹⁴.

L'opportunité est grande de passer d'un état où l'on subit la nature de la roche et où la prédiction des phénomènes est difficile voire impossible à un état où (1) on connaîtra mieux les causes des diminutions de perméabilité, (2) on sera en mesure de prédire les risques sur la base de l'identification des couples argiles/fluide ASP « à risques » et (3) on sera en mesure de préconiser des traitements spécifiques ou d'éviter certaines formulations ou certains procédés.

14 Mouchid, A., Delville, A., Levitz, P (1995) Sol-gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite, Faraday discuss., 101, pp.: 275-285