



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale des interactions Huile brute/Saumure/Roche sur la récupération d'hydrocarbures par injection d'eau de faible salinité

Malick Cissokho

► **To cite this version:**

Malick Cissokho. Etude expérimentale des interactions Huile brute/Saumure/Roche sur la récupération d'hydrocarbures par injection d'eau de faible salinité. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Arts et Métiers ParisTech, 2010. Français. NNT : . pastel-00530177

**HAL Id: pastel-00530177**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00530177>**

Submitted on 27 Oct 2010

**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.

École doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

**Spécialité " Mécanique "**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Malick CISSOKHO**

le 28 Mai 2010

## **Etude expérimentale des interactions Huile brute/Saumure/Roche sur la récupération d'hydrocarbures par injection d'eau de faible salinité**

Directeur de thèse : **Henri BERTIN**

### **Jury**

**M. Michel SARDIN**, Professeur des Universités, ENSIC-INPL, Nancy

**M. Patrice CREUX**, Maître de Conférences, UPPA, Pau

**Mme. Azita AHMADI-SENICHAULT**, Professeur des Universités, Arts et Métiers ParisTech

**M. Gerald HAMON**, Ingénieur, Expert Pétrophysique, TOTAL, Pau

**M. Michel FRANCESCHI**, Maître de Conférences, EGID, Bordeaux III

**M. Henri BERTIN**, Directeur de Recherche, CNRS, TREFLE, Bordeaux

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

T  
H  
È  
S  
E

**RESUME :** De nombreux travaux effectués en laboratoire ou sur des champs pétroliers ont mis en évidence l'influence que peut avoir la salinité de l'eau de balayage sur le déplacement des hydrocarbures. Les premières études documentées sur la capacité de l'injection d'eau de faible salinité à devenir une méthode EOR (augmentation de la récupération) ont débuté dans les années 90 [Jadhunandan & Morrow, 1991] suivies par d'autres auteurs [Lager *et al.*, 2006]. Cependant il n'existe pas, à ce jour, d'explication générale du phénomène. L'objectif de notre étude est d'une part de quantifier, sur un système Huile/Saumure/Roche bien caractérisé, les récupérations additionnelles d'hydrocarbure par injection d'eau diluée, d'autre part, à partir de l'évolution des paramètres physico-chimiques, de proposer des explications aux réactions du milieu poreux conduisant à l'amélioration du déplacement microscopique de l'huile brute. Nous avons effectué nos expériences en considérant un système composé d'un grès d'affleurement (DU3) consolidé de perméabilité moyenne (400-800mdy) contenant 10% d'argile mais pas de kaolinite, d'une huile de gisement (Huile A) contenant 2,3% d'asphaltènes, d'une saumure résidente de concentration égale à 50g/l (90%<sub>w</sub> NaCl, 10%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>) et de saumures de faible salinité (1g/l) contenant ou pas des ions divalents. Les résultats des expériences de balayages tertiaires et secondaires ont mis en évidence des récupérations additionnelles d'hydrocarbure comprises entre 9 et 11% (OOIP) lorsqu'on passe de l'injection d'une saumure à 50g/l à une saumure à 1g/l et entre 4 et 6% (OOIP) lorsqu'on passe de 1g/l à 0,1g/l. Ces récupérations additionnelles, qui sont toujours accompagnées de l'augmentation du pH et de la réduction de la perméabilité de l'échantillon, ont lieu à partir d'une valeur seuil de salinité comprise entre 2,5 et 1g/l. Elles sont également observées en l'absence d'ions divalents dans l'eau d'injection. La reprise de production observée après injection de 2 à 3 VP a pour origine un effet de dispersivité diphasique qui est cohérente avec le seuil de salinité nécessaire à la reprise de production. Des observations à l'aide d'un MEB montrent que l'huile résiduelle préserve partiellement les surfaces et empêche le décollement et la libération des particules argileuses. L'augmentation du pH n'est pas le moteur de ce phénomène, elle est due aux réactions simultanées d'échanges ioniques à la surface de la roche et de dissolution des carbonates. La réduction de la perméabilité, comme l'augmentation du pH, est également observée dans les cas où aucune récupération additionnelle d'huile n'a été mise en évidence. Cette réduction de perméabilité est due à l'expansion interparticulaire prévue par la théorie DLVO lors de la diminution de la force ionique. La libération de particules argileuses lors des expériences de traçages monophasiques et le comportement de l'ion divalent Ca<sup>++</sup> qui disparaît plus vite des effluents montre l'importance des échanges ioniques dans le déplacement microscopique des hydrocarbures.

**Mots clés :** huile brute, grès, argiles, salinité, récupération améliorée de pétrole, Waterflooding, récupérations secondaire et tertiaire, mouillabilité.

**ABSTRACT :** Several laboratory and oilfield experiments demonstrated that brine salinity can have an influence on oil recovery. The first extensive study on the ability of low salinity waterflooding to become an EOR method started in the 90<sup>th</sup> [Jadhunandan & Morrow, 1991] and has been followed by several experimental campaigns to understand the mechanisms leading to additional recovery of oil. The objective of our study was, on one hand, to quantify the additional oil recovery by low salinity waterflooding using a well characterized system (Core Oil and Brine). On the other hand, from the different physicochemical measured parameters, to propose some explanations of the microscopic displacement improvement. Our experiments were held on a COBR system composed of a consolidated outcrop sandstone (DU3) with an average permeability (400-800mdy) containing 10% of clays without kaolinite, a filtered crude oil (Oil A) containing 2.3%<sub>w</sub> of asphaltenes, a connate high salinity brine of 50g/l (90%<sub>w</sub> NaCl, 10%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>) and different low salinity brines containing, or not, divalent ions. The results of secondary and tertiary experiments put in evidence additional oil recoveries ranging between 9 and 11% (OOIP) when changing the brine salinity from 50g/l to 1g/l and between 4 and 6% (OOIP) when changing from 1g/l to 0,1g/l. This oil recovery improvement, that is still accompanied by pH increase and permeability reduction, appears only below a salinity value threshold ranging between 2.5 and 1g/l for our COBR system. Additional oil recovery was also observed whereas no divalent ion was present in the injection brine. The production increment is observed after injection of 2 to 3 PV of brine. This is due to a dispersive effect which is in coherence with the salinity value threshold. SEM observations of the cores show that pore walls are partially preserved by the residual oil, therefore clay particles release and production are prevented. pH increase appears to be a consequence rather a cause of low salinity mechanism. Permeability reduction was also observed without additional oil recovery. This is due to interparticular expansion as explained in DLVO theory. Clay particles release during one phase dispersion experiments and partial divalent ions retention when reducing salinity show the importance of ionic exchanges in the microscopic displacement of hydrocarbons.

**Keywords :** Crude oil, Sandstone, Clays, brine salinity, EOR, Waterflooding, secondary and tertiary recoveries, Wettability.

2010

ETUDE EXPERIMENTALE DES INTERACTIONS HUILE BRUTE/SAUMURE/ROCHE SUR LA  
RECUPERATION D'HYDROCARBURES PAR INJECTION D'EAU DE FAIBLE SALINITE

M. CISSOKHO





# REMERCIEMENTS

*Alors que ce travail de thèse tire à sa fin, j'aimerais exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidé à le réaliser dans les meilleures conditions :*

*C'est une thèse CIFRE financée par TOTAL : Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur G. Hamon, expert pétrophysique, de m'avoir permis de faire cette thèse, de l'avoir supervisée et de m'avoir fait profiter de son expérience professionnelle. J'associe Madame S. Boussour et Monsieur Ph. Cordier, ingénieurs réservoir, ainsi que Monsieur A. Dutouya, technicien, pour leur apport scientifique et leur participation au bon déroulement des expériences ainsi qu'aux interprétations des résultats.*

*Cette thèse a été réalisée au laboratoire TRÉFLE (CNRS UMR 8508) sous la direction de Monsieur H. Bertin, Directeur de recherche CNRS, que je remercie pour la qualité de son encadrement, pour son soutien dans les moments difficiles et pour la dimension humaine qu'il a bien voulu apporter à notre collaboration.*

*Je remercie Madame A. Ahmadi-Senichault, professeur des universités, Arts et Métiers ParisTech, d'avoir bien voulu présider mon jury de thèse, Monsieur M. Sardin (rapporteur) et Monsieur M. Franceschi, de m'avoir accueilli plus d'une fois au sein de leurs laboratoires pour me faire profiter de leurs connaissances en physico-chimie des surfaces. Merci à Monsieur P. Creux pour sa collaboration.*

*Pour les discussions qu'on a pu avoir sur le plan scientifique ou dans d'autres domaines, pour leur bonne humeur et leur aide au quotidien, et enfin pour leur patience, je tiens à remercier :*

*Muriel et Sylviane dont la gentillesse et la disponibilité ont été déterminantes pour la résolution des différents problèmes administratifs : surtout ne changez pas, vous êtes les meilleures !*

*Fred, Alain, Audrey et Marian pour leurs coups de pouces à chaque fois qu'il a fallu pour installer des logiciels, monter du matériel, surveiller des manips...quand c'est fait avec autant d'enthousiasme, on ne peut être que reconnaissant.*

*Mes collègues et amis avec qui j'ai partagé (ou pas) le bureau pour ces trois années passées en très bonne compagnie, dans le désordre : Mario, Vlad, Nisrine, Marie, Serge, Wafa, Alex, Andrea, Vanessa, Essam, Lilian, Elvire, Cécile, Manu, Clément, Olfa, Jesus, Vigen, Carolina, Rim....c'était vachement sympa !!!*



*A la famille CISSOKHO*

*A ma femme, Emílie*

*Que dieu vous protège*



# Sommaire

<b>I</b>	<b>Introduction générale.</b>	<b>1</b>
I.1	Description de l'étude :	1
I.2	Objectifs de l'étude :	2
<b>II</b>	<b>Propriétés des milieux poreux argilo-gréseux.</b>	<b>5</b>
II.1	Composition minéralogique des grés :	5
II.2	Les Argiles : Structures et Niveaux d'organisation.	6
II.2.1	Les niveaux d'organisation des argiles.	6
II.2.2	Classification des minéraux argileux.	10
II.2.3	Les minéraux phylliteux.	10
II.2.4	Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux.	15
II.2.5	Les minéraux interstratifiés.	16
II.3	Propriétés des minéraux argileux.	16
II.3.1	Propriétés d'adsorption des argiles	16
II.4	Interactions entre particules d'argiles dans un environnement d'électrolyte.	19
II.4.1	L'approche DLVO des forces interparticulaires.	20
<b>III</b>	<b>Propriétés de surface et Adhésion.</b>	<b>33</b>
III.1	Définition de la mouillabilité.	33
III.1.1	Variation des angles à l'avancée et au recul.	33
III.1.2	Méthode d'Amott-IFP.	34
III.2	Altération de la mouillabilité d'un grès d'affleurement.	35
III.2.1	Modèles conceptuels d'altération de la mouillabilité :	35
III.2.2	Mécanismes d'adsorption de l'huile brute sur les surfaces porales :	36
III.3	Conditions de stabilité du film mince aqueux.	40
III.3.1	Notion de pression de disjonction :	40
III.3.2	Constante de Hamaker du système :	42
III.3.3	Potentiels de surface :	42
III.3.4	Conditions de stabilité du film :	44

## **IV Injection d'eau de basse salinité : Etude bibliographique ..... 47**

IV.1	Analyse des résultats de la littérature.....	47
IV.1.1	Saumures résidente et d'injection : .....	47
IV.1.2	Saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ) : .....	52
IV.1.3	Valence des cations : .....	53
IV.1.4	pH.....	55
IV.1.5	Temps de vieillissement : .....	56
IV.1.6	Nature et composition des huiles. ....	57
IV.1.7	Injections inefficaces d'eaux peu salées et incohérences. ....	57
IV.2	Mécanismes proposés pour expliquer les récupérations additionnelles.....	59
IV.2.1	Migration partielle des argiles : .....	59
IV.2.2	Echanges ioniques multi-composants [MIE]. ....	60
IV.2.3	Similitude avec l'injection de produits alcalins. ....	61

## **V Matériel, dispositifs et procédures expérimentaux..... 63**

V.1	Sélection des milieux poreux : .....	63
V.1.1	Les roches consolidées : .....	63
V.1.2	Les roches non consolidées : .....	64
V.1.3	Dénomination et minéralogie des échantillons : .....	64
V.2	Fluides utilisés : .....	67
V.2.1	Saumures : .....	67
V.2.2	Huile de Gisement (Stock Tank).....	67
V.2.3	Huiles minérales : .....	67
V.3	Dispositifs expérimentaux : .....	69
V.3.1	Dispositif de traçage monophasique : .....	69
V.3.2	Dispositifs de balayages polyphasiques : .....	70
V.4	Procédures expérimentales.....	73
V.4.1	Saturation et mise à l'équilibre avec la saumure résidente. ....	73
V.4.2	Traçages monophasiques. ....	73
V.4.3	Mise en place de $S_{wi}$ et Vieillissement. ....	74
V.4.4	Test de mouillabilité.....	76
V.4.5	Balayages tertiaire et secondaire.....	76

<b>VI</b>	<b>Résultats expérimentaux .....</b>	<b>79</b>
VI.1	Mise à l'équilibre avec la saumure résidente : .....	79
VI.1.1	Propriétés pétrophysiques des échantillons. ....	79
VI.1.2	pH et perte de charge. ....	81
VI.1.3	Composition ionique des effluents : .....	83
VI.2	Traçages monophasiques : .....	86
VI. 2.1	Augmentation du pH.....	86
VI. 2.2	Réduction de la perméabilité et libération de particules. ....	87
VI. 2.3	Echanges et dissolutions ioniques. ....	87
VI.3	Mise en place du $S_{wi}$ et Vieillessement.....	92
VI.4	Test de mouillabilité (AMOTT-IFP) : .....	94
VI.5	Balayages secondaires et tertiaires.....	95
VI.3.1	Balayages tertiaires à l'eau peu salée.....	95
VI.5.2	Balayage secondaire l'eau peu salée.....	109
<b>VII</b>	<b>Analyses et interprétations.....</b>	<b>113</b>
VII.1	Récupération d'hydrocarbures par balayage à l'eau douce. ....	113
VII.1.1	Ecoulement des fluides en milieu poreux. ....	114
VII.1.2	Modifications des surfaces porales. ....	117
VII.1.3	Les aspects physico-chimiques. ....	123
VII.1.4	Simulation à l'aide du logiciel PHREEQC .....	125
<b>VIII</b>	<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>135</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>139</b>
	<b>ANNEXE.....</b>	<b>145</b>



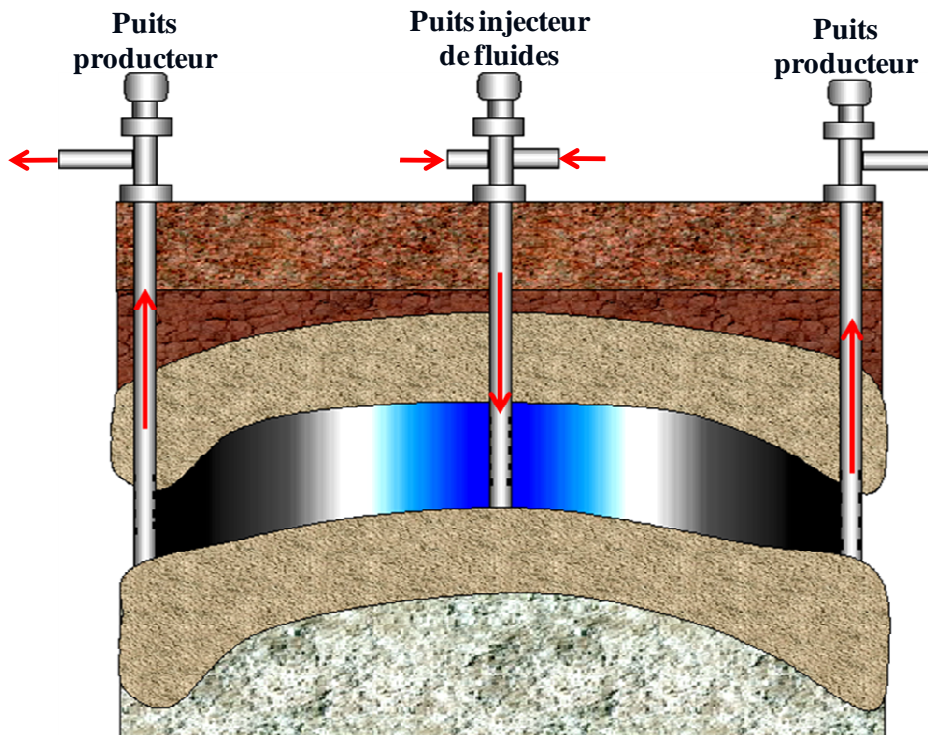
# I Introduction générale.

## I.1 Description de l'étude :

Les techniques d'exploitation d'un gisement pétrolier sont classiquement classées en trois grandes étapes : La **récupération primaire** ou drainage naturel qui utilise la pression initialement existante dans le réservoir pour déplacer les fluides vers la surface. Le soutirage des fluides provoquant l'abaissement de la pression, il arrive un moment où cette pression ne permet plus une bonne récupération de l'huile. Il est alors mis en œuvre une **récupération secondaire** appelée également assistée classique qui consiste généralement en l'injection de fluides associés à la production. Ces fluides, introduits par les puits injecteurs, et pouvant être liquides ou gazeux doivent permettre de maintenir des pressions nécessaires à l'exploitation.

L'association de ces deux techniques permet d'obtenir des taux de récupération variables selon le type de réservoir et le choix des fluides. On peut néanmoins remarquer que les taux de récupération dépassent rarement 40% de l'huile en place. De plus, la rentabilité des techniques de récupération secondaire est remise en cause à partir du moment où le fluide injecté commence à être récupéré en quantité trop importante en comparaison du volume d'hydrocarbure extrait. Il apparaît dès lors la nécessité de mettre en place des techniques qui permettent d'augmenter la production. C'est l'objectif des techniques de **récupération tertiaire**, appelées également récupération améliorée du pétrole (*Enhanced Oil Recovery*). Ces techniques peuvent être de nature thermique comme l'injection de vapeur ou d'eau chaude. Elles peuvent également être chimiques comme l'injection de tensio-actifs ou de polymères.

L'injection d'eau dans le réservoir d'hydrocarbures est une des techniques secondaires les plus utilisées. L'eau injectée provient le plus souvent de l'aquifère du réservoir ou de la mer pour les gisements offshore et est donc, la plupart du temps, salée. Dans certaines situations, il a été injecté une eau de composition et de salinité différentes de celle en place. L'injection d'eau peu salée a permis, dans certaines conditions, d'augmenter sensiblement le taux de récupération d'hydrocarbure. Des études, ont montré que la **nature des ions** présents dans l'eau injectée, ainsi que sa **salinité**, peuvent jouer un rôle dans l'amélioration du déplacement microscopique de l'huile. Les mécanismes qui permettent d'expliquer cette influence font encore l'objet de recherches et de discussions. Un changement de **mouillabilité**, gisement initialement mouillable à l'huile devenant de plus en plus mouillable à l'eau, pourrait en être la cause. Les **échanges ioniques** entre la saumure résidente et celle injectée pourraient également jouer un rôle notamment en modifiant le **pH** du milieu. Des modifications de **perméabilités relatives** sont aussi évoquées. La nature de la roche réservoir, en particulier la **teneur** et les **types d'argiles**, jouerait également un rôle important de même que la **mobilisation** de ces dernières. A cela, il faudrait ajouter les propriétés de **l'huile brute**. Mais notons qu'à ce jour, aucun paramètre physico-chimique n'a été spécifié comme étant exclusivement responsable de la récupération additionnelle d'huile observée après injection d'une eau de faible salinité.



**Figure 1 :** Représentation schématique de l'injection d'eau dans le réservoir d'hydrocarbures

### ***1.2 Objectifs de l'étude :***

Les enjeux d'une étude approfondie de ces comportements sont capitaux car la modification des propriétés de l'eau injectée peut devenir une méthode efficace de récupération assistée d'hydrocarbures. On note par ailleurs que, dans les années 1970, l'injection d'eau de basse salinité a même été utilisée dans des réservoirs pétroliers avant d'être abandonnée pour des raisons de disponibilité. C'est dans ce contexte que cette étude a été initiée par la société TOTAL sous forme d'une thèse (contrat CIFRE) effectuée au laboratoire TREFLE (UMR CNRS 8508). Un premier objectif de cette thèse est la quantification, de manière expérimentale, de la récupération additionnelle d'huile après modification des propriétés de l'eau injectée. Ceci, avec des systèmes représentatifs des réservoirs pétroliers qui auront fait l'objet d'analyses physico-chimiques préliminaires détaillées. Cette thèse a, de manière plus générale, pour but de mieux comprendre le rôle des interactions fluides/roche sur le processus de récupération additionnelle d'huile lors de l'injection d'eau de basse salinité. La synthèse bibliographique présentée plus loin montre que le phénomène de production additionnelle d'huile observée lors de l'injection d'eau peu salée est lié aux propriétés du système : nature de la roche (grès, argiles), propriétés des fluides (composition ionique, salinité, composés polaires de l'huile), propriétés interfaciales (mouillabilité). C'est la raison pour laquelle nous avons structuré notre document en débutant par la présentation des milieux poreux et de leurs propriétés avant d'introduire la synthèse bibliographique et l'étude expérimentale

Dans le chapitre II, nous nous intéressons donc à la composition minéralogique détaillée des roches argilo-gréseuses qui constituent les réservoirs cibles. Nous étudions en particulier la structure des argiles (phylliteux, interstratifiés, T-O, T-O-T...) et leurs niveaux d'organisation (plans et couches ioniques, feuillets et particules argileuses). Ces niveaux d'organisation de l'argile jouent un rôle important dans les interactions avec le fluide environnant. Nous

présentons également les propriétés physico-chimiques des argiles (substitutions isomorphiques, charges de bordure, CEC, échanges ioniques...) et des autres minéraux. Nous nous intéressons, par ailleurs, aux forces interparticulaires qui relient les particules entre elles (théorie DLVO) et leurs dépendances aux propriétés du milieu environnant (force ionique de la saumure environnante, pH...).

Dans le chapitre III, nous définissons la mouillabilité de la roche aux fluides et présentons la méthode de mesure utilisée pour nos milieux poreux (test Amott-IFP). Un modèle conceptuel d'altération de la mouillabilité des roches, basé sur la théorie DLVO appliquée entre les interfaces solide/eau et eau/huile, est alors décrit. Dans le cadre de ce modèle, nous discutons les conditions d'altération du film aqueux ainsi que les mécanismes d'adsorption de l'huile brute.

Le chapitre IV est consacré à une synthèse et analyse des résultats de la littérature. Nous rappelons dans cette partie les mécanismes proposés par différents auteurs pour expliquer les récupérations additionnelles obtenues lors des expériences de balayage tertiaire d'eau de basse salinité après avoir décrit et discuté des expériences qui contribuent à améliorer la compréhension de ces phénomènes. Le matériel expérimental et les procédures sont décrits dans le chapitre V, et les résultats présentés dans le chapitre VI. Les données expérimentales sont analysées et comparées aux données de la littérature dans le chapitre VII. Enfin, les conclusions et perspectives qui découlent de cette étude sont présentées dans le chapitre VIII.

En annexe, nous présentons les résultats détaillés des différentes étapes des expériences effectuées sur chaque échantillon en décrivant plus précisément les conditions expérimentales. Nous joignons également les communications effectuées dans des conférences internationales durant cette thèse.



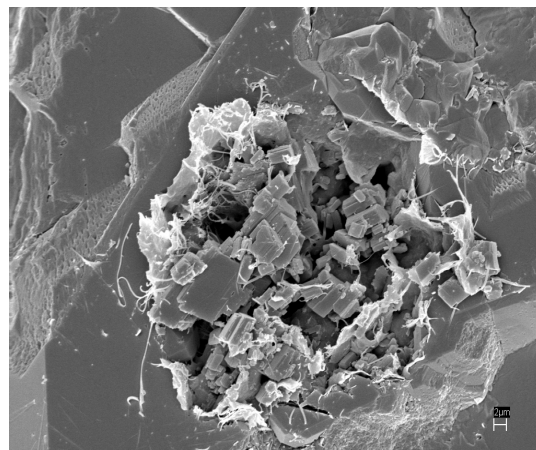
## II Propriétés des milieux poreux argilo-gréseux.

Dans ce chapitre, nous présentons les principales propriétés des grès et des argiles qui constituent les roches réservoir que nous étudions. La compréhension de ces propriétés est importante car elles permettent d'interpréter les réponses de la roche aux changements du milieu environnant.

### II.1 Composition minéralogique des grès :

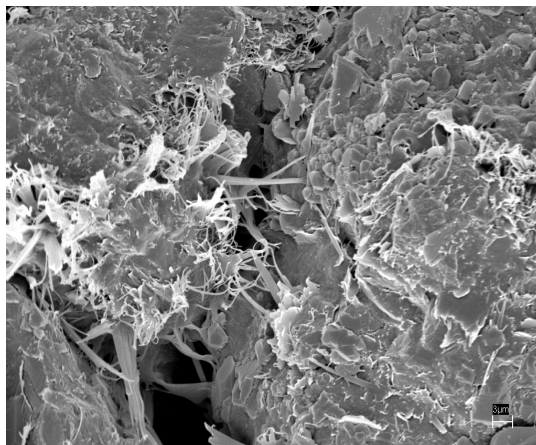
Les milieux poreux argilo-gréseux sont constitués généralement de minéraux détritiques (quartz, Feldspaths et micas) retenus entre eux par des ciments tels que les oxydes de fer. On trouve, malgré tout, une grande variété d'autres minéraux associés à la composition des grès souvent dans de faibles proportions. Les minéraux argileux que l'on trouve le plus communément sont : les kaolinites, les illites, les chlorites et les sméctites. La Figure 2 donne la composition minéralogique d'un grès de Berea et des images des pores obtenues avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB) et des lames minces. Nous allons, dans la partie suivante nous intéresser aux argiles en termes de structure et de propriétés intrinsèques vis-à-vis des conditions extérieures. L'objectif est de mieux comprendre leurs comportements en présence de saumure et/ou d'huile dans le milieu environnant.

Anatase (Mass %)	0,9
Zircon (Mass %)	0,2
Apatite (Mass %)	0,4
Albite (Mass %)	0,8
Microcline	19,6
Quartz (Mass %)	62,3
Calcite (Mass %)	0,1
Sidérite (Mass %)	0,0
Pyrite (Mass %)	0,1
Barytine (Mass %)	0,1
Clays & micas (Mass %)= 15,6	Illite = 11,0
	Kaolinite = 2,8
	Chlorite C = 1,8

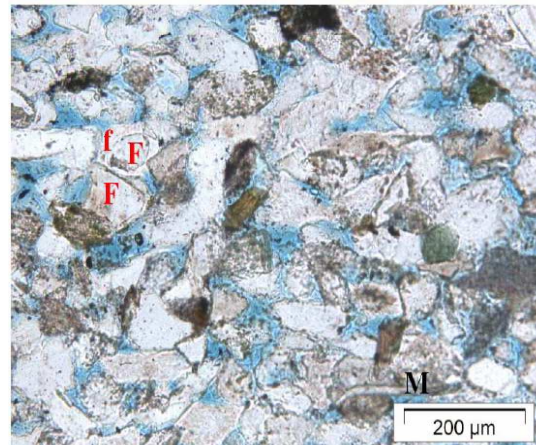


(a)

(b)



(c)



(d)

**Figure 2:** Composition minéralogique d'un grès de Berea : (a) Pourcentage massique de chaque espèce minérale, (b) Image MEB : mise en évidence de la kaolinite, (c) Image MEB : mise en évidence des filaments d'illite, (d) Lames minces : répartition des argiles par rapport aux grains (Source TOTAL CSTJF, 2007).

## **II.2 Les Argiles : Structures et Niveaux d'organisation.**

Les réservoirs gréseux peuvent être différenciés, entre autres, par leur taux d'argile. Les argiles font partie de la composition des grès et se retrouvent généralement à la surface des pores ou dans les ciments intergranulaires. Ce sont des minéraux de petite taille ( $< 2\mu\text{m}$ ) appartenant à la famille des phyllosilicates et qui montrent une grande variété de composition et d'organisation. Elles ont généralement de grandes surfaces spécifiques et des sites d'adsorption divers. Ce sont des minéraux hydratés. Elles s'adaptent aux conditions du milieu et aux fluctuations de pression, de température, de force ionique des solutions, en répondant par des changements continus de composition et d'organisation. On les trouve, dans la nature, à l'état dispersé ou floculé, hydraté ou déshydraté. Les minéraux des argiles sont sensibles et réagissent aux variations physicochimiques du milieu. En contrepartie, ils occupent une position clé et exercent un contrôle sévère sur la physicochimie du système poral des réservoirs [Tardy, 1985].

Dans les réservoirs gréseux, les couches d'argiles présentes sont communément constituées d'illites, de chlorites, de kaolinites et de sméctites. Pour comprendre l'influence des argiles sur les écoulements à travers les pores et en particulier sur les échanges ioniques, il est important d'étudier la structure, l'organisation électronique et les propriétés de ces minéraux.

### **II.2.1 Les niveaux d'organisation des argiles.**

Les minéraux argileux présentent plusieurs niveaux d'organisation que sont:

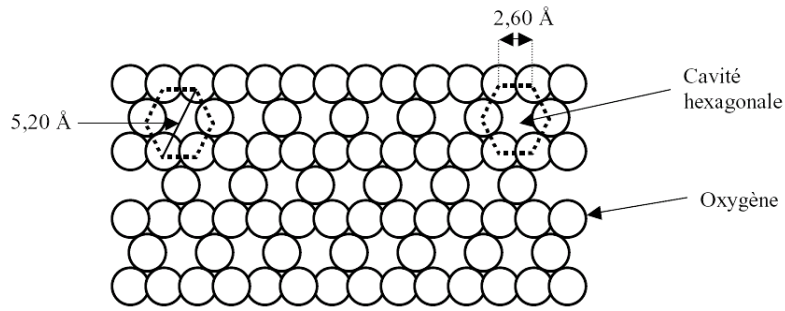
1. Le plan ionique.
2. La couche ionique.
3. Le feuillet argileux.
4. La particule.
5. L'agrégat.

#### **II.2.1.1 Les plans ioniques X, Y, Z.**

La structure des phyllosilicates est organisée en plans ioniques successifs. Cette particularité leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace (a, b). La structure cristalline des phyllosilicates peut être imaginée comme une charpente d'anions  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$  jointifs dans laquelle les cations sont dispersés. Cette charpente peut être construite par la superposition de 3 types de plans anioniques (X, Y, Z) disposés parallèlement et contenant des anions oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) et des groupements hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ). Cations et anions sont liés par des forces intenses (liaisons intermédiaires ioniques-covalentes).

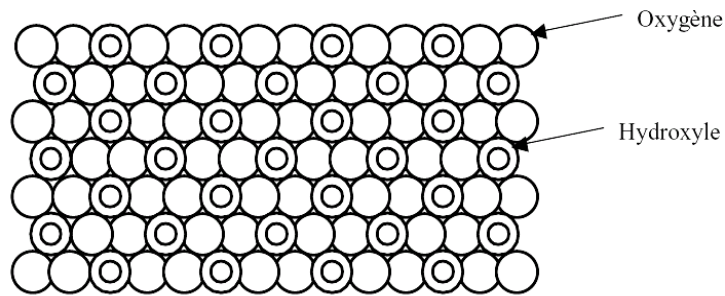
Le plan anionique X est constitué uniquement d'anions oxygène dans lequel un anion hexagonal sur deux est manquant tous les 2 rangs, définissant ainsi une lacune ou cavité hexagonale (rayon ionique  $\text{O}^{2-} = 1,30\text{Å}$  ; dimensions des hexagones : côté =  $2,60\text{Å}$  et diagonale =  $5,20\text{Å}$ ). Cette cavité a un diamètre de  $2,6\text{Å}$ . Chaque anion a quatre voisins dans le plan, on parle de coordinence 4 [Figure 3].





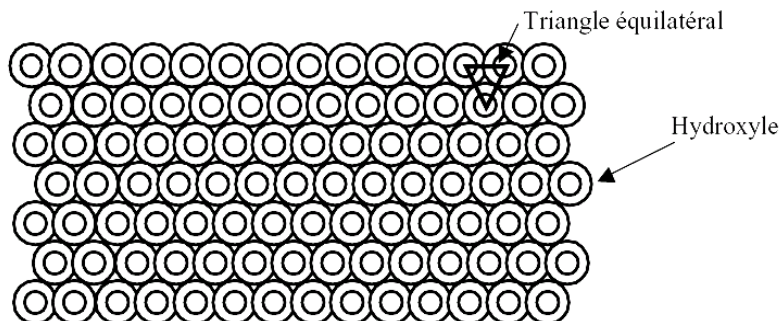
**Figure 3 :** Représentation schématique du plan anionique X [Konan, 2006] [Caillière *et al.*, 1982].

Le plan ionique Y contient à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles. Sur chaque rangée, un anion oxygène sur 3 est remplacé par un groupement OH. Ainsi, chaque groupement OH est entouré de six anions oxygène  $O^{2-}$  [Figure 4].



**Figure 4 :** Représentation schématique du plan anionique Y [Konan, 2006] [Caillière *et al.*, 1982].

Le plan Z est un plan compact de groupements hydroxyle  $OH^-$ . Les groupements hydroxyle de deux rangs contigus sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyle d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral [Figure 5].



**Figure 5:** Représentation schématique du plan anionique Z [Konan, 2006] [Caillière *et al.*, 1982].

### II.2.1.2 La formation des couches ioniques.

Les couches ioniques sont formées de plusieurs plans ioniques : elles comportent généralement un plan cationique inséré entre deux plans anioniques. On peut distinguer les couches de tétraèdres (siliceux) et les couches octaèdres (alumineux ou magnésiens).

L'empilement d'un plan anionique compact (Y ou Z) et d'un plan anionique à cavité hexagonale (X) forme des sites tétraédriques. La superposition de deux plans anioniques X et Y par exemple, se fait de telle sorte que l'ion OH<sup>-</sup> du plan Y se retrouve à l'aplomb de la cavité hexagonale du plan X. Cette disposition conduit à la formation de cavités tétraédriques entre les 2 plans où peuvent se loger des cations tels Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>. Chaque couche tétraédrique est constituée d'anneaux pseudo-hexagonaux de six tétraèdres. Chaque tétraèdre est lié aux tétraèdres voisins par les 3 atomes d'oxygène de la base. Ces atomes d'oxygène communs sont appelés 'oxygènes pontants' ou 'oxygènes basaux'. Le quatrième atome d'oxygène, situé à la pointe de chaque tétraèdre, fait le lien avec un cation de la couche octaédrique adjacente. Il est appelé 'oxygène apical' et est commun au tétraèdre et à l'octaèdre. Les sommets des tétraèdres pointent vers les octaèdres [Figure 6].

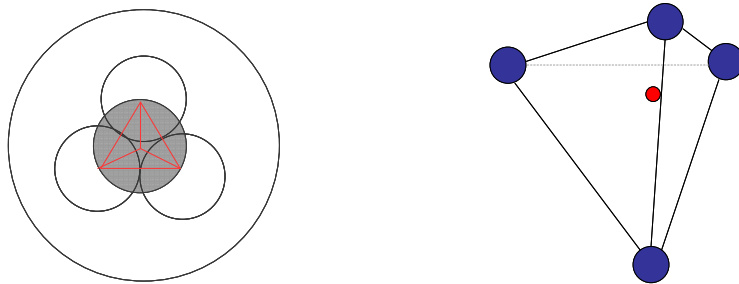


Figure 6 : Schémas représentatifs de la couche tétraédrique.

- L'empilement de deux plans compacts (Y ou Z) engendre des sites octaédriques [Figure 7]. Dans le cas de la superposition de plans Y, par exemple, chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène apicaux et 2 groupements OH<sup>-</sup>. Cependant ces sites correspondent généralement à la disposition du plan anionique Z en dessous de Y. Ils sont susceptibles d'être occupés par Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, ou Mg<sup>2+</sup>. L'unité structurale de cet assemblage qui contient les 6 OH<sup>-</sup> de Z, les 2 OH<sup>-</sup> et les 4 O<sup>2-</sup> de Y définit 6 octaèdres. Quand ceux-ci sont occupés par des cations divalents, leur taux d'occupation est de 6/6 et le minéral est dit trioctaédrique. Si les cations contenus dans les sites octaédriques sont trivalents, leur taux d'occupation est 4/6 et le minéral est dit dioctaédrique.

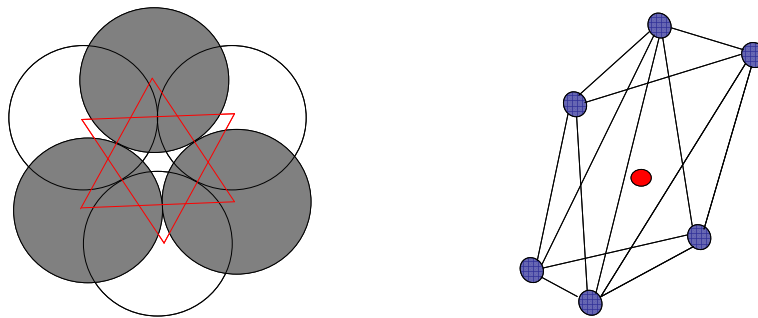
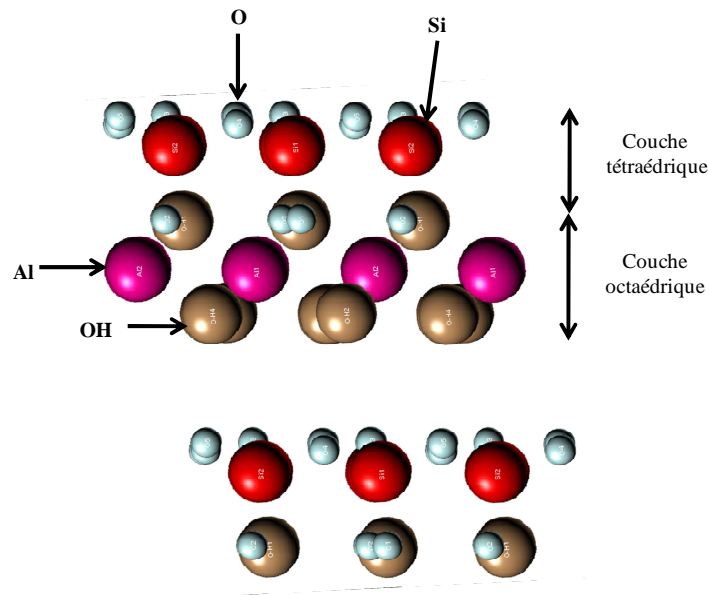


Figure 7: Schémas représentatifs de la couche octaédrique.





**Figure 8:** Mise en évidence des plans ioniques sur un feuillet de kaolinite. Du haut vers le bas : Plan X, Plan cationique de silicium de la couche tétraédrique, Plan Y, Plan cationique d'aluminium de la couche octaédrique, Plan Z [Source : Webmineral.com Mineralogy Database].

La dispersion des cations à l'intérieur de la structure anionique est possible car d'une façon générale, les rayons ioniques des anions constitutifs sont plus grands que ceux des cations [Tableau 1].

Ions	Rayon en Å	
	Coordinnence 4	Coordinnence 6
O <sup>2-</sup>	1,30	1,32
K <sup>+</sup>	-	1,46
Ca <sup>2+</sup>	-	1,08
Na <sup>+</sup>	1,07	1,10
Mg <sup>2+</sup>	0,66	0,80
Fe <sup>2+</sup>	0,71	0,86
Fe <sup>3+</sup>	0,57	0,73
Al <sup>3+</sup>	0,47	0,61
Si <sup>4+</sup>	0,34	0,48
H <sub>2</sub> O (*)	-	1,45
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (*)	-	1,43

**Tableau 1:** Rayons ioniques effectifs des principaux anions et cations contenus dans les phyllosilicates (d'après Shannon and Prewitt, 1976). Les formes de H<sub>2</sub>O et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont assimilées ici à des sphères.

### II.2.1.3 Le feuillet et le cristal argileux.

Le feuillet argileux est constitué d'un empilement de couches tétraédriques et octaédriques. Les groupes de minéraux se différencient généralement par le type d'empilement d'un nombre

constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux constituant les feuillets. Ces derniers sont séparés par un espace interfoliaire qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. Ces cations viennent compenser un déficit de charge positive dans le cas, par exemple, où un cation trivalent ou divalent vient se substituer à l'ion silicium (ou aluminium) dans la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé 'unité structurale' et l'épaisseur de celle-ci, nommée 'distance basale', constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.

Les cristaux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets et peuvent être généralement représentés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces : Les faces basales (plan (001)) et les faces latérales (plan (hk0)) [Figure 9]. Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Quel que soit le type de feuillet (1/1, 2/1), l'équilibre des charges entre cations et anions n'est pas assuré sur les faces latérales.

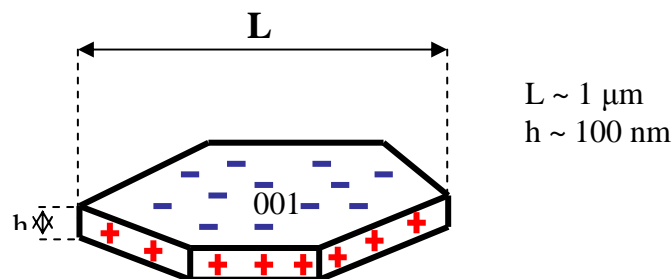


Figure 9: Structure d'une plaquette de kaolinite.

## II.2.2 Classification des minéraux argileux.

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent subissent des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution. A cela s'ajoutent deux autres contraintes :

- L'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leurs modes d'association,
- L'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel.

En conséquence, la nomenclature de la classification des minéraux argileux a connu des évolutions au cours du temps. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi sur la base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue trois grandes familles :

- Les minéraux phylliteux,
- Les minéraux fibreux,
- Les minéraux interstratifiés.

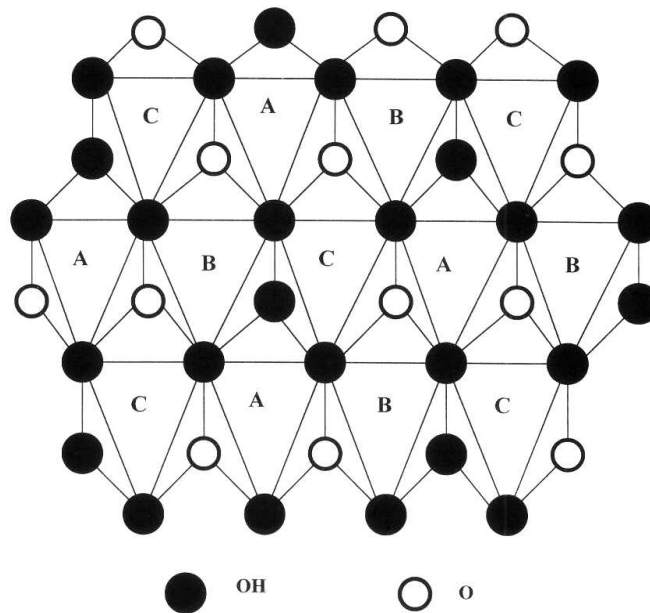
## II.2.3 Les minéraux phylliteux.

Les minéraux phylliteux sont de loin les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont des minéraux qui présentent une structure en feuillets. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie, d'une part sur le mode d'association des couches structurales et, d'autre part, sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (caractère di- ou tri-octaédrique). Selon la

séquence d'empilement des couches à l'intérieur du feuillet, on distingue les minéraux de type 1/1 (T-O) et ceux de type 2/1 (TOT).

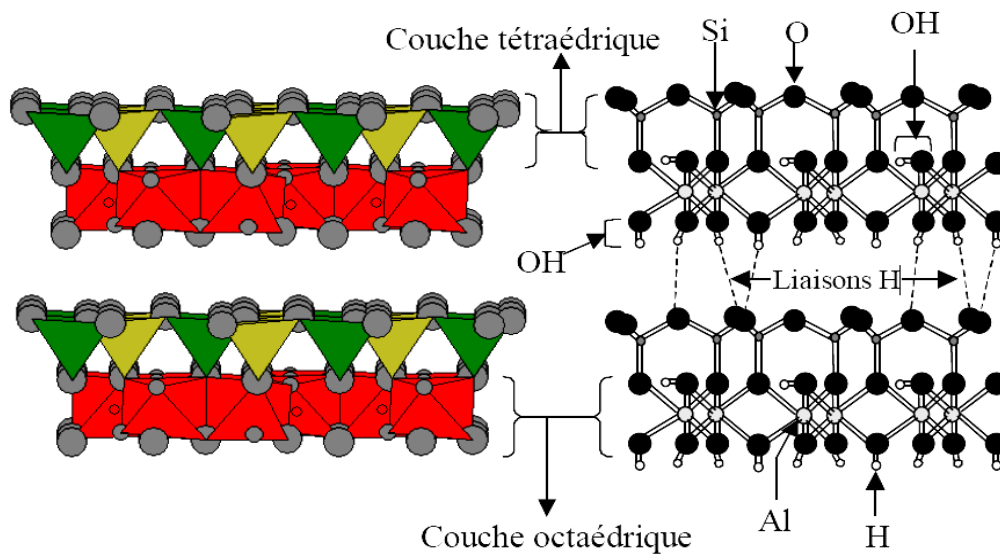
### II.2.3.1 Les minéraux de type 1/1 (T-O).

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. Les tétraèdres se développent selon les axes a et b, l'empilement des feuillets se fait selon l'axe c. La distance basale est de l'ordre de 7 Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre  $\text{SiO}_4^{4-}$  ( $\text{Si}^{4+}$  ;  $4\text{O}^{2-}$ ) est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique. La couche octaédrique est elle, formée de deux plans anioniques (Y et Z) encadrant un plan cationique. Il existe ainsi trois types de sites octaédriques différents (A, B, C) non équivalents et disposés suivant une géométrie hexagonale [Figure 10]. L'un des trois sites, B ou C reste inoccupé. Les minéraux de type 1/1 se différencient entre eux par la position des sites vacants dans les feuillets. En effet une kaolinite idéale, bien cristallisée, est constituée d'un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres, alors que par exemple, la variété dickite se caractérise par des feuillets dont les sites de type B et de type C sont alternativement inoccupés.



**Figure 10:** Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques [Drist & Tchoubar, 1990].

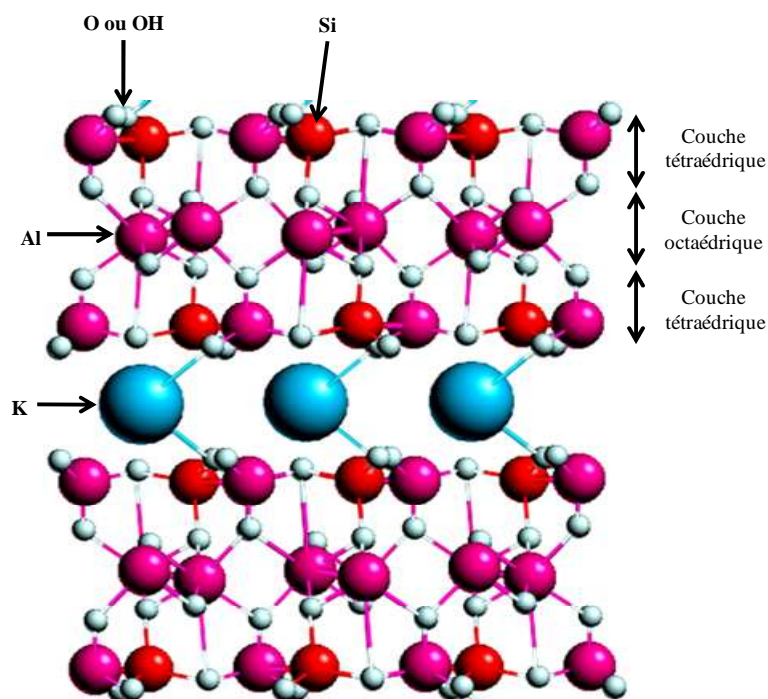
L'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire soit électriquement neutre (pas de déficit de charge positive). L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant les minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face du groupement hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par des liaisons hydrogène (une liaison hydrogène est classiquement 20 fois plus faible qu'une liaison covalente, 10 fois plus forte qu'une force de van der Waals) entre les feuillets [Figure 10]. Les particules se présentent comme des plaquettes rigides dont l'extension latérale est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et l'épaisseur de quelques dizaines de nanomètres [Voir Figure 11].



**Figure 11:** Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d’octaèdres alumineux.

### II.2.3.2 Les minéraux de type 2/1 (T-O-T).

Les feuillets de minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l’aluminium [Figure 12].



**Figure 12:** Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d’octaèdres alumineux : cas de l’illite [Source : Webmineral.com Mineralogy Database]. .

En l'absence de substitutions cationiques, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale est de l'ordre de 9Å. Bien souvent cependant, dans les minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont observées. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  et/ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans les octaèdres,  $\text{Al}^{3+}$  est remplacé par  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , et  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Li}^+$ . Cette substitution entraîne un déficit de charges positives au niveau du feuillet.

Pour un déficit de charge du feuillet compris entre 0,2 et 0,9, la compensation peut être assurée par des cations interfoliaires ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) plus ou moins hydratés. Ces cations pénètrent dans l'espace interfoliaire, entourés des molécules d'eau d'hydratation induisant ainsi un gonflement de la particule. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. En effet, les molécules d'eau font écran entre le cation compensateur et le feuillet, réduisant ainsi l'attraction cation compensateur-feuillet. Plus il y a de molécules d'eau, plus l'écran est important, et plus la distance basale augmente, C'est le cas des sméctites où chaque feuillet a une extension latérale très grande, de 0,1 à 1µm, et est relativement flexible.

Dans d'autres cas comme par exemple la famille des chlorites, la charge négative du feuillet est compensée par une couche d'octaèdres à base d'hydroxydes de magnésium (brucite), ou d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) dans l'espace interfoliaire. La distance basale du feuillet est alors de 14Å.

Lorsque le déficit de charge du feuillet est supérieur à 9, la compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés. La distance basale est voisine de 10Å. C'est le cas de l'illite où le déficit de charge provient pour l'essentiel de substitutions dans les couches tétraédriques et où les cations compensateurs sont des ions  $\text{K}^+$  non hydratés. Ces ions s'insèrent entre les feuillets et contribuent à rigidifier l'ensemble. La capacité de gonflement de l'illite par insertion d'eau entre les feuillets est quasi-inexistante du fait de la faible distance interfeuillets.

Le cas des sméctites telles que la montmorillonite, est un peu différent de celui de l'illite. En effet, dans les sméctites, le déficit de charge varie entre 0,6 et 0,9 du fait de substitutions à la fois dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques. La compensation électrique est assurée par l'insertion de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire. L'une des conséquences est que ce type d'argile peut accueillir des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et constituer ce que l'on appelle une argile gonflante.

MINERAUX 1/1	MINERAUX DIOCTAEDRIQUES	MINERAUX TRIOCTAEDRIQUES
$1T + 1O = 4,5\text{\AA}$ Charge électrique du feuillet $\approx 0$ $1T + 1O + \text{Esp. Int.} = 7\text{\AA}$	<b>KAOLINITE</b> Kaolinite, dickite, nacrite	Arnésite, berthiérine, Chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite
MINERAUX 2/1	MINERAUX DIOCTAEDRIQUES	MINERAUX TRIOCTAEDRIQUES
$1T+1O + 1T = 7\text{\AA}$ Charge électrique du feuillet $\approx 0$ $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 9\text{\AA}$	<b>PYROPHYLLITE</b>	<b>TALC</b>
Charge électrique du feuillet : 0,2-0,6 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10 \rightarrow 18\text{\AA}$ Esp. Int. : Cations $\pm$ hydratés (Ca, Na) (Ch: 10 $\text{\AA}$ ; 2H <sub>2</sub> O: 14 $\text{\AA}$ ; EG: 17 $\text{\AA}$ )	<b>SMECTITES</b> Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	<b>SMECTITES</b> Mg : saponite, stevensite, hectorite
Charge électrique du feuillet : 0,6-0,9 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10 \rightarrow 15\text{\AA}$ Esp. Int. : Cations $\pm$ hydratés (Ca, Na) (Ch: 10 $\text{\AA}$ ; 2H <sub>2</sub> O: 14 $\text{\AA}$ ; EG: 14 $\text{\AA}$ )	<b>VERMICULITES</b>	<b>VERMICULITES</b>
Charge électrique du feuillet $\approx 0,9$ $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10\text{\AA}$ Esp. Int. : Cations non hydratés (K)	<b>ILLITE, GLAUCONITE</b>	
Charge électrique du feuillet $\approx 1$ $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10\text{\AA}$ Esp. Int. : Cations non hydratés (K, Na)	<b>MICAS MOUS</b> Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	<b>MICAS</b> Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet $\approx 2$ $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10\text{\AA}$ Esp. Int. : Cations non hydratés (Ca)	<b>MICAS DURS</b> Al : Margarite, Clintonite	
Charge électrique du feuillet variable $1T + 1O + 1T + 1O (\text{Esp. Int.}) = 14\text{\AA}$ Esp. Int. : feuillets octaédriques (type brucite ou gibbsite)	<b>CHLORITES</b> donbassite <b>CHLORITES DI-</b> <b>TRIOCTAEDRIQUES</b> Cookeite, sudoite	<b>CHLORITES</b> Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinochlore, thuringite, ripidolite, spheridanite

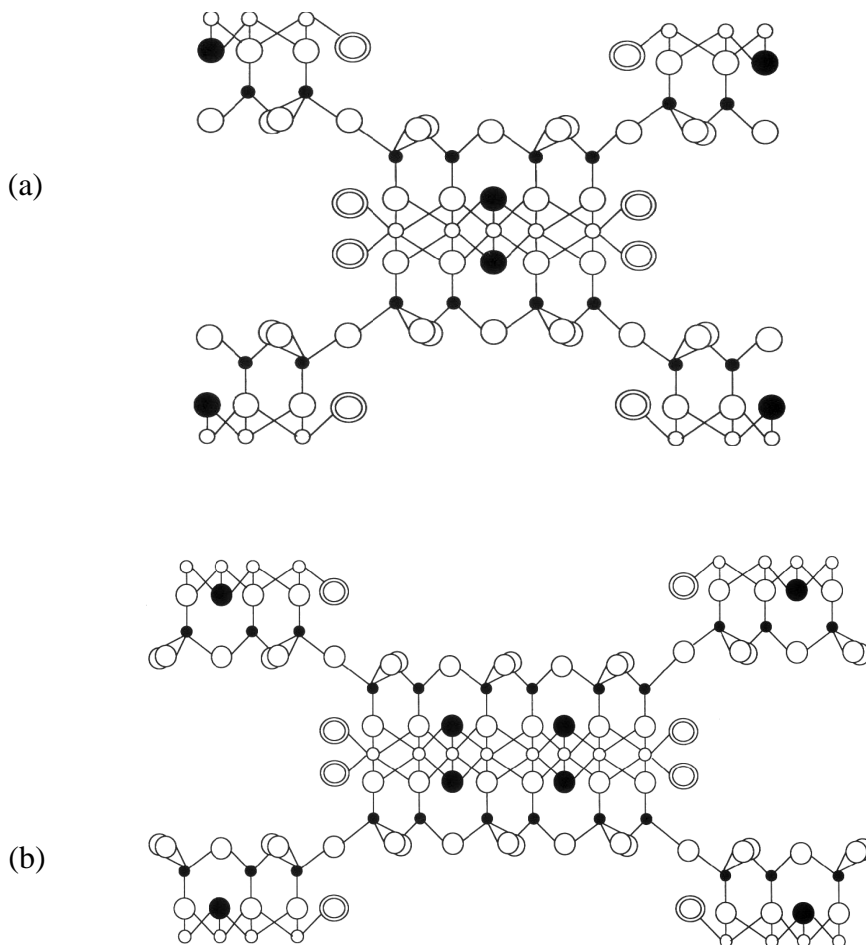
**Tableau 2:** Classification des minéraux argileux [Decarreau, 1990]

T : couche tétraédrique, O : couche octaédrique, Esp. Int. : Espace interfoliaire, Ch : chauffage, 2H<sub>2</sub>O : 2 couches d'eau associées au cation interfoliaire, EG : éthylène glycol.

## II.2.4 Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux.

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets. Leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille. Les oxygènes du plan continu forment la base de tétraèdres dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Ces tétraèdres sont occupés en leur centre par des ions  $\text{Si}^{4+}$ . Les ions  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  occupent les lacunes octaédriques. Les rubans se terminent par des liaisons entre ces cations et des molécules d'eau. On distingue deux principales familles :

- La famille des palygorskites (appelée aussi attapulgite) où l'emplacement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides [Figure 13.a].
- La famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles [Figure 13.b].



**Figure 13:** Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux : (a) Palygorskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite.

## II.2.5 Les minéraux interstratifiés.

Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. On distingue 2 types :

- Les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB.....ou AABBA...),
- Les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB...ou BAABABB..., etc.

## II.3 Propriétés des minéraux argileux.

### II.3.1 Propriétés d'adsorption des argiles

#### II.3.1.1 Les substitutions isomorphiques :

La substitution isomorphique est le remplacement d'un cation central par un autre. Ce remplacement modifie la charge électrique globale du feuillet. Les charges, essentiellement négatives, engendrées par ce type de substitutions ioniques au sein de la maille cristalline sont appelées 'charges permanentes du feuillet'.

#### a. Feuillet 2/1 :

Pour les argiles dont les feuillets sont de type 2/1, des substitutions isomorphiques de cations trivalents ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) par des bivalents dans la couche octaédrique introduisent un déficit de charge positive dans l'octaèdre substitué. La charge négative qui en résulte se répartit sur les 10 oxygènes des 4 tétraèdres liés à l'octaèdre déficitaire. Cette charge est assez forte pour que, dans un environnement d'électrolyte, il puisse se former des complexes avec des molécules dipolaires et des cations munis de leur sphère d'hydratation dans les couches interfoliaires. Des substitutions isomorphiques peuvent également exister dans les couches tétraédriques et conduisent à l'apparition de charges négatives sur les tétraèdres substitués. Cette charge se répartit essentiellement sur les trois oxygènes de la surface. De ce fait, des complexes beaucoup plus stables sont formés avec des cations ou des molécules dipolaires.

#### b. Feuillet 1/1 :

Pour les minéraux composés de feuillets de type 1/1 tels que la kaolinite, les feuillets sont électriquement neutres, interdisant l'adsorption d'ions ou de molécules dans les espaces interfoliaires. Ils présentent cependant des interruptions de liaisons aux extrémités des feuillets créant la possibilité d'avoir des charges de bordure par adsorption de cations lorsqu'on est dans un environnement d'électrolyte. Cette dernière propriété est également valable pour les feuillets de type 2/1. La kaolinite présente par ailleurs deux types de surfaces externes : une surface siloxane formée de groupes  $O^-$  et une surface gibbsitique formée de groupes  $OH^-$  [Figure 14].

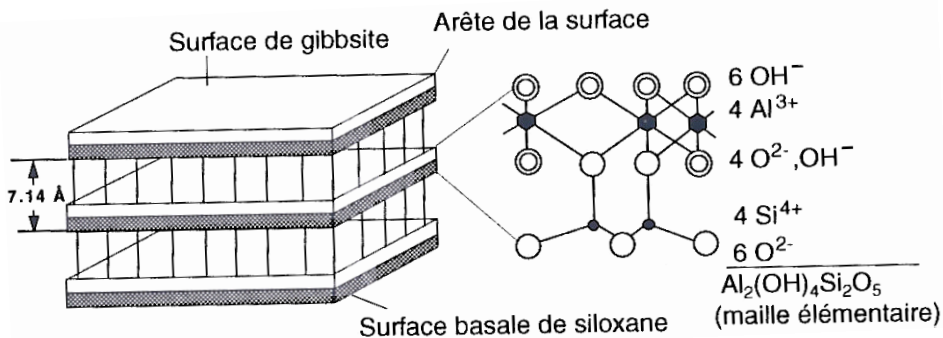
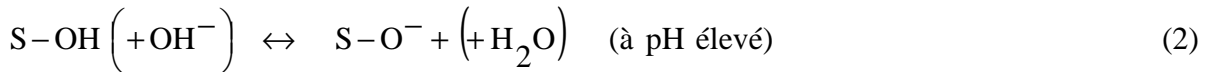
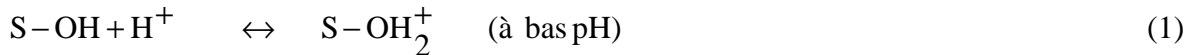


### II.3.1.2 Les charges de bordure :

Les faibles dimensions de leurs feuillets font que les minéraux argileux ont leurs bordures qui représentent une part non négligeable de leur surface totale. En d'autres termes, par volume, le nombre de liaisons Si-O ou R<sup>2+</sup>-OH ou R<sup>3+</sup>-OH interrompues par les bordures est très élevé. Ces sites étant électriquement chargés, la neutralité est obtenue par adsorption d'ions venant de la solution environnante. Concernant la kaolinite, par exemple, deux fonctions chimiques peuvent apparaître : les groupes silanols (Si-OH) de la couche tétraédrique et aluminols (Al-OH) de la couche octaédrique. Ces sites s'ionisent plus ou moins selon la valeur du pH de la solution. Leurs charges sont, pour cette raison, nommées charges dépendantes du pH :

- à bas pH, les groupes aluminols fixent les protons H<sup>+</sup> donnant des groupements de type Al(III)-H<sub>2</sub>O (sites acides de Lewis).
- A pH plus élevé, la molécule d'eau est remplacée par un groupement (OH).

Equilibre acide/base



**Figure 14:** Représentation schématique de la structure de la kaolinite. En cas de rupture, les groupes silanols et aluminols vont se charger par des liaisons dépendantes du pH [Sigg *et al.*, 2008].

### II.3.1.3 La capacité d'échange des cations et l'équilibre avec les électrolytes :

Pour assurer leur neutralité électronique, les particules argileuses fixent de façon **réversible** des cations contenus dans l'électrolyte environnant. L'ampleur de la présence de ces ions dépend du nombre de sites de fixation et de leur disponibilité.

La Capacité d'Echange de Cations (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations de manière réversible. Elle s'exprime en milliéquivalents de cations échangeables rapportés à 100g d'argile. L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes (surfaces basales extérieures et bordures) ou internes (zones interfoliaires). On distingue ainsi deux types de CEC :

- La CEC interne qui correspond au déficit de charges positives des feuillets dû aux substitutions isomorphiques. Elle dépend donc des charges permanentes des espèces argileuses. Elle concerne uniquement l'espace interfoliaire. C'est pour cette raison, par exemple, que la CEC interne de la kaolinite est nulle.
- La CEC externe qui dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes. Les surfaces externes sont constituées par les tétraèdres et les octaèdres des couches formant les faces (001) du cristal ou aux défauts émergeant sur ces faces. A cela s'ajoutent les liaisons interrompues des faces (hk0). La CEC externe dépend donc des charges variables (charges dépendant du pH).

Une étude approfondie sur les techniques de mesure de la CEC a été faite dans [Bardon *et al.*, 1983]. Dans le cas des milieux poreux consolidés contenant des argiles, la technique de mesure est différente de celle des argiles simples même si le principe est le même. Pour un échantillon de grés, la méthode proposée est la suivante :

- Mesure des propriétés géométriques et physiques de l'échantillon (longueur, diamètre, porosité, perméabilité, masse sèche).
- Saturation avec une solution de chlorure de calcium. A la fin de cette partie, l'argile du milieu est à l'état calcique.
- Balayage avec une solution de chlorure de cobaltihexamine (contaminant trivalent) jusqu'à ce que l'échange soit total.
- Détermination de la quantité d'ions de cobaltihexamine fixée sur l'argile (meq). Cette valeur rapportée à la masse sèche de l'échantillon donne la CEC (meq/100g).

NB : Le cobaltihexamine est utilisé car il contient des cations trivalents ( $\text{Co} [\text{NH}_3]_6^{+++}$ ) qui vont théoriquement se substituer, de façon instantanée, aux ions calcium (divalents).

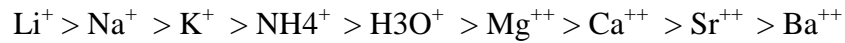
Minéral	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface totale (m <sup>2</sup> /g)	CEC (meq/100g)
<b>Kaolinite</b>	0	10-30	10-30	5-15
<b>Illite</b>	20-55	80-120	100-175	10-40
<b>Sméctites</b>	600-700	80	700-800	80-150
<b>Vermiculite</b>	700	40-70	760	100-150
<b>Chlorite</b>	-	100-175	100-175	10-40

**Tableau 3:** Surfaces spécifiques externe et interne et Capacité d'Echange de Cations de quelques minéraux argileux [Morel, 1996].

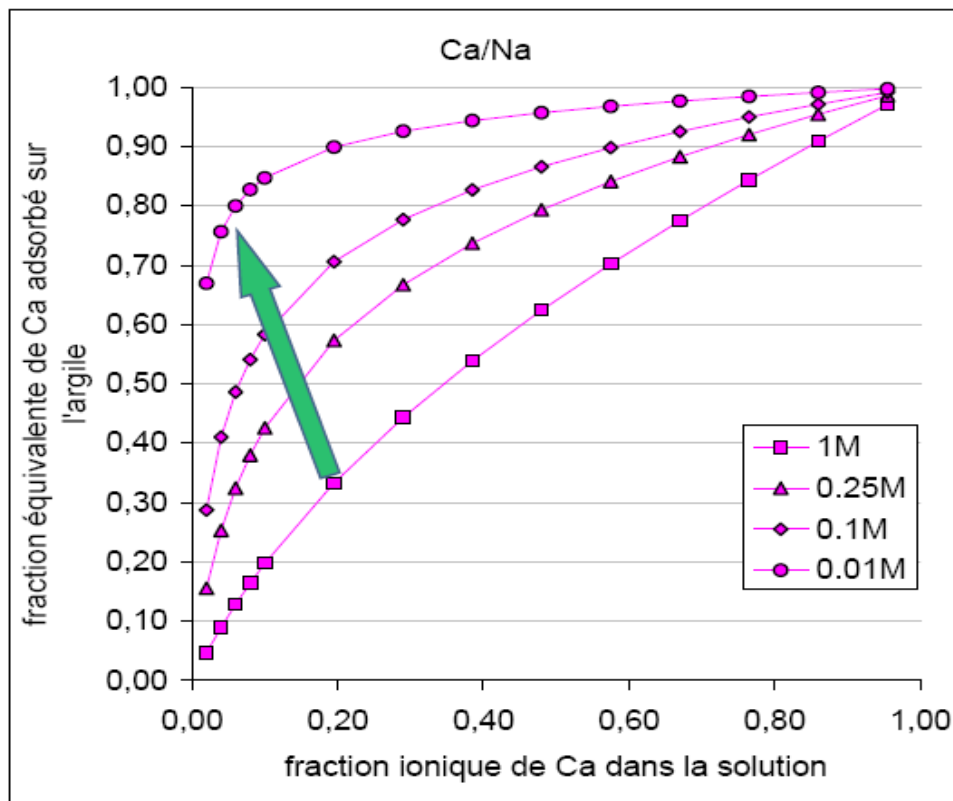
#### II.3.1.4 Les propriétés d'échangeurs ioniques :

Lorsque les particules argileuses sont en contact avec un électrolyte contenant plusieurs cations, l'adsorption de ces derniers se fait de façon spécifique par rapport à chaque cation. De même, en modifiant la composition de l'électrolyte ou sa concentration, les particules argileuses s'adaptent en substituant partiellement les cations initialement adsorbés avec des cations issus de

l'électrolyte. C'est pour cette raison qu'ils sont dits échangeurs ioniques. Cette substitution qui permet de passer d'un état d'équilibre ionique (solide/liquide) vers un autre dépend de la valence des ions fixés sur l'argile et ceux de la solution. De manière générale, l'affinité des argiles pour les cations est d'autant plus grande que ces cations ont une valence, et une masse molaire, plus élevées. Les cations courants peuvent être classés par affinité croissante de la façon suivante [Bardon *et al.*, 1983] :



Les affinités des sites des argiles à un cation vis-à-vis d'un autre sont données par des isothermes d'échange (ou d'adsorption). La Figure 15, par exemple, est un isotherme d'échange qui donne l'affinité des argiles d'un grès de Berea vis-à-vis de la paire  $\text{Ca}^{++}/\text{Na}^+$ . Bien que ces échanges ne soient pas des réactions chimiques comme les autres, on définit souvent des constantes d'équilibre d'échange ou un coefficient de sélectivité [Meunier, 2003].



**Figure 15:** Isotherme d'adsorption des argiles d'un grès de Berea. On voit que plus l'électrolyte est dilué, plus les cations multivalents sont préférentiellement adsorbés [Smith, 1978].

#### II.4 Interactions entre particules d'argiles dans un environnement d'électrolyte.

## II.4.1 L'approche DLVO des forces interparticulaires.

La théorie DLVO, développée dans les années 1940, est largement utilisée pour la prédiction de la stabilité des colloïdes [Israelachvili, 1985]. Elle décrit les différentes forces s'exerçant entre deux surfaces chargées en interaction dans un fluide, combinant les forces attractives de London-van der Waals et les forces répulsives de la double couche électronique. Cette théorie est basée sur le fait que l'énergie totale d'interaction ( $V_T$ ) entre deux surfaces (ou particules) est donnée par la somme de ces deux contributions (l'une attractive et l'autre répulsive si les particules sont de même charge). Mais dans certains cas la prise en compte de ces deux uniques contributions est insuffisante. Plusieurs exemples, en particulier dans le cas des argiles gonflantes, montrent la nécessité de prendre en compte des forces dites non-DLVO pour mieux décrire la réalité de la stabilité des particules dans les solutions d'électrolyte. La variabilité des résultats vis-à-vis de la constante de Hamaker est également notée. Concernant les particules argileuses, l'une des approches relevées dans la littérature pour modéliser les phénomènes d'interaction des ions en solution avec les argiles s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interactions électrostatiques entre les ions et les surfaces chargées. Cette approche est une adaptation de la théorie DLVO qui propose une explication de la formation de couches structurées d'ions lorsque les particules d'argile sont en solution.

### II.4.1.1 Les forces attractives de London-van der Waals.

#### a. Description des forces de London-van der Waals :

Les forces de van der Waals ( $F_{VDW}$ ) sont des forces d'origine quantique. Elles proviennent du comportement électronique des atomes. Un atome est constitué d'un noyau dont la charge électrique est positive et d'un nuage électronique de charge négative. Les charges électriques positives et négatives de l'atome ne sont pas localisées aux mêmes endroits, ce qui crée, dans l'environnement proche de ce dernier, un champ électrique qui est celui d'un dipôle. Suite aux mouvements électroniques, le champ électrique du dipôle fluctue dans le temps en intensité et en direction. Il se crée ainsi une force produite par l'interaction des deux atomes considérés comme deux dipôles fluctuants.

A l'échelle de la particule, les forces de van der Waals représentent les forces moyennées dans le temps de toutes les interactions entre les dipôles associés aux atomes constituant chacune des particules. Entre 2 particules, on peut calculer les énergies d'interaction issues de ces forces quantiques sous forme d'un potentiel dit de London-van der Waals ( $V_{VDW}$ ). Suivant la forme des particules étudiées, ce potentiel est calculé en les assimilant à des sphères, des cylindres ou des plaques [Israelachvili, 1985].

En assimilant deux particules d'argiles à deux sphères de même rayon, on peut écrire le potentiel  $V_{VDW}$  entre 2 particules identiques de rayon  $a$  par la formule suivante [Liang *et al.*, 2007]:

$$V_{VDW}(D) = -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{2a^2}{D^2 + 4aD} + \frac{2a^2}{(D+2a)^2} + \ln \left( 1 - \frac{4a^2}{(D+2a)^2} \right) \right] \quad (3)$$

où  $A_H$  est la constante de Hamaker

Dans le cas de l'interaction entre une sphère et une surface plane, le potentiel total d'interaction est donné par la formule suivante [Liang et al., 2007] :

$$V_{VDW}(D) = -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{a}{D} + \frac{a}{D+2a} + \ln\left(\frac{D}{D+a}\right) \right] \quad (4)$$

$D$  = distance entre les surfaces des 2 particules

$A_H$  = constante de Hamaker

Les deux équations ci-dessus sont basées sur l'hypothèse selon laquelle les interactions entre molécules sont additives. Or, en réalité, la force entre 2 molécules est affectée par la présence des autres molécules du voisinage. Ceci est dû au fait que le champ électrique émanant d'une molécule en atteint une autre à la fois directement, et par réflexion. L'effet qui en résulte est que le potentiel de van der Waals réel est plus intense que celui prévu par ces équations.

On notera que des formules équivalentes ont été proposées pour d'autres configurations. [Khilar & Fogler, 1989], par exemple, donnent la formule du potentiel de VDW entre une particule de kaolinite et la surface du pore d'un grès de Berea. Ils assimilent la particule de kaolinite à une sphère et la paroi à une surface plane. Dans ces conditions le potentiel d'interaction est écrit sous la forme suivante :

$$V_{VDW}(D) = -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{2a}{D} \left( \frac{D+a}{D+2a} \right) + \ln\left(\frac{D}{D+2a}\right) \right] \quad (5)$$

### **b. Influence de l'électrolyte sur les forces de VDW :**

Le potentiel de VDW dépend de la distance entre les particules d'argile. Plus les particules sont éloignées, moins les interactions sont fortes. Mais contrairement aux forces de la double couche, les forces de van der Waals sont très peu sensibles aux propriétés physico-chimiques du milieu environnant (Force ionique, valence des ions, pH...). En effet, l'intensité des forces de van der Waals pour une structure donnée dépend de la constante de Hamaker. Cette dernière est fonction de la nature des particules, du type de milieu et de la distance entre les particules (les effets de retard doivent être pris en compte dans la valeur de la constante lorsque ces dernières sont éloignées). Elle n'est pas modifiée à priori par la force ionique, le pH ou le type d'ions de la solution électrolyte. L'imprécision de sa mesure peut cependant fausser les prédictions sur la stabilité des particules.

Les valeurs des constantes de Hamaker pour les argiles les plus courantes sont données par [Novich & Ring, 1984]. Ces valeurs sont calculées en appliquant la théorie DLVO entre les particules de chaque type d'argile en prenant en compte uniquement les potentiels de VDW et de la double couche. La visualisation des concentrations critiques de coagulation (CCC) par PCS (*Photon Correlation Spectroscopy*) permet de déterminer précisément la constante de Hamaker

pour chaque type d'argile. La concentration critique de coagulation est la concentration à partir de laquelle la défloculation commence à apparaître dans l'échantillon.

Clay	$A_{121} \times 10^{20} \text{ (J)}^1$	$A_{11} \times 10^{19} \text{ (J)}^2$	$\Psi_0 \text{ (CCC) (mV)}$	CEC (meq/100g)
<b>Kaolinite</b>	0	10-30	10-30	5-15
<b>Illite</b>	20-55	80-120	100-175	10-40
<b>Montmorillonite</b>	600-700	80	700-800	80-150
<b>Palygorskite</b>	700	40-70	760	100-150
1 Experimental; 1-2-1: clay-water-clay.				
2 Calculated from $A_{121}$ and $A_{22}$ (water-water) = $4.4 \times 10^{-20}$				
J (Krupp et al., 1972), using geometric mixing rule.				

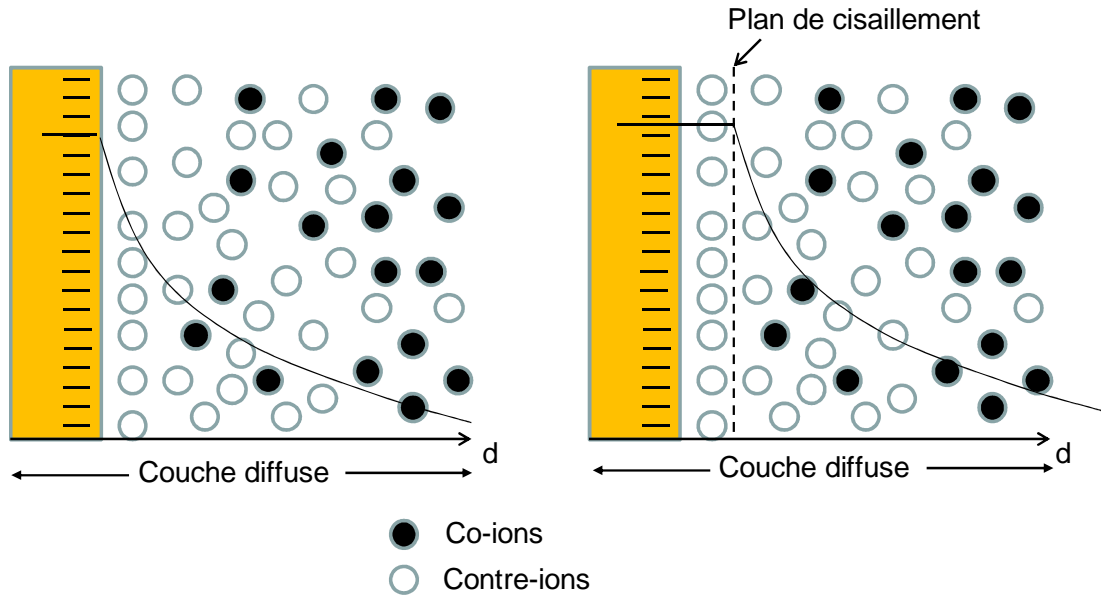
**Tableau 4:** Valeurs des constantes de Hamaker des argiles les plus courantes calculées à partir de DLVO et ajustées par la détermination des CCC par PCS [Novich & Ring, 1984].

#### II.4.1.2 Les forces électrostatiques de la double couche.

##### a. Description du potentiel électrostatique de la double-couche ( $V_{EDL}$ ).

Les particules d'argile sont souvent chargées négativement en surface à cause des substitutions isomorphiques intervenant dans le réseau cristallin. Les cations contenus dans le fluide environnant sont donc attirés par les particules sur lesquelles ils vont se fixer par des liaisons dont le potentiel électrique,  $\Psi$ , diminue avec la distance à la surface chargée. Les particules sont caractérisées par leur densité de charge ( $\sigma_0$ ) qui correspond au nombre de charges négatives par unité de surface. La répartition des cations au voisinage des particules et le potentiel électrique de la double couche ( $V_{EDL}$ ) sont déterminés grâce au modèle de Gouy-Chapman ou de Grahame-Stern :

**Modèle de Gouy-Chapman:** Gouy et Chapman proposent un modèle de répartition des charges dans l'électrolyte à proximité des particules. Ce modèle intègre la compétition entre l'interaction électrostatique interface/ions et l'énergie de diffusion thermique des ions dans le milieu. Dans le cas des particules argileuses, les surfaces basales (001) des cristaux étant chargées négativement et de manière uniforme sur la surface, le champ électrique développé localement provoque la fixation des cations, assimilés à des charges ponctuelles, dont le nombre diminue exponentiellement par rapport à la surface.



**Figure 16:** Distribution des charges et du potentiel électriques à la surface de la particule chargée dans le modèle de Gouy-Chapman.

Ce modèle peut par ailleurs être amélioré en prenant en compte les encombrements des ions (accessibilité à la surface chargée). Dans ce cas, la distribution des charges n'est plus exponentielle dans la zone strictement proche de la surface jusqu'à une distance critique ( $r$ ). Cette couche compacte, également nommée couche de Stern, a pour épaisseur la valeur du rayon ionique de l'ion attiré par les charges de surface [Figure 16]. La valeur du potentiel à cette distance est assimilée au Potentiel Zêta ( $\zeta$ ). Le nombre d'ions en fonction de la distance à la surface est donné par les formules ci-dessous.

$$n^+ = n_0^+ \exp\left(\frac{v^+ eE}{kT}\right) \quad (6)$$

$$n^- = n_0^- \exp\left(\frac{v^- eE}{kT}\right) \quad (7)$$

$n_0^+$  et  $n_0^-$  : nombre de cations et d'anions par unité de volume

$v^+$  et  $v^-$  : valence des cations et des anions

$e$  : charge de l'électron

$E$  : potentiel électrique à une distance  $x$  de la surface chargée

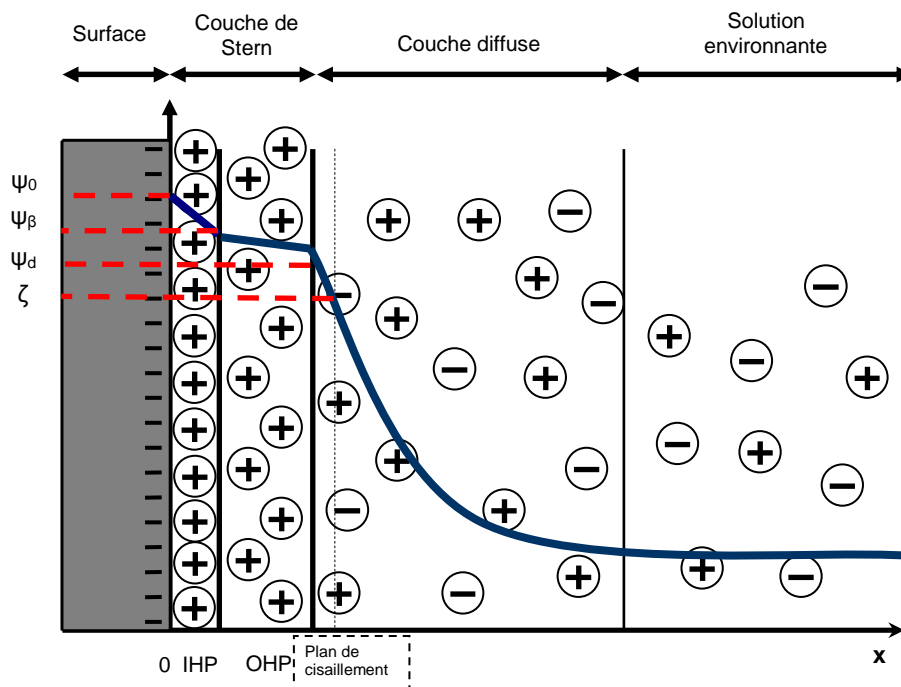
$K$  : constante de Boltzmann.

$T$  : température absolue.

**Modèle de Stern-Grahame:** Il s'agit d'une amélioration du modèle de la double couche électrostatique proposée par [Grahame, 1947]. Il propose de subdiviser la couche de Stern en deux sous-couches :

- Une sous-couche interne où les contre-ions non hydratés sont adsorbés sur la surface du solide.
- Une sous-couche externe contenant les contre-ions hydratés.

La limite entre les deux correspond au plan interne de Helmholtz (IHP) alors que la couche externe est séparée de la couche diffuse par le plan externe de Helmholtz (OHP) [Figure 17]. Lorsque la solution électrolyte environnante est en mouvement par rapport à la particule argileuse, une partie de sa double couche électronique se déplace avec la solution. Ce phénomène électrocinétique provoque des transferts de charges par cisaillement de la couche diffuse. Un potentiel électrique (potentiel Zêta) peut alors être mesuré entre les parties mobile et immobile de la double couche. Le potentiel Zêta est mesuré expérimentalement par la vitesse de migration des particules sous l'action d'un champ électrique. Sa valeur est une approximation du potentiel de surface des particules plongées dans un électrolyte.



**Figure 17:** Distribution des charges et du potentiel électriques à la surface de la particule chargée dans le modèle de Grahame-Stern.

Lorsque deux particules de charges identiques s'approchent et que leurs double-couches électriques commencent à s'interpénétrer, les forces répulsives issues de leurs potentiels s'opposent à ce rapprochement. Ces interactions répulsives peuvent être calculées si l'on ne prend pas en compte l'effet des particules voisines. La valeur de ce potentiel dans l'approximation de Derjaguin est reprise par [Liang *et al.*, 2007] en assimilant les particules à deux sphères de rayons  $a_1$  et  $a_2$ .



$$V_{EDL} = \frac{128 \pi a_1 a_2 n_{\infty} kT}{(a_1 + a_2) \kappa^2} \gamma_1 \gamma_2 \exp(-\kappa h) \quad (8)$$

avec

$$\gamma_i = \tanh\left(\frac{ze\psi_i}{4kT}\right) \quad (9)$$

$$\kappa^2 = \left(\frac{8\pi z^2 e^2 N_c}{\epsilon kT}\right) \quad (10)$$

$\psi$  : potentiel électrique de la surface chargée

$h$  : distance entre les surfaces des 2 particules

$a_i$  : rayon des particules

$\kappa^{-1}$  : Longueur de Debye - Hückel (épaisseur de la couche diffuse)

$n_{\infty}$  : Densité ionique de la solution environnante.

$\gamma_i$  : potentiel de surface réduit.

$z$  : valence des ions en solution

$c$  : concentration ionique.

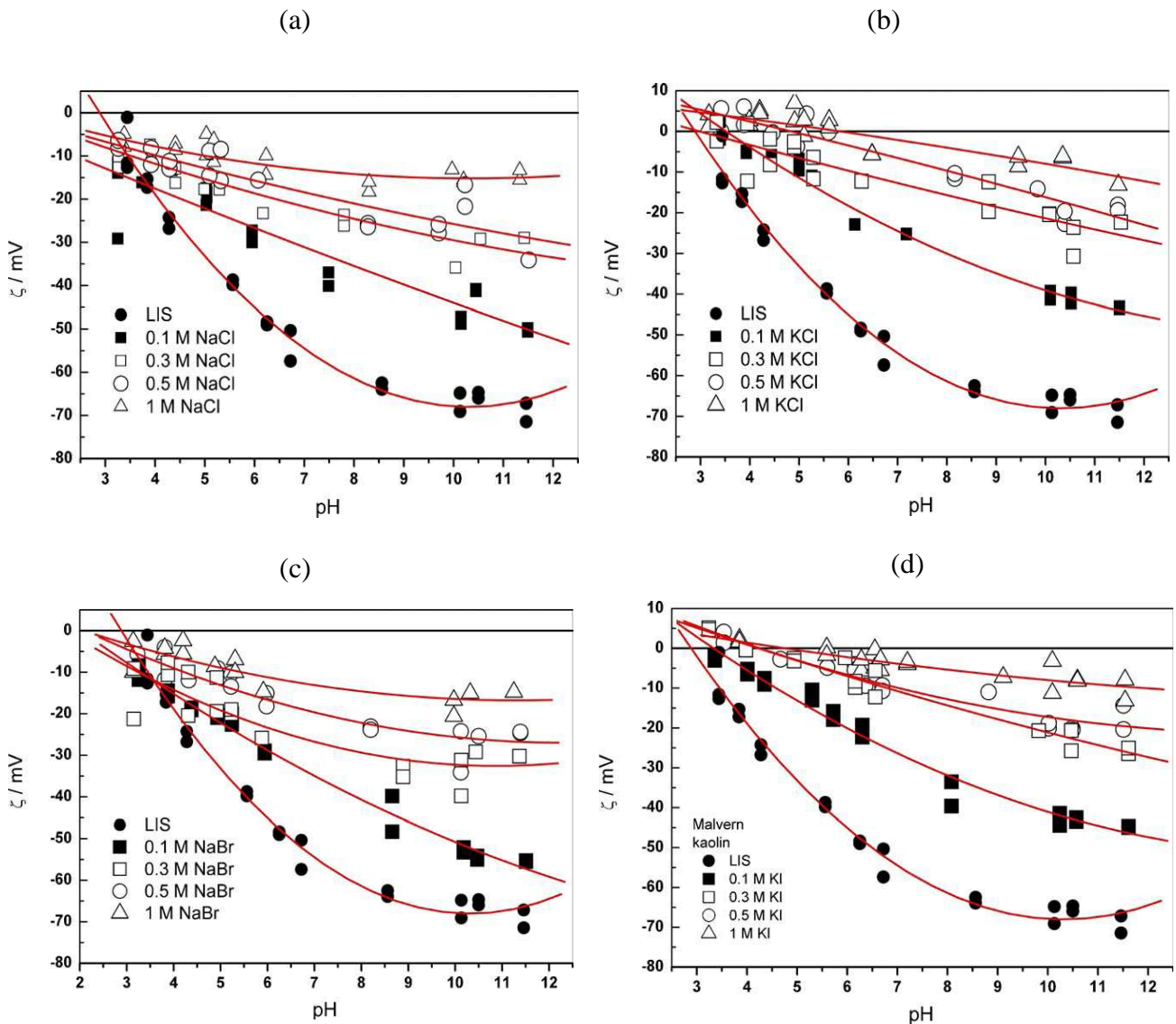
### **b. Influence de l'électrolyte sur le potentiel de la double couche électrostatique ( $V_{EDL}$ ).**

Plusieurs auteurs ont montré que le potentiel électrique de la double couche dépend fortement des propriétés de l'électrolyte environnant. Les modifications du milieu en termes de force ionique, de pH, ou de type d'ions présents peuvent entraîner des changements de plusieurs natures :

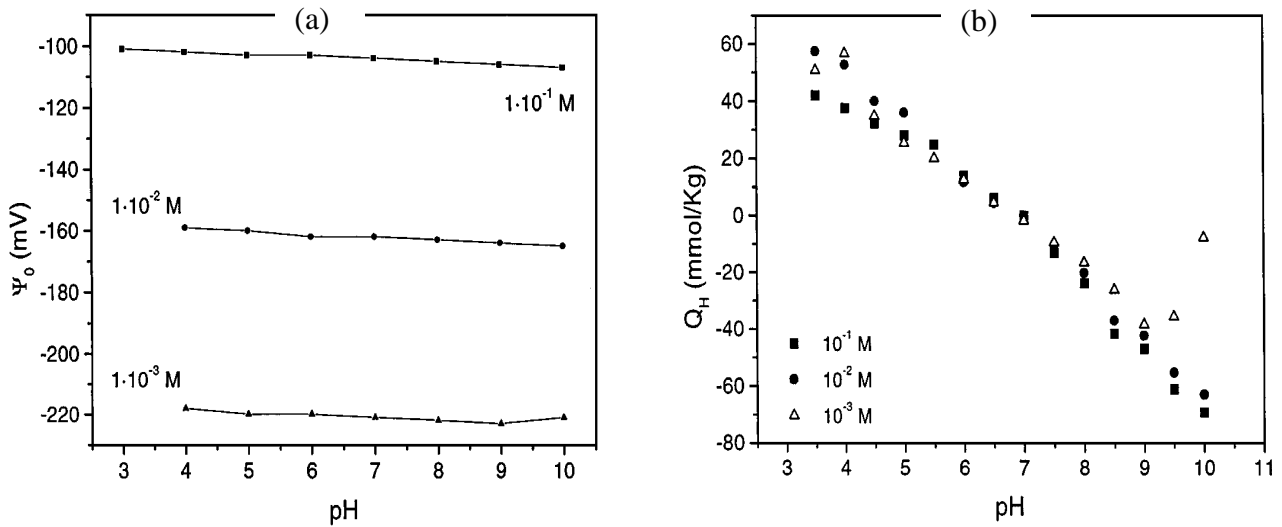
- modification de l'intensité des interactions entre particules,
- Déplacement de la sélectivité des sites par rapport aux différents cations,
- gonflement des argiles (diminution de la force des liaisons interfeuillettes à cause de l'écran des ions hydratés),
- modification des charges liées au pH.

**Force ionique et pH :** Les forces électrostatiques de la double-couche décroissent de façon exponentielle avec la distance. Elles sont d'autant plus faibles que la concentration en électrolytes est élevée [Meunier, 2003]. Elles augmentent par ailleurs lorsqu'on augmente le pH de l'électrolyte environnant. Les courbes de potentiel Zêta de la kaolinite reprises ci-dessous [Figure 18] montrent la dépendance de son potentiel de surface à la force ionique et au pH pour des ions monovalents [Kosmulski & Dahlsten, 2006]. Ces tendances sont également valables pour d'autres argiles comme la montmorillonite.

Lorsqu'on analyse les charges de surface des particules en fonction de l'électrolyte environnant il est important de faire la différence entre la part liée aux substitutions isomorphiques (et donc aux charges permanentes) et la part liée aux charges variables (ionisation de surface) [Figure 20]. La part liée aux charges variables dépend fortement du pH alors que celle liée aux charges structurales est généralement plus importante et est quelquefois assimilée à la charge totale. Cette dernière ne dépend pas significativement du pH mais de la force ionique et du type d'ions présents dans l'électrolyte.

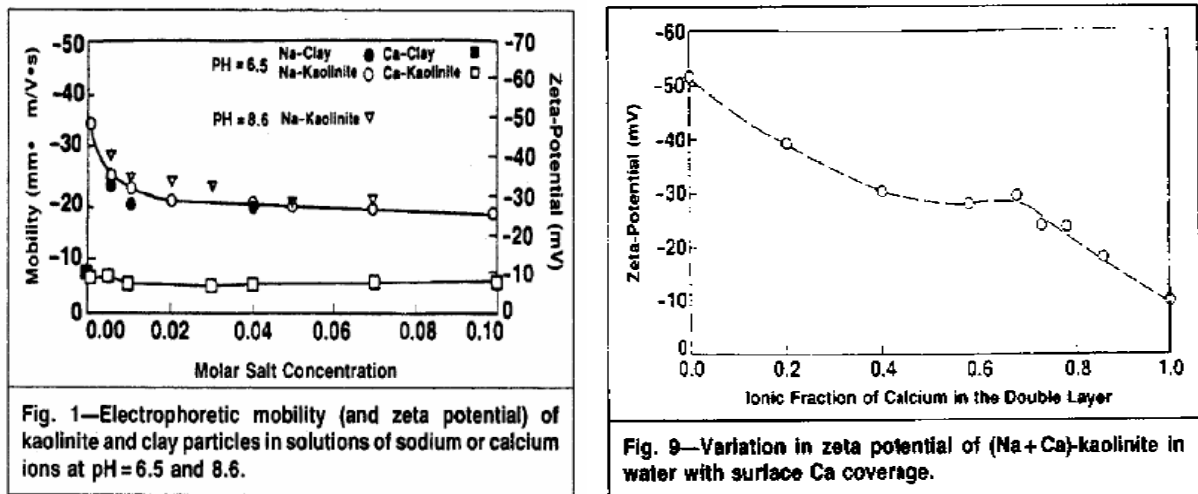


**Figure 18:** Potentiel Zêta du kaolin dans des solutions mono-cationiques [(a) NaCl, (b) KCl, (c) NaBr, (d) KI] à différentes concentrations [0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 1M] . Le kaolin est une argile majoritairement composée de kaolinite. L'appareil de mesure est un appareil Malvern Zetamaster [Kosmulski & Dahlsten, 2006].



**Figure 19:** (a) : Potentiel théorique de surface basé sur le modèle de Gouy-Chapman en fonction du pH et à différentes forces ioniques. (b) Charge de surface développée par l'ionisation des groupes SOH aux bordures des particules colloïdales d'argile [Bentonite, FEBEX] en suspension dans des solutions électrolytes de NaClO<sub>4</sub> à 0,1 ; 0,01 ; 0,001M [Missana & Adell, 2000].

**Valence des cations :** On a vu sur les isothermes d'adsorption que les cations multivalents sont préférentiellement adsorbés sur les sites échangeables des argiles et que leur taux d'adsorption est d'autant plus élevé que la force ionique de la solution environnante est faible. La comparaison des courbes de potentiels Zêta d'argiles sodiques et calciques montre que le potentiel de répulsion de la double couche diminue lorsqu'on augmente la force ionique [Figure 20].



**Figure 20:** Potentiel Zêta et Mobilité des particules de kaolinite dans des électrolytes de Sodium et de calcium pour des pH de 6,5 et 8,5 [Kia *et al.*, 1987].

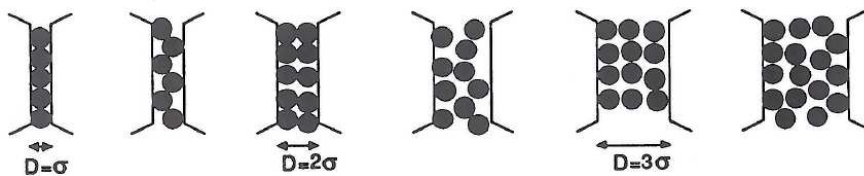
### II.4.1.3 Les forces non-DLVO.

Les forces structurales sont des forces à très courte-portée. Contrairement à celles de van der Waals et de la double couche, relativement faciles à exprimer, ce sont des forces mal connues qui interviennent lorsque le solvant (la saumure) ne peut plus être considéré comme un

continuum, c'est-à-dire que ses propriétés physiques (indice de réfraction, densité, constante diélectrique...) deviennent différentes de celles de la phase en volume.

Lorsque l'on s'intéresse à la masse volumique d'un liquide au voisinage d'une surface solide, on observe des oscillations d'une périodicité voisine de la taille des molécules. Ces phénomènes s'expliquent par des effets attractifs entre la paroi et les molécules du solvant ainsi que par la contrainte géométrique due à la présence de la paroi. La Figure 21 montre, pour des sphères rigides n'interagissant pas entre elles, les effets du réarrangement moléculaire lorsque la distance entre les deux parois diminue [Israelachvili, 1985]. On comprend les effets de variation de densité dans le fluide compressé lorsque les distances de séparation entre les deux films deviennent de l'ordre de quelques diamètres moléculaires.

D'autres forces non prises en compte par la théorie DLVO peuvent intervenir. Elles sont liées aux propriétés de surfaces (forces hydrophobes) ou à la polarité du solvant. L'étude de l'influence éventuelle de ces forces est un préalable à l'utilisation de la théorie DLVO.



**Figure 21 :** Modèle conceptuel de mise en évidence des variations de masse volumique à proximité de la surface. L'ordre de grandeur est le diamètre moléculaire [Israelachvili, 1985].

#### II.4.1.4 DLVO et équilibres interparticulaires.

L'étude de la résultante des forces qui s'exercent entre les particules colloïdales d'argiles dans une solution électrolyte permet de prédire leurs états de stabilité. Le potentiel total d'interaction dépend naturellement de tous les paramètres susceptibles de modifier les forces électriques de la double couche. Les plus importants d'entre eux sont : la force ionique, les types d'ions, la valence des cations, le pH, le potentiel de surface et la taille des particules.

- La force ionique modifie la longueur de Debye. L'importance du potentiel électrostatique est réduite en augmentant la force ionique [Figure 22]. On favorise alors l'agglomération des particules.
- Lorsque le potentiel de surface augmente à cause, par exemple, de l'augmentation des charges négatives à la surface des particules argileuses, on a une augmentation de la valeur absolue du potentiel de surface. L'énergie totale d'interaction augmente également défavorisant les phénomènes d'agrégation.
- L'effet de la taille des particules est plus difficile à mettre en évidence. D'une part, les potentiels de Van Der Waals et de la double couche augmentent toutes les deux avec le rayon des particules. On défavorise donc la formation d'agrégats en augmentant la taille des particules. Un autre effet est la variation du potentiel de surface. Vu la structure des argiles, on peut imaginer qu'une particule puisse avoir une charge négative en surface supérieure à celle d'une autre de plus petite taille à cause de l'augmentation des possibilités de substitution. Cet effet explique que plus les particules sont grosses plus les forces électrostatiques répulsives deviennent prépondérantes. L'augmentation de la taille des particules ne favorise donc pas la formation d'agrégats. D'autre part, les particules sont d'autant plus susceptibles de coaguler que leur taille est petite.

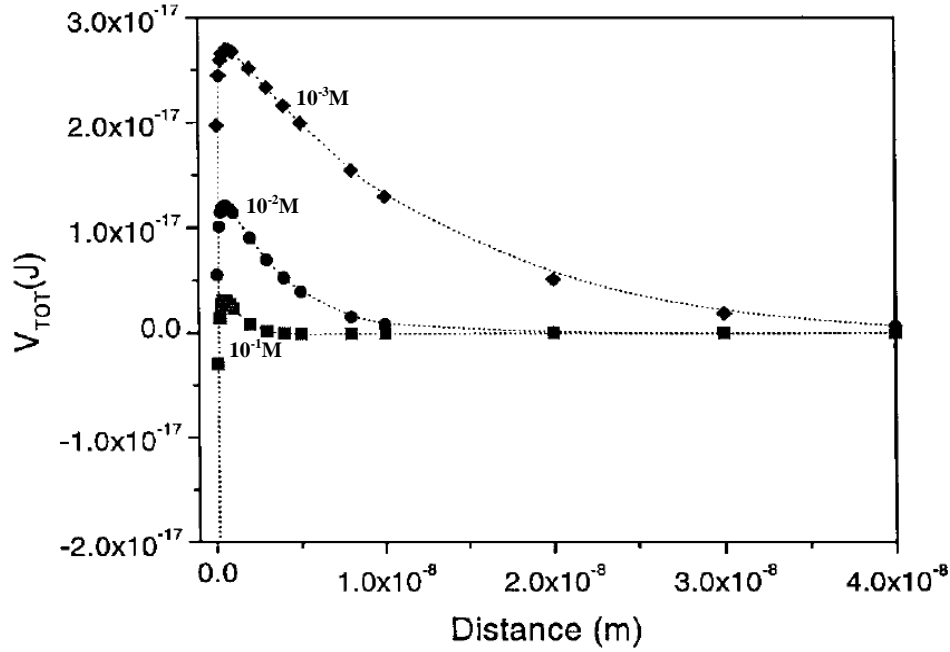


Figure 22 : Energie d'interaction totale entre particules colloïdales de Montmorillonite calculée avec la théorie DLVO, à plusieurs forces ioniques de  $\text{NaClO}_4$  [ $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}\text{M}$ ] : Le potentiel de surface est celui de Gouy-Chapman, la constante de Hamaker vaut  $6.10^{-20}\text{J}$  [Missana & Adell, 2000].

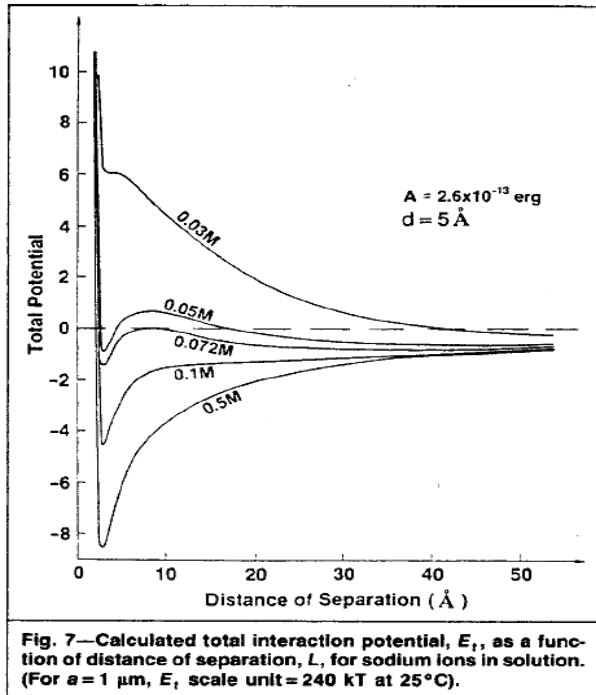


Fig. 7—Calculated total interaction potential,  $E_t$ , as a function of distance of separation,  $L$ , for sodium ions in solution. (For  $a = 1 \mu\text{m}$ ,  $E_t$  scale unit = 240 kT at  $25^\circ\text{C}$ ).

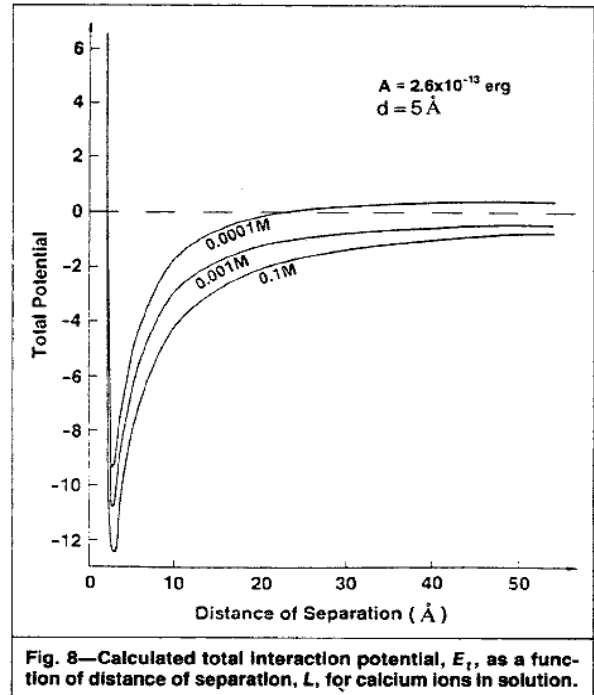


Fig. 8—Calculated total interaction potential,  $E_t$ , as a function of distance of separation,  $L$ , for calcium ions in solution.

Figure 23: Potentiel total d'interaction entre particules et la surface minérale des pores calculée avec la théorie DLVO pour un électrolyte monovalent [sodium] et divalent [calcium] [ $a = 1\mu\text{m}$ , unité = 240 kT à  $25^\circ\text{C}$ ] [Kia *et al.*, 1987].

#### II.4.1.5 Application aux milieux poreux argileux.

Lorsque les pores d'un grès comportant de l'argile sont à l'équilibre avec un électrolyte connu (force ionique, pH, types et valence des ions.), l'étude des comportements des différents composants du milieu poreux nécessite la prise en compte d'au moins deux types d'interactions. Les interactions argile/argile qui permettent de savoir si les argiles sont susceptibles d'être dispersées ou agglomérées. Les interactions surfaces de pores/argiles utiles pour la prédiction du décollement des particules argileuses initialement accrochées aux parois du pore. Les conditions de libération de fines ont été étudiées par [Khilar & Fogler, 1989] qui définissent une force ionique totale critique [CTIS] en dessous de laquelle des particules peuvent se détacher et migrer vers la solution. A cette valeur critique, les interactions entre les particules vérifient théoriquement deux conditions d'équilibre :

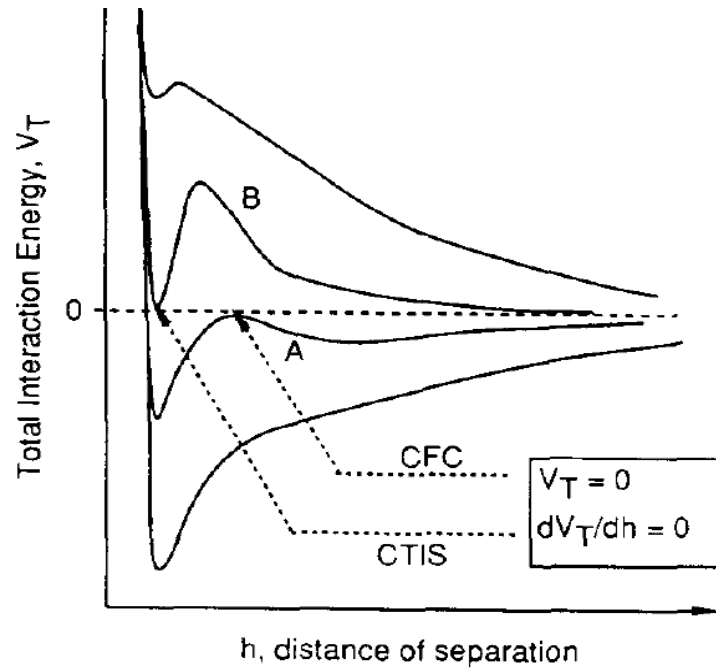
$$V_T = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\delta V_T}{\delta h} = 0 \quad (12)$$

$V_T$  = Potentiel total d'interaction.

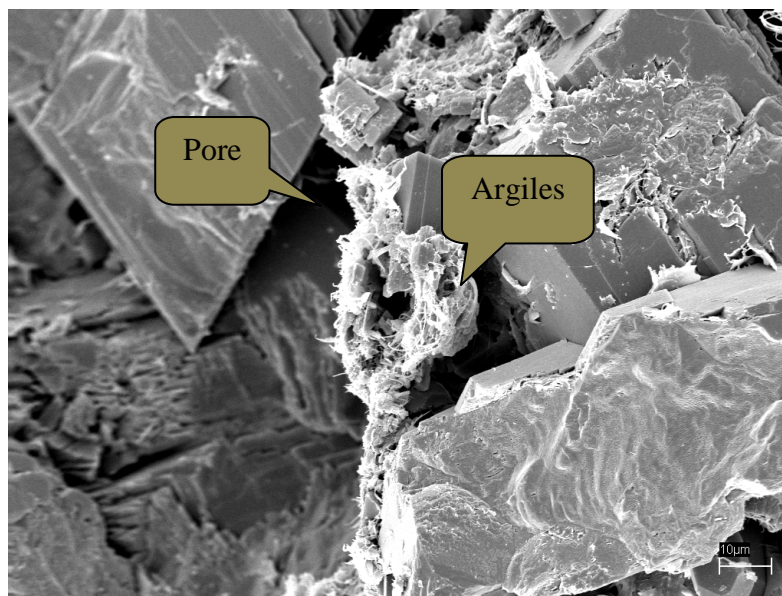
$h$  = distance entre la particule et la surface du pore.

La Figure 24 présente une courbe classique de potentiel entre les particules d'argile et la surface du pore des grès prédites par la théorie DLVO. On remarque que deux valeurs de forces ioniques vérifient les conditions critiques [Khilar & Folger, 1989]. Dans le cas de la courbe A, les valeurs de potentiel autour du point critique sont négatives. C'est un équilibre instable qui induit des difficultés pour les particules de se décoller des surfaces porales. A partir de la force ionique correspondante à la courbe B, par contre, le potentiel du minimum primaire est supérieur au potentiel dans la solution. C'est cette situation qui favorise le détachement des particules malgré une barrière de potentiel qui peut en ralentir la vitesse de détachement. On note par ailleurs que plus le pourcentage d'ions divalents dans l'électrolyte est grand, plus la CTIS est faible. L'augmentation du pourcentage d'ions divalents dans une solution augmente donc la dilution pour laquelle la CTIS est atteinte. Le détachement de particules a pour conséquences une diminution de la perméabilité du milieu poreux et un transport des particules fines qui pourraient se retrouver dans les effluents.



**Figure 24** : Profil de potentiel d'interaction entre particules. Sont mises en évidence les courbes (A et B) qui vérifient les conditions de détachement des particules. Ce détachement est favorisé en dessous de la force ionique correspondant à la courbe B [Khilar & Fogler, 1989].

Les interactions argile/argile peuvent être prédites de la même façon que celles argile/surface minérale. Quelques différences sont tout de même à noter :  
 Le potentiel de surface d'une particule d'argile est différent de celui d'une surface porale. Cette différence est liée essentiellement au fait que pour les surfaces minérales les seules sources de charge sont liées aux ionisations de surface donc dépendantes des propriétés de l'électrolyte alors que les argiles se chargent de plusieurs manières [charges permanentes et charges variables].



**Figure 25**: Image MEB d'un grès de Berea: Mise en évidence de particules argileuses qui tapissent les surfaces des pores [Source TOTAL CSTJF, 2007].





### III Propriétés de surface et Adhésion.

Ce chapitre est consacré à la description des propriétés interfaciales du système considéré. Après avoir donné une définition de la mouillabilité de la roche par rapport aux fluides, nous étudions les conditions de son altération et décrivons les réactions de surface qui y conduisent.

#### III.1 Définition de la mouillabilité.

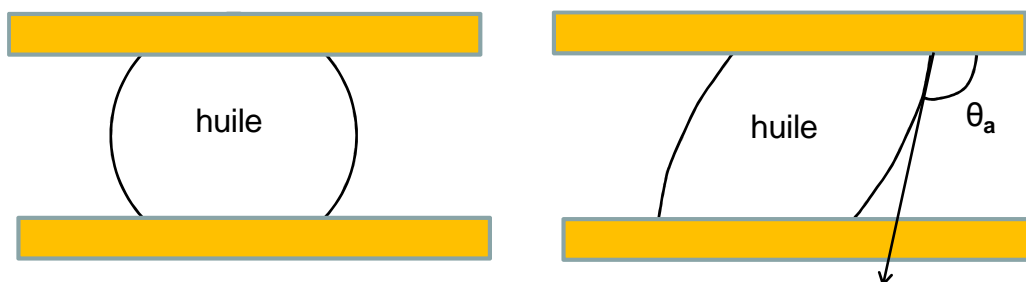
La mouillabilité à l'eau (par comparaison à l'huile) d'un échantillon de roche-réservoir est définie comme étant l'aptitude de ses pores à être recouverts préférentiellement par l'eau plutôt que par l'huile. Ce paramètre est reconnu comme étant déterminant dans la caractérisation des réservoirs. Il contrôle la distribution des fluides dans les pores et joue un rôle important dans les déplacements polyphasiques. Les réservoirs pétroliers sont généralement de mouillabilité intermédiaire [Cuiec, 2001]. En laboratoire, l'altération de la mouillabilité de grès d'affleurement permet de se mettre en conditions proches de celles des réservoirs. La modification de mouillabilité se fait par mise en contact prolongée des surfaces porales avec l'huile brute contenant des composés polaires. Les interactions entre le brut et les surfaces minérales modifient en effet les propriétés de surface de ces dernières vers une plus forte mouillabilité à l'huile. Une étude détaillée des interactions susceptibles d'aboutir à une modification de la mouillabilité a été faite par [Buckley, 1997].

Une revue détaillée des différentes techniques de mesure de ce paramètre est présentée par [Cuiec, 2001] avec, pour chaque méthode, des procédures expérimentales spécifiques. Les deux méthodes suivantes sont les plus utilisées:

#### III.1.1 Variation des angles à l'avancée et au recul.

La mouillabilité de l'échantillon peut être déterminée en mesurant les angles de contact à l'avancée ( $\theta_a$ ) et au recul ( $\theta_r$ ) entre l'huile et la roche. En pratique, ces angles sont mesurés en posant la goutte d'huile entre deux échantillons de roche plans, polis qui sont plongés dans la saumure. L'une des deux plaques est déplacée latéralement en laissant l'autre immobile. L'angle de contact à l'avancée ( $\theta_a$ ) est défini comme étant l'angle maximum entre la goutte et plaque à partir duquel l'interface huile/plaque commence à se déplacer. De la même manière, l'angle de contact au recul ( $\theta_r$ ) est l'angle minimum avant le déplacement de l'interface au recul [Figure 26].

L'inconvénient de cette méthode de mesure de mouillabilité est que les surfaces utilisées ne sont pas représentatives de la surface de la roche même si les résultats mettent clairement en évidence l'altération de la mouillabilité, ils peuvent difficilement rendre compte de la réalité des roches réservoir à cause des hétérogénéités qu'ils peuvent comporter.

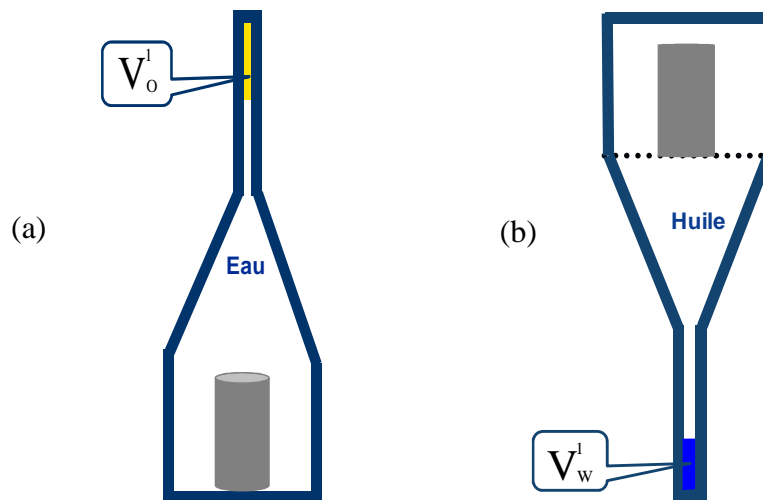


**Figure 26:** Représentation schématique du dispositif de mesure des angles de contact à l'avancée ( $\theta_a$ ) et au recul ( $\theta_r$ ).

### III.1.2 Méthode d'Amott-IFP.

La méthode d'Amott-IFP est reconnue comme étant la mieux adaptée pour les grès d'affleurement et est largement utilisée. Elle est retrouvée chez certains auteurs sous le nom d'Amott-Harvey. C'est la méthode que nous avons retenue pour nos expériences. Les étapes expérimentales préconisées par cette méthode pour déterminer la mouillabilité d'un échantillon de grès consolidé cylindrique sont les suivantes :

- Déplacement forcé de la saumure avec de l'huile minérale (ou brute) à débit constant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de production d'eau. On détermine ainsi saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ).
- Imbibition spontanée de l'échantillon dans la saumure. Enregistrement de la quantité d'huile récupérée ( $V_o^1$ ) [Figure 27.a].
- Déplacement forcé de l'huile par la saumure. Enregistrement la quantité d'huile récupérée ( $V_o^2$ ). On détermine ainsi le  $S_{or}$ , saturation résiduelle en huile.
- Immersion de l'échantillon dans l'huile minérale ; on enregistre le volume d'eau récupérée ( $V_w^1$ ) [Figure 27.b].
- Déplacement forcé de l'eau par l'huile. Enregistrement du volume d'eau récupérée ( $V_w^2$ ).



**Figure 27:** Représentation schématique des étapes d'imbibition spontanée (a) et d'immersion dans l'huile (b) lors du test de mouillabilité.

Cette procédure permet de calculer l'indice de mouillabilité  $I_{W-O}$  à partir des équations ci-dessous. Sa valeur est comprise entre -1 et 1 et traduit l'état de mouillabilité global de l'échantillon. La valeur 1 [resp. -1] signifie que le milieu est totalement mouillable à l'eau [resp. à l'huile].

$$I_W = \frac{V_W^1}{V_W^1 + V_W^2} \quad (13)$$

$$I_O = \frac{V_O^1}{V_O^1 + V_O^2} \quad (14)$$

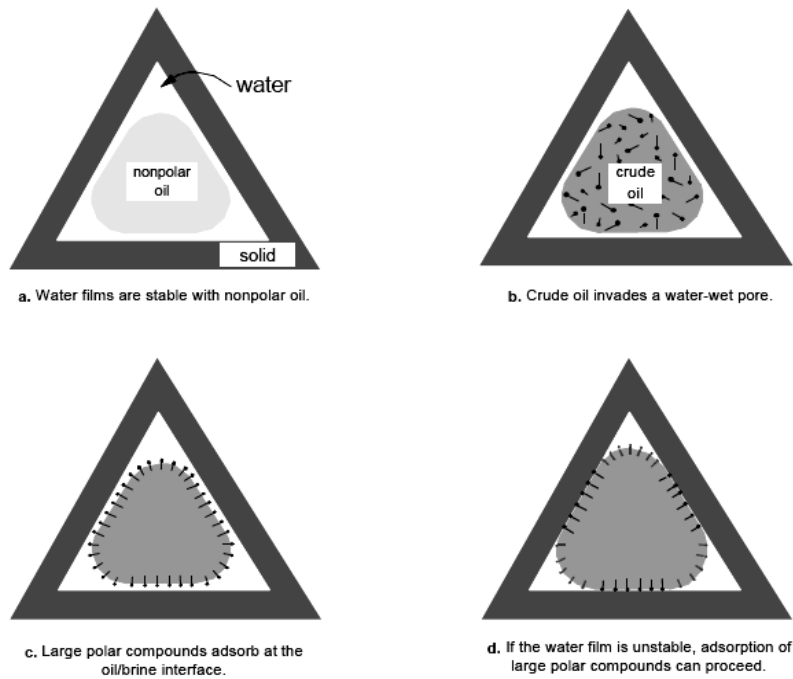
$$I_{W - O} = I_W - I_O \quad (15)$$

### ***III.2 Altération de la mouillabilité d'un grès d'affleurement***

Avant la migration des hydrocarbures des roches sédimentaires où ils sont formés vers les roches réservoir, ces dernières étaient uniquement au contact d'un aquifère et étaient mouillables à l'eau. Leur mouillabilité sera altérée avec le temps au contact de la matière organique sous l'effet de la pression et de la température. Les grès d'affleurement quant à eux, sont fortement mouillables à l'eau. En laboratoire, leur mouillabilité doit être modifiée vers une plus grande mouillabilité à l'huile pour simuler les conditions de réservoir. Cette altération de la mouillabilité se fait par contact prolongé des échantillons de roche avec l'huile brute contenant des composés polaires après le drainage de cette dernière jusqu'à atteindre une saturation irréductible en eau.

#### **III.2.1 Modèles conceptuels d'altération de la mouillabilité :**

Un modèle conceptuel à l'échelle du pore proposé par [Buckley, 1997] et [Buckley & Liu, 1998] permet d'identifier les étapes de cette altération. On voit sur la Figure 28.a que si l'huile injectée est un hydrocarbure pur ne contenant pas de composés polaires [résines, asphaltènes etc.], la mouillabilité n'est pas modifiée. Lorsque l'huile brute est injectée dans les pores, elle déplace l'eau initialement présente. Il se forme un mince film aqueux qui tapisse les surfaces minérales mouillables à l'eau. L'huile brute occupe le centre du pore [Figure 28.b]. Le film aqueux peut alors être dans un état stable, métastable ou instable dépendant des forces de surface aux deux interfaces. Ces forces sont liées aux propriétés de la saumure et de la nature des charges aux interfaces minéral/saumure et saumure/brut. L'étude de leurs équilibres par le biais des isothermes de potentiel d'interaction ou de pression de disjonction permet de prédire l'état du film pour des propriétés de saumure et de surfaces données.



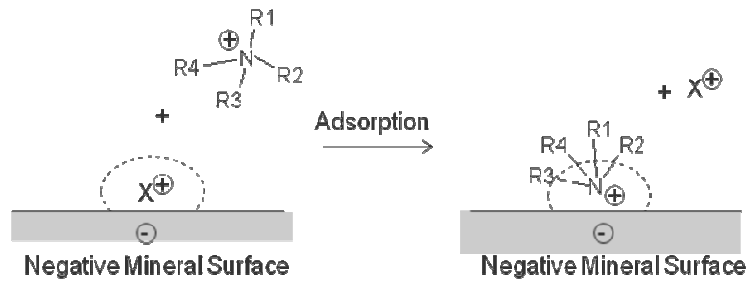
**Figure 28 :** Illustration des interactions Brut/Saumure/Roche. Lorsque l'huile s'infiltré dans les pores initialement saturés en eau, il se forme un mince film aqueux à la surface de ces derniers (a,b). Les composés polaires vont occuper l'interface avec la saumure (c). Dans les cas où le film est instable ou métastable, il peut se rompre à plusieurs endroits. Le contact entre l'huile et la surface minérale qui s'ensuit peut altérer la mouillabilité [Buckley, 1997].

### III.2.2 Mécanismes d'adsorption de l'huile brute sur les surfaces porales :

Les différents types d'adsorption des molécules organiques sur les minéraux ont été étudiés dans les sciences de la terre par [Sposito, 1989], [Amarsson & Keil, 2000] et [Sposito, 2008]. Les recherches menées dans le domaine pétrophysique se sont, elles, spécifiquement intéressées aux mécanismes d'adsorption des composés polaires des huiles brutes sur les surfaces porales [Buckley, 1997], [Lager *et al.*, 2006], [Boussour *et al.*, 2009]. Les principaux mécanismes d'adsorption de l'huile sur la roche et d'altération de la mouillabilité mis en évidence par [Buckley, 1997] sont le résultat d'expériences d'adhésion sur des surfaces lisses siliceuses. Ces derniers sont par la suite étendus aux milieux poreux. Les paramètres importants dans ce type d'interactions sont : les types d'argiles présentes et leur capacité d'échanges cationiques [CEC], le taux d'azote dans l'huile et le pouvoir solvant de l'huile par rapport aux molécules polaires qui la composent [Clementz, 1976]. Les principaux mécanismes évoqués dans la littérature comme étant susceptibles d'être affectés lors de l'injection d'eau de basse salinité sont les suivantes :

#### III.2.2.1 Echange cationique :

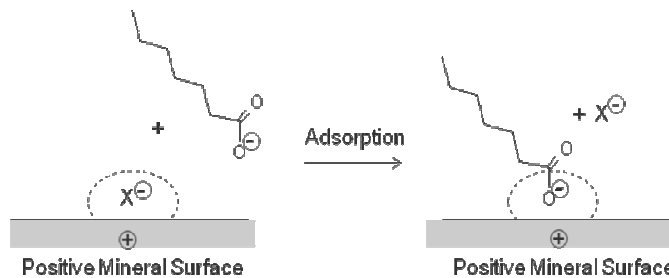
Il s'agit de la substitution de cations inorganiques, initialement adsorbés sur la surface minérale et associés à des charges négatives, par des cations organiques. Ces derniers sont à leur tour reliés à la surface minérale par des forces coulombiennes. Ce mécanisme est particulièrement important pour les cations adsorbés à la surface d'argiles négativement chargées de la famille des aluminosilicates. Ils sont plus efficaces pour les cations polyvalents et concernent les molécules organiques contenant des azotes quaternaires ou des anneaux hétérocycliques.



**Figure 29:** Représentation schématique du mécanisme d'échanges cationiques : X représente le cation inorganique substitué [Boussour *et al.*, 2009].

### III.2.2.2 Echange anionique :

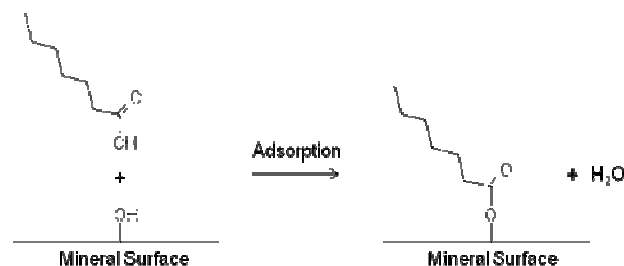
Il s'agit du même principe que les échanges cationiques sauf que cela concerne des surfaces chargées positivement. Dans ce cas, un anion inorganique est remplacé par un anion organique. L'anion de substitution est, à son tour, lié à la surface par une simple attraction coulombienne. Ce mécanisme concerne les milieux acides dont la fraction argileuse contient des oxydes métalliques, il est également plus efficace pour les cations polyvalents.



**Figure 30:** Représentation schématique du mécanisme d'échanges anioniques : X représente le cation inorganique substitué [Boussour *et al.*, 2009].

### III.2.2.3 Echange de ligand :

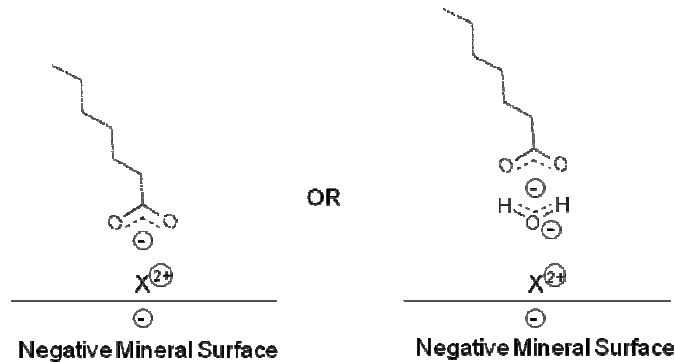
Ce mécanisme consiste en l'échange de groupes hydroxyles de la surface minérale avec des groupes hydroxyles [de l'acide carboxylique ou du phénol] de la matière organique. Les liaisons ioniques mises en jeu sont plus fortes que celles concernant les mécanismes d'échanges cationiques [ou anioniques] et les ponts cationiques. Ce mécanisme est le plus important lors de l'adsorption de substances humiques dans les sols. Il semble également important sur les couches hydroxylées des aluminosilicates. Les groupes hydroxyles sont, par ailleurs, en compétition avec l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$  lorsque ce dernier est présent dans le milieu.



**Figure 31:** Représentation schématique du mécanisme d'échange de ligand : libération d'une molécule d'eau [Boussour *et al.*, 2009].

### III.2.2.4 Pont cationique et pont aqueux :

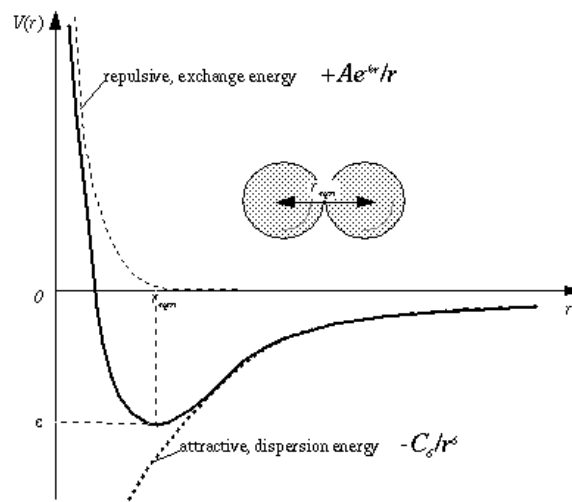
Le pont cationique et le pont aqueux sont deux mécanismes semblables. On parle de pont cationique lorsque les cations agissent comme un pont entre les charges négatives de la surface minérale et les composés anioniques [ou polaires] de la phase organique. Le pont cationique se transforme en pont aqueux lorsque les cations échangeables se présentent sous forme solvatée (l'ion magnésium par exemple). Il est à noter que les cations polyvalents sont plus efficaces pour ces types de liaisons même si cette polyvalence favorise leur présence sous forme solvatée.



**Figure 32:** Représentation schématique du mécanisme de pont cationique et de pont aqueux: les ions divalents favorisent les formes solvatées [Boussour *et al.*, 2009].

### III.2.2.5 Les interactions de van der Waals :

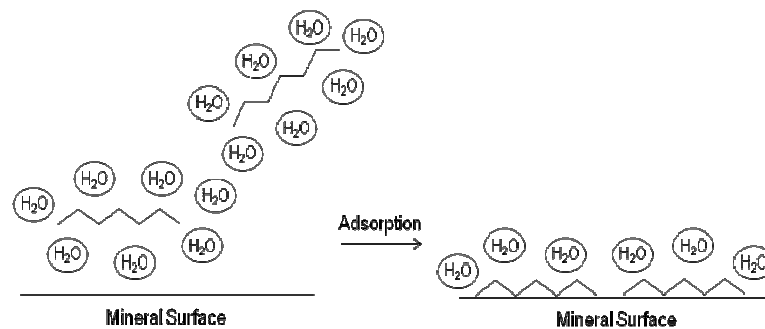
Les interactions de van der Waals sont susceptibles d'intervenir entre n'importe quelles surfaces. Ce sont des forces additives de courte portée entre des composés non polaires. Elles sont issues des interactions entre les atomes de la matière et deviennent significatives faces aux forces électrostatiques dans les zones de forte salinité à cause de la diminution de l'épaisseur de la double couche électronique.



**Figure 33:** Forces attractives de van der Waals en compétition avec les forces répulsives de la double couche [Boussour *et al.*, 2009].

### III.2.2.5 Les effets hydrophobes :

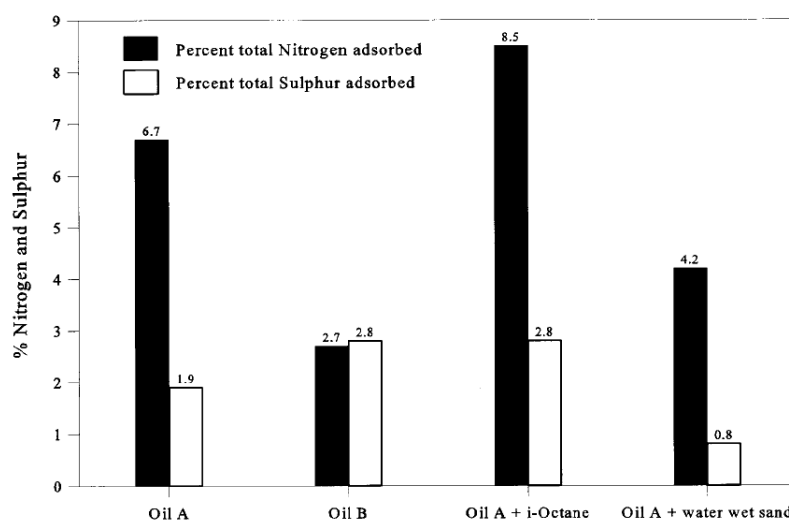
Ces effets concernent les composés organiques apolaires. Les molécules d'eau à proximité de ces composés ne peuvent créer des liaisons hydrogène avec eux. Par ailleurs les interactions électrostatiques entre ces composés apolaires et l'eau sont faibles devant les interactions entre ces composés et la surface minérale. La conséquence de ces propriétés est l'expulsion de ces composés apolaires de la phase aqueuse vers la surface minérale sur laquelle elle est adsorbée par des forces de van der Waals. L'adsorption de ces derniers conduit à un gain en entropie du système.



**Figure 34:** Effets hydrophobes des composés apolaires de l'huile : les composés organiques apolaires et la surface minérale sont liés par des forces de van der Waals [Boussour *et al.*, 2009].

### III.2.2.6 Précipitations à la surface :

En plus des mécanismes évoqués ci-dessus, il faut ajouter le mécanisme de précipitation de surface évoqué par [Buckley *et al.*, 1997]. Il concerne les asphaltènes et les résines. La précipitation de ces composants dépend du pouvoir solvant du brut par rapport à eux. Cette propriété est mise en évidence dans [Akhlq *et al.*, 1996] [Figure 35]. Moins le brut est un bon solvant pour ses asphaltènes et ses résines, plus ces dernières auront tendance à se précipiter à la surface.



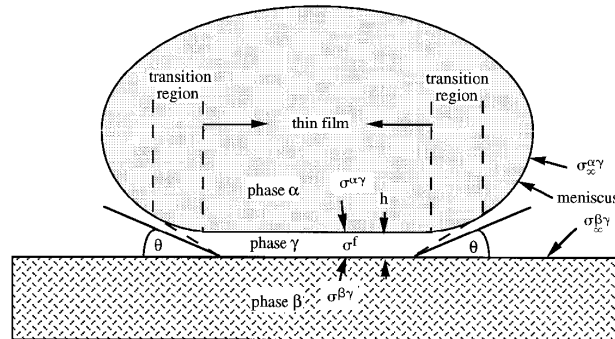
**Figure 35:** Mise en évidence de la précipitation de surface des composés polaires: en cas d'ajout d'isooctane dans le brut, le taux de composés azotés et sulfurés adsorbés augmente [Akhlq *et al.*, 1996].

### III.3 Conditions de stabilité du film mince aqueux.

Avant d'étudier les conditions de stabilité du film mince aqueux entre l'huile et la surface minérale, il est important d'introduire la notion de pression de disjonction qui traduit les effets des interactions entre deux surfaces rapprochées à une distance de l'ordre de la portée des forces de London-van der Waals, de la double couche électrique ou des forces structurales.

#### III.3.1 Notion de pression de disjonction :

Lorsque l'épaisseur du film mince séparant la phase  $\beta$  (solide) et la phase  $\alpha$  (organique) devient comparable à la portée des forces de surface, ses propriétés thermodynamiques ne sont plus celles de la saumure. Une pression externe nommée pression de disjonction est nécessaire pour maintenir le film à une certaine épaisseur  $h$ . Cette remarque a été faite pour la première fois par [Derjaguin & Kusakov, 1939]. Nous allons expliquer l'origine des forces internes du film et la pression de disjonction qui en résulte en se basant sur un système simple d'une goutte d'huile déposée sur une surface minérale en présence d'une phase  $\gamma$  (saumure).



**Figure 36:** Schéma d'une goutte d'huile déposée sur une surface minérale en présence d'une phase aqueuse mouillante [Basu & Sharma, 1996].

On note  $\alpha$  la phase organique,  $\beta$  la phase minérale et  $\gamma$  la phase aqueuse [saumure] et on considère que le film d'épaisseur  $h$  est en équilibre avec les deux autres phases du système. A l'équilibre, le saut de pression dans la région du ménisque responsable de la forme de la goutte est donné par l'équation :

$$P_{\alpha} - P_{\gamma} = \frac{2 \sigma^{\alpha\gamma} \cos \theta}{r} \quad (16)$$

$P_i$  = pression dans la phase  $i$

$\sigma^{\alpha\gamma}$  = tension interfaciale entre les phases  $\alpha$  et  $\gamma$

$1/r$  = courbure

Alors qu'à l'interface  $\alpha\gamma$ , dans la région du film plat, l'équilibre s'écrit :

$$P_{\alpha} - P_{\gamma} = 0 \quad (\text{courbure nulle}) \quad (17)$$

Soit  $P_f$ , la pression apparente dans le film (pression homogène dans le film si ce dernier était infiniment épais). Si  $P_{\gamma}$  était égale à  $P_f$  au niveau du film plat, la pression exercée par la phase huile serait moins forte dans la région du ménisque que dans celle du film plat. Il n'y aurait donc



pas d'équilibre entre le film et le ménisque. Les molécules du film auraient donc tendance à migrer vers les ménisques. Ce qui n'est pas le cas. On définit donc dans le modèle de pression de disjonction, une pression  $\Pi$  vérifiant l'équation :

$$\Pi = P_f - P_\gamma \quad (18)$$

Elle est égale à la pression supplémentaire qu'il faut appliquer à la surface du film pour le maintenir à une épaisseur  $h$ . D'où l'équation générale de l'équilibre appelée équation augmentée de Young-Laplace :

$$P_\alpha - P_\gamma = \Pi + \frac{2 \sigma^{\alpha\gamma} \cos \theta}{r} \quad (19)$$

La pression de disjonction apparaît lorsqu'on atteint des épaisseurs de film de l'ordre de la portée des potentiels d'interactions. Elle a pour origine les interactions entre les 2 interfaces minéral/saumure et saumure/huile. Ces interactions sont de trois types [Churaev & Hirasaki, 1985], [Hirasaki, 1991].

- Les interactions de London-van der Waals,
- Les interactions de la double couche électrique,
- Les interactions engendrées par la modification de structure du liquide formant le film et par le phénomène de solvation.

L'étude de la stabilité du film mince émane de la théorie DLVO. Le système ici est différent de ceux utilisés classiquement pour l'étude de la stabilité des colloïdes ou de la libération des fines. Les surfaces des particules correspondent aux deux interfaces. Les expressions des potentiels sont décrites par [Gregory, 1981] puis reprises par plusieurs auteurs [Hirasaki, 1991], [Valat, 1994], [Schembre et al., 2006] : Les composantes de London-van der Waals qui tiennent compte des effets de retard et de la double couche sont données par les équations suivantes :

$$\Pi_{VDW} = - \frac{A_H \left( 15,96 \frac{h}{\lambda} + 2 \right)}{12 \pi h^3 \left( 1 + 5,32 \frac{h}{\lambda} \right)^2} \quad (20)$$

avec

$A_H$  = constante de Hamaker du système,

$\lambda$  = longueur d'onde de London ( $\sim 100$  nm),

$h$  = épaisseur du film.

$$\Pi_{EDL} = n_b kT \frac{\Phi_{r1} \Phi_{r2} \cosh(\kappa h) - \Phi_{r1}^2 - \Phi_{r2}^2}{\sin(\kappa h)^2} \quad (21)$$

avec

$$\Phi_{ri} = \frac{e\zeta_i}{kT} \quad (22)$$

$n_b$  = densité ionique totale de la solution en volume,

$k$  = constante de Boltzmann ( $1,381 \cdot 10^{-23}$  J/K).

$\zeta_i$  = potentiel Zeta de la surface  $i$ .

L'étude de la stabilité du film se fait de la même manière que pour les particules colloïdales en traçant les isothermes de pression de disjonction, appelés également potentiel total d'interaction. Leur tracé nécessite la connaissance de la constante de Hamaker du système ainsi que des potentiels Zêta aux deux interfaces.

### III.3.2 Constante de Hamaker du système :

Dans le cas de deux interfaces planes interagissant à travers une troisième phase, la moyenne géométrique est utilisée pour calculer la constante de Hamaker du système. En notant  $s$  la phase solide,  $w$  la phase aqueuse,  $k$  la phase huile, la constante de Hamaker du système est donnée par la combinaison suivante :

$$A_{swk} = \left( \sqrt{A_s} - \sqrt{A_w} \right) \left( \sqrt{A_k} - \sqrt{A_w} \right) \quad (23)$$

$A_{swk}$  = constante de Hamaker du système.

$A_i$  = constante de Hamaker de la phase  $i$  dans le vide ( $i = s, w, k$ ).

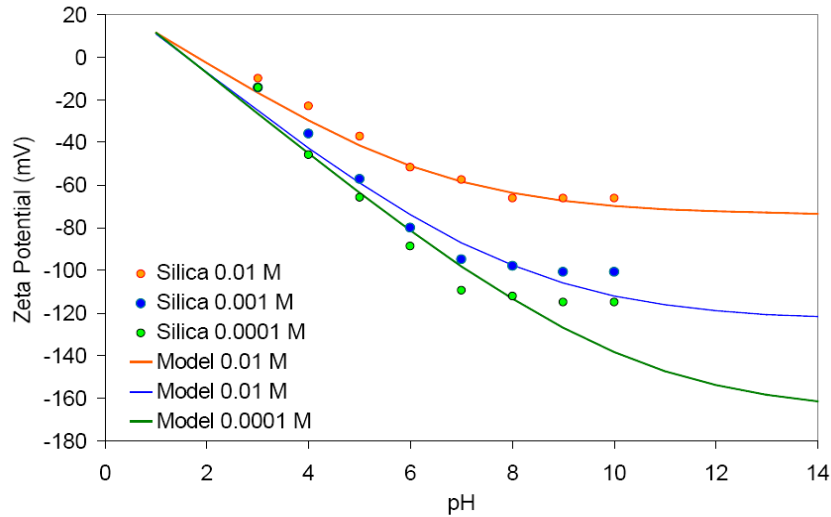
NB : La constante de Hamaker du système surface siliceuse/huile brut séparés par un film aqueux est d'environ  $10^{-20}$  J [Hirasaki, 1991], [Takamura & Chow, 1983].

### III.3.3 Potentiels de surface :

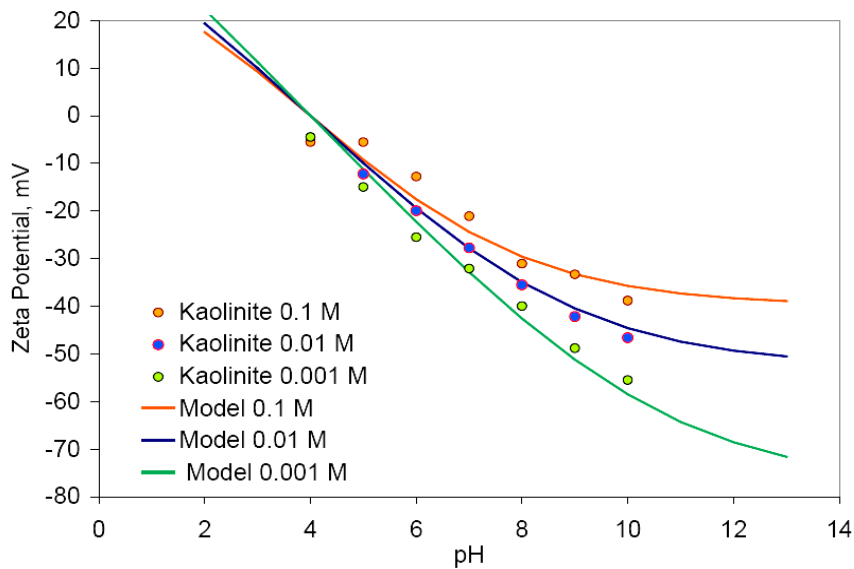
Comme dans l'étude de la stabilité des colloïdes, il est important de faire la différence entre les argiles et les autres composants du milieu poreux du fait de leurs différences de propriétés de surface. Figure 37, Figure 38 et Figure 39 donnent les courbes théoriques et expérimentales du potentiel Zêta pour les surfaces minérales siliceuses et argileuses [Berli, 2003] [Vane & Zhang, 1997] et celles du brut Moutray obtenues par [Buckley et al., 1989]. La saumure de référence est une saumure synthétique de réservoir. Pour une saumure de force ionique de 0,01M et de pH 8, le potentiel Zêta de la kaolinite est d'environ -35 mV, celui de la surface siliceuse est de -65 mV et celui de l'huile brute est de -75 mV. On peut remarquer que :

- Pour toutes les surfaces, le potentiel Zêta augmente lorsqu'on diminue la force ionique. Il augmente également avec le pH.

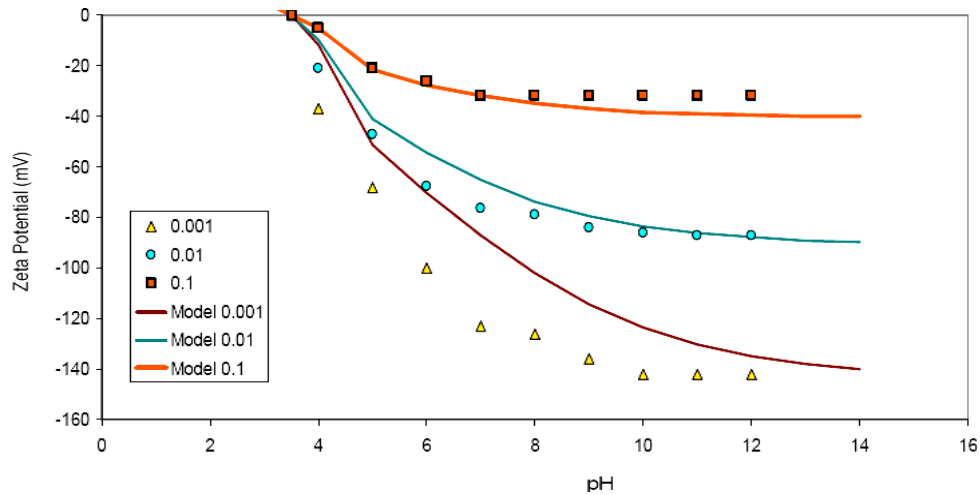
- Les points isoélectriques des surfaces sont en dessous de  $\text{pH} = 4$ . Au-delà, toutes les surfaces sont chargées négativement. Ce qui veut dire que dans la plupart des cas, les deux interfaces auront tendance à s'attirer,
- La surface de la kaolinite est faiblement chargée.



**Figure 37:** Courbe de Potentiel Zêta de la surface minérale siliceuse en fonction du pH et de la force ionique [Berli *et al.*, 2003].



**Figure 38:** Courbe de Potentiel Zêta de la kaolinite en fonction du pH et de la force ionique [Vane & Zhang, 1997].



**Figure 39:** Courbe de Potentiel Zêta de l'huile brute Moutray en fonction du pH et de la force ionique [Buckley *et al.*, 1989].

### III.3.4 Conditions de stabilité du film :

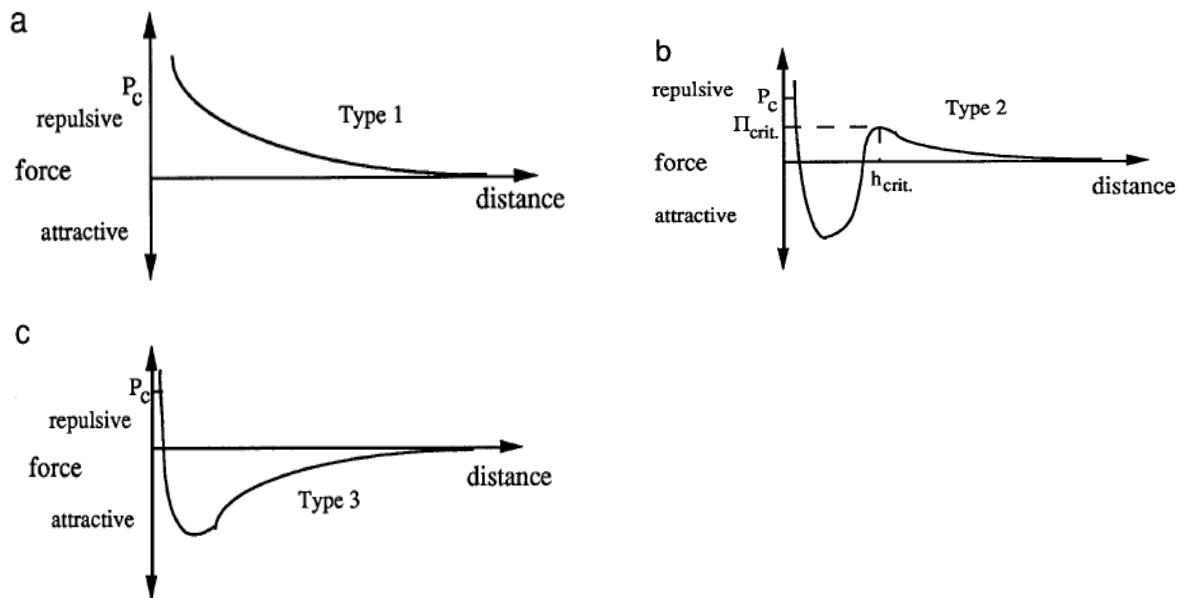
Le film mince aqueux joue un rôle essentiel dans les interactions entre les phases. La présence d'un film épais entre l'huile et la surface de la roche empêche les composés polaires de l'huile (résines, asphaltènes) de venir au contact de la roche et de modifier la mouillabilité. En effet, la pression de disjonction est liée à la mouillabilité par l'équation suivante [Basu & Sharma, 1996]:

$$\cos \theta = 1 + \frac{1}{\sigma_{\infty} \alpha \gamma} \int_0^{P_c} h \, d\pi \quad (24)$$

$\theta$  est l'angle de contact entre le ménisque et la surface, il s'agit d'un indicateur de la mouillabilité de la surface par rapport à l'huile [voir Figure 36].  $P_c$  est la pression capillaire entre l'huile et la saumure.

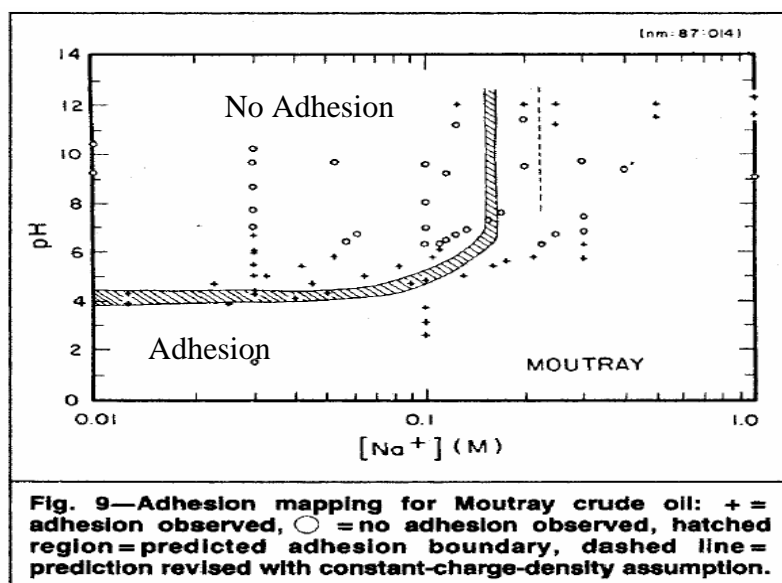
Les isothermes de pression de disjonction permettent de déterminer les pressions capillaires à partir desquelles le film peut être déstabilisé et donc l'altération de la mouillabilité peut avoir lieu. Au regard de l'équation ci-dessus, trois cas sont alors possibles suivant les propriétés des phases du système [Figure 40]:

- Si l'isotherme de pression de disjonction est dans le cas (a), l'intégrale de l'équation est positive, l'angle  $\theta$  est alors nul. Dans ce cas le film aqueux est stable.
- Si on est dans le cas (b), le film est dans un état dit métastable. Il peut être déstabilisé dans certaines conditions. D'une part l'angle de contact  $\theta$  doit être supérieur à  $90^\circ$  et la pression capillaire entre les phases huile et eau supérieure à la pression de disjonction critique  $\Pi_{crit}$ .
- Si on est dans le cas (c),  $\theta$  est supérieur à  $180^\circ$ , le film est dans un état instable. L'altération de la mouillabilité se fait spontanément.



**Figure 40:** Différents cas d'isothermes de pression de disjonction, mise en évidence des zones stable, métastable et instable [Basu & Sharma, 1996].

Les zones stable, instable et métastable d'un système huile/saumure/roche sont représentées dans la Figure 41. Les variables sont le pH et la force ionique.



**Figure 41:** Isotherme de pression de disjonction, mise en évidence des zone stable, métastable et instable en fonction du pH et de la force ionique [Buckley *et al.*, 1989].

On a vu dans cette partie que l'altération de la mouillabilité d'un grès d'affleurement est un processus complexe qui allie déstabilisation du film aqueux et réactions de surface. Pour que ces réactions puissent avoir lieu, le système doit se trouver dans les zones instable ou métastable de l'isotherme de pression de disjonction dépendant du pH et de la salinité. Lorsque le système est dans la zone stable, en l'absence de composés polaires dans l'huile ou pour les très faibles concentrations par exemple, l'altération de la mouillabilité de la surface est défavorisée voire impossible à réaliser.



## IV Injection d'eau de basse salinité : Etude bibliographique

Beaucoup de résultats de travaux effectués en laboratoire ou sur champ mettent en évidence les influences que peuvent avoir la force ionique et la composition des fluides sur la récupération finale d'huile. Plus particulièrement, l'injection d'eau de basse salinité peut, dans certains cas, conduire à des gains de récupération aussi bien en mode secondaire que tertiaire. La compréhension des mécanismes mis en jeu est d'autant plus importante que des contre-exemples existent. Les premiers travaux trouvés dans la littérature qui évoquent ces phénomènes datent des années 1960 [Bernard, 1967]. Les premières études poussées sur la capacité de l'injection d'eau de basse salinité à devenir une méthode EOR ont cependant commencé dans les années 1990 par l'équipe de N. Morrow [Jadhunandan & Morrow 1991, 1995], [Yildiz *et al.*, 1996], [Tang & Morrow, 1999]. Plus récemment, BP a lancé une campagne expérimentale sur le sujet et propose des mécanismes susceptibles d'expliquer ces résultats [Mc Guire *et al.*, 2005], [Lager *et al.*, 2006]. Si l'on considère l'ensemble des travaux publiés, on se rend compte que beaucoup de paramètres ont été mis en avant pour expliquer le gain en production: nature et taux d'argiles, propriétés de la roche, force ionique des électrolytes, valence des ions, modification de la mouillabilité, augmentation du pH, réduction de la perméabilité relative en eau, propriétés de l'huile (TAN, TBN), saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ), températures de vieillissement et de déplacement, etc. Tous ces paramètres sont liés et participent, à priori, aux interactions Brut/Saumure/Roche (*COBR interactions*). Dans cette partie, nous faisons une analyse des résultats publiés dans la littérature notamment les dépendances constatées entre la récupération additionnelle et ces paramètres pétrophysiques.

### IV.1 Analyse des résultats de la littérature

#### IV.1.1 Saumures résidente et d'injection :

##### IV.1.1.1 Concentration de la saumure résidente :

Les travaux effectués par [Tang & Morrow, 1997] montrent une influence de la concentration de la saumure résidente sur les récupérations lors d'expériences d'imbibition spontanée et de balayage secondaire. En balayage secondaire, ils notent une augmentation de 15% de l'huile récupérée entre l'expérience où la saumure résidente est identique à la saumure injectée (24g/l) et celle où la saumure résidente (2,4g/l) est dix fois plus diluée que la saumure injectée [Figure 43].

Cette augmentation est de 25% lorsque la saumure résidente est diluée cent fois (0,24g/l) par rapport à la saumure d'injection. Les expériences d'imbibition spontanée avec des saumures résidentes plus ou moins concentrées suivent les mêmes tendances mais les augmentations de récupération sont plus faibles [Figure 42]. Cette expérience montre que les états de mouillabilité sont différents à la fin du vieillissement selon que l'eau irréductible est à 24, 2,4 ou 0,24g/l. Cette mouillabilité à l'eau semble plus altérée pour la concentration la plus forte (24g/l) que pour les faibles concentrations (2,4 ou 0,24g/l). Elle est cohérente avec l'équilibre des forces de la théorie DLVO. En effet, l'amplitude de la pression de disjonction est plus faible à cette concentration favorisant les ruptures de film qui conduisent à l'altération de la mouillabilité [Figure 44].

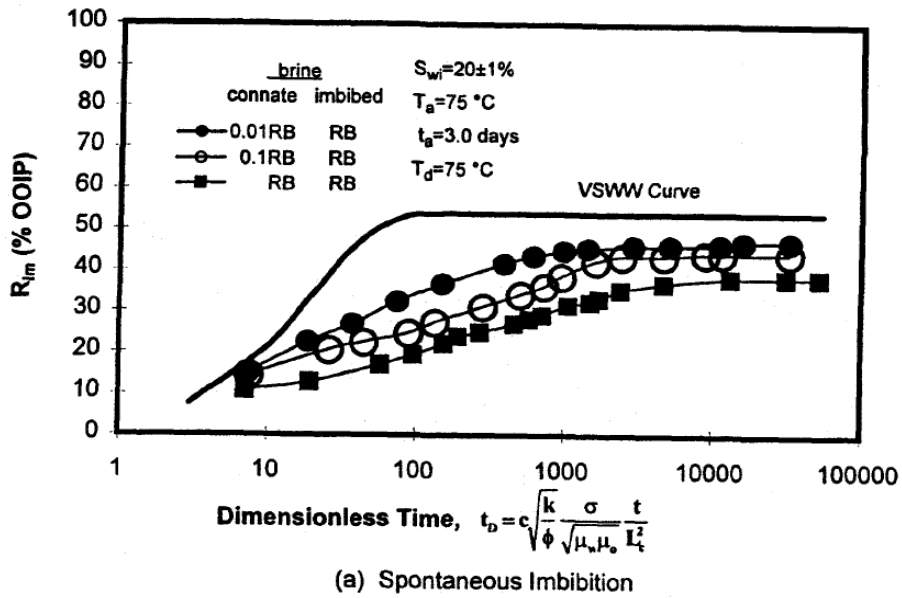


Figure 42 : Influence de la salinité de la saumure résidente sur le déplacement des hydrocarbures en imbibition spontanée [Tang & Morrow, 1997].

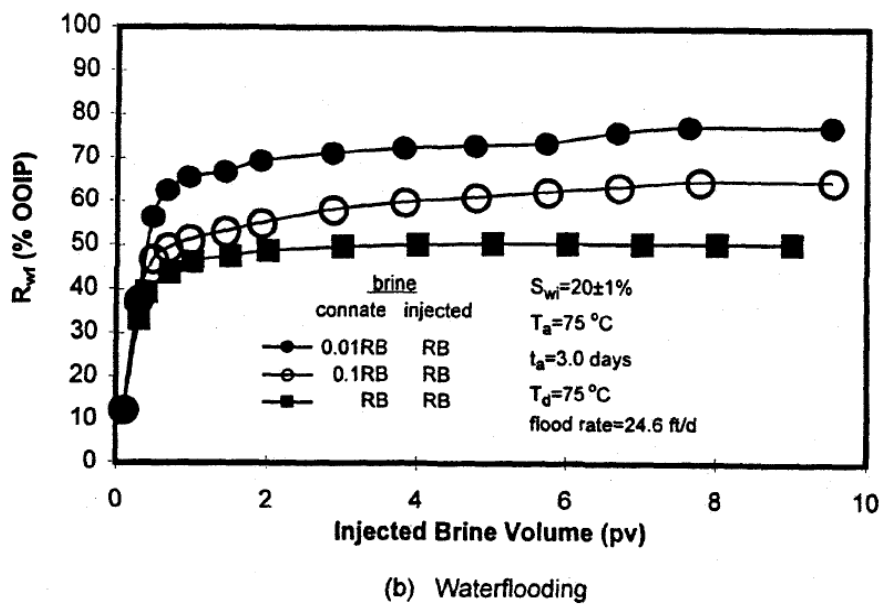
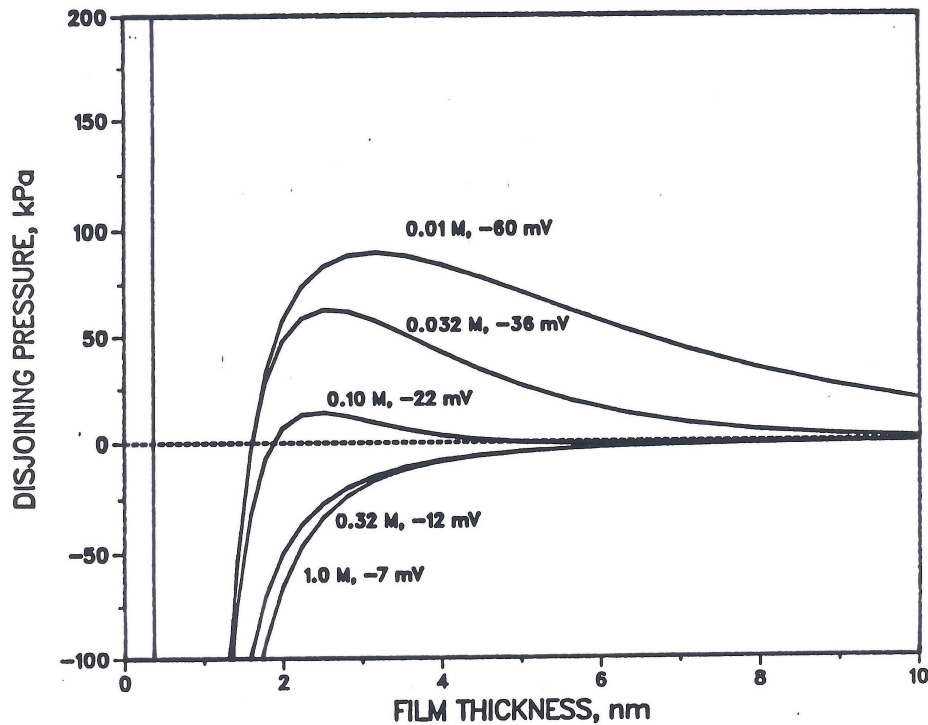


Figure 43 : Influence de la salinité de la saumure résidente sur le déplacement des hydrocarbures en balayage secondaire [Tang & Morrow, 1997].



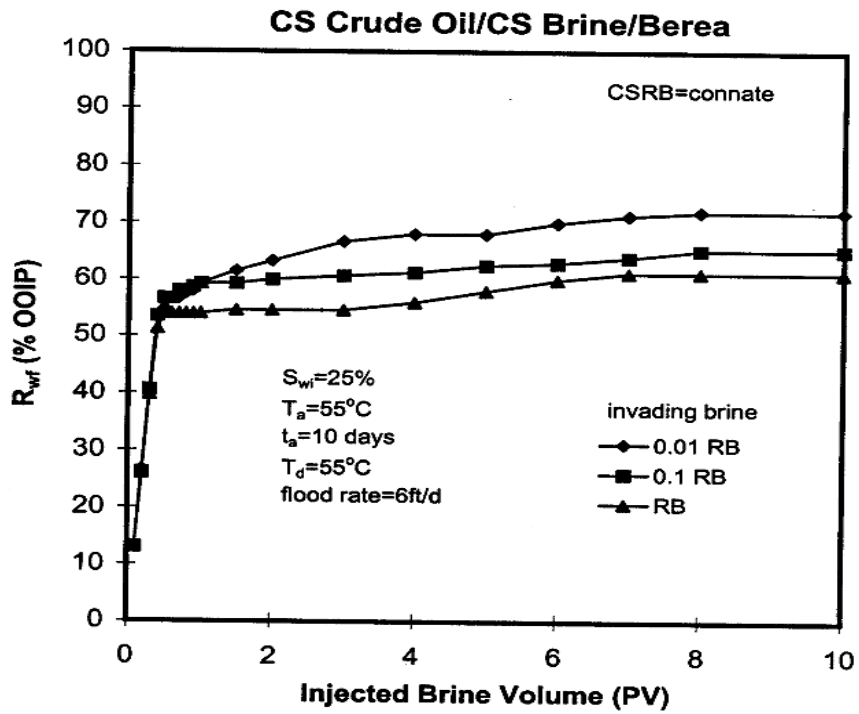


**Figure 44 :** Evolution des isothermes de pression de disjonction en fonction de la force ionique de la saumure constituant le film,  $0,1 \text{ ion/nm}^2$ ,  $A_H = 1.E-20J$ . [Hirasaki, 1991].

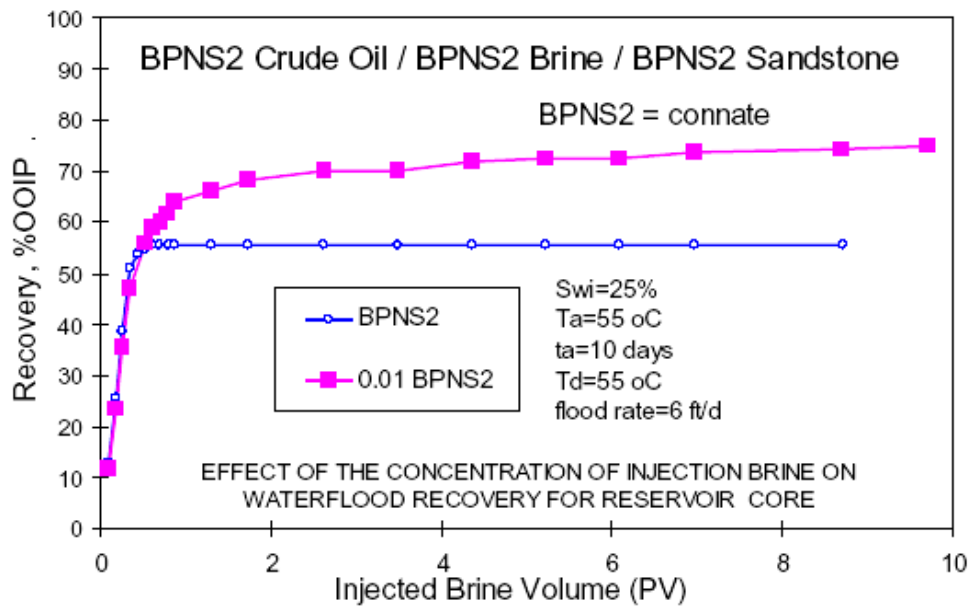
#### IV.1.1.2 Concentration de la saumure d'injection : balayage secondaire

Les résultats d'expériences de balayages tertiaires issus de la littérature mettent en évidence des taux de récupération en huile plus importants lors de l'injection d'eau peu salée. Les expériences de balayage secondaires effectuées par [Tang & Morrow, 1998] et reprises sur la Figures 45 montrent une augmentation de la récupération secondaire entre 10 et 20% lorsque la saumure d'injection est diluée cent fois. Cette augmentation se situe entre 3 et 4% lorsque la dilution n'est que de dix fois par rapport à la saumure résidente. Ce résultat montre l'influence que peut avoir la concentration de la saumure injectée sur la récupération d'hydrocarbures en balayage secondaire notamment lorsque de faibles concentrations sont atteintes. La Figure 46 montre également une augmentation du taux de récupération d'hydrocarbure qui est autour de 20% entre le balayage secondaire avec la saumure résidente est celui avec la saumure résidente diluée cent fois. Ces observations sont valides pour des saumures complexes ou pour des saumures monocationiques.

Ces résultats sont interprétés comme une variation de l'état de mouillabilité des surfaces porales qui deviennent plus mouillables à l'eau pour les faibles concentrations. Ces résultats ne sont malheureusement pas souvent accompagnés des évolutions de la perméabilité, du pH et des concentrations ioniques lors des balayages, ce qui aurait permis de mieux comprendre la réaction du milieu aux différentes concentrations.



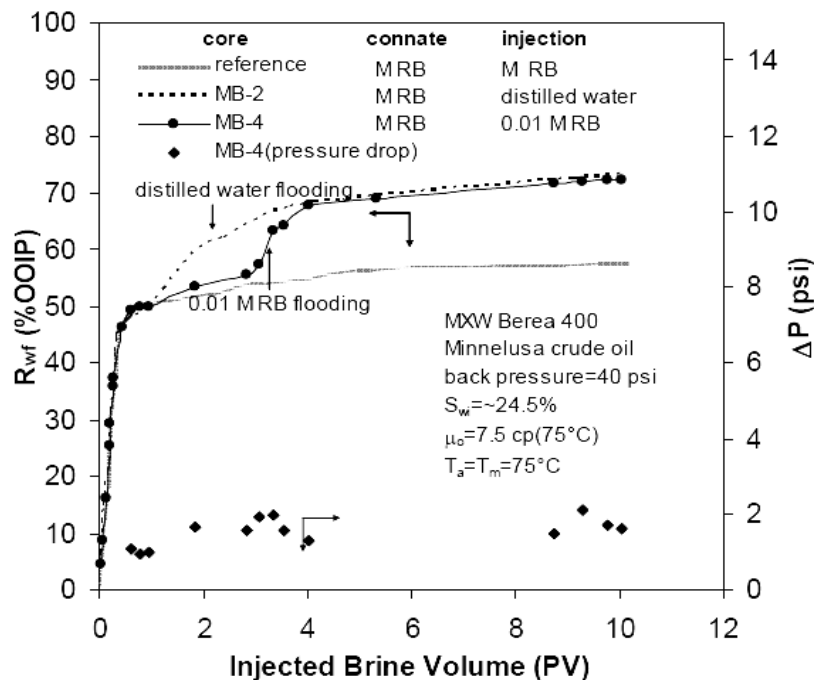
**Figure 45 :** Influence de la salinité de la saumure injectée sur le déplacement secondaire des hydrocarbures [Tang & Morrow, 1998].



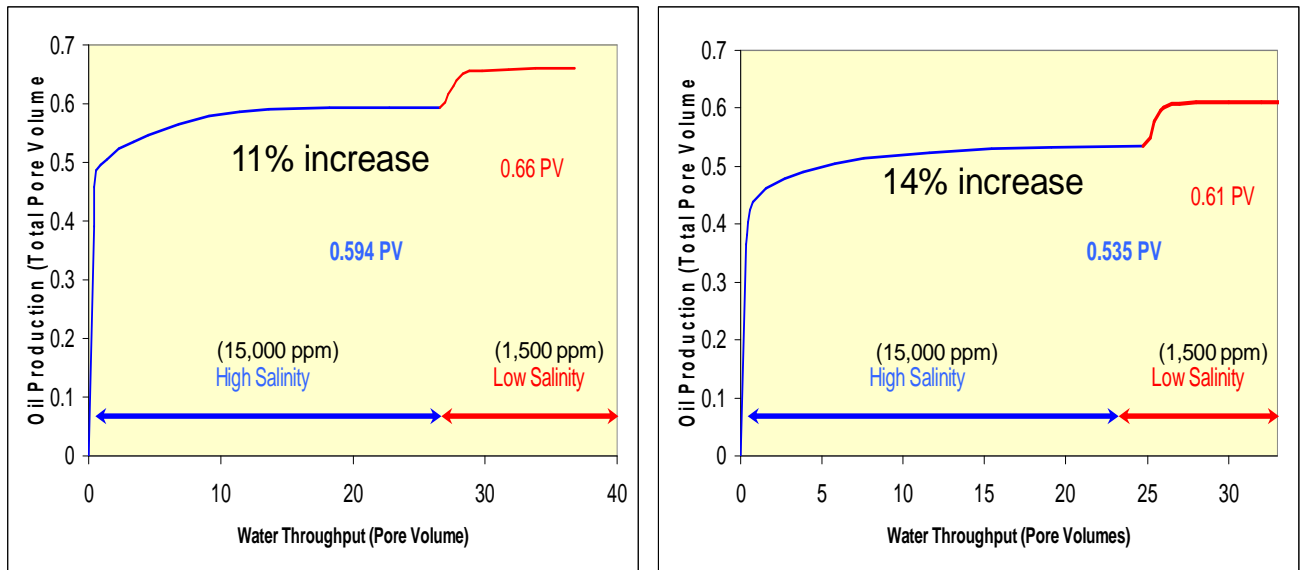
**Figure 46 :** Influence de la salinité de la saumure injectée sur le déplacement secondaire des hydrocarbures [Mc Guire *et al.*, 2005].

### IV.1.1.3 Concentration de la saumure d'injection : balayage tertiaire

Beaucoup de résultats publiés dans la littérature ont également mis en évidence des reprises de production lors de balayages tertiaires à l'eau peu salée. La Figure 47 montre des gains de récupération autour de 20% de l'huile initialement en place. Cependant des contradictions existent sur les conditions de cette reprise de production. Certains auteurs mettent en évidence des reprises de production presque immédiates (au bout de 0,6 VP pour [Webb *et al.*, 2005]) alors que pour d'autres la reprise de production a lieu plus tard (2 à 3 VP). Ces récupérations additionnelles d'huile par injection tertiaire d'eau douce s'accompagnent généralement d'une augmentation du pH de la phase aqueuse et d'une réduction de la perméabilité relative. D'autres résultats publiés dans la littérature montrent au contraire des récupérations additionnelles sans augmentation du pH ou réduction significative de la perméabilité. Nous verrons également plus loin que, pour certaines expériences, le balayage tertiaire à l'eau douce n'a pas permis d'améliorer la récupération d'hydrocarbure. Cette inefficacité de l'injection d'eau peu salée est, dans certains cas observés lors d'expériences de balayage secondaire à l'eau douce.



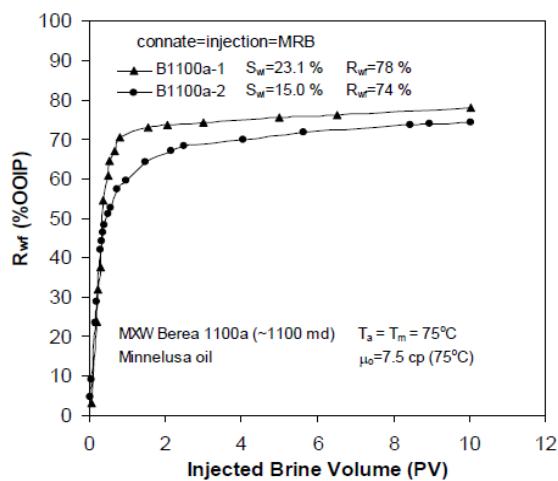
**Figure 47 :** Influence de la salinité de la saumure injectée sur le déplacement tertiaire des hydrocarbures [Zhang & Morrow, 2006].



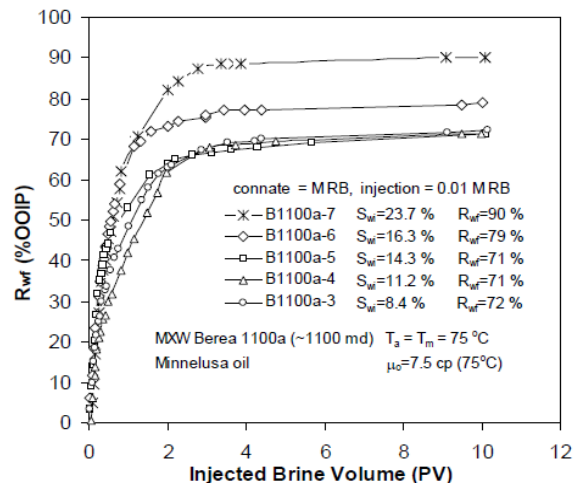
**Figure 48** : Influence de la salinité de la saumure injectée sur le déplacement tertiaire des hydrocarbures [Webb *et al.*, 2005]

#### IV.1.2 Saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ) :

Les expériences effectuées par [Zhang & Morrow, 2006] montrent des taux de récupération d'huile brute qui croissent avec la saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ) pour des grès de perméabilités variables. Ces gains de récupération augmentent de 7 à 13% lorsque la valeur de  $S_{wi}$  passe de 13 à 27%. La diminution de  $S_{wi}$  correspond en effet à une augmentation de la pression capillaire. Cette augmentation de pression capillaire est favorable au franchissement de la barrière de potentiel qui maintient la stabilité du film aqueux.



(a) Injection of reservoir brine



(b) Injection of low salinity brine

**Figure 49** : Influence de la saturation initiale en eau ( $S_{wi}$ ) sur la récupération de l'huile : l'eau injectée est diluée (b) ou non diluée (a) [Zhang & Morrow, 2006].

### IV.1.3 Valence des cations :

Les expériences d'imbibition spontanée reprises sur la Figure 50 semblent montrer que, pour des conditions de vieillissement identiques, plus la valence des cations de la saumure résidente ou d'imbibition est grande, moins on récupère d'huile en imbibition spontanée [Tang & Morrow, 1999]. Ces expériences peuvent traduire une plus importante altération de la mouillabilité en présence d'ions divalents. Cette observation est cohérente avec la théorie DLVO appliquée aux interfaces huile/saumure et saumure/roche. En effet, les potentiels Zêta à ces interfaces diminuent lorsqu'on augmente la valence des cations de la phase aqueuse. La diminution des potentiels Zeta aux interfaces joue sur l'équilibre des forces en défavorisant les forces répulsives de la double couche électrostatique. L'équilibre est donc déplacé vers de plus fortes attractions favorables à l'altération de la mouillabilité à l'eau.

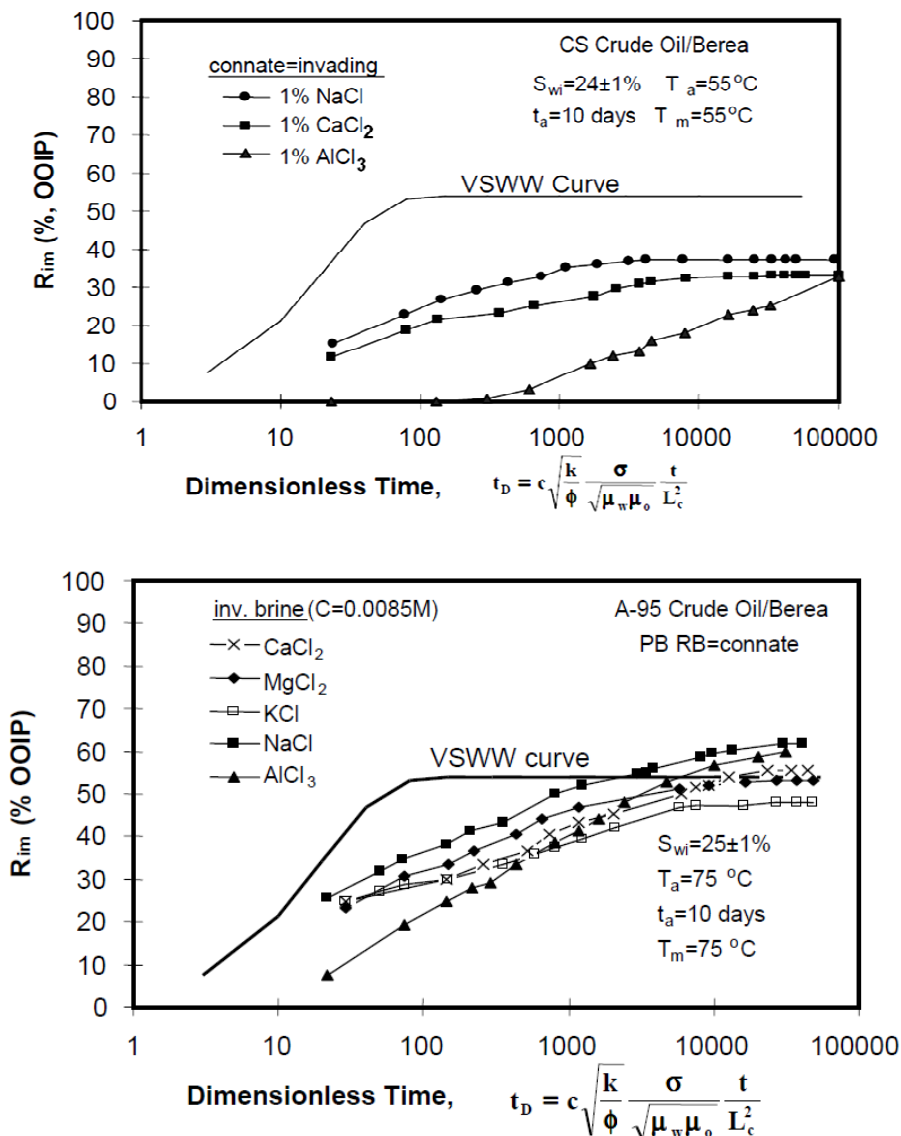


Figure 50 : Influence de la valence des cations sur le déplacement de l'huile brute en imbibition spontanée [Tang & Morrow, 1999]

Le rôle de la valence des ions est expliqué par [Yildiz & Morrow, 1995]. En comparant des déplacements forcés dans des grés de Berea de perméabilité moyenne (613-830mD), du brut Moutray, et deux solutions de forces ioniques égales (Solution 1 : 4% NaCl + 0,5% CaCl<sub>2</sub>. Solution 2 : 2% CaCl<sub>2</sub>), ils font les observations suivantes :

- Lorsque la saumure résidente est la même que la saumure injectée, 5,5% d'huile de plus est récupéré avec la solution 2 (2% CaCl<sub>2</sub>) qu'avec la solution 1 (4% NaCl + 0,5% CaCl<sub>2</sub>).
- Le gain de récupération est négligeable en balayage tertiaire lorsque la solution 2 est la solution résidente et que l'on injecte successivement la solution 2 (2,1 volumes de pores) puis la solution 1 (7,6 VP).
- Inversement un gain de récupération de 2,9% est noté lorsque la solution 1 est la solution résidente et que l'on injecte successivement la solution 1 (1,8 PV) puis la solution 2 (6,3 PV).

La substitution des ions Na<sup>+</sup> par les ions Ca<sup>2+</sup> semble jouer un rôle déterminant dans la récupération finale. On sait que l'affinité des argiles pour les cations est d'autant plus grande que ces cations ont une valence et une masse molaire élevée [Bardon *et al.*, 1983] [Kia *et al.*, 1987]. La faible substitution des ions Ca<sup>2+</sup> par les ions Na<sup>+</sup> dans le deuxième exemple pourrait expliquer que la récupération additionnelle soit négligeable. La comparaison d'expériences de déplacements forcés utilisant trois solutions 'mono-cationiques' (NaCl, CaCl<sub>2</sub> et AlCl<sub>3</sub>) de pourcentages massiques égaux (1%) montre que la récupération finale (R<sub>wf</sub>) et à la percée (BT) augmentent avec la valence des cations [Figure 51]. Des expériences parallèles en imbibition spontanée ont, par ailleurs, montré que plus la valence des ions est grande, plus la mouillabilité est affectée. [Lager *et al.*, 2006] ont montré, que lorsqu'on supprime tous les ions divalents de la surface des pores grâce à une injection prolongée d'une solution de NaCl, la récupération d'hydrocarbures ne dépend plus de la salinité de la solution injectée. D'où une récupération additionnelle nulle en injection tertiaire d'eau peu salée. Cette expérience montre également toute l'importance des échanges ioniques dans le déplacement microscopique du brut. L'injection par la suite de la solution peu salée contenant des ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> ne donne aucune récupération additionnelle. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que seuls les ions monovalents (NaCl) initiaux sont désorbés, ces ions monovalents n'ayant pas la possibilité de se complexer avec les particules organiques, leur libération n'entraîne pas de déplacement d'huile supplémentaire. Ce qui n'aurait pas été le cas si l'eau résidente comprenait des divalents. Cette expérience montre que la valence et le type de cations jouent un rôle déterminant dans les déplacements microscopiques d'hydrocarbures. Les cations présents dans la saumure résidente sont responsables des mécanismes d'adsorption des particules organiques sur la surface des pores et leurs interactions avec les cations injectés peuvent, par le biais des mécanismes évoqués dans le chapitre III, conduire à de la production additionnelle d'huile.

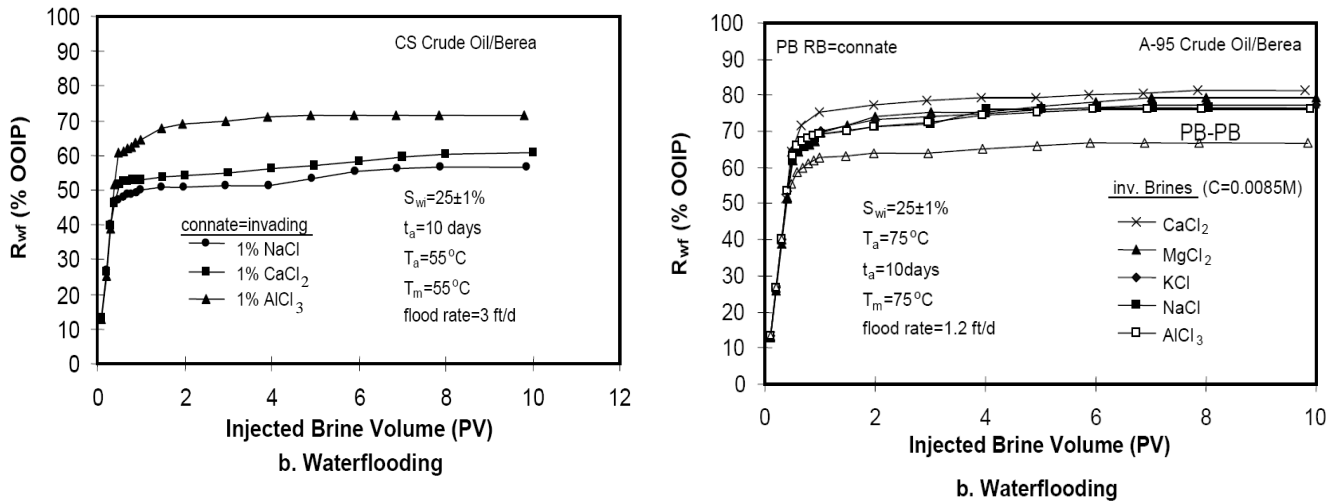


Figure 51 : Influence de la valence des cations des solutions injectées [Tang & Morrow, 1999].

#### IV.1.4 pH

La remarque la plus récurrente est que la récupération de brut par injection d'eau de basse salinité s'accompagne d'une augmentation du pH de la phase aqueuse effluente. Cette augmentation du pH est quasi instantanée lorsque l'eau peu salée est injectée. Elle apparaît donc avant même que la production d'huile brute ne reprenne. Cette évolution est due à deux réactions concomitantes: la dissolution des carbonates et les échanges de cations entre la saumure et l'argile [Lager *et al.*, 2006]. Le rôle joué par le pH sur les mécanismes de récupération additionnelle est considéré comme essentiel par [Mc Guire *et al.*, 2005] alors que pour d'autres auteurs, elle est une réaction du milieu à la modification du fluide environnant qui n'influence pas le déplacement microscopique des hydrocarbures.

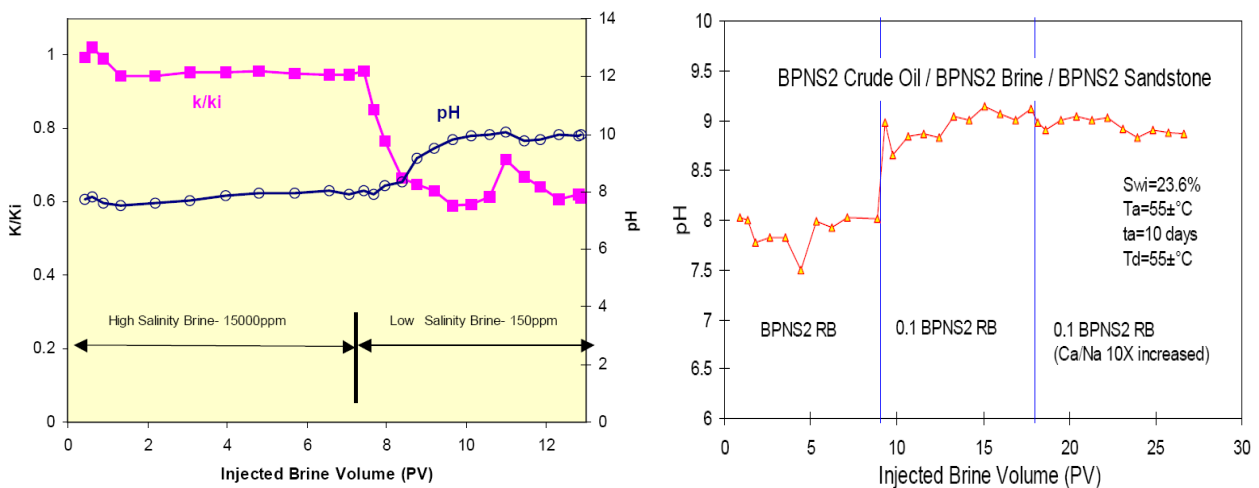


Figure 52 : Evolution du pH lors d'expérience de balayage tertiaire d'eau douce (McGuire *et al.*, 2005).

L'augmentation du pH comme étant à l'origine du mécanisme de déplacement microscopique des hydrocarbures comporte des incohérences avec des résultats de la littérature. [Loahardjo *et al.*, 2007] publie des expériences de récupérations additionnelles d'hydrocarbures lors de

balayages tertiaires à l'eau douce sans augmentation notable du pH. [Lager *et al.*, 2006] rapportent des expériences où l'on note des récupérations additionnelles significatives avec des pH inférieures à 7. D'autre part, aucune corrélation n'a jusqu'ici pu être trouvée entre le taux de composés acides dans les huiles et les taux de récupération, ce qui est en contradiction, comme on le verra plus loin, avec le mécanisme proposé par [Mc Guire *et al.*, 2005] pour expliquer l'amélioration du déplacement microscopique de l'huile. De plus, il est improbable d'avoir des pH supérieurs à 9 dans les réservoirs pétroliers à cause de la présence in-situ de CO<sub>2</sub> qui tamponne le pH.

[Kia *et al.*, 1987] relie l'augmentation du pH et la réduction de la perméabilité. Ils indiquent que l'influence du pH sur la perméabilité dépend du type de liaisons entre les particules d'argile et la surface des pores. Lorsque l'énergie totale d'interaction ( $E_t$ ) entre particules argileuses est assez forte, l'évolution du pH vers des valeurs faiblement basiques ne permet pas de libérer les particules. La réduction de perméabilité est par conséquent négligeable. Par contre, lorsque le pH augmente et atteint des valeurs basiques (supérieures à 9), des réductions brutales de perméabilité peuvent être observées à cause du décollement partiel des particules argileuses dans les pores [Vaidya, 1992].

#### IV.1.5 Temps de vieillissement :

La quantification des taux d'huile brute récupérés par imbibition spontanée est une manière de diagnostiquer la mouillabilité des milieux poreux. La quantité de brut récupérée varie en fonction du temps de contact roche/brut [Morrow *et al.*, 1997]. Plus le temps de vieillissement est long, moins le déplacement de l'huile par capillarité est important [Figure 53]. Ceci est le résultat d'une altération plus importante de la mouillabilité. Cette évolution de la mouillabilité est mise en évidence dans les expériences de dépôt de goutte sur des surfaces de quartz lisses où l'angle de contact à l'avancée tend à augmenter avec le temps de vieillissement. Dans la théorie DLVO, lorsque le système se situe dans la zone instable ou métastable du film, l'allongement du temps de contact favorise la rupture du film dans le système poral. Cette rupture est essentielle même si elle n'est qu'une première étape dans le processus de modification de la mouillabilité en surface. Les autres étapes dépendant de la composition de l'huile et des types de liaison avec la surface minérale. Le fait qu'il y ait plus d'huile adsorbée à la surface des pores défavorise la récupération en imbibition spontanée.

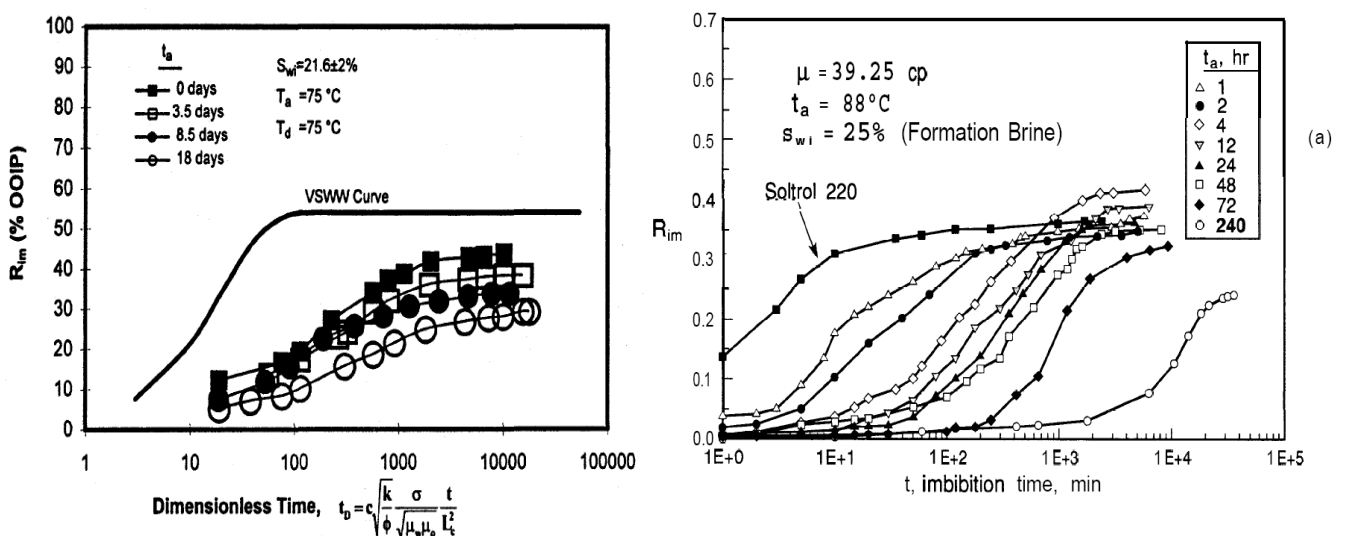


Figure 53 : Courbes de mise en évidence de l'altération de la mouillabilité en fonction du temps de vieillissement [Tang & Morrow, 1997].



#### IV.1.6 Nature et composition des huiles.

En remplaçant uniquement le brut utilisé (Moutray) par un autre (Alaskan '92) dans des expériences de déplacement et en laissant les autres conditions inchangées, [Yildiz & Morrow, 1995] trouvent des résultats opposés (Solution 1 : 4% NaCl + 0,5% CaCl<sub>2</sub>. Solution 2 : 2% CaCl<sub>2</sub>). L'injection de la solution 1 (solution résidente) permet d'obtenir un gain de récupération de 15% supérieur à celui obtenu par injection de la solution 2. Des différences notables de récupération (jusqu'à 35% OOIP) ont été observées entre les deux huiles (Moutray et Alaskan '92). Ce résultat peut être expliqué par des différences importantes entre les deux huiles (viscosité, taux de composés apolaires...)

Un autre aspect concerne les ions. Contrairement à ce qu'on aurait attendu, on récupère plus d'huile avec la solution 1 (mélange d'ions mono et divalents) qu'avec la solution 2 (ions divalents). Ce qui est en contradiction avec les échanges ioniques avec des argiles. L'explication sur ce dernier aspect est sûrement à chercher du côté des types de liaison entre les huiles et les particules argileuses de la roche.

#### IV.1.7 Injections inefficaces d'eaux peu salées et incohérences.

Pour un certain nombre d'expériences, il n'est pas observé de récupération additionnelle lors de l'injection d'eau de basse salinité. Les raisons de cette absence d'amélioration du déplacement microscopique de l'huile lors de balayages secondaires ou tertiaire d'eau peu salée peut avoir plusieurs origines différentes :

[Tang & Morrow, 1998] notent une diminution de la récupération secondaire lorsque la salinité diminue pour l'injection de saumure mono-cationique trivalent (AlCl<sub>3</sub>) [Figure 54]. Bien que le pH augmente globalement, sa valeur reste dans la zone acide [entre 4 et 6,5].

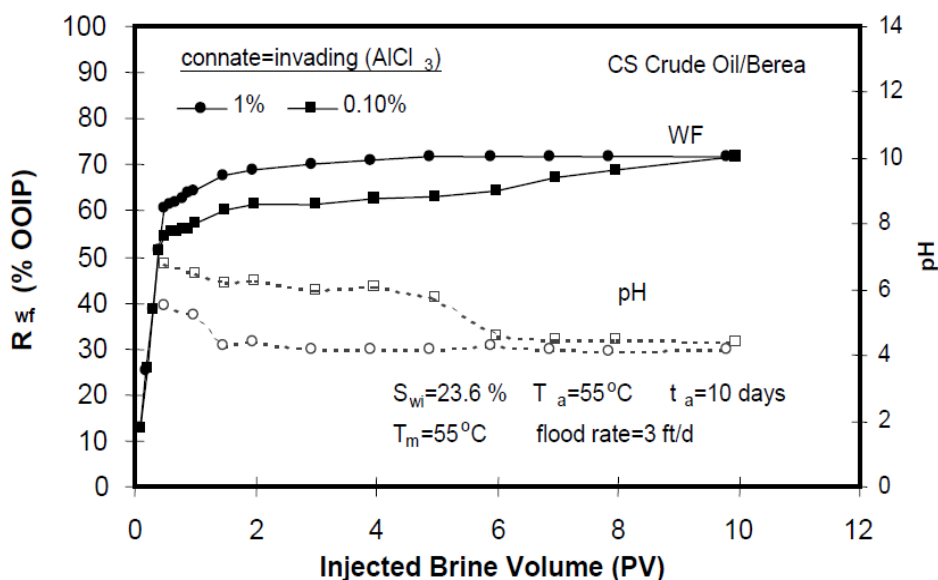
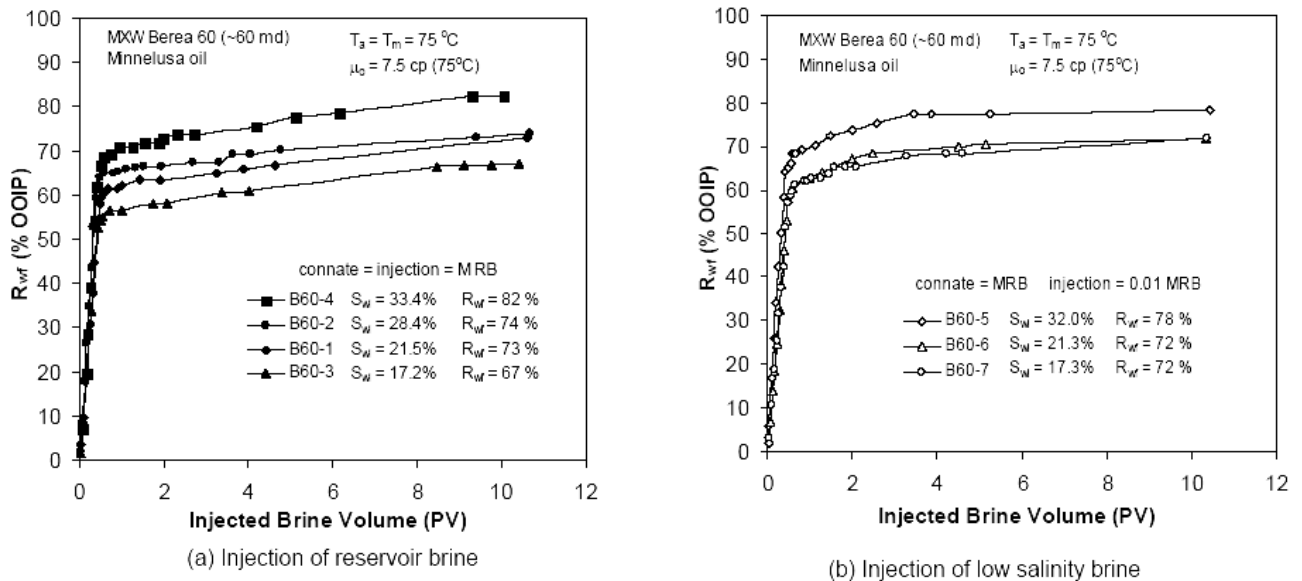


Figure 54: Influence de la salinité de la saumure injectée sur le déplacement tertiaire des hydrocarbures [Tang & Morrow, 1998].

Aucune réponse en récupération à l'injection de saumures très peu salées n'est notée lorsque les échantillons ont subi auparavant une cuisson à température élevée (800°C) pour rendre inertes les argiles (CEC nulle). L'analyse minéralogique a montré que ce traitement transformait toute la kaolinite et la chlorite, initialement présentes, en Illite [Tang & Morrow, 1998].

[Zhang & Morrow, 2006] notent une récupération d'hydrocarbure en injection secondaire d'eau peu salée inférieure à la récupération à la concentration résidente sur un grès faiblement perméable (Berea 60 mD) alors que le système eau/huile concerné a montré des gains de récupération en injection d'eau très peu salée sur un grès plus perméable [Figures 55.a et 55.b].



**Figure 55** : Récupérations d'hydrocarbures lors de balayages secondaires d'eau salée (a) et d'eau douce (b) [Zhang & Morrow 2006].

Aucune récupération additionnelle en injection d'eau très peu salée n'a été observée lorsque tous les ions divalents (Ca<sup>++</sup> et Mg<sup>++</sup>) de la surface de la roche ont été supprimés par un balayage préalable extensif par Na<sup>+</sup> avant la mise en place de l'huile [Lager *et al.*, 2006].

[Tang & Morrow, 1999] notent que les gains de récupération en injection secondaire d'eau douce ne sont pas significatifs lorsque le milieu est 'propre' et contient un faible taux d'argile [Figure 56].

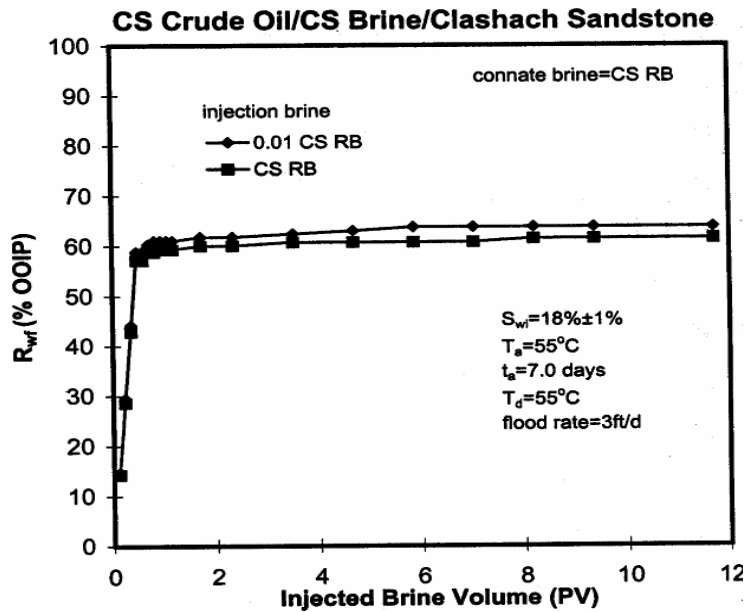


Figure 56 : Taux d'huile récupérés lors d'expérience de balayages secondaires d'eaux salée et peu salée [Tang & Morrow, 1999]

## IV.2 Mécanismes proposés pour expliquer les récupérations additionnelles.

### IV.2.1 Migration partielle des argiles :

Un mécanisme pour expliquer les récupérations additionnelles d'eau douce, basé sur la migration partielle des argiles a été proposé par [Tang & Morrow, 1999]. Les argiles étant liées à l'eau résidente, l'apport d'eau moins salée dans le milieu tend à diminuer les interactions argile/argile et conduit à une expansion des couches argileuses. Cette expansion favorise le détachement des particules argileuses les plus superficielles. Certaines de ces particules superficielles, de mouillabilité intermédiaire due à l'adsorption de composés polaires d'hydrocarbure, sont libérées de même que l'huile adsorbée [Figure 57].

Ce mécanisme implique que l'augmentation de la récupération d'huile s'accompagne d'une augmentation de la mouillabilité à l'eau. Il pose également la question de la trajectoire des particules qui sont libérées. Deux possibilités peuvent être envisagées. Les particules arrivent à traverser les constriction interporales et se retrouvent ainsi dans les effluents et/ou elles sont bloquées par ces dernières et s'accumulent dans le milieu. Dans les deux cas, on s'attend à une diminution sensible de la perméabilité de l'échantillon.

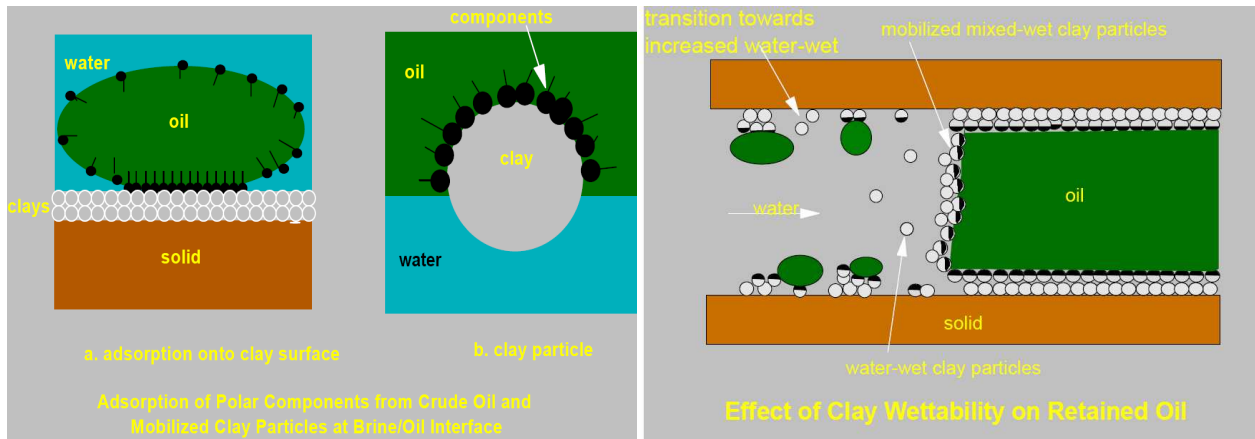


Figure 57 : Mécanisme de récupération additionnelle par migration des fines [Tang & Morrow, 1999].

#### IV.2.2 Echanges ioniques multi-composants [MIE].

[Lager *et al.*, 2006] proposent une explication du point de vue des échanges ioniques. Ils rappellent les différents mécanismes d'adsorption des composés polaires du brut sur les particules argileuses. Ces mécanismes dépendent de la nature des composés polaires de l'huile et de l'état de la surface de l'argile [Sposito, 1989]. Certains mécanismes conduisent à la formation de complexes organométalliques entre les composés polaires présents dans l'huile (résines et asphaltènes) et les cations multivalents à la surface de l'argile. Lors de l'injection de la saumure de basse salinité, les substitutions ioniques entre les cations compensateurs de l'argile et les cations injectés s'accompagnent du détachement d'une partie de ces complexes organométalliques et de la libération de composés organiques polaires de l'huile. Ce mécanisme s'accompagne d'une augmentation de la mouillabilité à l'eau. Il suggère par ailleurs plus d'efficacité si l'eau de basse salinité ne contient pas seulement des ions monovalents mais contient également des ions divalents.

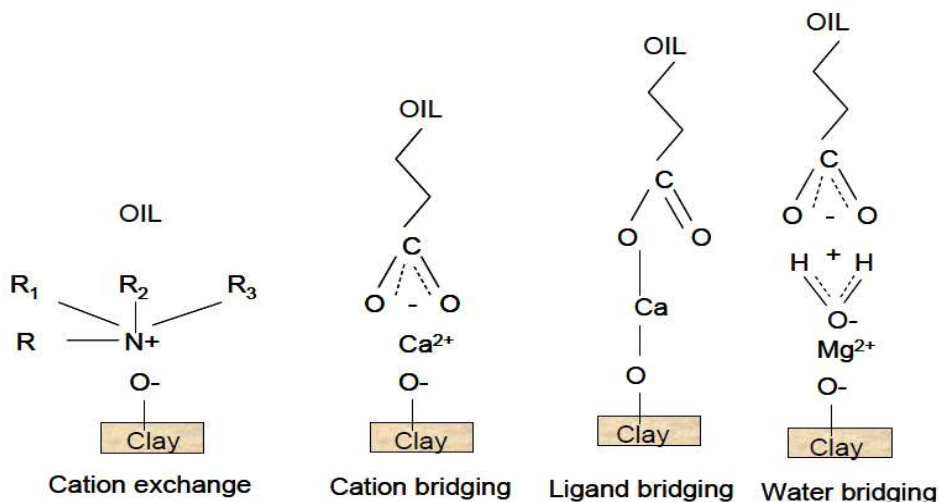


Figure 58: Représentation des mécanismes d'adhésion les plus fréquents entre l'argile et le brut [Lager *et al.*, 2006].

### IV.2.3 Similitude avec l'injection de produits alcalins.

Selon [McGuire *et al.*, 2005], la récupération additionnelle de brut est la conséquence d'un mécanisme comparable à celui observé lors de l'injection de produits alcalins. Lorsque le pH du milieu devient basique [supérieur à 9], on observe une diminution de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile et une augmentation de la mouillabilité à l'eau. Cette diminution de la tension interfaciale est due au contact entre le milieu acide et les composés polaires de l'huile qui conduit à la saponification de ces derniers et à la génération de surfactants. Ces réactions sont, selon eux, responsables de la libération de l'huile initialement piégée dans la matrice poreuse. Les surfactants servent aussi d'agents émulsifiants dans la création d'émulsions huile/eau facilitant le transport des hydrocarbures.

Plusieurs auteurs ont ainsi confirmé, à travers différents types d'expériences que la diminution de la concentration de la saumure d'injection ou résidente peut améliorer le déplacement microscopique des hydrocarbures aussi bien en mode secondaire que tertiaire. Mais comme on l'a vu plus haut des contre-exemples existent. La **présence d'argiles** en quantité suffisante dans la roche semble importante pour la réussite du mécanisme. De même, la capacité d'échanges ioniques de ces argiles ne doit pas être détruite. Certains auteurs vont plus loin en affirmant la nécessité d'avoir de la kaolinite présente dans le milieu. Il est également important de connaître les mécanismes d'adsorption des composés de l'huile sur les surfaces des argiles.

L'étude systématique de la variation de chaque paramètre d'intérêt de l'expérience faite par les équipes de Morrow, essentiellement sur du grès de Berea, ont permis de dégager les premières tendances entre ces paramètres et la récupération additionnelle.

L'augmentation de la concentration en sel de la saumure résidente, la diminution de la saturation initiale en eau ( $S_{wi}$ ), l'augmentation de la valence des ions ou l'augmentation du temps de vieillissement favorisent l'altération de la mouillabilité de la roche vers une plus grande mouillabilité à l'huile. Cependant les résultats obtenus en balayage secondaire et tertiaire en faisant varier les mêmes paramètres ne donnent pas des tendances claires et systématiques.

Les mécanismes proposés jusqu'ici par différents auteurs avancent chacun des réactions particulières du milieu à l'injection d'eau peu salée.

Le mécanisme de mobilisation des particules de mouillabilité intermédiaire induisant une augmentation de la mouillabilité à l'eau du milieu ne considère pas la rupture possible des liaisons entre les composés polaires de l'huile et la surface des argiles, il ne traite pas non plus de l'augmentation du pH. Il est cependant cohérent avec la réduction de la perméabilité même si d'autres expériences ont montré des récupérations additionnelles d'huile brute sans libération de particules fines dans les effluents.

Le détachement partiel des complexes organométalliques à la surface des argiles remplacés par des cations compensateurs induit également une augmentation de la mouillabilité à l'eau de la roche. Ce mécanisme est cohérent avec la nécessité d'avoir des argiles échangeuses d'ions dans la roche. Les substitutions ioniques nécessitent cependant l'apport de cations multivalents dans le milieu. Ce mécanisme suggère que l'injection d'une eau douce ne peut pas être efficace si elle ne contient que des ions monovalents. Les auteurs présentent, par ailleurs, des récupérations additionnelles par injection tertiaire d'eau peu salée qui commencent pendant l'injection du premier volume de pores, ce qui écarte l'hypothèse que ce déplacement des huiles soit dû à des effets dispersifs.

L'augmentation du pH est quant à elle considérée différemment par les auteurs qui y voient soit une cause soit une conséquence du mécanisme entraînant le déplacement microscopique de l'huile additionnelle.

Pour confirmer ou infirmer des hypothèses avancées et mieux comprendre les mécanismes en jeu nous avons initié ce travail expérimental qui comprend des expériences de **balayages tertiaires** d'eau peu salée contenant ou non des ions divalents sur une roche qui contient des argiles mais pas de kaolinite. Ces expériences pourront permettre de vérifier l'importance de la **kaolinite** et des **ions divalents** dans le phénomène. En parallèle de ces balayages tertiaires d'eau peu salée nous effectuons des **traçages monophasiques** avec les mêmes concentrations en sel initiale et finale. Ces traçages pourront aider à la compréhension du rôle de l'huile et de sa position dans le milieu poreux.

Pendant ces expériences nous enregistrons l'évolution du **pH** des effluents, de la **perte de charge** dans l'échantillon et de la **concentration** de chaque **ion**. Nous vérifions également la présence ou non de **particules argileuses** dans les phases eau et huile. A défaut de la libération de particules, l'évolution de la perméabilité complétée par des images au Microscope Electronique à Balayage (MEB) à la fin des expériences pourra permettre de comprendre la réaction des surfaces porales aux variations de salinité. Des expériences de **balayages secondaires** d'eau de faible salinité vont également être effectuées. Elles seront comparées avec celles des balayages tertiaires.

## V Matériel, dispositifs et procédures expérimentaux.

Dans ce chapitre nous décrivons les dispositifs expérimentaux mis en place pour nos expériences en donnant les caractéristiques de chaque élément qui les composent. Nous présentons par la suite les procédures suivies pour chaque type d'expérience.

### V.1 Sélection des milieux poreux :

Une campagne d'échantillonnage de grès d'affleurement a été mise en place par TOTAL sur plusieurs sites géologiques en France pour être étudiés sur la base de critères choisis pour caractériser un milieu 'modèle'. L'avantage du choix des grès d'affleurement par rapport aux grès de réservoir pour des expériences en laboratoire est qu'ils sont plus facilement disponibles et moins sujets à d'éventuelles contaminations. L'idéal serait par ailleurs d'avoir des roches avec des passés géologiques différents pour une répartition différente des composés de la roche et une meilleure généralisation des résultats. Les grès doivent être de préférence consolidés car du point de vue expérimental ces derniers sont plus faciles à manipuler. La perméabilité des grès recherchés doit être de préférence comprise entre 10 et 1000 mdy. Ce choix a été fait car la perméabilité de la roche modèle ne doit être ni trop faible ni trop forte pour pouvoir représenter une roche réservoir. Les échantillons sont également choisis par rapport à leur teneur en argiles qui doit être comprise entre 5 et 15%. La présence d'argiles, celle de la kaolinite en particulier, est considérée par certains auteurs comme étant un facteur important dans le mécanisme de récupération additionnelle de brut [Tang & Morrow, 1999]. Pour éviter le colmatage des échantillons il est par ailleurs préférable d'éviter la présence de très grandes quantités d'argiles gonflantes telles que les sméctites.

Sur la base de ces critères, un programme de mesures des propriétés des roches a été mis en place pour caractériser les échantillons issus des 39 sites présélectionnés. Plusieurs techniques de mesures pétrophysiques ont été utilisées :

- La mesure PHI, K (Porosité, Perméabilité),
- La minéralogie,
- La mesure de la CEC (Capacité d'Echanges Cationiques),
- L'observation de lames minces,
- La mesure de Pc-Hg (Méthode de Purcell),
- La mesure de  $S_{gr}$  par ascension capillaire,
- L'observation au MEB (Microscopie Electronique à Balayage).

La caractérisation de ces roches a permis de sélectionner les six sites les plus proches de nos critères dont trois sont des grès consolidés et les trois autres des grès non consolidés.

#### V.1.1 Les roches consolidées :

- Les échantillons de grès de Durieux (Eocène Azilien) que l'on nommera ARN3 ont des perméabilités d'environ 300 mdy et une porosité de 22%. Ce grès consolidé comporte 6% en masse d'argile dont 5% constitués de kaolinite et 1% de muscovite. Notons qu'ils ne comportent ni illites ni chlorites. Ce grès respecte nos critères de départ. Cependant, il s'est posé un problème de répétabilité dans le carottage et les échantillons reçus au laboratoire sont assez friables et ont des perméabilités supérieures à 3 Darcy (éloignés de notre gamme cible de perméabilité). Le choix de ce grès a donc été suspendu de ce fait.

- Les échantillons de grès Dausse (Permien ruthénois) nommés DU3 ont des perméabilités qui se situent autour de 800 mdy. Ils ont une porosité de 21% environ. Ces grès comportent 9,2% en masse d'argiles réparties entre chlorites (3,2%), Muscovite (4%), illites et d'interstratifiés R1 (2%). La perméabilité de ces grès reste acceptable par rapport à nos valeurs cibles. Ils respectent également la teneur en argiles. On remarque par ailleurs que ce grès ne contient pas de kaolinite. Ce qui en fait une roche de référence pour étudier l'influence de la kaolinite dans les mécanismes de récupération additionnelle de brut.
- Les grès Nauviale (Permien ruthénois) nommés NY2 ont une perméabilité de 25 mdy environ et une porosité de 13%. Leur minéralogie présente une forte teneur en argile (22,5%) constituée majoritairement de kaolinite (14%), mais également de muscovite (8%) et de chlorite (0,5%). Cette roche est également consolidée.

### **V.1.2 Les roches non consolidées :**

- Les grès Saint-Laurent Nord (Crétacé Moyen Gardois) renommés SLN3 ont une perméabilité d'environ 3 Darcy et une porosité de 18%. Leur minéralogie présente une teneur en argiles de 4,5% répartie en kaolinite (2,5%), illites et interstratifiés R1 (2%). Ce grès ne comporte pas de chlorites. Leur perméabilité est par ailleurs très éloignée de nos critères.
- Les grès Saint-Laurent Nord A (Crétacé Moyen Gardois) que l'on nommera SLN3a ont également de très fortes perméabilités (entre 16 et 18 Darcy) et une forte porosité (32%). Cette roche a une teneur en argiles de 3,5% composée uniquement de kaolinite.
- Les grès Vallabrix (Crétacé Moyen Gardois) ont également de fortes perméabilités (autour de 8 Darcy) et une porosité de 34%. Ils comportent 1,4% d'argiles (1 % Kaolinite, 0,2 % Chlorite, 0,2 % sméctite).

### **V.1.3 Dénomination et minéralogie des échantillons :**

Les résultats des analyses physiques et minéralogiques sur ces 6 sites montrent, compte tenu des objectifs que nous nous sommes fixés, que les roches ARN3 et DU3 sont les meilleurs candidats pour nos expériences. Mais pour ARN3, les échantillons obtenus n'étant pas conformes, en termes de perméabilité notamment, nos expériences vont être effectuées essentiellement sur des échantillons de DU3.

Avant son utilisation, un nom est attribué à chaque échantillon. Ce nom renseigne sur l'origine du grès, le bloc dans lequel il a été carotté et sur le numéro de la carotte. L'échantillon DU3/A/3 par exemple est la 3<sup>e</sup> carotte de grès Dausse provenant du bloc A. Ces carottes cylindriques ont 7 cm de longueur et 4 cm de diamètre. Les échantillons DU3 utilisés proviennent de 3 blocs différents. Le bloc 0 a donné les échantillons DU3/0/1, 2, 3, 4, 5, 6. Le bloc A a donné les échantillons DU3/A/3, 4, 5, 6 alors que les échantillons DU3/D/3, 4, 7, 8, 9, 10 proviennent du bloc D. Les analyses physico-chimiques et minéralogiques des carottes des trois blocs montrent qu'ils sont très semblables malgré quelques différences dans leur composition. Les tableaux ci-dessous donnent les compositions minéralogiques et moléculaires des échantillons des trois blocs.



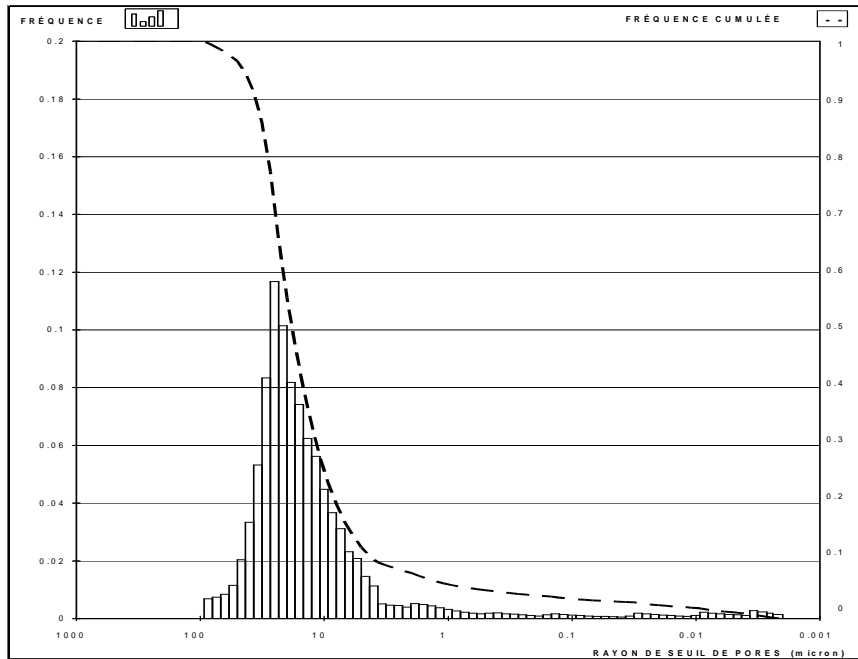
Mineral	DU3/0	DU3/A	DU3/D	Mineral	DU3/0	DU3/A	DU3/D
Quartz	60,9	54,4	58,4	Chlorite	3,2	2,5	2,1
Albite	28,0	34	29,9	Illites & Interstratified clays	2,0	7,7	8,4
Microcline	1,0	---	---	Kaolinite	---	---	---
Calcite	0,2	0,5	0,3	Goethite	---	---	---
Apatite	0,1	0,2	0,2	Sméctite	---	---	---
Anatase	0,5	0,6	0,5	Pyrite	---	---	0,1
Muscovite	4,0	---	---	Barytine	---	---	0,1

**Tableau 5:** Comparaison des compositions minéralogiques des échantillons issus des blocs DU3/A et DU3/0 [Source TOTAL CSTJF].

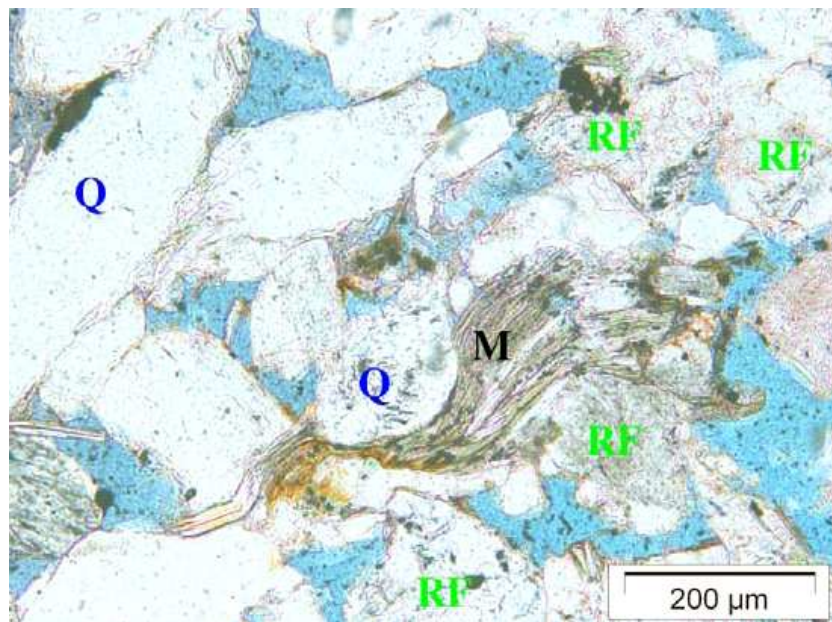
Molécule	DU3/0	DU3/A	DU3/D	Molécule	DU3/0	DU3/A	DU3/D
SiO <sub>2</sub>	83,1	82,49	83,61	CaO	0,26	0,57	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,18	9,26	8,71	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,08	0,07
Na <sub>2</sub> O	3,52	3,76	3,52	MnO	0,01	0,03	0,01
K <sub>2</sub> O	0,96	0,82	0,84	SO <sub>3</sub>	---	0,01	---
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96	1,06	1,13	BaO		0,01	0,08
TiO <sub>2</sub>	0,51	0,6	0,5	SrO		0,01	---
MgO	0,5	0,43	0,46				

**Tableau 6:** Comparaison des compositions moléculaires des échantillons issus des blocs DU3/A et DU3/0 [Source TOTAL CSTJF].

La courbe ci-dessous [Figure 59] donne la fréquence de chaque rayon de seuil de pore dans un échantillon de grès DU3. On s'aperçoit que, pour ce grès, les seuils de pores ont leur rayon qui est majoritairement autour de 30 µm et que les plus grands d'entre eux sont inférieurs à 100 µm. La figure 60 est un exemple d'image observé sur une lame mince d'un échantillon DU3. Elle permet d'observer les cristaux de quarts qui sont tapissés par les argiles ainsi que des amas de minéraux entre ces particules.



**Figure 59** : Distribution de la taille des particules pour les échantillons DU3



**Figure 60** : Exemple de lame mince d'un échantillon DU3  
Q = Quartz, M = Muscovite.

## **V.2 Fluides utilisés :**

### **V.2.1 Saumures :**

Une saumure synthétique de forte salinité (50g/l) nommée Saumure #H a été utilisée pour toutes les expériences comme saumure résidente, excepté pour DU3/D/10. La Saumure #H est composée de 90%<sub>w</sub> de NaCl et de 10%<sub>w</sub> de CaCl<sub>2</sub>. Pour l'échantillon DU3/D/10 une dilution à 10g/l de la Saumure #H a été utilisée et est nommée Saumure #0,2H. L'eau douce la plus utilisée lors des balayages se nomme Saumure #1 [1g/l] et est composée de 95%<sub>w</sub> de NaCl et de 5%<sub>w</sub> de CaCl<sub>2</sub>. Les Saumures #10l, #5l, #2,5l, #0,1l sont des solutions respectivement 10, 5, 2,5 et 0,1 fois plus ou moins concentrées que la Saumure #1 en conservant les mêmes proportions ioniques. Deux autres eaux douces ont été utilisées dans des expériences particulières. Il s'agit de la Saumure #b [1g/l, 100% NaCl] et Saumure #m [1g/l, 95% NaCl, 3,75%<sub>w</sub> MgCl<sub>2</sub>, 1,25%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]. Remarquons que pour les eaux de basse salinité, la dénomination Saumure n'est pas vraiment appropriée mais nous la conservons tout de même par simplification.

### **V.2.2 Huile de Gisement (Stock Tank).**

Un seul type de brut pétrolier, fourni par TOTAL, a été utilisé pour nos expériences. Le Tableau 7 récapitule les propriétés de ce brut nommé 'Huile A'. Sa viscosité et sa densité sont respectivement 5,4 cPo et 835,4 kg/m<sup>3</sup> à T = 35°C. L'indice d'acidité (TAN) et l'indice de basicité (TBN) sont respectivement de 0,17 et 0,95 mg KOH/g d'huile. Ce brut contient 2,3% d'asphaltènes.

### **V.2.3 Huiles minérales :**

Deux huiles minérales ont été utilisées dans certaines expériences (Marcol 52 et 82). Ces huiles sont utilisées pour la mise en place de  $S_{wi}$  dans certains échantillons car elles sont plus visqueuses que l'Huile A. La Marcol 52 a également été substituée à l'Huile A pour le test de mouillabilité. L'huile Marcol 52 a une viscosité de 12 cPo à 20°C pour une masse volumique de 820 kg/m<sup>3</sup> à 15°C alors que la Marcol 82 a une viscosité de 28 cPo pour une masse volumique de 844 kg/m<sup>3</sup> à 20 et 15°C respectivement.

<i>Caractéristiques</i>	<i>Unités</i>	<i>Brut décanté filtré 40 µm</i>
BS&W	%	< 0,1
TAN	mg/g KOH	0,17
TBN	mg/g KOH	0,95
Masse volumique à 40°C	Kg/m <sup>3</sup>	830,7
Masse volumique à 50°C	Kg/m <sup>3</sup>	823,4
Masse volumique à 60°C	Kg/m <sup>3</sup>	815,8
Masse volumique à 98°C	Kg/m <sup>3</sup>	787,6
Viscosité cinématique à 40°C	cSt	5,82
Viscosité cinématique à 50°C	cSt	4,55
Viscosité cinématique à 60°C	cSt	3,68
Viscosité cinématique à 98°C	cSt	1,14
Soufre Total	%	0,23
<b>ETÊTAGE</b>		
Distillat	% poids	23,4
Résidu	% poids	76,6
<b>ASPHALTENE</b>		
Asphaltènes (résidu)	% poids	2,3
<b>IATROSCAN</b>		
Saturés (résidu)	% poids	58,2
Aromatiques (résidu)	% poids	31,4
Polaires (résidu)	% poids	10,4
TCC	°C	33

**Tableau 7** : Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques de l'Huile A (Source CSTJF).

### V.3 Dispositifs expérimentaux :

Trois dispositifs expérimentaux ont été mis en place pour les différentes expériences. Le premier dispositif est utilisé pour le traçage monophasique (expérience de dispersion), le deuxième concerne la mise en place de la saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ) et le troisième permet d'étudier les balayages tertiaires et secondaires d'eau de basse salinité.

#### V.3.1 Dispositif de traçage monophasique :

Ce dispositif [Figure 61] a pour objectif d'étudier la dispersion des fluides miscibles dans le milieu poreux lors du traçage monophasique pour en déduire la porosité et évaluer leur homogénéité à partir des courbes de dispersion. Il permet également de mettre en évidence les échanges ioniques qui ont lieu d'une part lors de mise à l'équilibre de l'échantillon avec la Saumure #H et d'autre part lors des traçages monophasiques. Ces échanges ioniques sont mis en évidence grâce au suivi du pH et à la caractérisation ionique des effluents collectés.

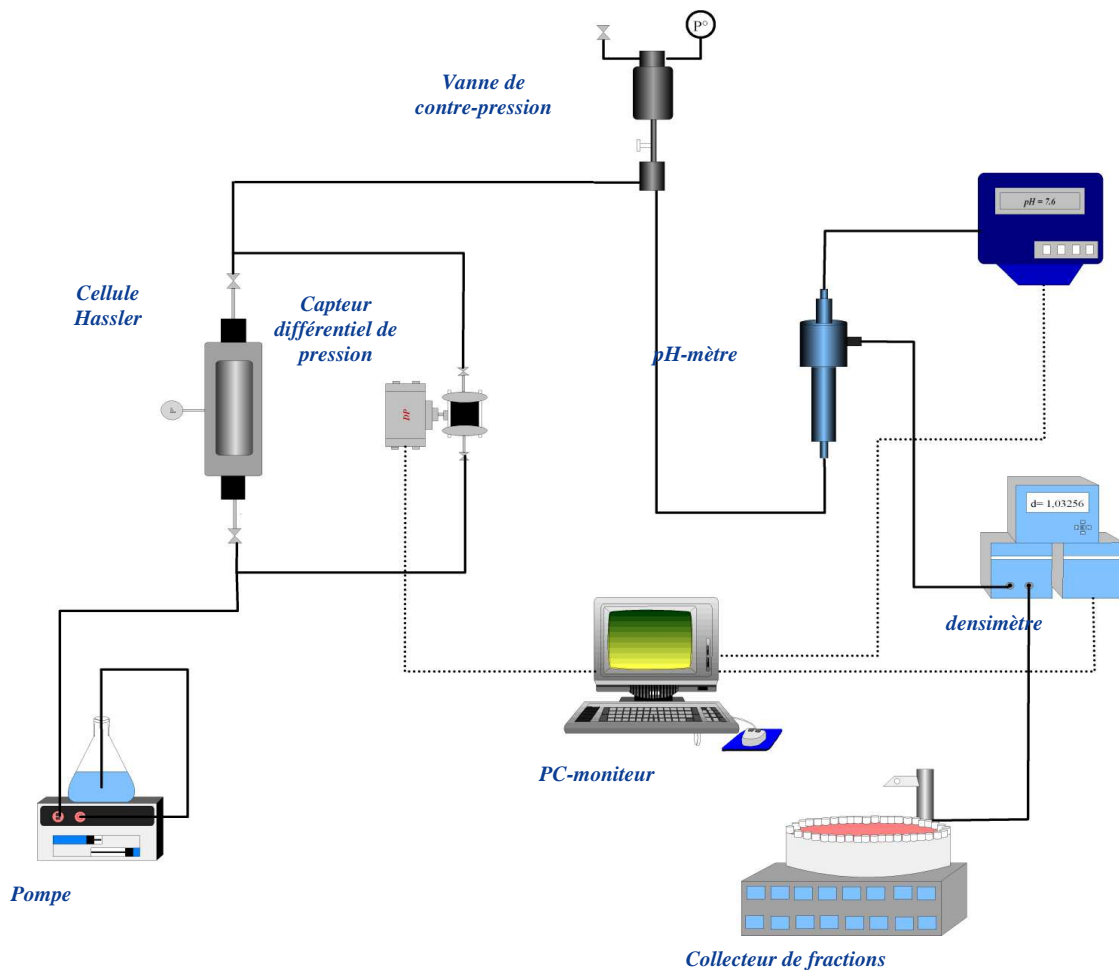


Figure 61 : Montage expérimental du protocole monophasique d'échanges ioniques.

Le montage expérimental représenté sur la Figure 61 est composé des éléments suivants:

- Une pompe bi-piston de marque Pharmacia (Pharmacia<sup>®</sup> Biotech P500) qui permet d'injecter le fluide dans le système à un débit constant avec affichage de la pression relative dans le système (Cette pompe est dans certains cas remplacé par une pompe Isco<sup>®</sup> qui est une pompe volumétrique plus efficace lorsqu'on travaille en pression).
- Une cellule Hassler contenant les échantillons poreux avec une pression de confinement maximale de 20 bar. Cette cellule est conçue par Vinci Technologies. Elle a la particularité d'avoir des volumes morts liés aux embouts qui ont été minimisés.
- Un capteur de pression différentielle (Rosemount<sup>®</sup>, gamme 0-620 mbar) permet de faire une acquisition de la différence de pression entre les extrémités de l'échantillon, de calculer la perméabilité du milieu et de suivre l'évolution de la perte de charge au cours du traçage.
- Un pH-mètre en ligne (Mettler Toledo<sup>®</sup>) composé d'une électrode (Electrode combinée pH Inpro 4260/120/PT 1000), d'une chambre de mesure de faible volume et d'un afficheur. Cet instrument nous permet de faire une acquisition du pH en sortie de milieu, de déterminer les équilibres et de noter l'évolution de sa valeur au cours du traçage.
- Un densimètre de marque Anton Paar<sup>®</sup> (Anton Paar mPDS 2000) qui nous permet de faire l'acquisition de la densité des effluents au cours du temps. La courbe obtenue donne des informations sur l'homogénéité et la dispersivité du milieu. Notons que ce densimètre n'est pas adapté aux températures élevées et est retirée du dispositif lorsque la température de l'écoulement est supérieure ou égale à 60°C.
- Un collecteur de fractions GILSON<sup>®</sup> pour recueillir des échantillons d'effluents dont l'analyse nous permettra de déterminer les échanges ioniques qui ont eu lieu entre le milieu poreux et le fluide injecté tout au long des l'expériences.
- Un appareil de chromatographie ionique DIONEX<sup>®</sup> pour la quantification ionique des effluents. Ce dispositif utilise une méthode de chromatographie liquide haute performance réalisée sur une colonne de résine échangeuse d'ions. Ce dispositif est disponible au laboratoire de chimie de l'institut EGID (Université Bordeaux 3).

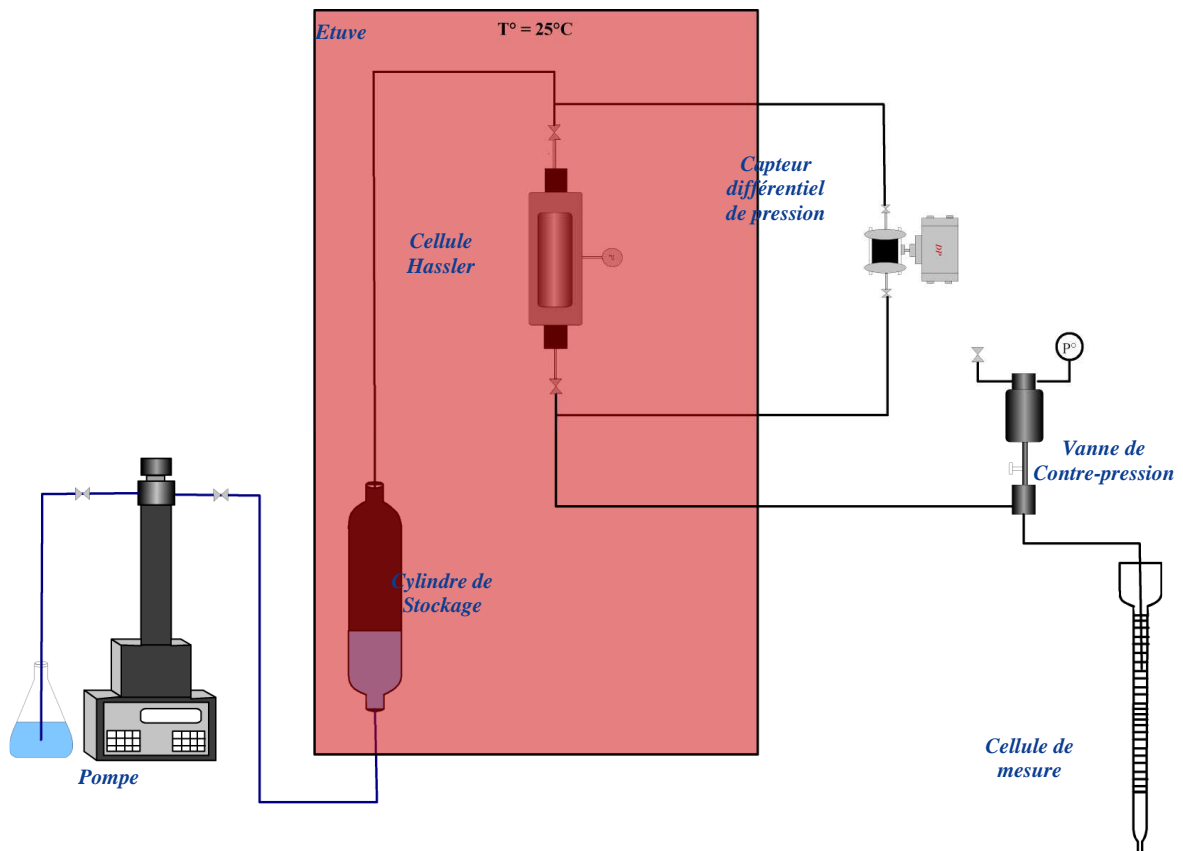
### V.3.2 Dispositifs de balayages polyphasiques :

#### a. Dispositif de mise en place de la $S_{wi}$ :

Ce dispositif [Figure 62] nous permet de mettre en place la saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ) par drainage de l'huile dans l'échantillon initialement saturé en saumure résidente. Pour la plupart des échantillons, on injecte d'abord le brut à débit constant jusqu'à ce que l'on ne note plus de production d'eau puis on augmente progressivement le débit. L'expérience est arrêtée lorsque l'augmentation du débit ne permet plus de produire de l'eau. Le brut étant moins lourd que la saumure, l'injection se fait par le haut pour éviter la création de chemins préférentiels dans

l'échantillon qui diminuerait l'efficacité du drainage de l'échantillon. Notons que ce dernier est régulièrement retourné lors des phases de montée en débit pour assurer une saturation en eau homogène dans l'échantillon. En plus de la cellule Hassler<sup>®</sup> et du capteur différentiel de pression Rosemount<sup>®</sup>, gamme [0- 3,5 bar], le dispositif de mise en place de  $S_{wi}$  présenté ci-dessous comporte les éléments suivants :

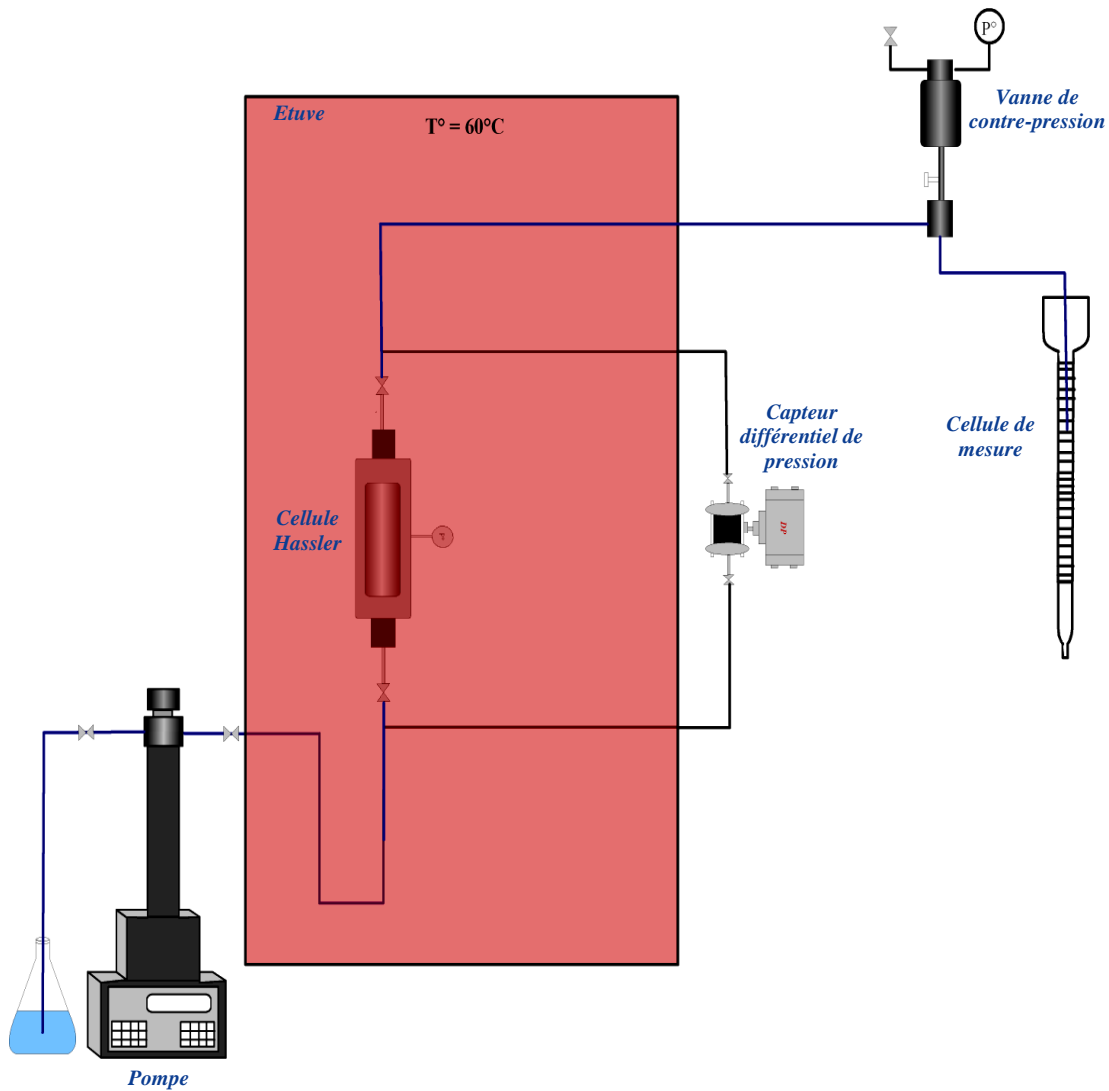
- Une pompe volumétrique de marque Isco<sup>®</sup> dont le corps de pompe est initialement rempli d'eau déminéralisée. Le volume maximal est de 500 ml.
- Un cylindre de stockage rempli initialement de brut qui va être injecté progressivement dans l'échantillon par déplacement de l'interface eau déminéralisée/huile générée dans le cylindre au cours de l'injection.
- Une vanne de contre-pression qui permet d'imposer une pression constante dans l'écoulement afin d'éviter la vaporisation des composés légers de l'huile. Cette vanne est composée d'un cylindre sous pression muni d'un manomètre qui affiche la pression fixée pour l'écoulement et d'un pointeau qui vient bloquer l'écoulement tant que la pression dans le système est inférieure à la consigne.
- Une cellule en verre graduée pour récupérer et quantifier les volumes des fluides à la sortie du système.



**Figure 62 :** Montage expérimental pour la mise en place de la saturation initiale en eau ( $S_{wi}$ ).

### b. Dispositif de balayages secondaires et tertiaires.

Le dispositif de balayages secondaires et tertiaires diffère de celui de la mise à  $S_{wi}$  uniquement par l'absence de la bouteille de stockage et le sens de circulation des fluides. La saumure initialement chargée dans le corps de pompe est injectée directement dans l'échantillon. Dans le cas où l'échantillon est saturé d'huile, l'injection de la saumure se fait du bas vers le haut la saumure étant plus lourde que l'huile afin d'éviter les chemins préférentiels de l'eau susceptibles de modifier l'efficacité de déplacement de l'huile.



**Figure 63** : Schéma du dispositif expérimental de balayages secondaires et tertiaires.



## **V.4 Procédures expérimentales.**

### **V.4.1 Saturation et mise à l'équilibre avec la saumure résidente.**

La procédure permettant de saturer l'échantillon et de le mettre en équilibre avec la saumure résidente est la suivante :

- L'échantillon est marqué, mesuré (longueur et diamètre) de façon précise, photographié puis nettoyé par soufflage d'air comprimé sur toute sa surface notamment les sections latérales afin d'éliminer les éventuels dépôts de poussière qui pourraient modifier la valeur mesurée de la perméabilité de l'échantillon.
- On positionne l'échantillon dans la cellule Hassler puis on met en place la pression de confinement à l'azote (20 bar environ).
- On mesure la perméabilité de l'échantillon à l'azote [ $k_g$ ] à l'aide d'un débitmètre à gaz et des capteurs de pression à l'entrée et à la sortie de l'échantillon.
- On fait le vide dans le milieu poreux par aspiration de l'air à l'aide d'une pompe à vide (Edwards<sup>®</sup>) puis on relie l'extrémité basse de la cellule au récipient contenant la saumure #H par l'intermédiaire d'un tube flexible pour saturer l'échantillon par aspiration. Le récipient contenant la solution est posé sur une balance et on arrête la saturation lorsque la valeur absolue de la masse affichée par cette dernière devient constante. Cette masse, divisée par la densité de la solution, donne une bonne approximation du volume de pores de l'échantillon (en soustrayant les volumes morts des embouts à la valeur trouvée).
- On injecte la saumure #H à un débit constant dans le milieu poreux dans le sens bas-haut jusqu'à l'établissement de l'équilibre solide/liquide. L'équilibre ionique est considéré atteint lorsque la valeur du pH et la composition ionique des effluents deviennent constantes. Mais en pratique on se fie essentiellement à la valeur du pH car les analyses ioniques sont faites a posteriori. La valeur de la perte de charge est également enregistrée.

### **V.4.2 Traçages monophasiques.**

Deux procédures de traçages monophasiques ont été suivies. Pour l'échantillon DU3/0/1, après la saturation et le balayage avec la Saumure #H jusqu'à l'équilibre ionique [Voir V.4.1], on effectue un balayage avec la Saumure #b, le tout à la température ambiante. Les traçages monophasiques sur les échantillons DU3/A/5, DU3/D/7 et DU3/D/8 sont quant à eux faits en température et suivent la procédure suivante :

- Saturation et mise à l'équilibre avec la Saumure #H [Voir V.4.1],
- On augmente la consigne de température tout en maintenant le balayage à la Saumure #H,
- On remplace la Saumure #H par la Saumure #l en, maintenant la température de consigne,
- On remplace la Saumure #l par la Saumure #0,11 en, maintenant la température de consigne.

La température est de  $T = 35^\circ\text{C}$  pour DU3/D/8,  $T = 60^\circ\text{C}$  pour DU3/A/5 et  $T = 90^\circ\text{C}$  pour DU3/D/7.

### V.4.3 Mise en place de $S_{wi}$ et Vieillessement.

#### V.4.3.1 Mise en place de $S_{wi}$ .

La mise en place de la saturation initiale en eau ( $S_{wi}$ ) est faite pour les échantillons DU3/0/2, 3, 4, 5, 6, DU3/A/3, 4, 6 et DU3/D/9,10 par balayage à l'huile A selon des protocoles différents. L'objectif étant d'atteindre des valeurs faibles et reproductibles de  $S_{wi}$ . Pour certains échantillons, l'utilisation d'huile minérale [Marcol 52 ou Marcol 82], dont la viscosité est plus élevée que celle du brut, a été nécessaire pour diminuer la valeur de  $S_{wi}$ . Un bouchon de Toluène précède, dans ce cas, l'injection d'huile minérale afin d'éviter tout contact entre les deux huiles pouvant entraîner la précipitation des asphaltènes et le colmatage du milieu poreux. Les étapes de la mise en place du  $S_{wi}$  pour chaque échantillon sont décrites ci-dessous. Elles comportent une première injection à faible débit pendant laquelle on suit la production d'eau et la perte de charge puis des montées progressives jusqu'à 300 ml/h. Notons que le sens d'injection de l'huile est régulièrement inversé pendant les montées en débit pour s'assurer de l'homogénéité de la saturation en eau dans l'échantillon et s'affranchir d'éventuels effets d'extrémités. Les étapes de mise à  $S_{wi}$  pour chaque échantillon sont les suivantes :

**a. DU3/0/2:**

- Stock Tank: 10VP,  $Q = 2\text{ml/h}$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ .

**b. DU3/0/3:**

- Stock Tank: 6VP,  $Q = 2\text{ml/h}$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ .

**c. DU3/0/4 :**

- Stock Tank: 10VP,  $Q = 18\text{ml/h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$
- Toluène: 5VP,  $Q = 18\text{ml/h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$
- Marcol 52:
  - $Q = 36\text{ ml/h} \rightarrow 11\text{VP}$
  - $Q = 60\text{ ml/h} \rightarrow 32\text{VP}$
  - $Q = 95\text{ ml/h} \rightarrow 57\text{VP}$
  - $Q = 150\text{ ml/h} \rightarrow 107\text{VP}$
  - $Q = 300\text{ ml/h} \rightarrow 240\text{VP}$
- Toluène: 5VP,  $Q = 18\text{ml/h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$
- Stock Tank.

**d. DU3/0/5:**

- Stock Tank: 10VP,  $Q = 60\text{ml/h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$
- Toluène: 5VP,  $Q = 18\text{ml/h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$
- Marcol 52:
  - $Q = 95\text{ ml/h} \rightarrow 57\text{VP}$
  - $Q = 150\text{ ml/h} \rightarrow 107\text{VP}$
  - $Q = 300\text{ ml/h} \rightarrow 240\text{VP}$

- Toluène: 5VP,  $Q = 18\text{ml/h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$
- Stock Tank :

**e. DU3/0/6:**

- Marcol 82:
  - $Q = 36\text{ ml/h} \rightarrow 7\text{ VP}$
  - $Q = 60\text{ ml/h} \rightarrow 14\text{ VP}$
  - $Q = 300\text{ ml/h} \rightarrow 140\text{VP}$
- Toluène: 5VP,  $Q = 18\text{ ml/h}$ ,  $25^\circ\text{C}$
- Stock Tank :

**f. DU3/A/3 :**

- Stock Tank: 7VP,  $Q = 5\text{ml/h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$
- Stock Tank: 11VP,  $Q = 60\text{ml/h}$
- Stock Tank: 65VP,  $Q = 300\text{ml/h}$ .

**g. DU3/A/4 :**

- Stock Tank: 7,5VP,  $Q = 5\text{ml/h}$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$
- Stock Tank: 8,5VP,  $Q = 60\text{ml/h}$
- Stock Tank: 13VP,  $Q = 300\text{ml/h}$ .

**h. DU3/A/6 :**

- Stock Tank: 5,5VP,  $Q = 5\text{ml/h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$
- Stock Tank: 8,5VP,  $Q = 60\text{ml/h}$
- Stock Tank: 13VP,  $Q = 300\text{ml/h}$ .

**i. DU3/D/9 :**

- Stock Tank: 10VP,  $Q = 5\text{ml/h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$
- Stock Tank: 4VP,  $Q = 60\text{ml/h}$
- Stock Tank: 20VP,  $Q = 300\text{ml/h}$ .

**j. DU3/D/10**

- Stock Tank: 5VP,  $Q = 5\text{ml/h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$
- Stock Tank: 8VP,  $Q = 60\text{ml/h}$
- Stock Tank: 24VP,  $Q = 300\text{ml/h}$ .

### **V.4.3.2 Vieillissement.**

Pour tous les échantillons concernés, l'étape de vieillissement suit la même procédure qui est la suivante :

- Mesure de la perméabilité de l'échantillon à  $S_{wi}$  [ $k_{o1}(S_{wi})$ ]
- Les échantillons sont laissés au contact de l'huile Stock Tank dans la cellule Hassler à une température de 60°C à la pression de l'écoulement [4 bar] pendant une période de 15 jours. L'objectif est de modifier les propriétés de surface des pores des grès d'affleurement, initialement mouillables à l'eau, vers une plus forte mouillabilité à l'huile afin de les mettre dans les conditions des roches réservoir.
- Mesure de la perméabilité de l'échantillon à l'huile Stock Tank à  $S_{wi}$  [ $k_{o2}(S_{wi})$ ] au bout des 15 jours pour évaluer la modification de la perméabilité due au vieillissement.
- Balayage de l'échantillon avec 5 à 6 volumes de pores d'huile brute neuve pour renouveler l'huile au contact des pores pendant le vieillissement.

### **V.4.4 Test de mouillabilité.**

Le test de mouillabilité est effectué sur l'échantillon DU3/0/3. Après le vieillissement de l'échantillon [voir V.4.3.2], les étapes de ce test sont les suivantes :

- Déplacement de l'huile Stock Tank par l'huile minérale Marcol 52 par l'intermédiaire d'un bouchon de toluène.
- Imbibition dans la saumure #H en mesurant le volume d'huile produit par l'échantillon en fonction du temps.  $V_o^1$  est le volume total récupéré à la fin de cette étape lorsque plus aucune goutte d'huile n'est produite.
- Waterflooding [15 ml/h] →  $V_o^2$  est le volume total d'huile récupéré à la fin de cette étape.
- Immersion dans l'huile minérale Marcol 52 →  $V_w^1$  est le volume total d'eau produit à la fin de cette étape.
- Balayage à l'huile minérale [15 ml/h] →  $V_w^2$  est le volume total d'eau récupéré à la fin de cette étape.
- Calcul de l'indice de mouillabilité  $I_{w-o}$

### **V.4.5 Balayages tertiaire et secondaire.**

#### **V.4.5.1 Balayage tertiaire.**

Les expériences de balayage tertiaire ont été effectuées sur les échantillons DU3/0/2, 4, 5, 6, DU3/A/3, 4 et DU3/D/9, 10. Les étapes du balayage tertiaire sont les suivantes :

- Injection de la Saumure #H à un débit constant dans le sens bas-haut durant lequel on enregistre le volume d'huile récupérée et la perte de charge aux extrémités de l'échantillon. On note également le temps correspondant à la percée (BT) de l'eau et on collecte les effluents aqueux pour les analyses chromatographiques. Cette étape se poursuit jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de production d'huile. La perméabilité à la saumure résidente [ $k_w^1(S_{or})$ ] est alors calculée. Pour DU3/D/10, La Saumure #0,2H est utilisée au lieu de la Saumure #H. Cette étape se termine par une montée en débit pour les échantillons DU3/0/5,6.
- On balaye ensuite l'échantillon à l'eau douce à un débit constant dans le sens haut-bas durant lequel on enregistre la reprise éventuelle de la production d'huile et l'évolution de la perte de charge. Les effluents sont également récupérés pour déterminer leur pH et leur composition ionique. A la fin de cette étape, la perméabilité de l'échantillon à l'eau douce est mesurée [ $k_w^2(S_{or})$ ].
- Pour certains échantillons on poursuit le balayage avec une nouvelle dilution de l'eau douce pour voir si une nouvelle diminution de la concentration conduit à une récupération supplémentaire d'huile.

#### **V.4.5.2 Balayage secondaire.**

L'expérience de balayage secondaire à l'eau de basse salinité a été effectuée sur l'échantillon DU3/A/6 uniquement. La procédure est la suivante :

- Après l'étape de vieillissement, on balaye directement l'échantillon avec de l'eau peu salée à débit constant. L'injection se fait dans le sens bas-haut pour pouvoir comparer la courbe avec celle obtenue en balayage tertiaire. Le volume d'huile récupéré et la perte de charge aux extrémités de l'échantillon sont enregistrés de manière continue. On récupère également l'eau produite pour l'analyser. Cette étape est poursuivie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de production d'huile.
- On poursuit le balayage avec une dilution de l'eau peu salée pour voir si la diminution de la concentration conduit à une récupération supplémentaire d'huile.



## VI Résultats expérimentaux

Nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats expérimentaux obtenus. Notons que de plus amples détails sont fournis en annexe. Les résultats présentés sont analysés de manière plus détaillée dans le chapitre suivant.

### VI.1 Mise à l'équilibre avec la saumure résidente :

La mise à l'équilibre de l'échantillon avec la Saumure #H s'accompagne d'une évolution de la perte de charge ( $\Delta P$ ), du pH et des concentrations ioniques des effluents. La compréhension de ces évolutions permet de connaître l'état du milieu poreux à l'équilibre avec la saumure résidente. Dans cette partie, après avoir présenté les propriétés pétrophysiques calculées sur chaque échantillon, nous proposons une explication de l'évolution de chaque paramètre durant cette mise à l'équilibre.

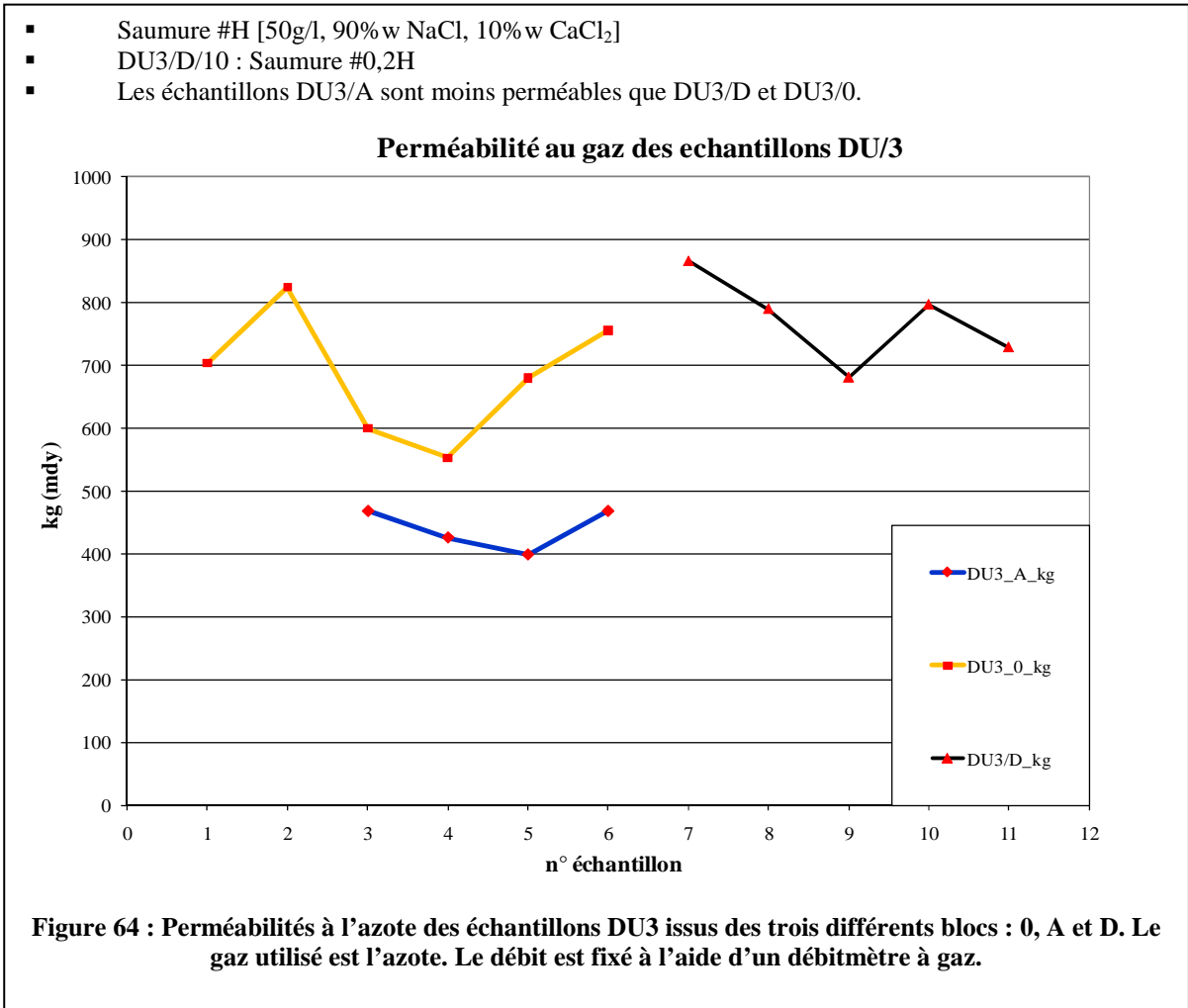
#### VI.1.1 Propriétés pétrophysiques des échantillons.

Toutes les mises à l'équilibre sont faites à la température ambiante (autour de 20°C), soit à la pression atmosphérique, soit avec une contre-pression de 4 bar. Les propriétés pétrophysiques des échantillons sont reprises dans le Tableau 8. La perméabilité au gaz des échantillons est comprise entre 399 et 866 mD ; nos critères de perméabilité sont donc respectés même si les échantillons du bloc DU3/A sont un peu moins perméables que les autres [Figure 64]. La porosité se situe entre 16 et 22%.

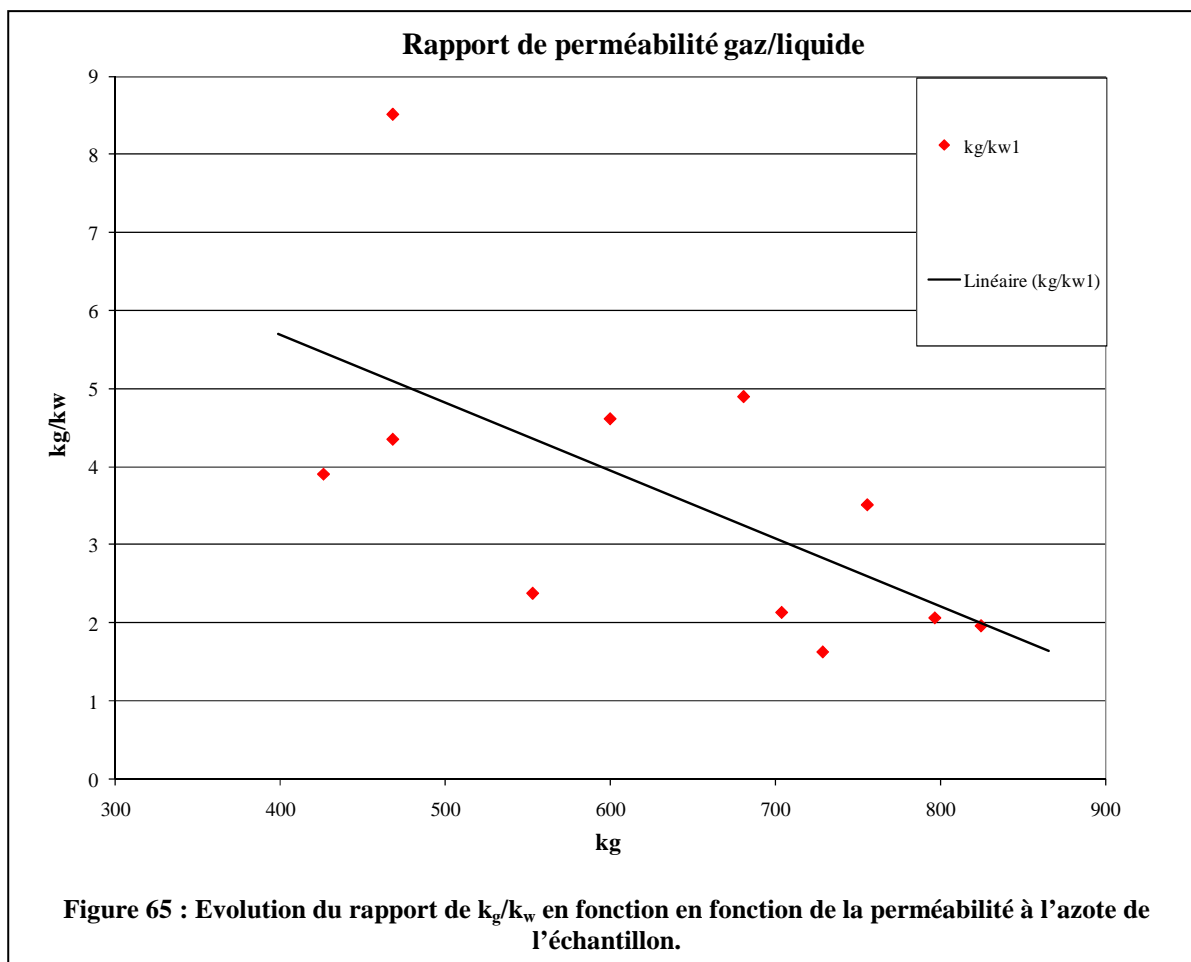
Echantillon	$M_{s\grave{e}che}$ (g)	$P^{\circ}_{sat}$	$k_g$ (mdy)	$\Phi$ (%)	VP (ml)	$k_w^i$ (mdy)
DU3/0/1	179	$P_{atm}$	704	19,3	17	330
DU3/0/2	177,9	$P_{atm}$	825	20,5	18,1	419
DU3/0/3	183,3	$P_{atm}$	600	17,4	15,3	130
DU3/0/4	182,9	$P_{atm}$	553	18,1	16	232
DU3/0/5	181	$P_{atm}$	681	16,4	14,3	139
DU3/0/6	180,4	$P_{atm}$	756	18,1	15,9	215
DU3/A/3	184,1	4bar	468	21,5	18,9	54,8
DU3/A/4	184,1	4bar	426	19,2	17,1	109,0
DU3/A/5	185,4	4bar	399	19,9	17,5	75,6
DU3/D/4	180,8	4bar	866	21,8	19,2	---
DU3/A/6	185,7	4bar	468	19,3	17,0	81,6
DU3/D/7	186,2	4bar	790	19,0	16,7	---
DU3/D/8	182,9	4bar	681	22,7	20,0	---
DU3/D/9	181,4	4bar	797	18,3	16,1	385
DU3/D/10	185,4	4bar	729	18,8	16,6	446

Tableau 8 : Propriétés pétrophysiques des échantillons DU3.

On remarque que les rapports  $k_g/k_w$  présentés figure 65 varient entre 2, pour les échantillons les plus perméables, et 5 pour les échantillons les moins perméables. Ce rapport, relativement élevé au vu des résultats de la littérature obtenus sur des grès d’affleurement, peut être expliqué par la minéralogie des échantillons. En effet l’illite, argile majoritaire dans le grès DU3, se trouve en partie sous forme interstratifiée régulière R1 Illite/Sméctites. L’expansion de cette partie interstratifiée peut, en effet, entrainer une diminution de la perméabilité à la saumure.







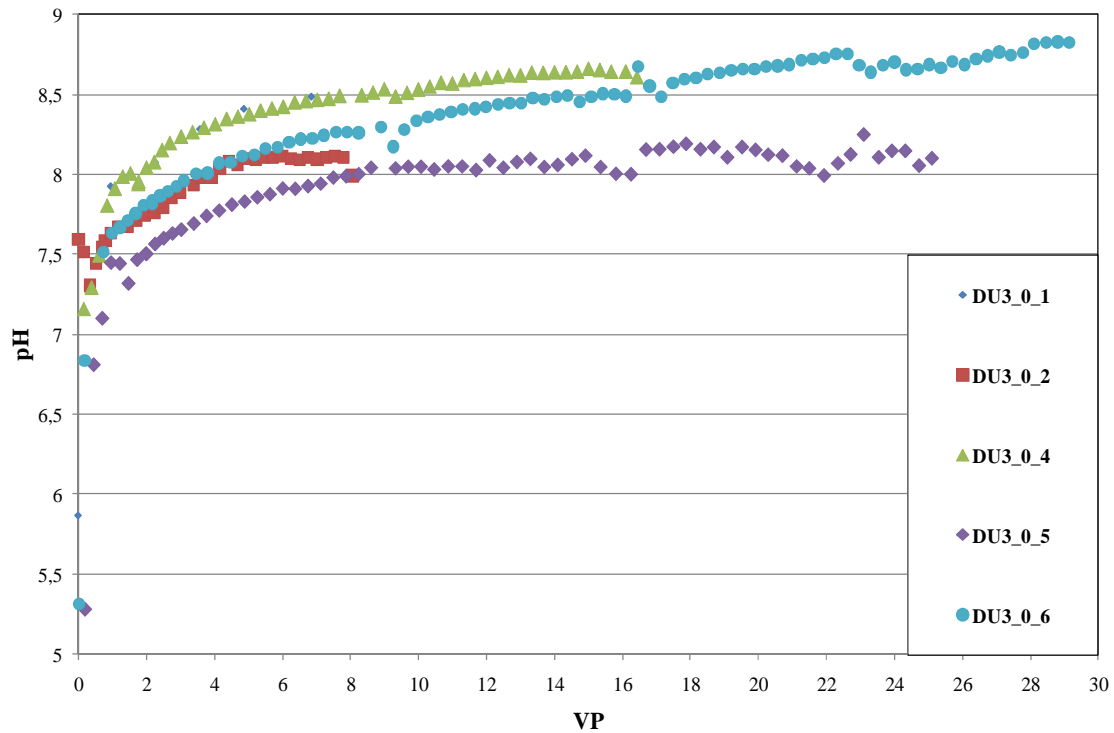
### VI.1.2 pH et perte de charge.

Pour tous les échantillons, on observe une augmentation du pH des effluents qui tend, de façon plus ou moins rapide, vers une valeur constante. Cette valeur est comprise entre 7,5 et 8,8 et est obtenue après une dizaine de volumes de pores injectés [Figure 66]. Ces résultats montrent que l'on est en présence de milieux faiblement basiques. On note, sur la Figure 66.b, le comportement différent observé avec l'échantillon DU3/D/10 qui présente une diminution du pH. On rappellera que, pour cet échantillon, la mise à l'équilibre est faite avec une saumure moins salée, la Saumure #0,2H.

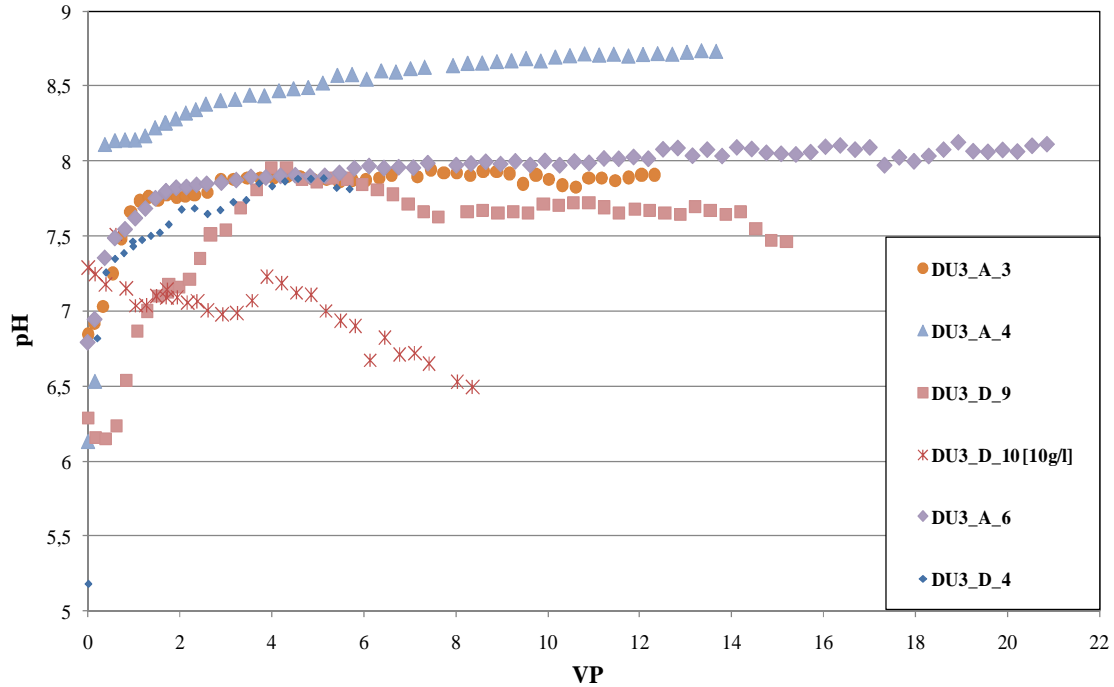
La valeur de perte de charge reste quant à elle quasi-constante pendant toute la phase de mise à l'équilibre à la saumure résidente pour tous les échantillons. Sa valeur ne dépasse pas quelques centaines de Pascals.

- Saumure #H [50g/l, 90% w NaCl, 10% w CaCl<sub>2</sub>]
- DU3/D/10 : Saumure #0,2H
- Q = 5ml/h

**DU3/0: Evolution du pH lors de la mise à l'équilibre avec la Saumure #H**



**DU3/A, D: Evolution du pH lors de la mise à l'équilibre avec la Saumure #H**



**Figure 66 : Evolution du pH lors de la mise à l'équilibre des échantillons avec la Saumure #H (Saumure #0,5H pour DU3/D/10).**

### VI.1.3 Composition ionique des effluents :

La collection des effluents permet de quantifier les échanges ioniques et d'éventuelles dissolutions de minéraux qui peuvent avoir lieu jusqu'à ce que l'équilibre entre la Saumure #H et le milieu poreux soit atteint. Des exemples de résultats sont présentés dans la Figure 67. L'ensemble des données disponibles est présenté en annexe. Plusieurs remarques ont été faites à partir de l'analyse des effluents :

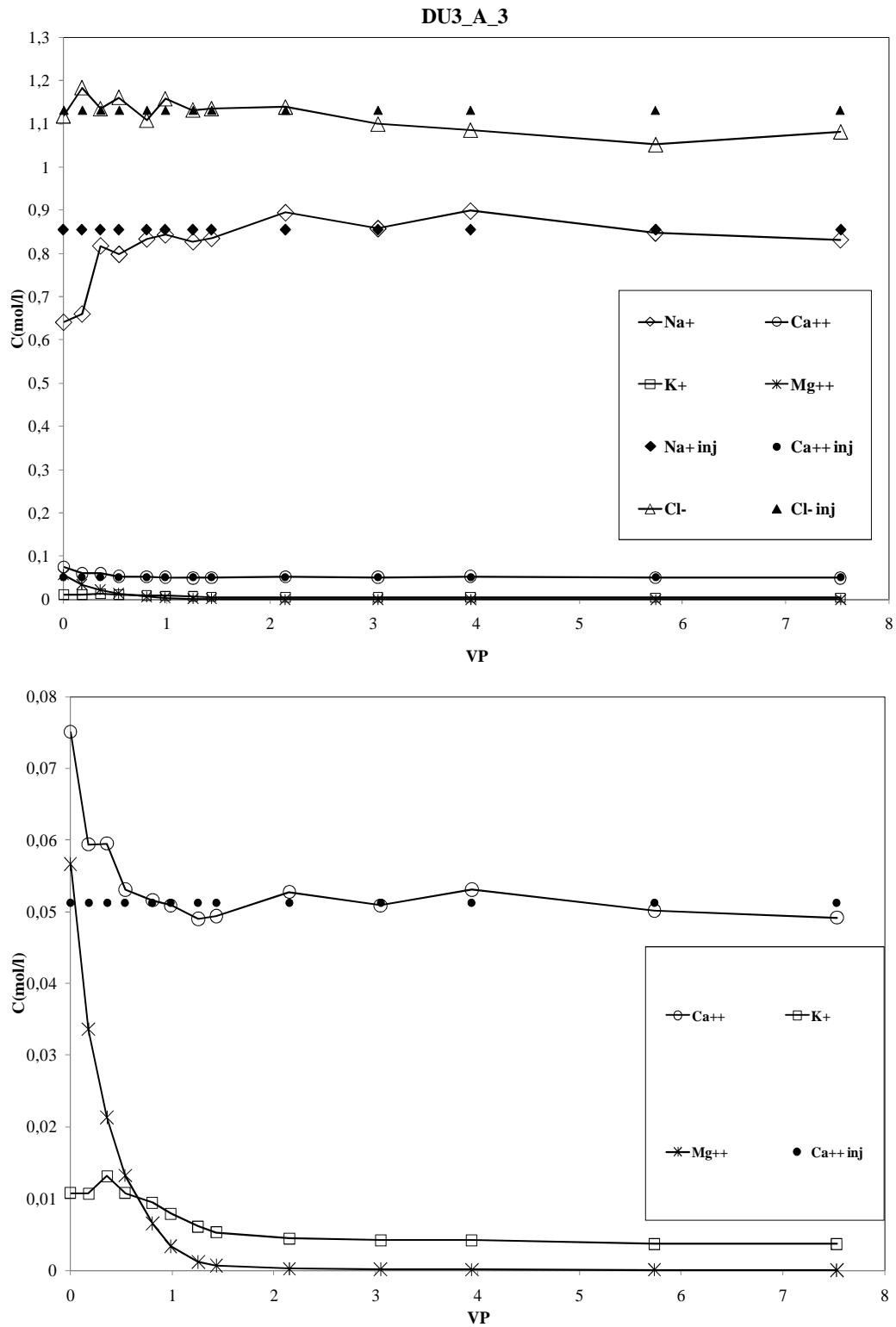
- Les ions  $\text{Na}^+$  sont en défaut dans les effluents pendant les deux premiers VP (comparativement à la solution injectée). Ce qui dénote d'une rétention partielle des ions  $\text{Na}^+$  à la surface de la roche (échanges ioniques).
- Un excès des ions  $\text{Ca}^{++}$  est observé dans les premiers VP récupérés. Une partie de ces ions provenant vraisemblablement de la dissolution des minéraux de l'échantillon.
- On observe aussi l'apparition d'ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{++}$  qui n'étaient pas initialement présents dans la Saumure #H. L'ion  $\text{Mg}^{++}$  s'estompe au bout de 2VP alors que l'ion  $\text{K}^+$  est continuellement produit et de façon quasi-constante dans les effluents.

Ces comportements peuvent s'expliquer par le fait que l'on se trouve initialement dans un milieu calco-magnésien. Les isothermes d'adsorption [Figure 68] montrent qu'à l'équilibre avec la Saumure #H, les sites d'adsorption sont occupés majoritairement par l'ion  $\text{Na}^+$  [autour de 80%] alors que les divalents occupent seulement 20% des sites. Le défaut d'ions  $\text{Na}^+$  dans les effluents au début de l'injection est donc dû à la substitution des ions divalents initialement présents sur les sites par les premiers ions  $\text{Na}^+$  qui arrivent dans le milieu. Cette substitution a également pour conséquence la libération d'ions  $\text{Mg}^{++}$  qui ne sont pas présents dans la Saumure #H.

Il est à noter l'influence de la saturation initiale du milieu, qui s'effectue sous vide, sur les concentrations initiales des effluents. Pour l'ion  $\text{Na}^+$  par exemple, les premières valeurs de la concentration des effluents auraient été plus proches de zéro si la Saumure #H saturait l'échantillon à un débit assez lent pour permettre tous les échanges d'avoir lieu avant que la première goutte d'eau n'arrive à la sortie de l'échantillon. Dans notre cas, la méthode de saturation sous vide fait que la première goutte d'eau traverse le milieu rapidement. Les cinétiques d'échanges sont, dans ce cas, lentes par rapport à la vitesse à laquelle le fluide saturant traverse l'échantillon. Une méthode alternative de saturation du milieu poreux consisterait à le saturer d'abord avec du  $\text{CO}_2$  puis d'injecter la Saumure #H à débit modéré. Cette méthode permettrait une saturation plus progressive de l'échantillon qui laisserait le temps aux échanges ioniques d'être plus efficaces sur le premier volume de pores. Mais cette méthode a pour désavantage de favoriser la création d'oxydes carboniques dans le milieu et d'induire des phénomènes de dissolution difficilement contrôlables.

Pour les ions  $\text{K}^+$ , la libération est plus lente et progressive. Ce comportement est lié à leur position dans la roche. En effet, ces derniers se situent principalement dans la zone interfoliaire des illites avec un rayon d'hydratation faible par rapport à ceux des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{++}$ . Les ions  $\text{K}^+$  sont par ailleurs intimement liés aux feuillettes argileux. Les échanges de ces derniers avec les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{++}$  sont donc rendus difficiles d'une part par la difficulté d'accès aux ions  $\text{K}^+$  et d'autre part par leurs liaisons fortes aux feuillettes. Il est néanmoins possible d'avoir initialement des ions  $\text{K}^+$  en minorité dans les charges de surface. Dans ce cas les échanges sont plus rapides. Des échanges sont également possibles avec les ions  $\text{K}^+$  situés aux seuils des espaces interfoliaires [Souto, 1994].

- Saumure #H [50g/l, 90%w NaCl, 10%w CaCl<sub>2</sub>]
- Q = 5ml/h



**Figure 67 : Composition ionique des effluents pendant la mise à l'équilibre de l'échantillon DU3/A/3 avec la saumure #H (zoom).**

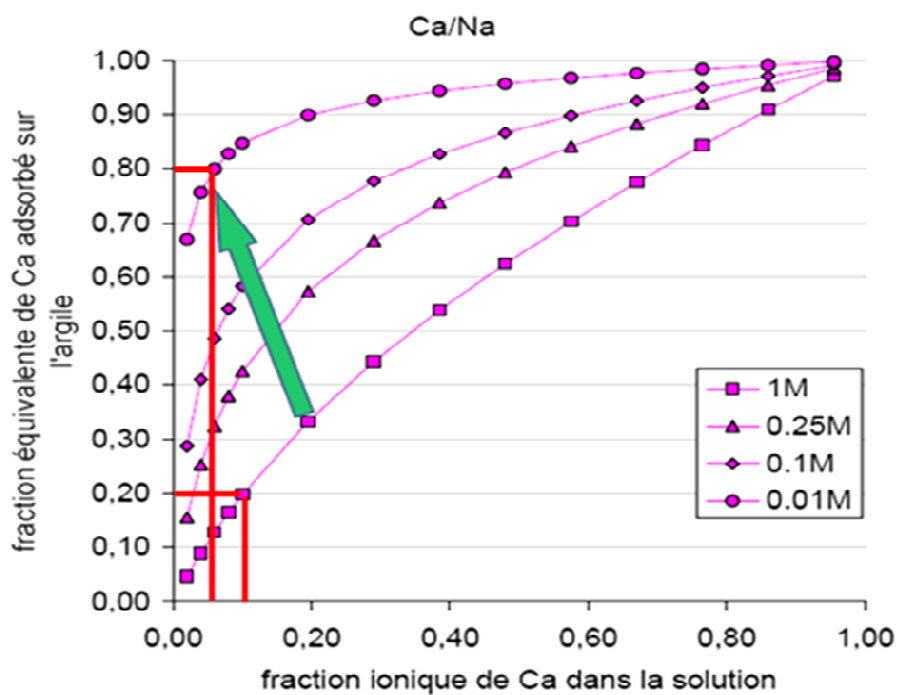


Figure 68 : Isotherme d'adsorption des argiles d'un grès de Berea. [Smith, 1978].

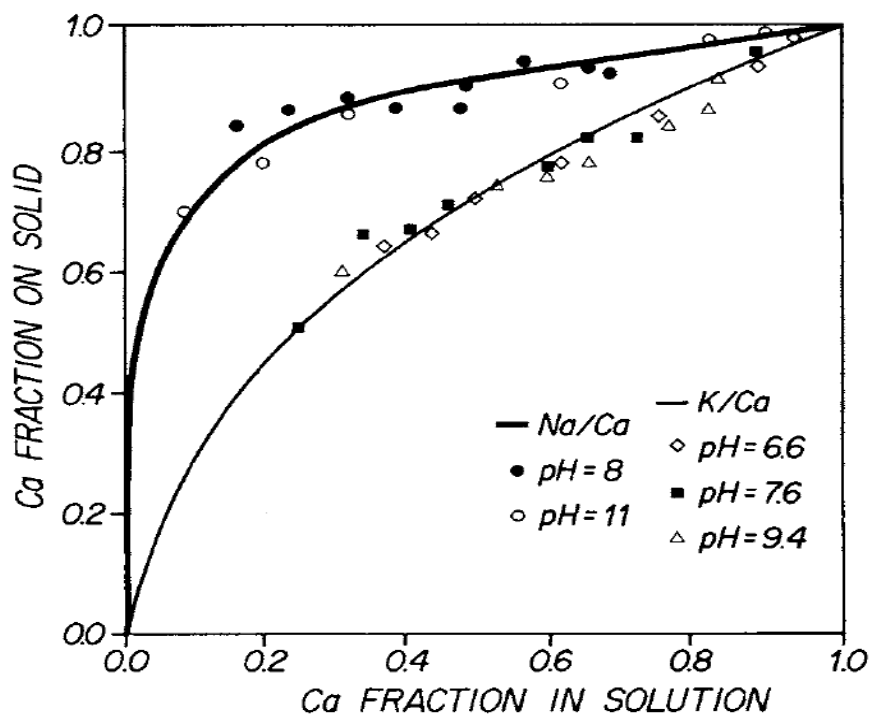


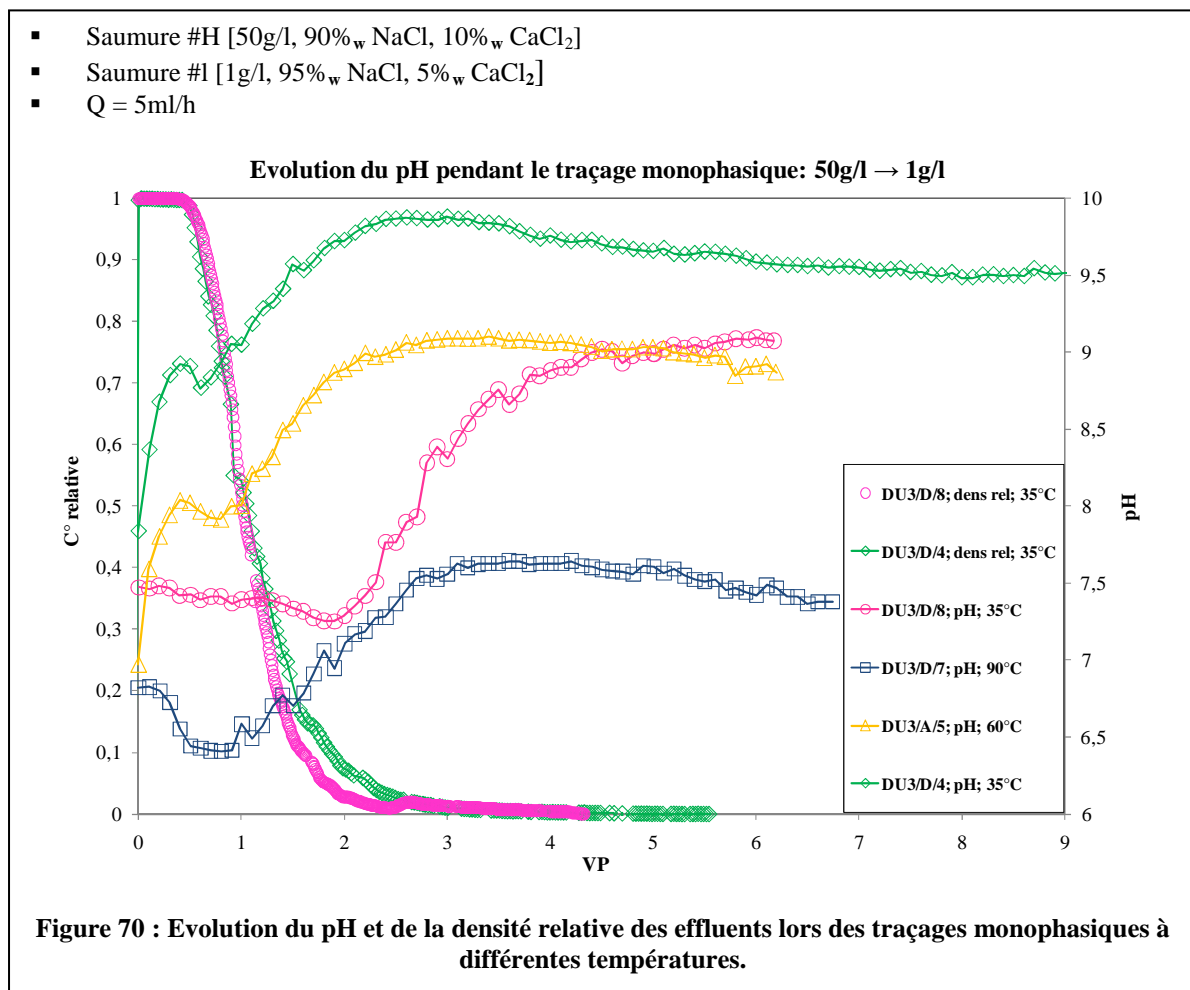
Figure 69: Influence du pH sur les échanges  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{++}$  et  $\text{K}^+/\text{Ca}^{++}$  pour un grès argileux [Bazin & Labrid, 1991].

## VI.2 Traçages monophasiques :

### VI. 2.1 Augmentation du pH

Des comportements irréguliers du pH sont observés dans les phases de montée en température pendant l'injection de la Saumure #H pour les échantillons DU3/D/8, DU3/A/5 et DU3/D/7 mais aucune tendance générale ne se dégage dans cette étape. En remplaçant la Saumure #H par la Saumure #I lors des expériences de traçages monophasiques, on observe pour tous les échantillons une augmentation globale du pH. La valeur de ce dernier passe de 7,5 à 9 (+1,5) pour DU3/D/8 à 35°C, 6,9 à 8,9 (+2) pour DU3/A/5 à T = 60°C et de 6,4 à 7,6 (+1,2) pour DU3/D/7 à T = 90°C. La valeur du pH passe par un maximum avant d'atteindre une valeur constante à l'équilibre. Sur les premiers volumes de pores, on note pour chaque échantillon une zone de baisse légère du pH avant qu'il ne recommence à augmenter [Figure 70].

Le pH augmente également lorsqu'on diminue la concentration de la saumure injectée de 1g/l à 0,1g/l. Sa valeur passe de 9 à 10 pour DU3/D/8, de 8,9 à 9,3 pour DU3/A/5 et de 7,6 à 7,8 pour DU3/D/7. Pour DU3/D/7 par exemple, la valeur finale du pH est très proche de sa valeur initiale lorsque l'on passe de 1g/l à 0,1g/l mais le signal passe par une valeur maximale de 8,6 avant de décroître jusqu'à se rapprocher de sa valeur initiale.



## VI. 2.2 Réduction de la perméabilité et libération de particules.

La réduction de perméabilité n'est pas systématique lorsque l'on passe de 50g/l à 1g/l. La valeur du rapport de perméabilité  $K/K_i$  est restée égale à 1 pendant tout le traçage monophasique, de 50g/l à 1g/l, sur l'échantillon DU3/D/7 [90°C] et DU3/A/5 [60°C] alors que des réductions plus ou moins fortes de perméabilité ont été enregistrées pour les traçages à 35°C. La valeur finale de l'indice  $K/K_i$  est en effet de 0,7 pour DU3/D/8 alors que pour DU3/D/4, on a une très forte réduction de perméabilité [ $K/K_i = 0,17$ ]. Dans aucun des cas, on n'a observé de libération de particules à 1g/l y compris lorsque de fortes réductions de perméabilité ont été mesurées.

On observe également des réductions plus ou moins fortes de perméabilité en changeant la concentration de la saumure d'injection de 1g/l à 0,1g/l. L'indice de réduction de perméabilité  $K/K_i$  est de 0,3 pour DU3/D/7, 0,6 pour DU3/A/5, 0,2 pour DU3/D/8 et 0,6 pour DU3/D/4.

Le passage de la Saumure #1 à la Saumure #0,11 s'accompagne, pour tous les échantillons, d'une libération très importante de particules fines sur plusieurs volumes de pores et du brunissement des effluents collectés [Figures 77, 78 et 79]. L'analyse de ces derniers, par diffraction X, montre que les particules produites sont constituées d'illite, de chlorite et de traces de calcite. Le brunissement est dû à la libération d'hématites (oxydes de fer).

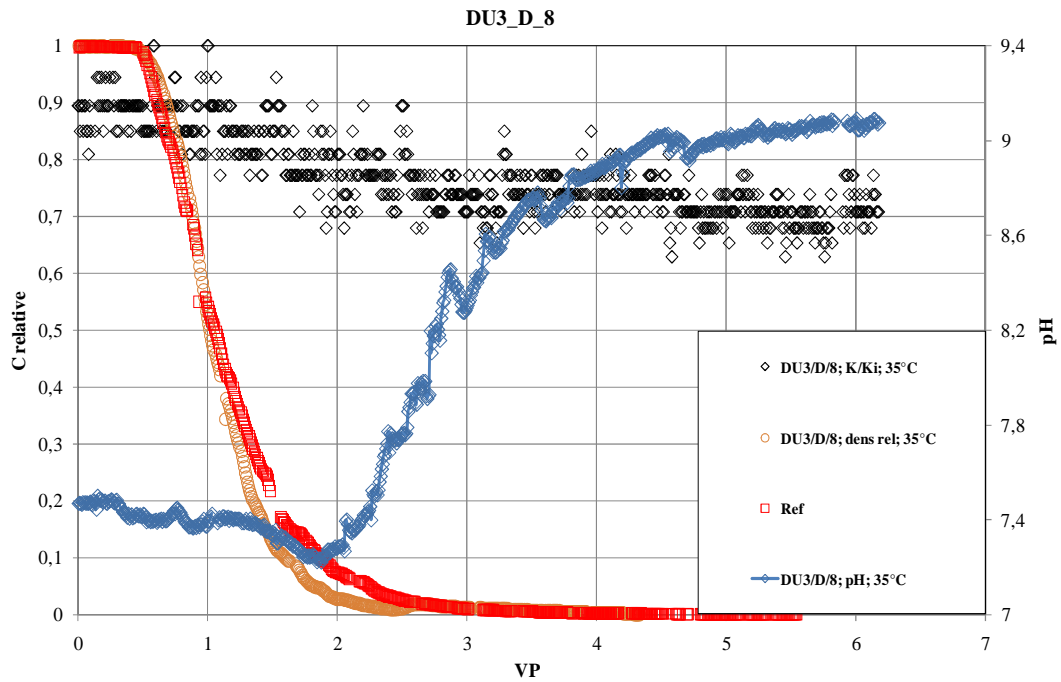
## VI. 2.3 Echanges et dissolutions ioniques.

L'analyse ionique des effluents collectés lors des traçages monophasiques de 50g/l à 1g/l à différentes températures met en évidence un comportement particulier de l'ion calcium. Alors que le signal de concentration du cation  $\text{Na}^+$  a le même comportement que l'ion  $\text{Cl}^-$  qui est le traceur de référence (traceur idéal), la courbe de concentration de l'ion  $\text{Ca}^{++}$  est toujours décalée par rapport à ces derniers.

Dans le cas du traçage à  $T = 35^\circ\text{C}$  [DU3/D/8], dès qu'on commence à injecter la Saumure #1, le milieu réagit en adsorbant une partie du  $\text{Ca}^{++}$  apporté dans le milieu. Cette adsorption se traduit par le fait que dans les effluents, la concentration relative de ce dernier diminue et atteint sa valeur d'équilibre plus tôt que celle de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

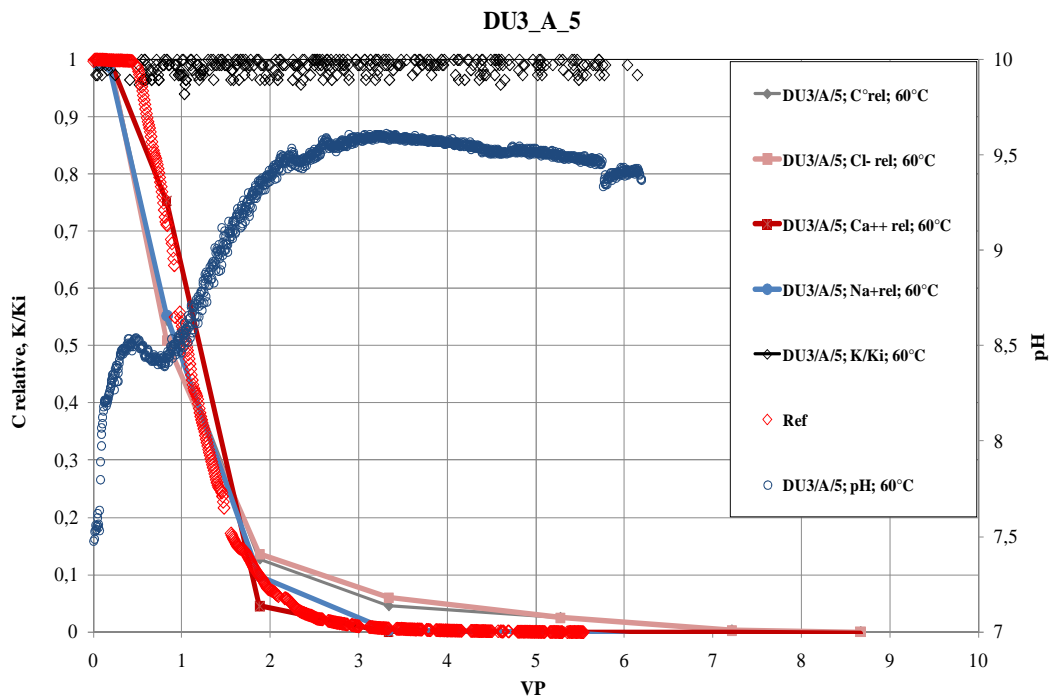
A  $T = 60^\circ\text{C}$  [DU3/A/5] et  $T = 90^\circ\text{C}$  [DU3/D/7], le cation  $\text{Ca}^{++}$  atteint également sa valeur d'équilibre plus tôt que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . La différence avec l'expérience à  $T = 35^\circ\text{C}$  est que l'on observe, à ces températures, un excès de  $\text{Ca}^{++}$  dans le milieu au début du traçage. Cet excès a pour conséquence une diminution plus tardive de la concentration de l'ion  $\text{Ca}^{++}$  dont le signal de concentration normalisée va croiser celui de  $\text{Cl}^-$  avant d'atteindre sa valeur finale. Nous étudierons dans le chapitre VII les raisons de ce comportement de l'ion  $\text{Ca}^{++}$ .

- Saumure #H [50g/l, 90%<sub>w</sub> NaCl, 10%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Saumure #l [1g/l, 95%<sub>w</sub> NaCl, 5%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Q = 5ml/h



**Figure 71 : DU3/D/8, Evolution du pH, de la perméabilité et de la concentration relative lors du traçage monophasique.**

- Saumure #H [50g/l, 90%<sub>w</sub> NaCl, 10%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Saumure #l [1g/l, 95%<sub>w</sub> NaCl, 5%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Q = 5ml/h



**Figure 72 : DU3/A/5, Evolution du pH, de la perméabilité et des concentrations relatives des ions lors du traçage monophasique.**



- Saumure #H [50g/l, 90%<sub>w</sub> NaCl, 10%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Saumure #l [1g/l, 95%<sub>w</sub> NaCl, 5%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Q = 5ml/h

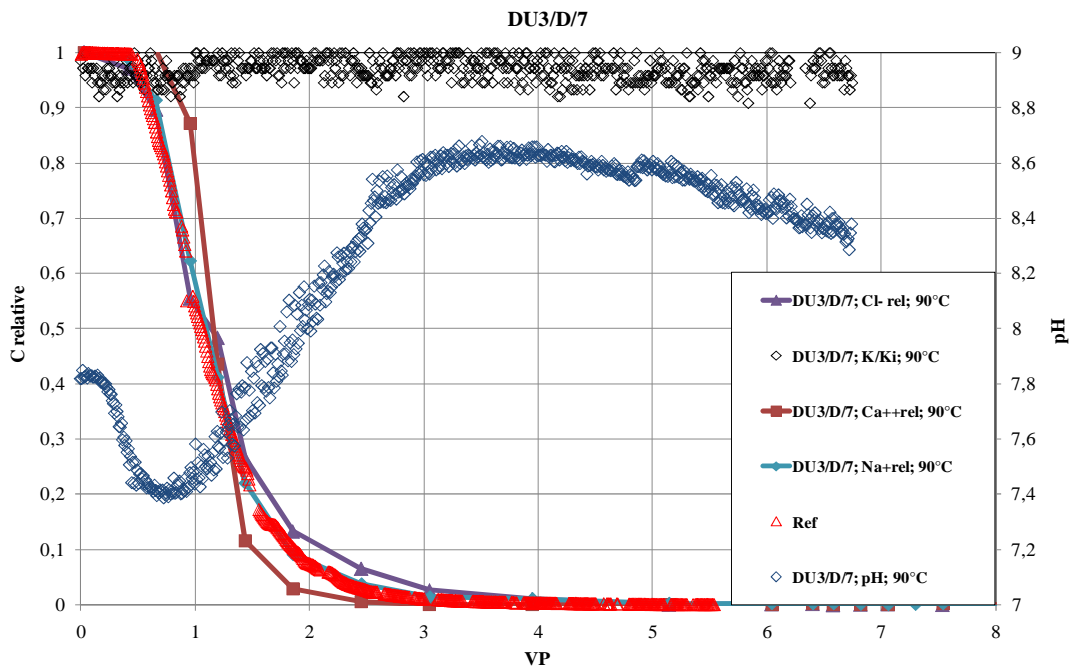


Figure 73 : DU3/D/7, Evolution du pH, de la perméabilité et des concentrations relatives des ions lors du traçage monophasique.

- Saumure #H [50g/l, 90%<sub>w</sub> NaCl, 10%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Saumure #l [1g/l, 95%<sub>w</sub> NaCl, 5%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Q = 5ml/h

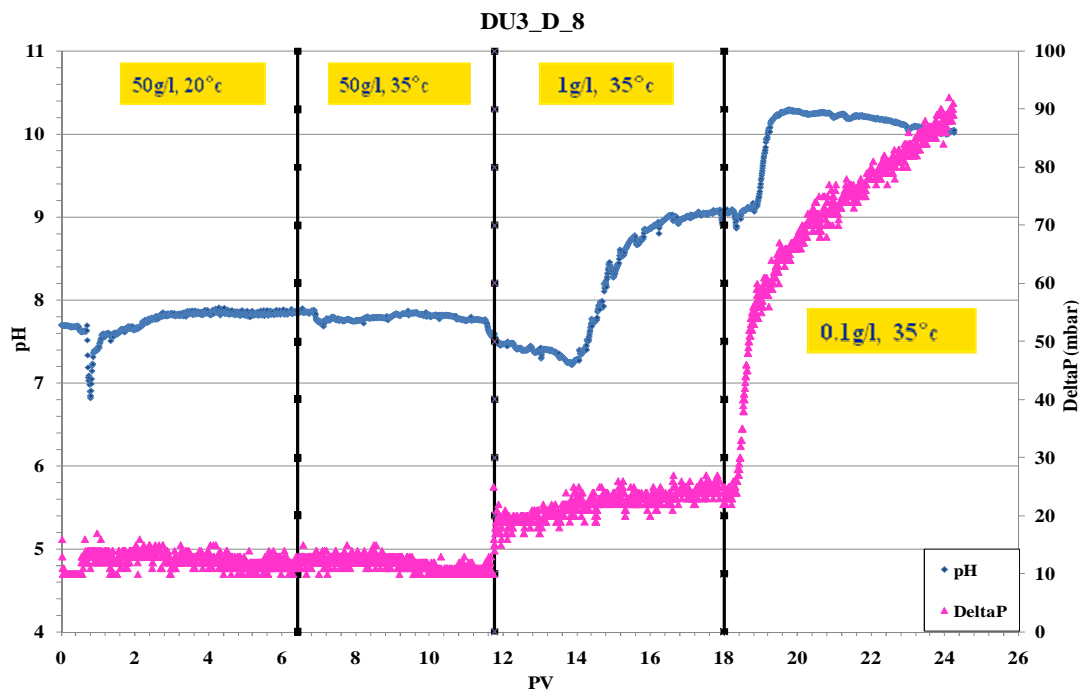
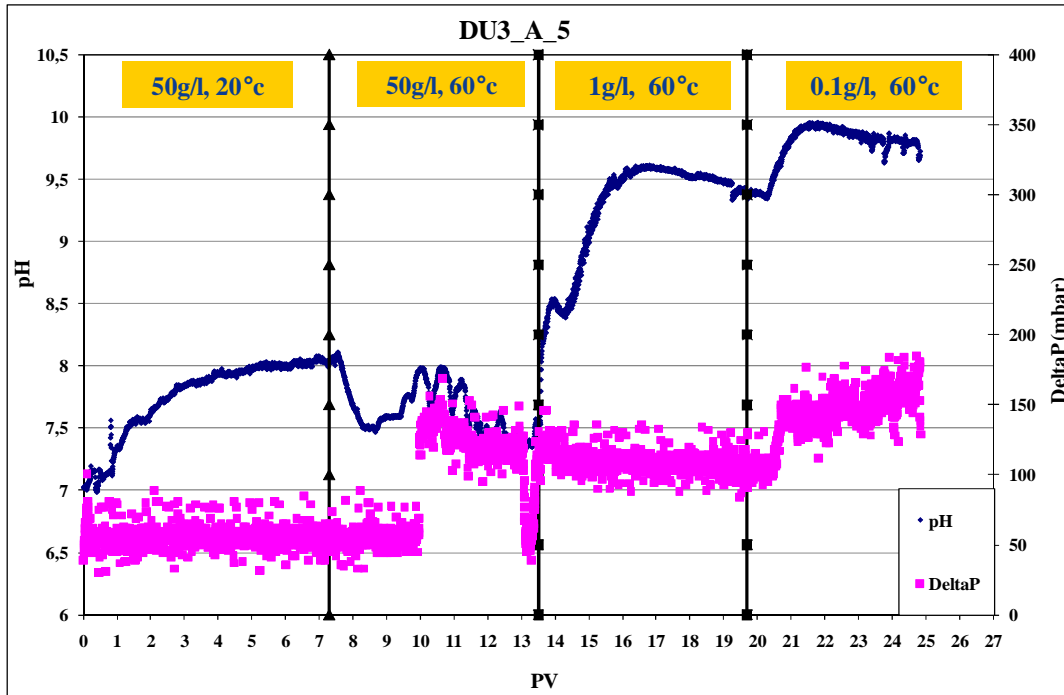


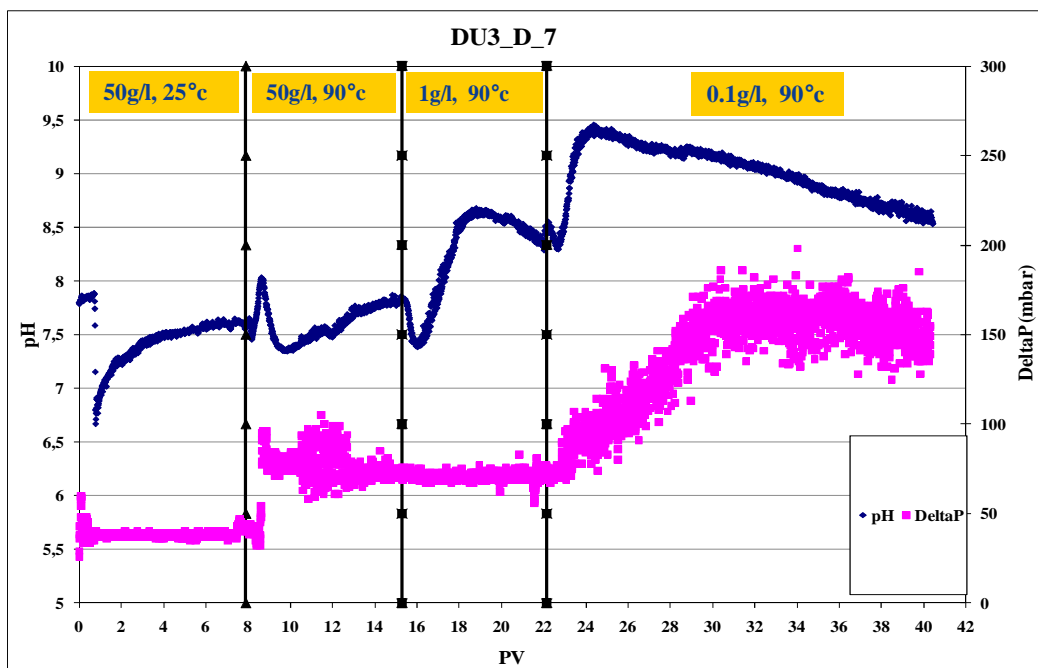
Figure 74 : DU3/D/8, Evolution du pH et de la perte de charge durant les étapes de traçages monophasiques à l'eau peu salée.

- Saumure #H [50g/l, 90%<sub>w</sub> NaCl, 10%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Saumure #I [1g/l, 95%<sub>w</sub> NaCl, 5%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Q = 5ml/h

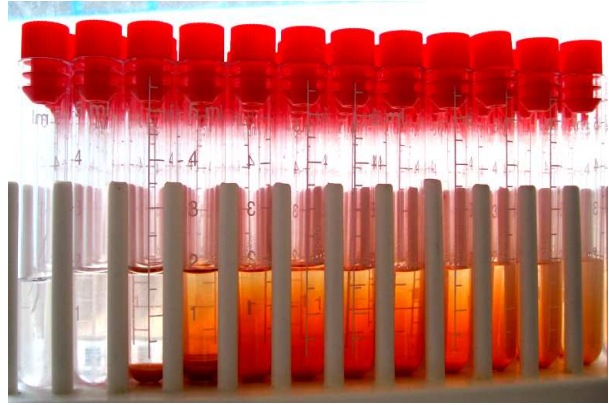
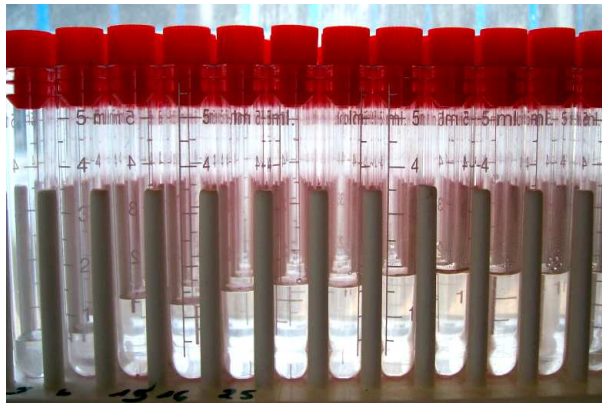


**Figure 75 : DU3/A/5, Evolution du pH et de la perte de charge durant les étapes de traçages monophasiques à l'eau peu salée.**

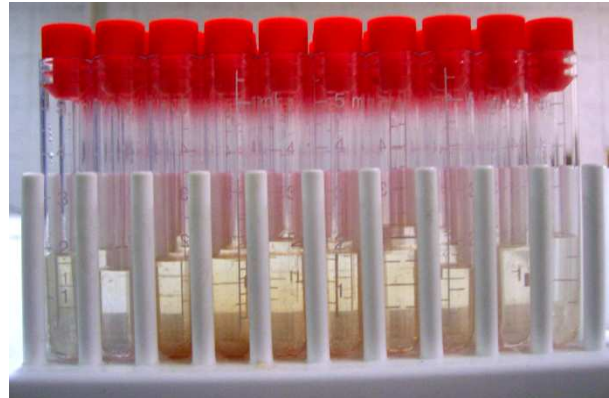
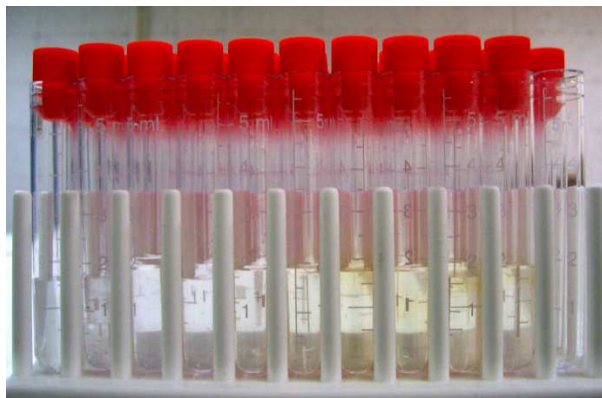
- Saumure #H [50g/l, 90%<sub>w</sub> NaCl, 10%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Saumure #I [1g/l, 95%<sub>w</sub> NaCl, 5%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
- Q = 5ml/h



**Figure 76 : DU3/D/7, Evolution du pH et de la perte de charge durant les étapes de traçages monophasiques à l'eau peu salée.**



**Figure 77** : DU3/D/8, Images des effluents collectés durant les étapes de traçages monophasiques à l'eau peu salée :  
 (a) de 50g/l à 1g/l, (b) de 1g/l à 0,1g/l, T = 35°C.



**Figure 78** : DU3/A/5: Images des effluents collectés durant les étapes de traçages monophasiques à l'eau peu salée :  
 (a) de 50g/l à 1g/l, (b) de 1g/l à 0,1g/l, T = 60°C.



**Figure 79** : DU3/D/7, Images des effluents collectés durant les étapes de traçages monophasiques à l'eau peu salée :  
 (a) de 50g/l à 1g/l, (b) de 1g/l à 0,1g/l, T = 90°C.

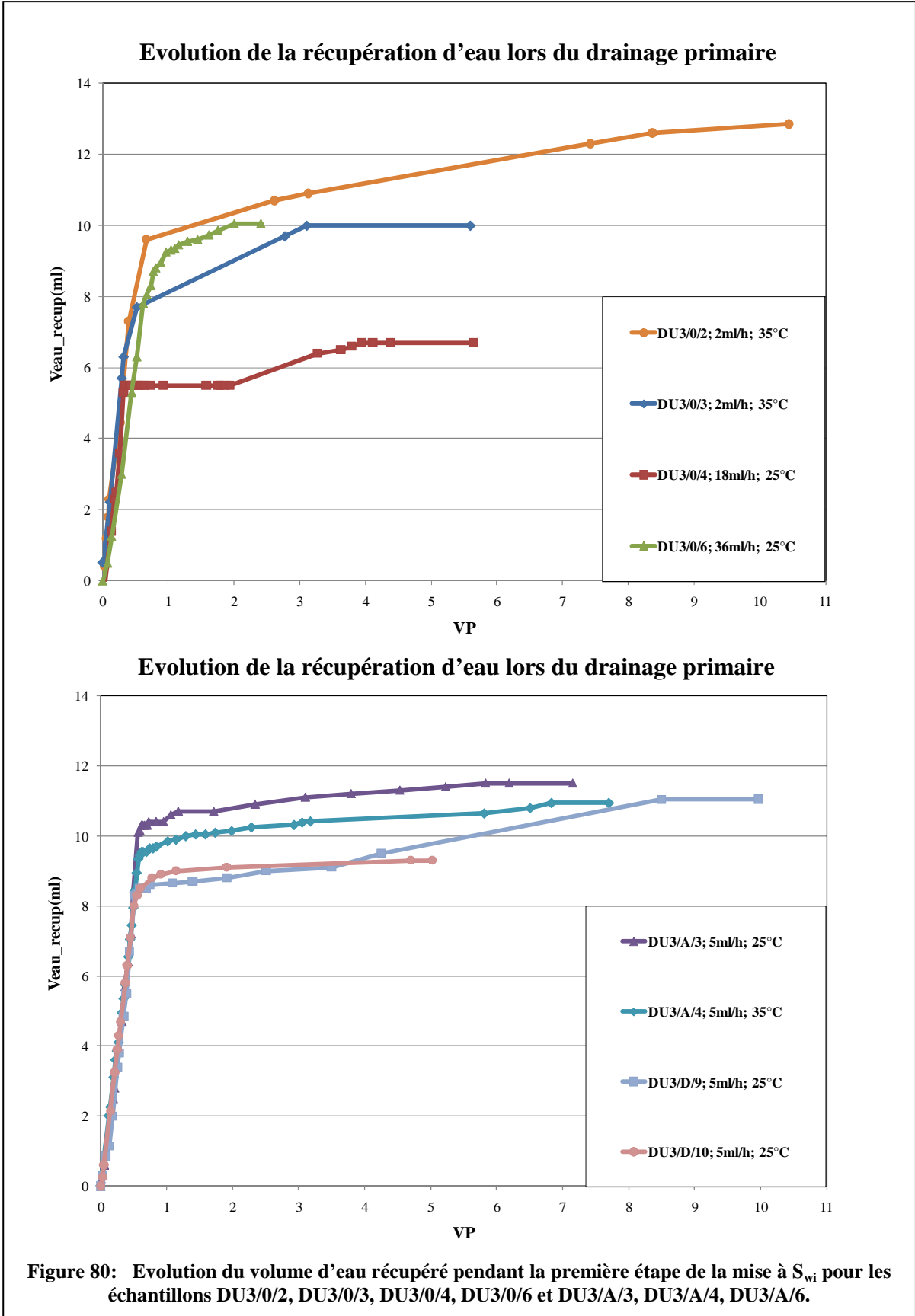
### VI.3 Mise en place du $S_{wi}$ et Vieillissement

Lors de l'injection d'huile (drainage initial), la percée est obtenue entre 0,5 et 0,66 VP pour les échantillons, excepté DU3/0/4 pour lequel on a eu une percée précoce à 0,34 VP. Les figures 82.a et 82.b présentent l'évolution du volume d'eau récupéré pendant la première étape de la mise à  $S_{wi}$  des échantillons. Des augmentations de débit jusqu'à 300ml/h ont permis de diminuer la valeur de la saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ) jusqu'à 30%, excepté pour les échantillons DU3/0/4 et DU3/0/5 pour lesquels, malgré l'utilisation d'huiles minérales plus visqueuses que l'huile brute, la saturation en eau n'atteint pas moins de 36,4%.

Pour la plupart des échantillons, il n'est pas observé de diminution remarquable de la perméabilité à l'huile liée à l'étape de vieillissement. Cette diminution est néanmoins constatée pour l'échantillon DU3/0/6 et dans une moindre mesure pour DU3/0/3 [Tableau 9]. Notons par ailleurs que la perméabilité à l'huile brute dépend de la température à laquelle elle est mesurée. On peut obtenir des valeurs très éloignées lorsqu'on la mesure à  $T = 25^{\circ}\text{C}$  et  $T = 60^{\circ}\text{C}$ . Ce qui est probablement dû à la proximité ou pas de la température critique de coagulation qui se situe aux alentours de  $T = 35^{\circ}\text{C}$  pour cette huile. Le tableau présenté ci-dessous récapitule les résultats obtenus dans cette partie du protocole expérimental.

Echantillon	Débit (ml/h)	BT (VP <sub>can</sub> )	$S_{wi}$ (%)	$k_{o1}(S_{wi})$ (mdy)	$k_{o2}(S_{wi})$ (mdy)
DU3/0/2	2	0,66	28,8	81,4 35°C	81,7 35°C
DU3/0/3	2	0,52	32,5	25,9 35°C	9,4 35°C
DU3/0/4	18 36, 60, 95, 150, 300	0,34	36,5	120,5 35°C	106,3 35°C
DU3/0/5	60 95, 150, 300	--	36,4	250 35°C	250 35°C
DU3/0/6	18 36, 60, 300	0,66	29,2	76,4 35°C	6,5 35°C
DU3/A/3	5 60, 300	0,56	30,0	21,5 30°C	18,93 35°C
DU3/A/4	5 60, 300	0,56	30,1	34,6 [35°C] 131,8 [60°C]	106,6 60°C
DU3/A/6	5 60, 300	0,47	30,1	55,8 [25°C] 194,9 [60°C]	82,6 35°C
DU3/D/9	5 60, 300	0,50	30,8	---	475 90°C
DU3/D/10	5 60, 300	0,50	33	239,4 35°C	236 60°C

Tableau 9 : Récapitulatif des résultats obtenus (percée,  $S_{wi}$ , perméabilités) pendant la mise à  $S_{wi}$  et le vieillissement.

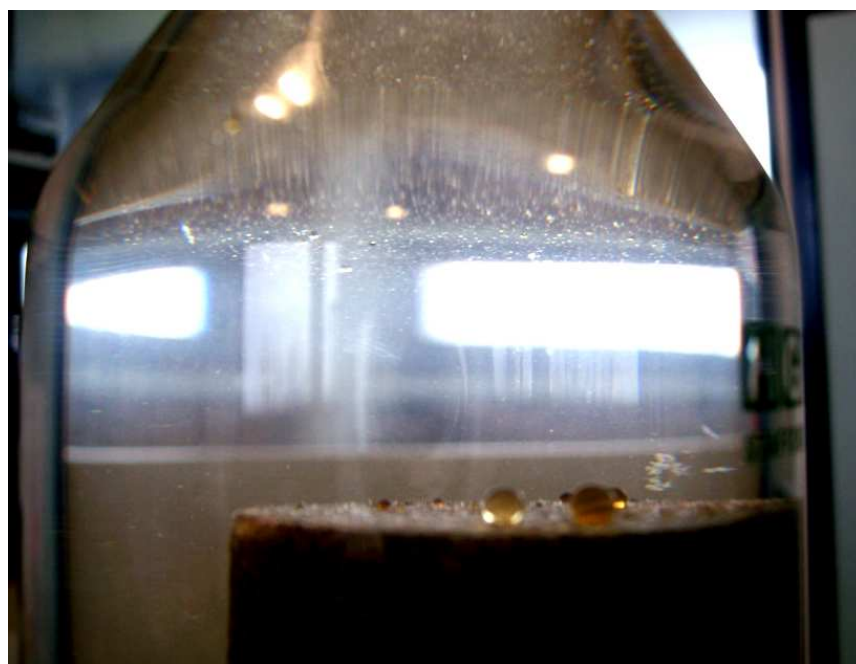


#### VI.4 Test de mouillabilité (AMOTT-IFP) :

Les conditions expérimentales et les résultats pour chaque étape de la procédure du test de mouillabilité sont repris dans le tableau ci-dessous. L'indice de mouillabilité mesuré sur l'échantillon DU3/0/3 est de +0,14. Ce résultat indique une altération de la mouillabilité de la roche d'une forte mouillabilité à l'eau vers une mouillabilité intermédiaire. La photo présentée dans la Figure 81 est prise lors de la phase d'imbibition spontanée à la Saumure #H.

Echantillon	Conditions d'expérience	Résultats (ml)	$I_{w-o}$	Commentaires
DU3/0/3	Marcol 52 $T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$ 15 ml/h	$V_o^1 = 0,45$ $V_o^2 = 2,8$ $V_w^1 = 0,0$ $V_w^2 = 3,9$	- 0,14	Altération vers une mouillabilité intermédiaire.

**Tableau 10** : DU3/0/3 : Récapitulatif des conditions expérimentales et résultats du test de mouillabilité (test Amott-IFP).



**Figure 81** : DU3/0/3 : Récapitulatif des conditions expérimentales et résultats du test de mouillabilité (test Amott-IFP).

## **VI.5 Balayages secondaires et tertiaires.**

### **VI.3.1 Balayages tertiaires à l'eau peu salée.**

#### **VI.3.1.1 Taux de récupération en mode secondaire :**

On observe une variabilité des taux de récupération finaux et à la percée lors du balayage des échantillons à la Saumure #H. Les volumes d'huiles récupérés lors des expériences à  $T = 35^{\circ}\text{C}$  rapportés à l'huile initialement présente sont de 37% pour DU3/0/2, 53,2% pour DU3/0/6, 60,1% pour DU3/0/4, 66% pour DU3/0/5 et 72,4% pour DU3/A/3 [Figure 82]. Pour l'échantillon DU3/0/5, des montées en débit ont été effectuées à la fin du balayage en passant de 5ml/h à 10ml/h puis à 15ml/h. Ces montées en débit n'ont pas permis d'augmenter le taux de récupération finale d'huile. Pour l'échantillon DU3/0/6, de fortes pertes de charge ont été enregistrées lors du balayage à la Saumure #H. Cependant de faibles perméabilités à l'huile ont déjà été enregistrées avant et après le vieillissement, comparativement aux autres échantillons. Ces faibles perméabilités suggèrent un colmatage de l'échantillon.

#### **VI.3.1.2 Récupération supplémentaire d'huile brute :**

Les résultats des expériences de balayage tertiaire repris sur le Tableau 11 montrent pour la plupart des expériences réalisées à  $T = 35^{\circ}\text{C}$ , une récupération supplémentaire comprise entre 9 et 11% lorsqu'on passe de 50g/l (Saumure #H) à 1g/l (Saumure #l ou Saumure #b) [Figure 82]. Cette reprise de production a lieu après les deux à trois premiers volumes de pores suivant le début du balayage. La récupération supplémentaire à cette étape est moindre pour l'échantillon DU3/D/10 (+2,7%) pour lequel la saumure résidente et de balayage sont de 10g/l. Des montées en débit de 5 à 15ml/h ont été effectuées sur les échantillons DU3/0/2 et DU3/0/4 après le balayage à 1g/l. Aucune augmentation de récupération n'est notée liée à ces débits. L'expérience est poursuivie pour DU3/0/5 et DU3/D/10 avec une dilution de l'eau d'injection à 0,1g/l. On note également un regain de production d'huile de 4,4% pour le premier échantillon et 6,2% pour le deuxième.



Echantillon	Conditions expérimentales	R <sub>BT</sub> (%OOIP)	R (%OOIP, 50g/l)	R <sub>add1</sub> (%OOIP, 1g/l)	R <sub>add2</sub> (%OOIP, 0,1g/l)	Commentaire
DU3/0/2	T° = 35°C P° = P <sub>atm</sub> 2 ml/h haut → bas	---	37	+10,9	ND	Pas de récupération additionnelle en montée en débit (après balayages)
DU3/0/4	T° = 35°C P° = ~ 4bar 5 ml/h haut → bas	48,3	60,1	+10,9	ND	idem
DU3/0/5	T° = 35°C P° = 4bar 5 ml/h haut → bas	56,1	66	+11	+4,4	Pas de récupération additionnelle en montée en débit (avant eau douce).
DU3/0/6	T° = 35°C P° = 4bar 5ml/h haut → bas	40,4	53,2	+0,9	ND	Fortes pertes de charges. Montées en débit avant eau douce (pas efficaces)
DU3/A/3	T° = 35°C P° = 4bar 5ml/h haut → bas	70,5	72,4	+9	ND	---
DU3/A/4	T° = 60°C P° = 4bar 5ml/h haut → bas	60,8	73,6	+1,7	+0	Les récupérations tertiaires en T° sont comparables à celles à 35°C
DU3/D/9	T° = 90°C P° = 4bar 5ml/h haut → bas	57	80,3	+3,5	+0	Le vieillissement est fait à T° = 90°C au lieu de 60°C pour la plupart des échantillons
DU3/D/10	T° = 35°C P° = 4bar 5ml/h haut → bas	30,2	42,8	+2,7	+6,3	La C° de la saumure résidente est de 10g/l au lieu de 50g/l avec les mêmes % ioniques.

**Tableau 11** : Récapitulatif des résultats obtenus pour les expériences de balayage tertiaire.



- Saumure #H [50g/l, 90%<sub>w</sub> NaCl, 10%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
  - Saumure #l [1g/l, 95%<sub>w</sub> NaCl, 5%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>]
  - Q = 5ml/h
- Saumure #b [1g/l, 100%<sub>w</sub> NaCl]

### Récuperations additionnelles d'huile brute pendant la balayage tertiaire

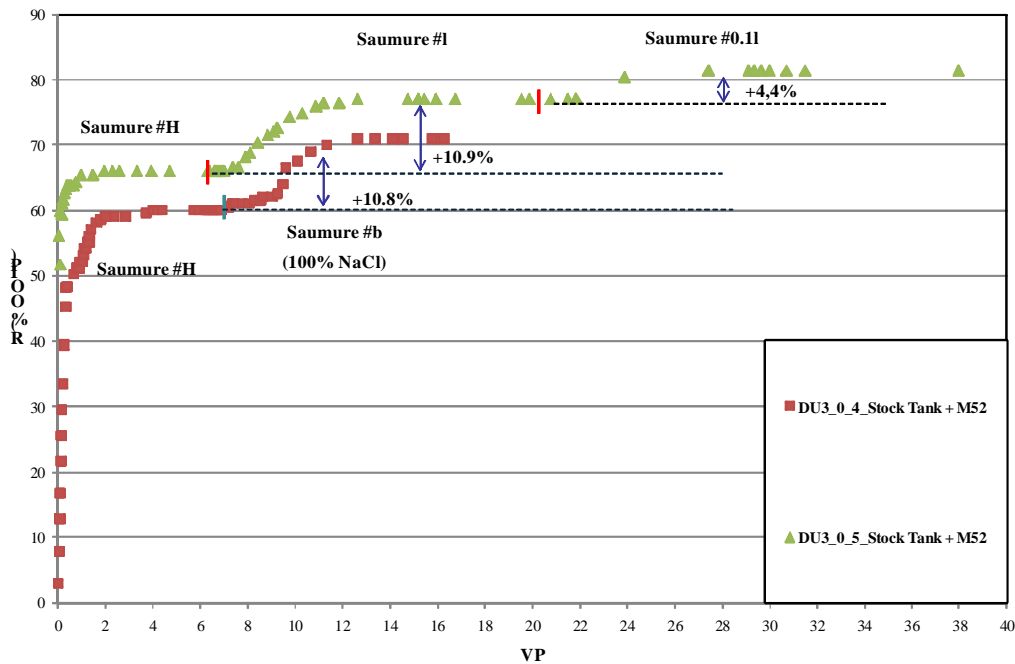


Figure 82: Evolution du volume d'huile récupéré lors de l'expérience de balayage tertiaire sur les échantillons DU3/0/4 et DU3/0/5.

- Q = 5ml/h
- Premier turet : début d'injection 1g/l
- Deuxième turet : début d'injection 0,1g/l

### Influence de la Concentration de la saumure résidente sur le balayage tertiaire

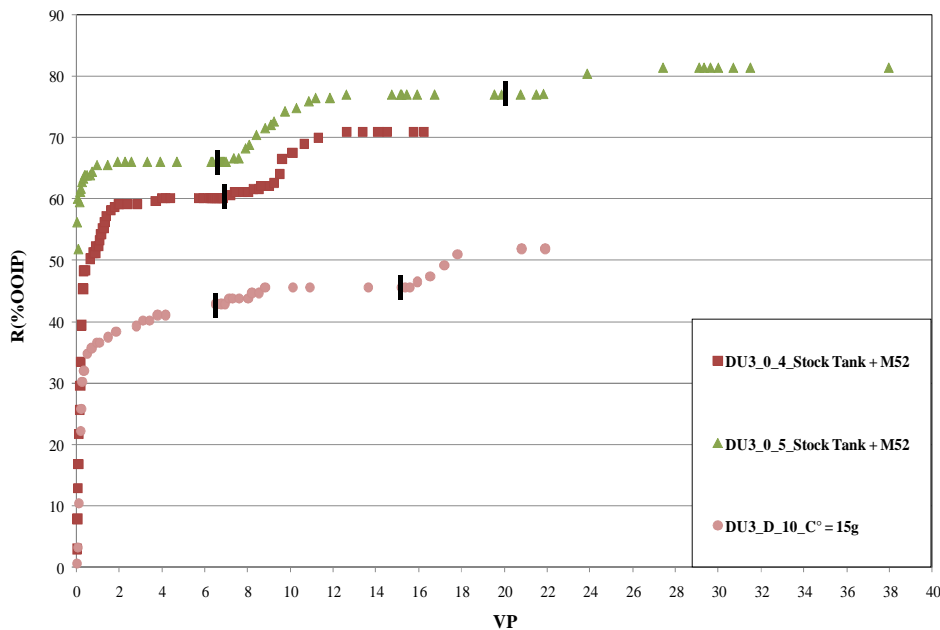


Figure 83: Influence de la concentration de la saumure résidente sur les récupérations d'huile en balayage tertiaire

### a. Concentration seuil, reprise de production.

Lors de l'expérience DU3/A/3, la concentration en sel de la saumure injectée a été progressivement diminuée. L'étape de balayage secondaire à 50g/l est suivie successivement des balayages à 10, 5, 2,5 et 1g/l. Aucune reprise de production n'est notée au dessus de 2,5g/l. Par contre le passage de 2,5 à 1 g/l conduit à une reprise de production de 9,1% sur les 3 premiers volumes de pores qui ont suivi. Cette expérience met en évidence l'existence d'un seuil de concentration qui se situe entre 2,5 et 1g/l pour notre système Huile/Saumure/Roche et au dessus duquel le mécanisme améliorant le déplacement microscopique des hydrocarbures n'est pas déclenché ou n'est pas efficace.

- Q = 5ml/h
- Balayages successifs : 50, 10, 5, 2,5, 1g/l

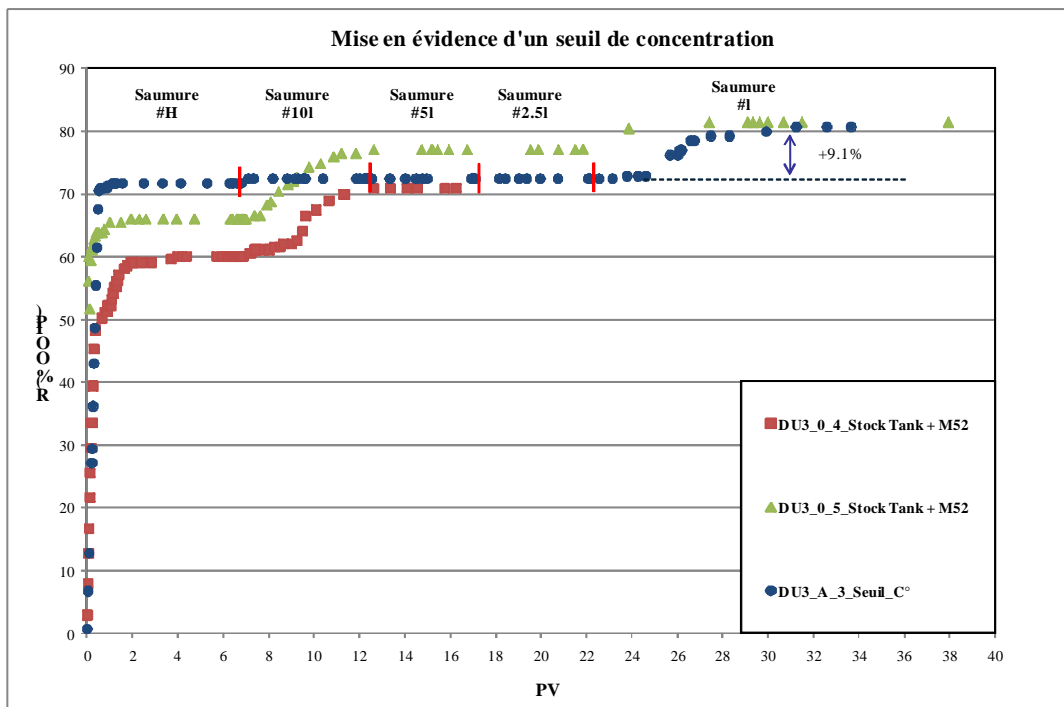


Figure 84: Mise en évidence d'un seuil de concentration en injection d'eau de faible salinité.

### b. Absence d'ions divalents dans l'eau douce.

Lors de l'expérience DU3/0/4, l'eau injectée contient uniquement du NaCl : aucun ion divalent n'y a été rajouté. Cependant, malgré cette absence de cations divalents (notamment de  $Ca^{++}$ ), on note une récupération additionnelle de 10,9% [Figure 82]. Cette expérience montre que le mécanisme de récupération additionnelle peut avoir lieu en présence uniquement d'ions monovalents dans la saumure d'injection même si, dans notre cas, du  $Ca^{++}$  est présent dans la saumure résidente.

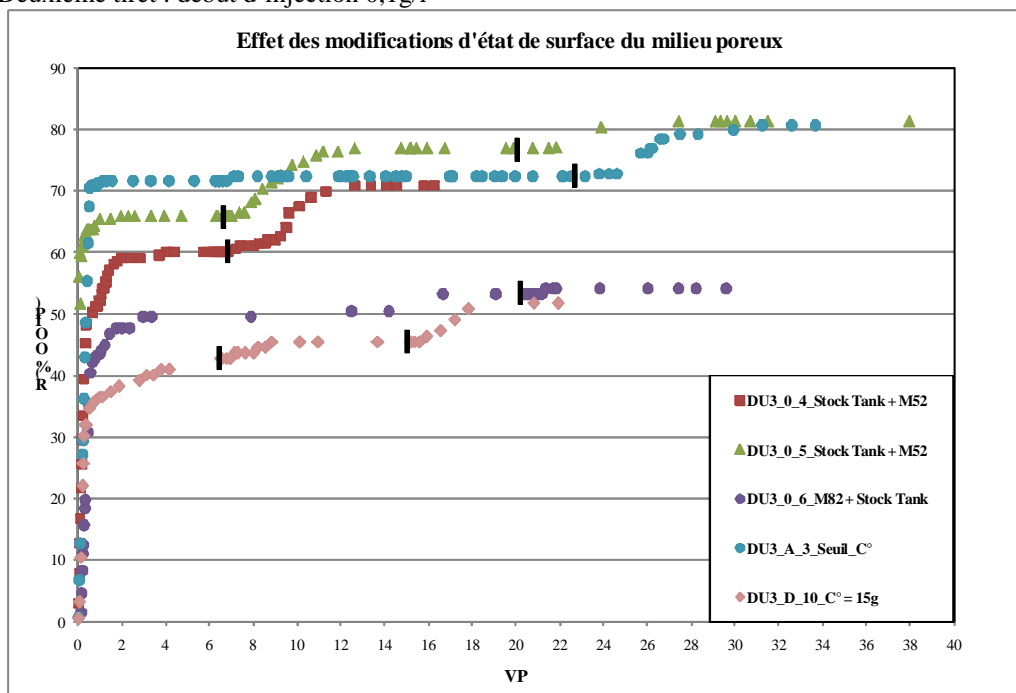
### c. Absence de récupération additionnelle significative.

Lors de certaines expériences, on n'a pas observé de reprise significative de la production d'huile brute lors de l'injection de l'eau de basse salinité. Pour chacun de ces cas des conditions expérimentales particulières pourraient expliquer la non réponse du milieu à la dilution de l'eau de balayage.

Avec l'échantillon DU3/0/6, par exemple, la différence observée par rapport aux autres échantillons se situe dans la phase de mise en place de la  $S_{wi}$ . Après la mise à l'équilibre à la Saumure #H, la première huile au contact de l'échantillon est une huile minérale, la Marcol 82. Cette dernière est remplacée par l'huile brute une fois la saturation irréductible atteinte en interposant un bouchon de Toluène. Ce procédé a occasionné une réduction drastique de la perméabilité de l'échantillon probablement liée à des phénomènes de précipitation de certains composés de l'huile. Dans ces conditions, la récupération de l'huile brute lors du balayage à la Saumure #H est de 40,4% valeur un peu plus faible que pour les échantillons du même bloc. D'autre part, aucune récupération additionnelle d'huile n'a été enregistrée lorsqu'on a balayé l'échantillon à 1g/l. Le phénomène a donc pu être masqué par cette modification du protocole de mise à  $S_{wi}$ .

Pour les échantillons DU3/A/4 et DU3/D/9, on a fait varier la température de balayage de  $T = 60^\circ\text{C}$  et  $T = 90^\circ\text{C}$  (mise en place de  $S_{wi}$  à  $T = 90^\circ\text{C}$  pour DU3/D/9). Les récupérations additionnelles enregistrées à 1g/l sont moindres que celles obtenues à  $T = 35^\circ\text{C}$ . La production additionnelle est de +1,7% pour DU3/A/4 et +3,5% pour DU3/D/9. A 0,1g/l, aucune reprise de production additionnelle n'est enregistrée pour les deux échantillons. Il est à noter que de fortes récupérations ont préalablement été faites à 50g/l (73,6% à  $60^\circ\text{C}$  et 80,3% à  $90^\circ\text{C}$ ).

- $Q = 5\text{ml/h}$
- Premier turet : début d'injection 1g/l
- Deuxième turet : début d'injection 0,1g/l



**Figure 85: Influence des conditions expérimentales sur les récupérations d'huile en balayage tertiaire**

#### d. Augmentation du pH

Pour toutes les expériences et quelle que soit la température, on observe une augmentation du pH qui passe d'une valeur initiale comprise entre 6,4 et 7,6 à 50g/l à une valeur finale comprise entre 7,6 et 9,6 à 1g/l. Cette valeur peut atteindre 10,2 en passant de 1g/l à 0,1g/l. Le pH atteint généralement sa valeur d'équilibre au bout de 3 à 4VP de saumure injectés. Contrairement aux expériences de traçage monophasique, le signal de pH ne passe pas par un maximum avant d'atteindre sa valeur d'équilibre [Figure 86]. L'augmentation du pH ne s'accompagne pas nécessairement d'une récupération additionnelle de brut. C'est le cas de l'échantillon DU3/0/6 pour lequel on observe une augmentation du pH de 7,4 à 8,9 en substituant la Saumure #H par la Saumure #I alors qu'on n'a pas de reprise de production. C'est également le cas pour l'échantillon DU3/A/3 pour lequel les baisses successives de la concentration de la solution balayée s'accompagnent, à chaque étape, d'une augmentation du pH sans qu'il n'y ait de reprise de production avant la valeur seuil.

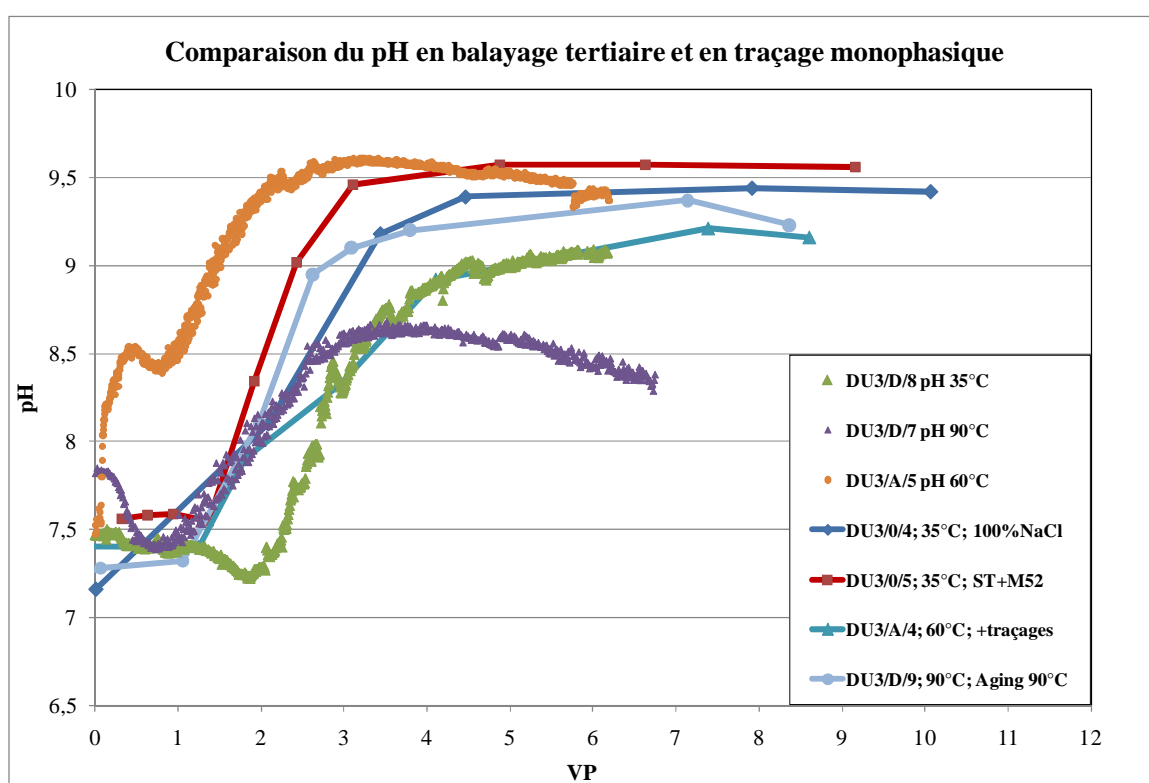


Figure 86: Evolution du volume d'eau récupéré pendant la première étape de la mise à  $S_{wi}$  pour les échantillons DU3/0/2, DU3/0/3, DU3/0/4, DU3/0/6 et DU3/A/3, DU3/A/4, DU3/A/6.

#### e. Réduction de la perméabilité et libération de particules

Lorsqu'on passe de 50g/l à 1g/l, le rapport de perméabilités  $K/K_i$  est compris entre 0,45 pour DU3/A/3 et 0,74 pour DU3/0/5. Ce dernier est compris entre 0,41 pour DU3/A/4 et 0,79 pour DU3/D/9 lorsqu'on passe de 1g/l à 0,1g/l. Contrairement aux traçages monophasiques, aucune libération de particules n'a été observée en présence d'huile que l'on soit à 1g/l ou à 0,1g/l ce qui démontre que cette libération de particules, notamment argileuses, est empêchée par la présence de la phase d'huile résiduelle. Pour l'échantillon DU3/D/10, pour lequel la saumure résidente est à 10g/l, les pertes de perméabilités sont plus faibles avec un rapport  $K/K_i$  de 0,89 à 1g/l et de 0,75 à 0,1g/l.

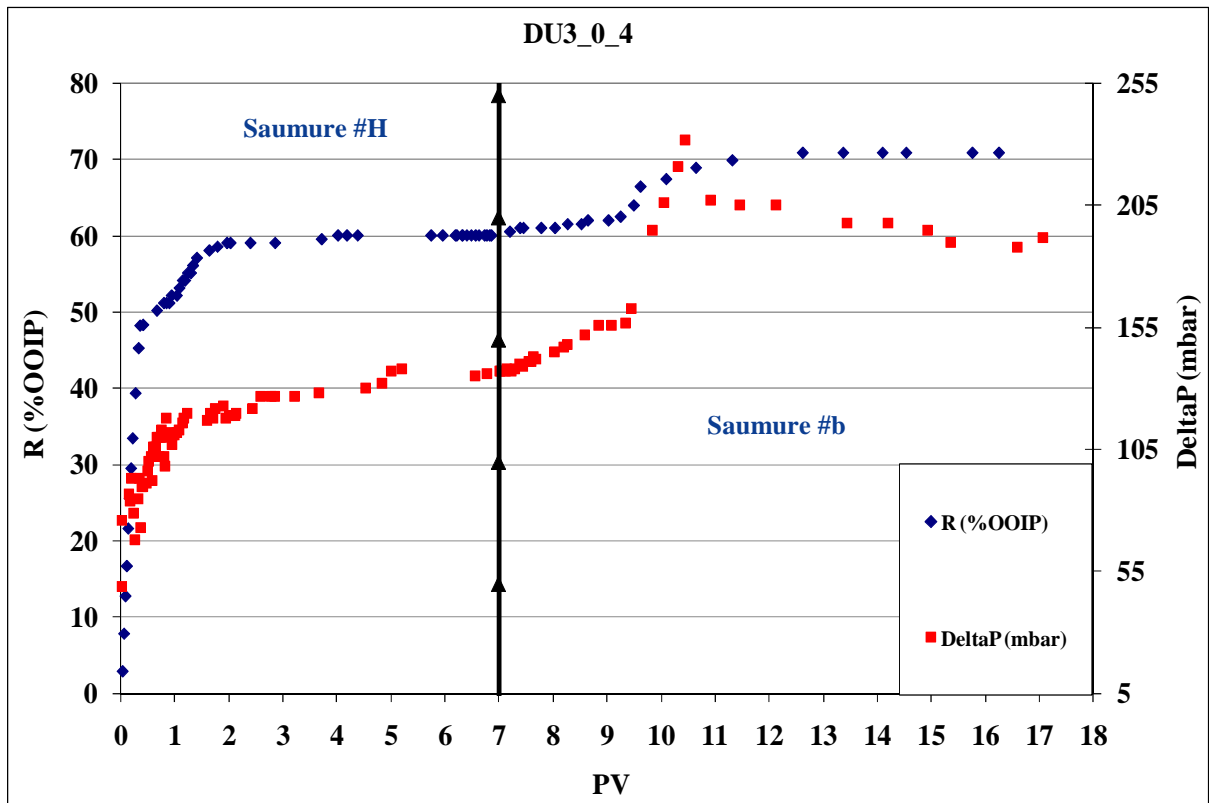


Figure 87 : DU3/0/4 : Taux d'huile récupérée pendant l'expérience de balayage tertiaire et évolution du pH et de la perte de charge.

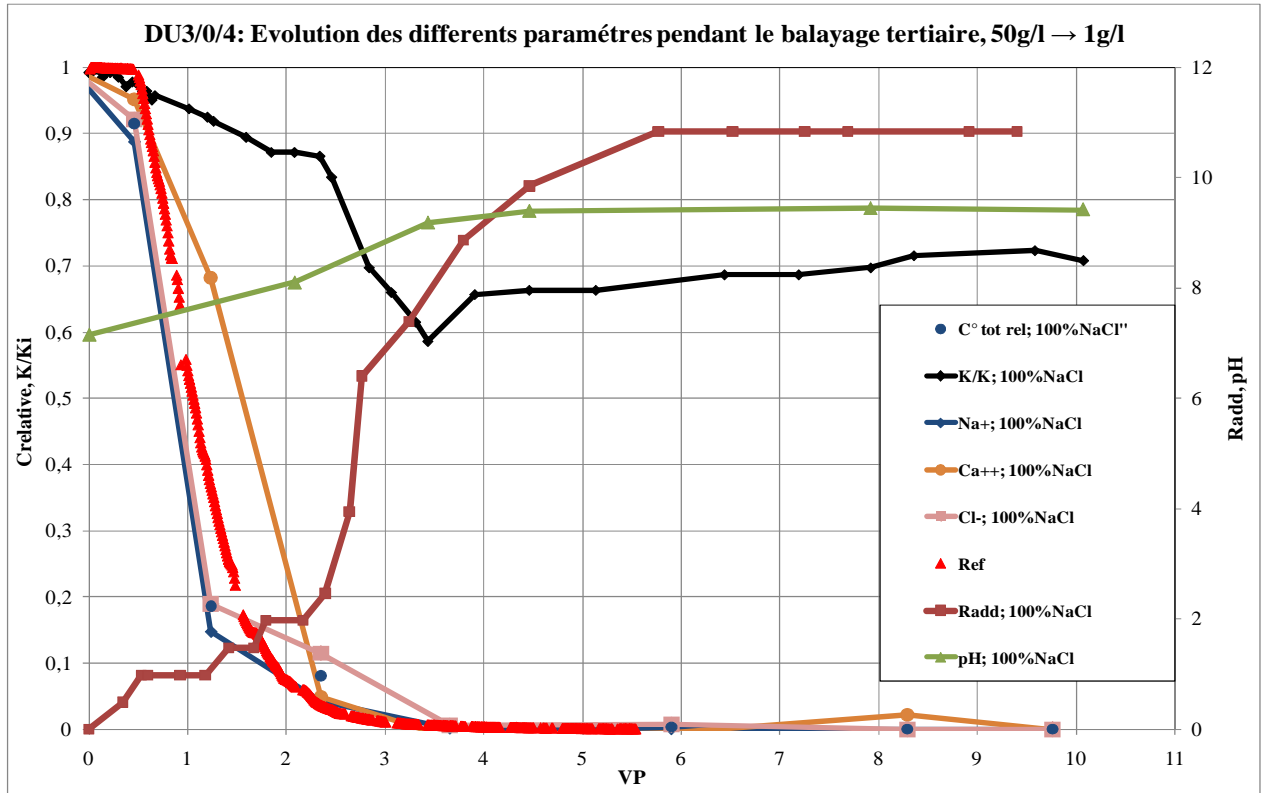
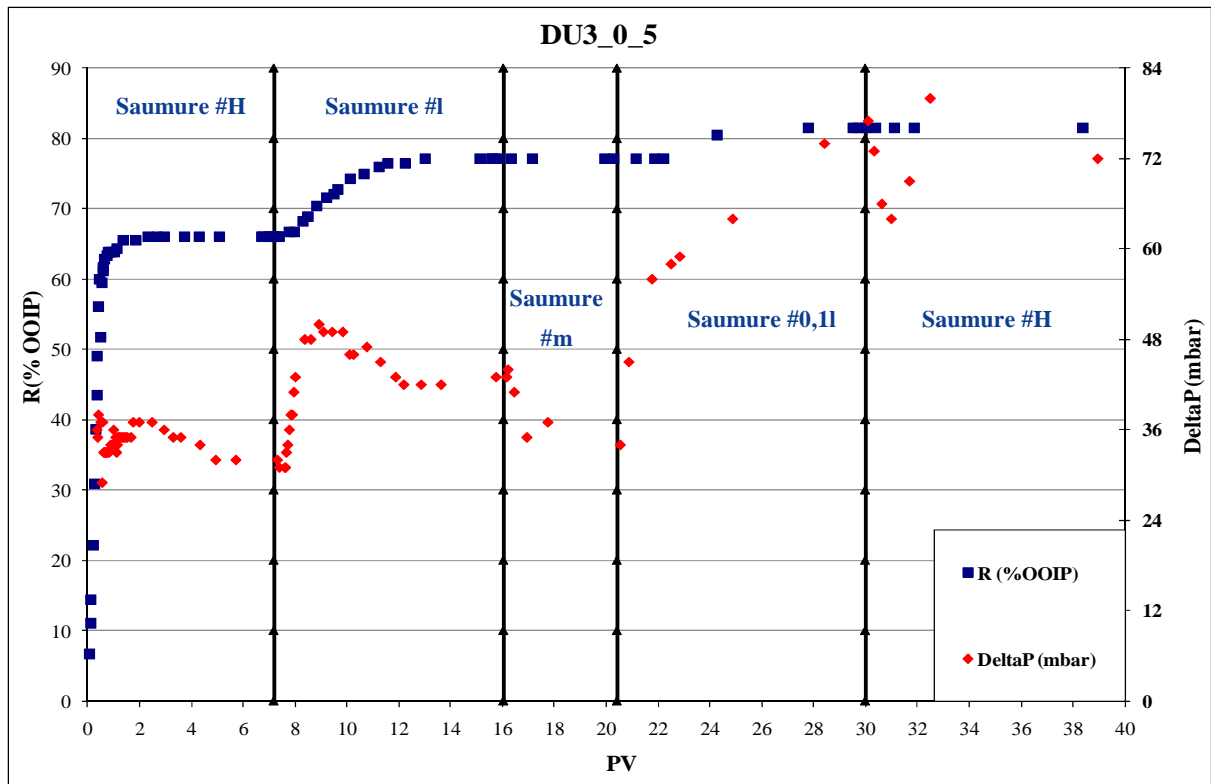
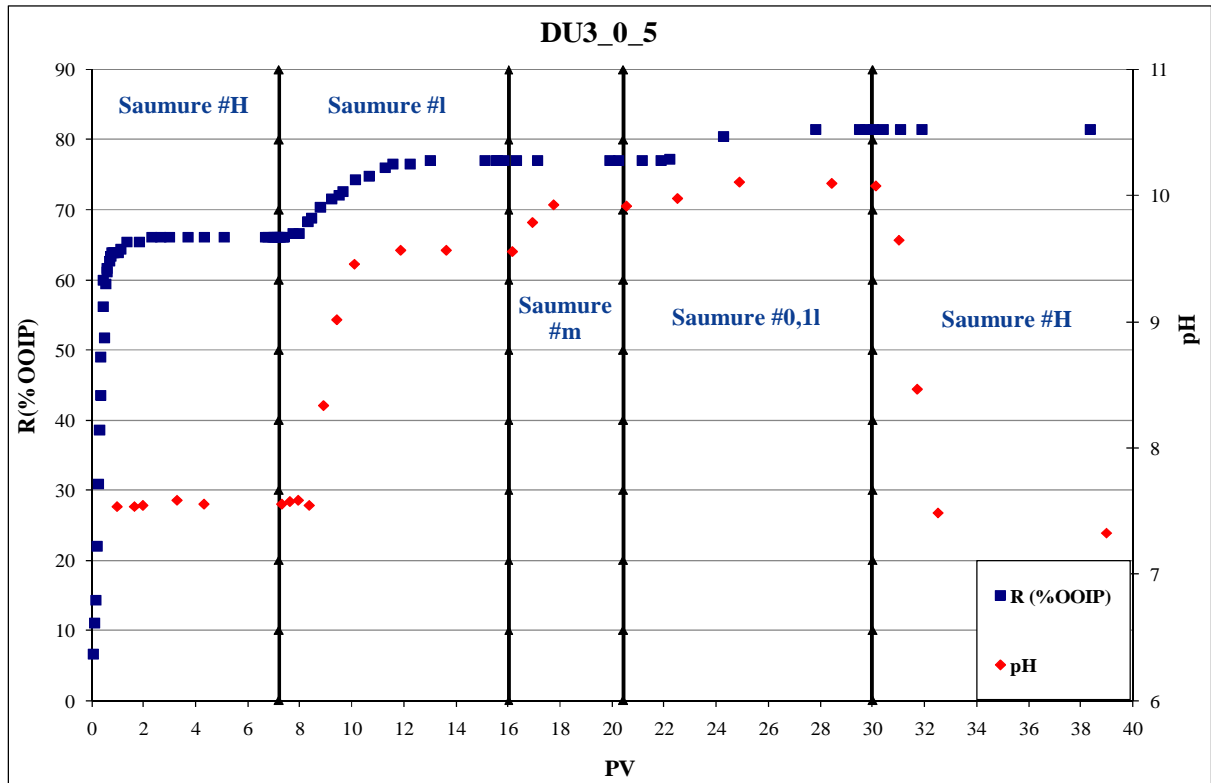
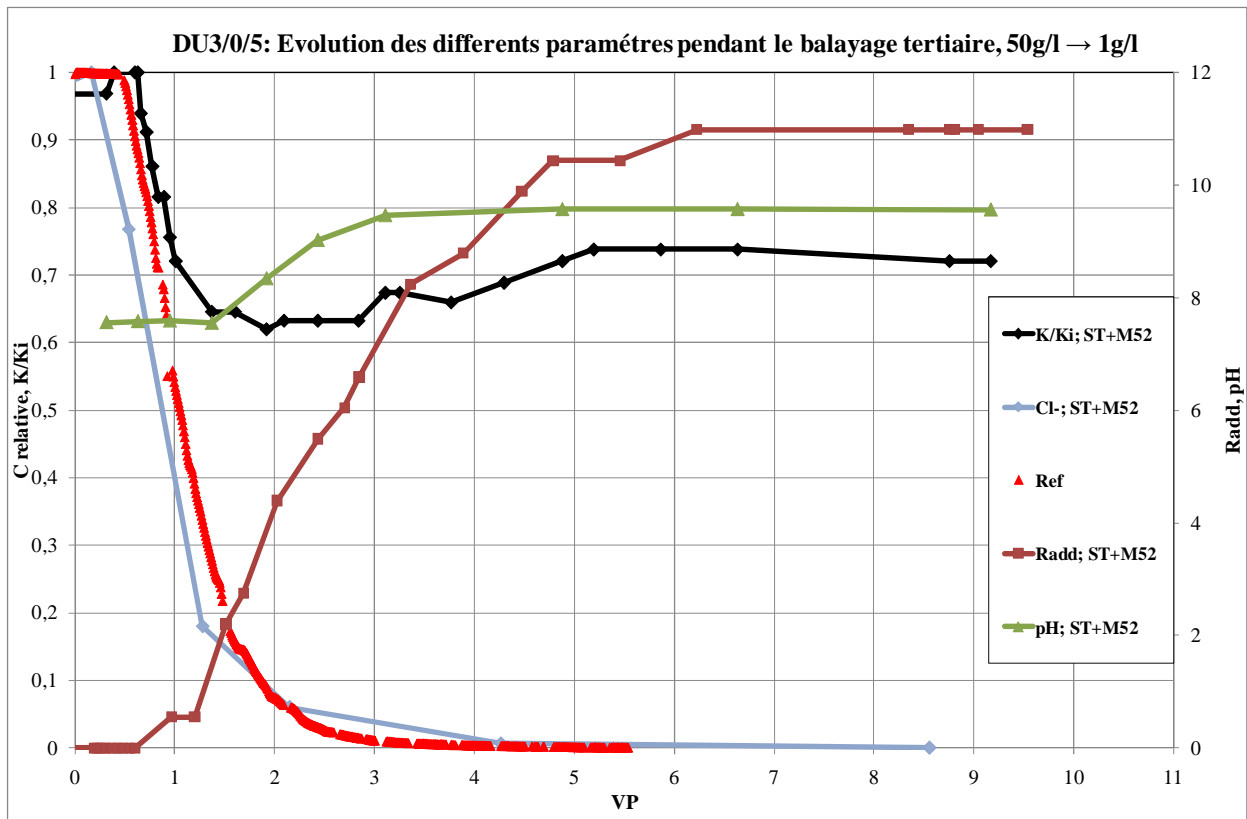


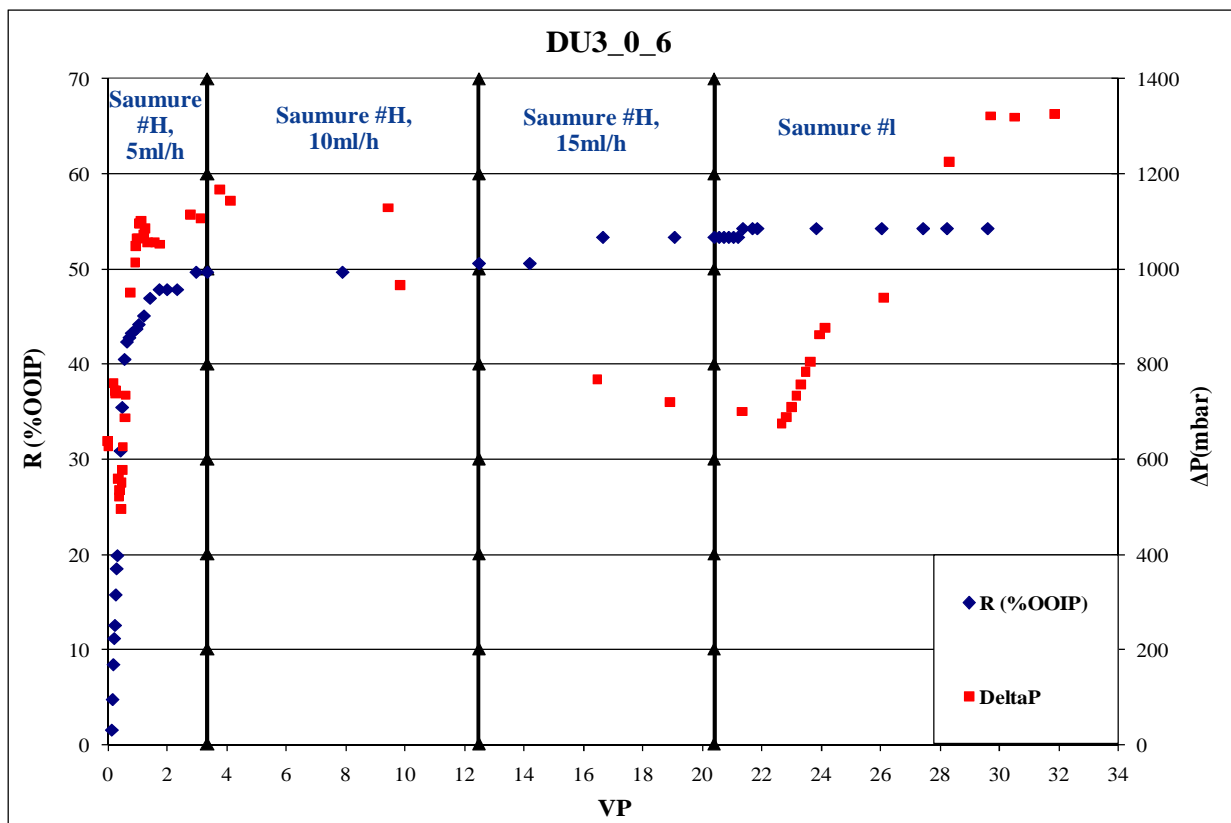
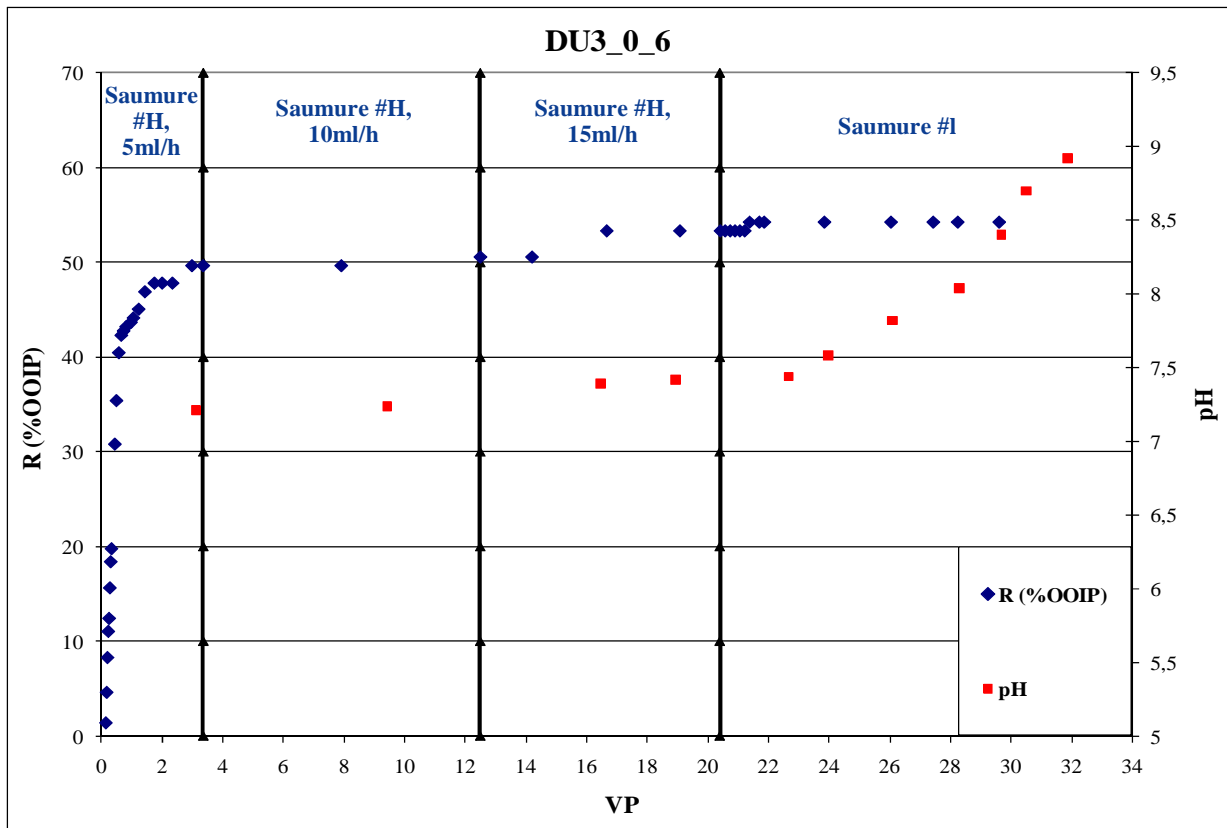
Figure 88 : DU3/0/4 : Evolution de la récupération additionnelle d'huile brute, du pH, de la perméabilité et de la concentration ionique des effluents lors du balayage tertiaire à l'eau douce.



**Figure 89:** DU3/0/5 : Taux d'huile récupérée pendant l'expérience de balayage tertiaire et évolution du pH et de la perte de charge.

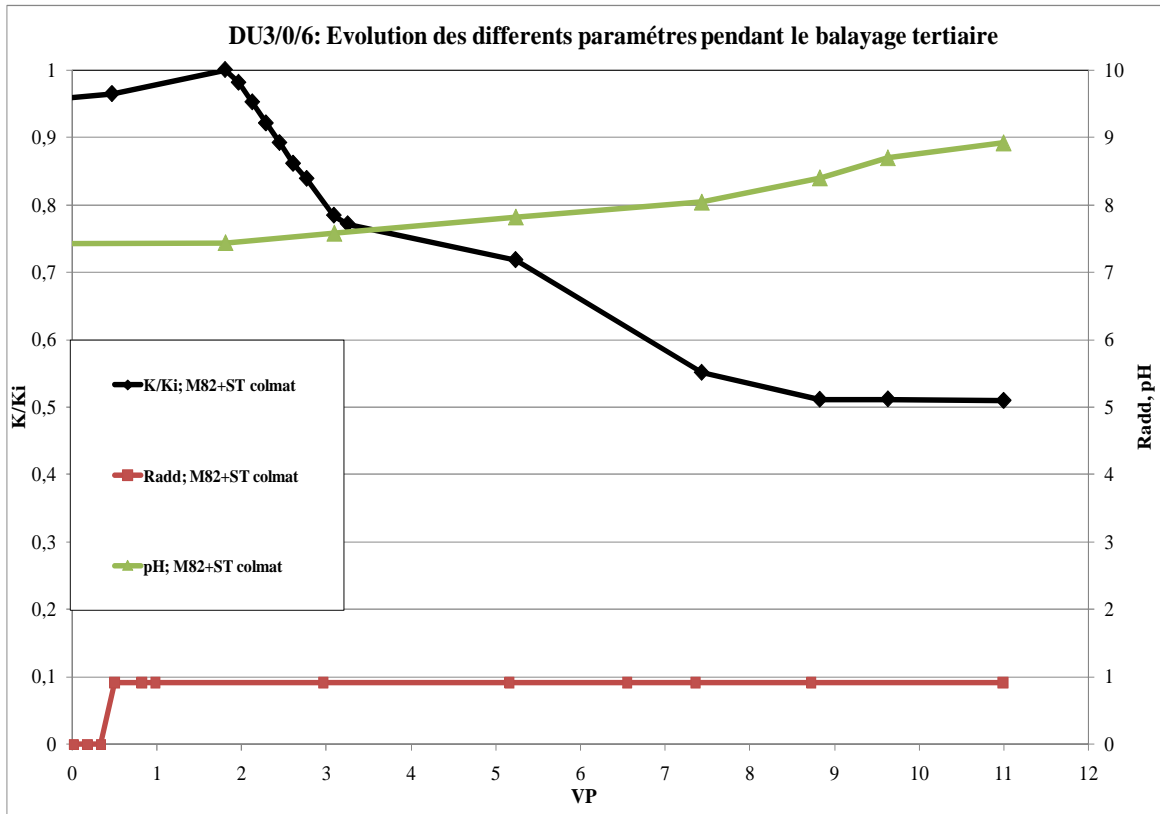


**Figure 90:** DU3/0/5 : Evolution de la récupération additionnelle d'huile brute, du pH, de la perméabilité et de la concentration ionique des effluents lors du balayage tertiaire à l'eau douce.

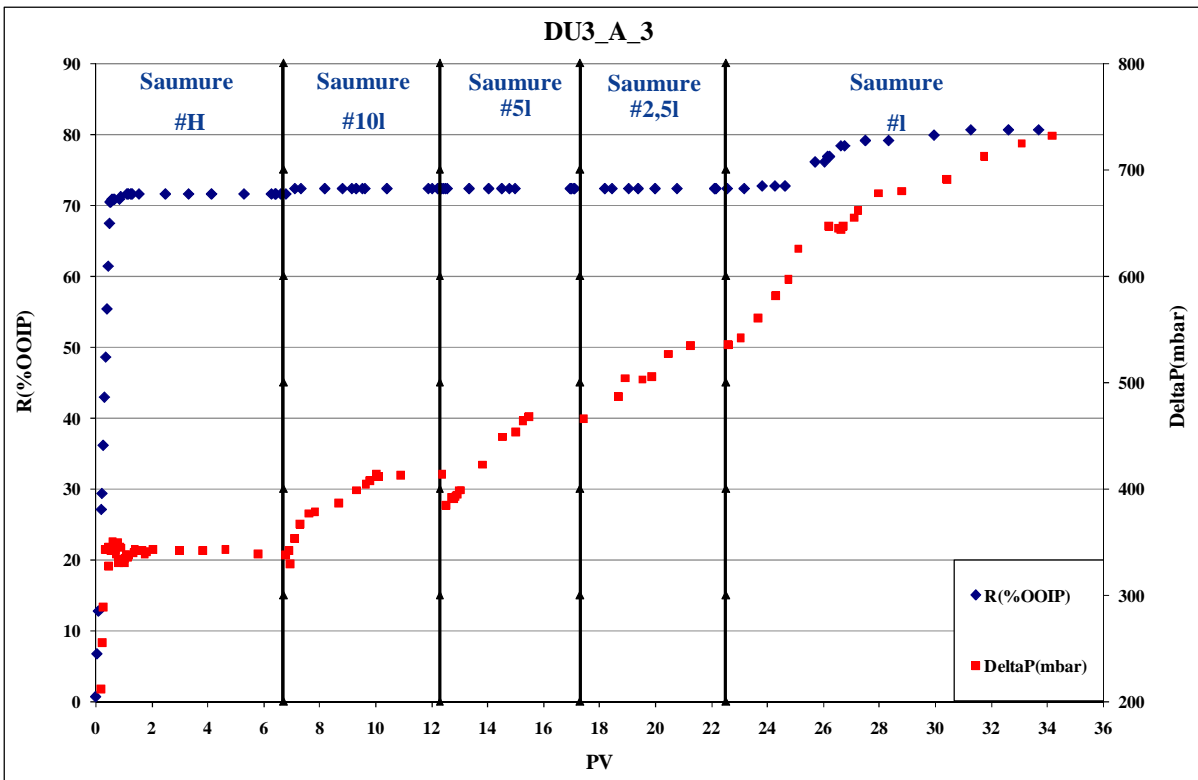
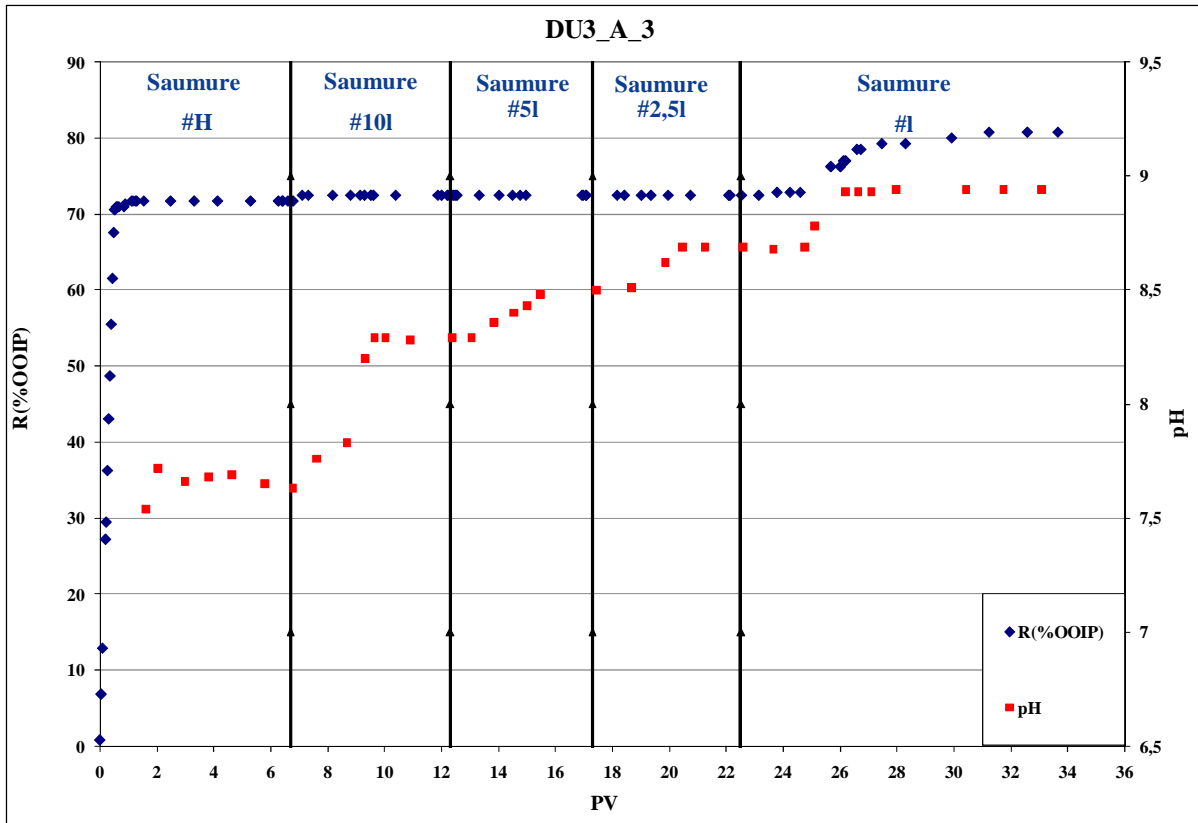


**Figure 91:** DU3/0/6 : Taux d'huile récupérée pendant l'expérience de balayage tertiaire et évolution du pH et de la perte de charge.

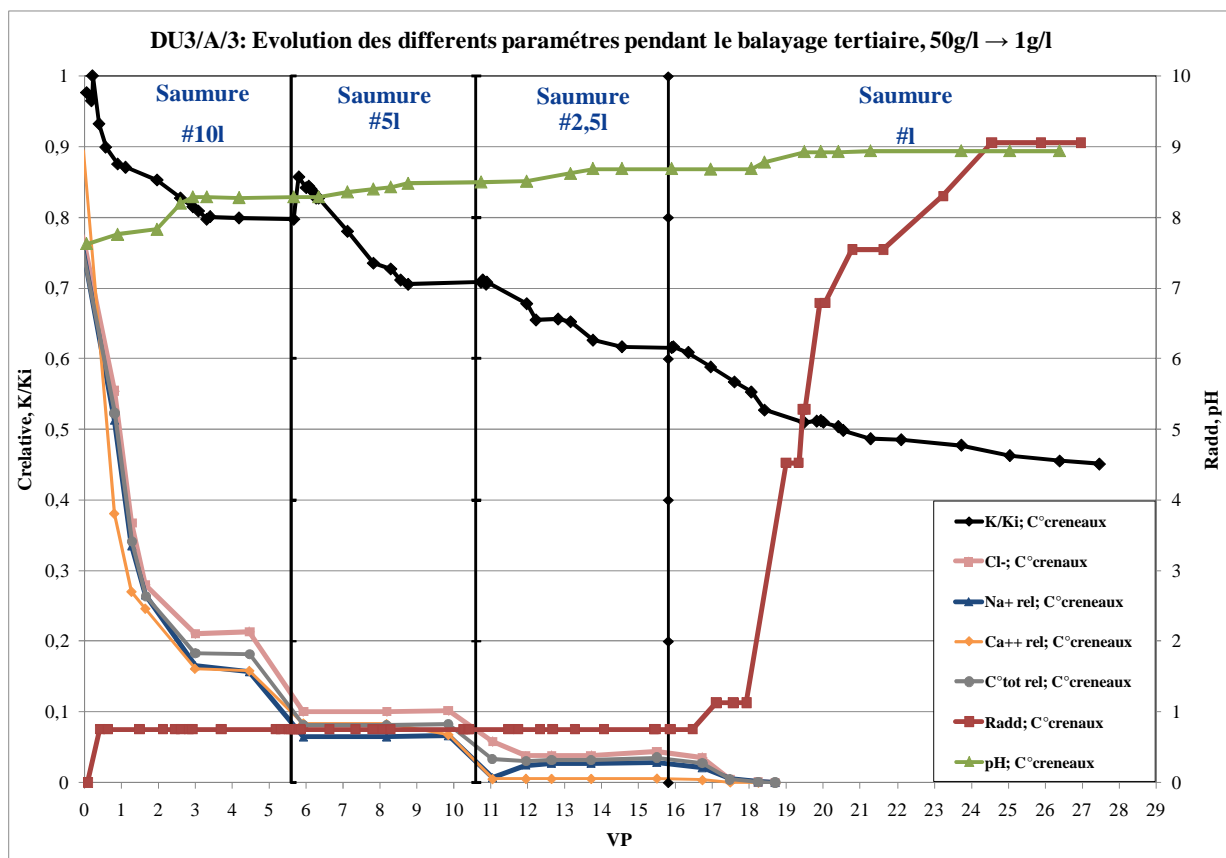




**Figure 92:** DU3/0/6 : Evolution de la récupération additionnelle d'huile brute, du pH, de la perméabilité et de la concentration ionique des effluents lors du balayage tertiaire à l'eau douce.



**Figure 93:** DU3/A/3 : Taux d'huile récupérée pendant l'expérience de balayage tertiaire et évolution du pH et de la perte de charge.



**Figure 94:** DU3/A/3 : Evolution de la récupération additionnelle d'huile brute, du pH, de la perméabilité et de la concentration ionique des effluents lors du balayage tertiaire à l'eau douce.

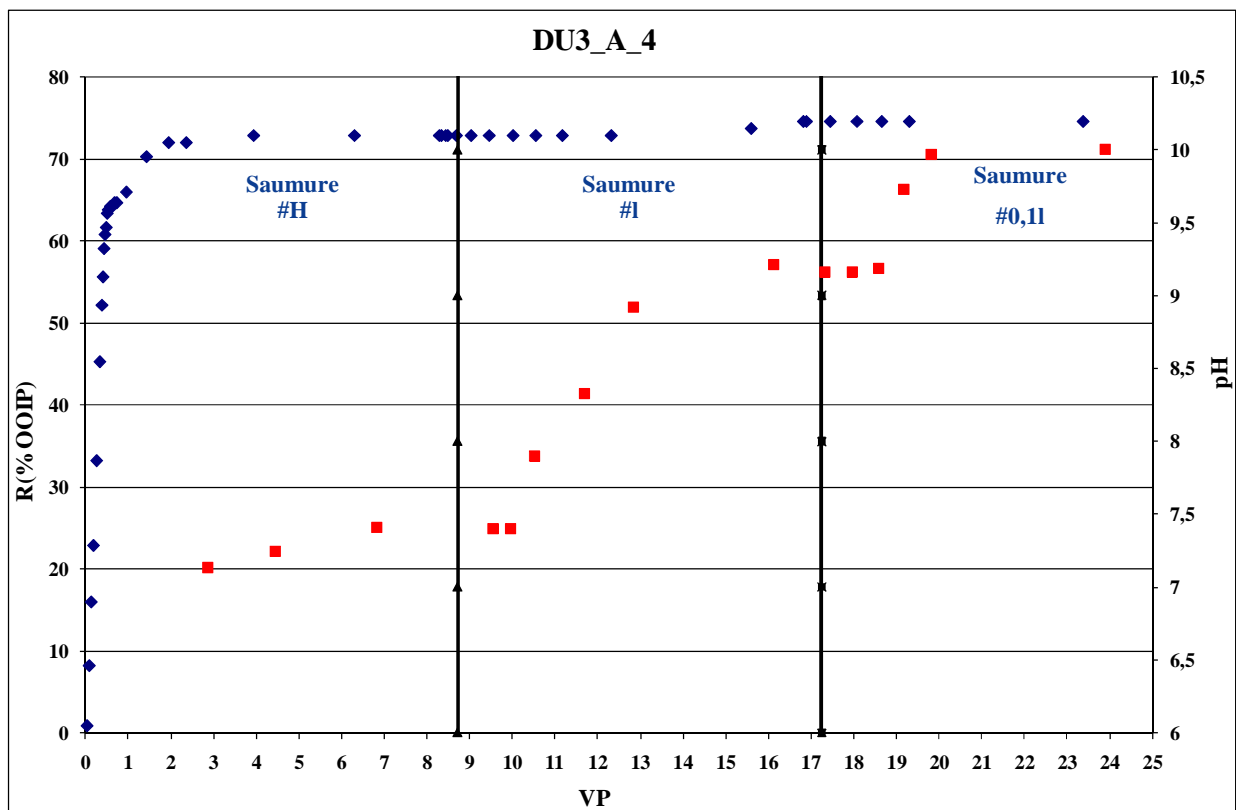
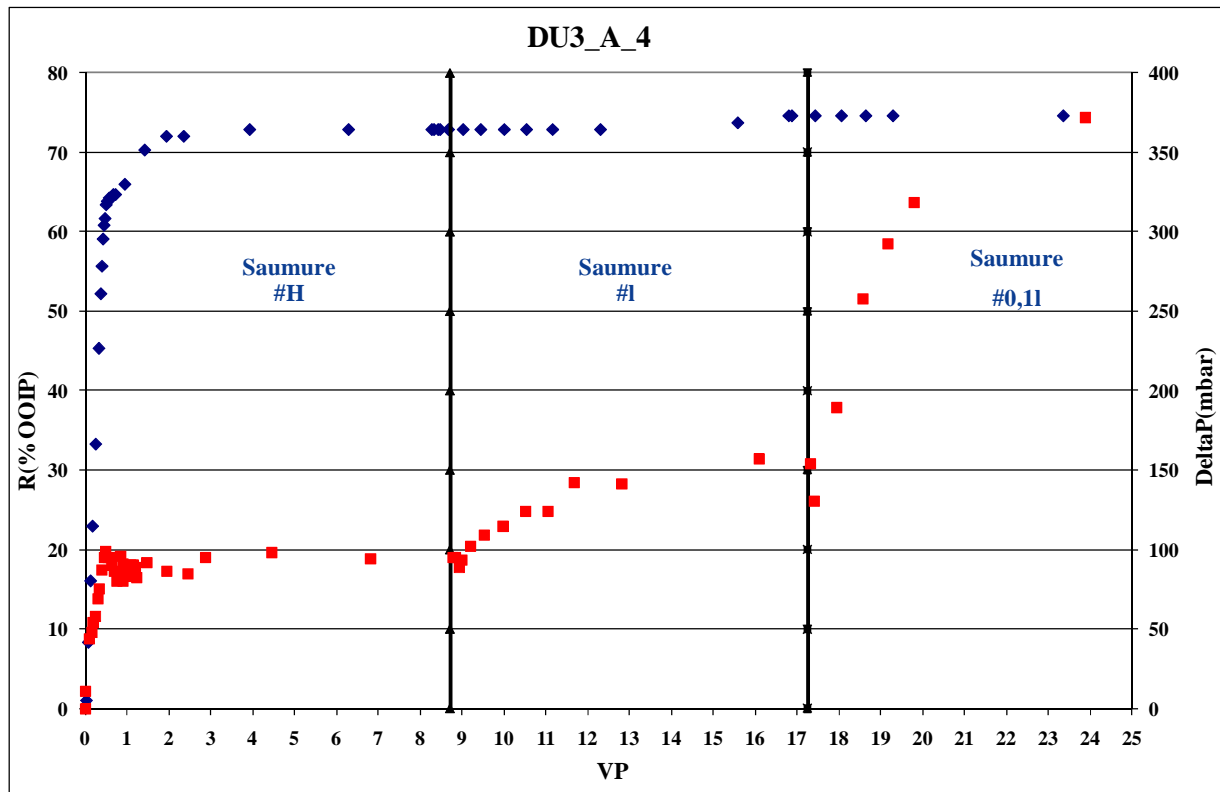


Figure 95: DU3/A/4 : Taux d'huile récupérée pendant l'expérience de balayage tertiaire et évolution du pH et de la perte de charge.

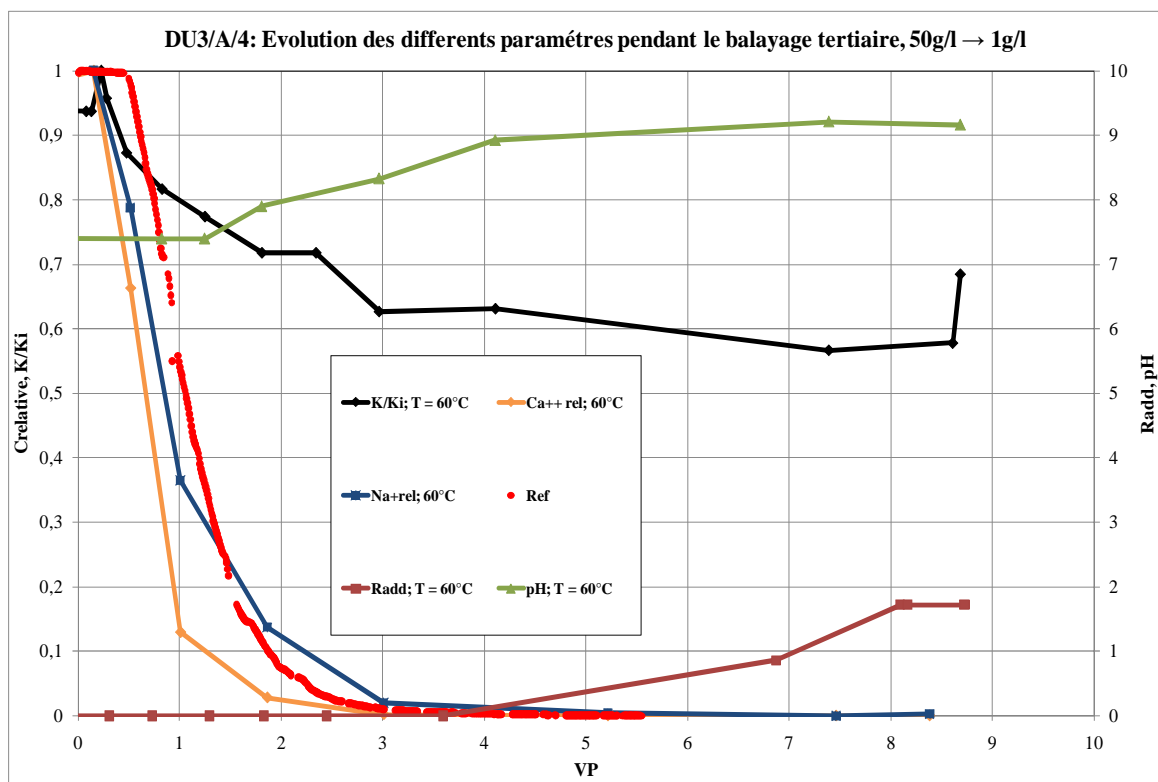


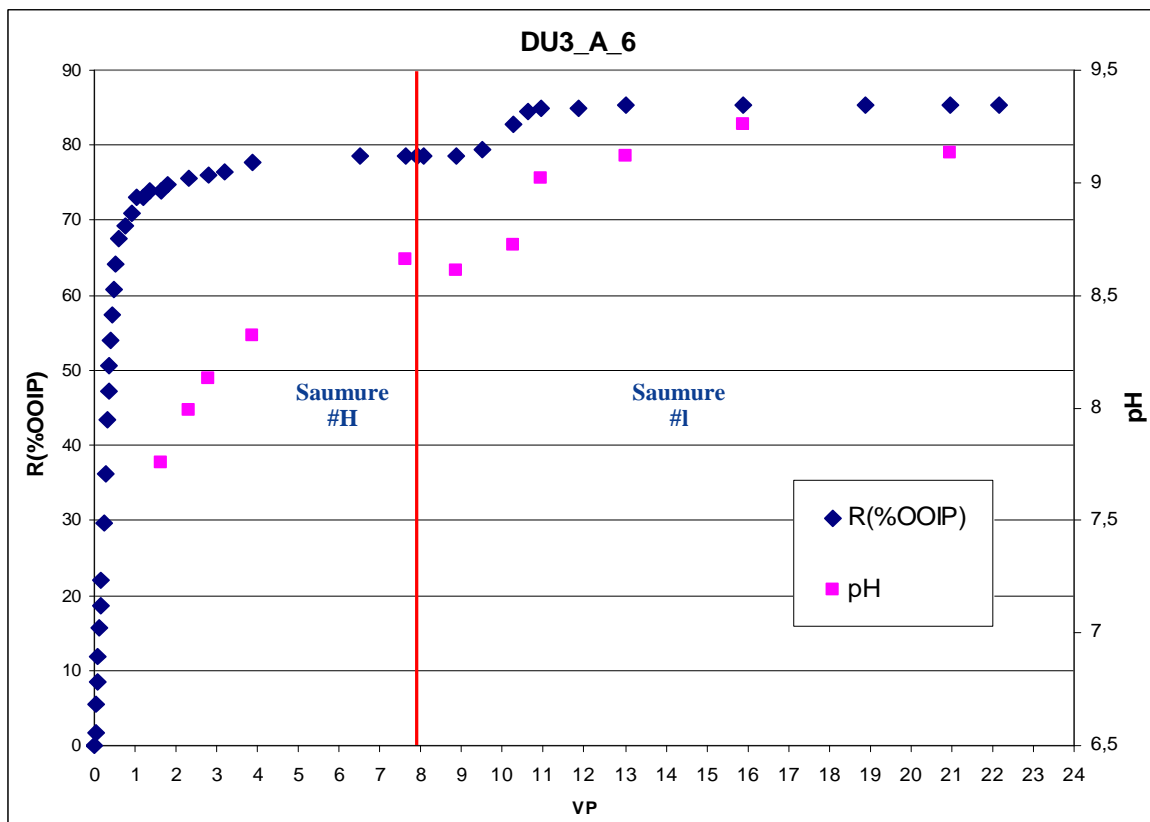
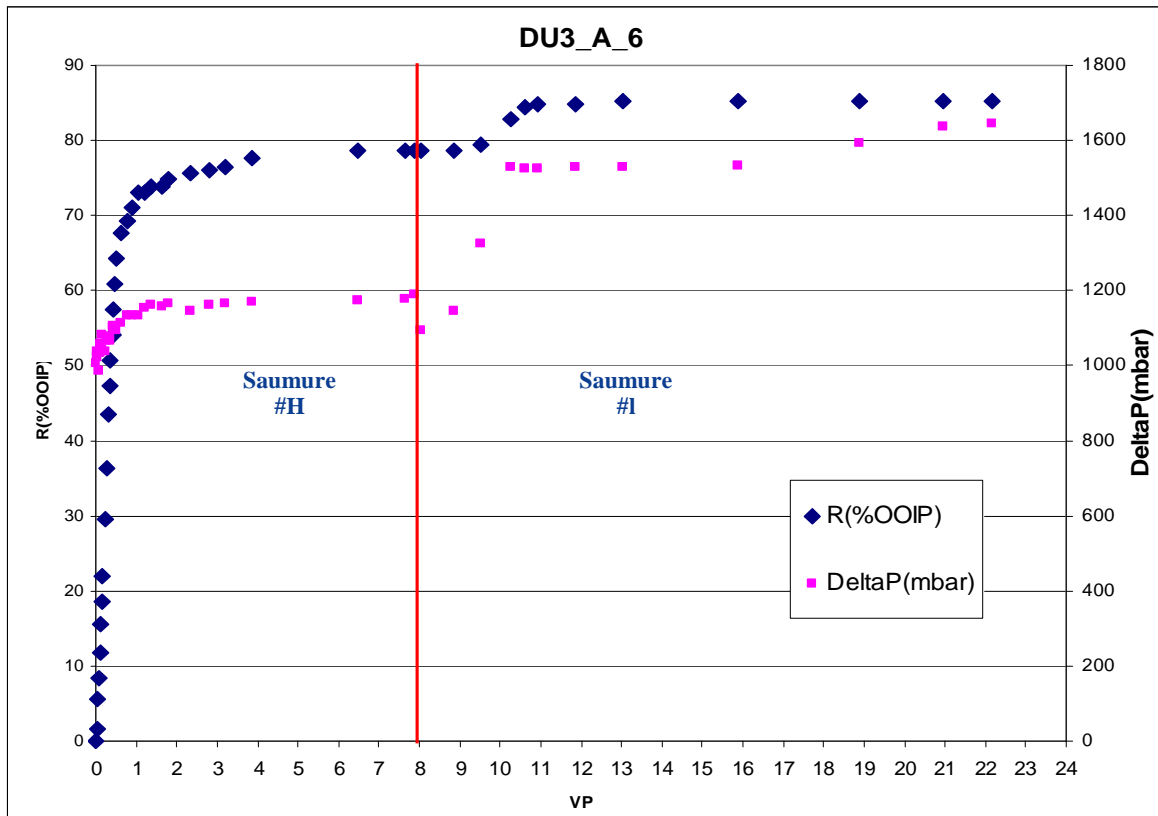
Figure 96: DU3/A/4 : Evolution de la récupération additionnelle d’huile brute, du pH, de la perméabilité et de la concentration ionique des effluents lors du balayage tertiaire à l’eau douce.

### VI.5.2 Balayage secondaire l’eau peu salée.

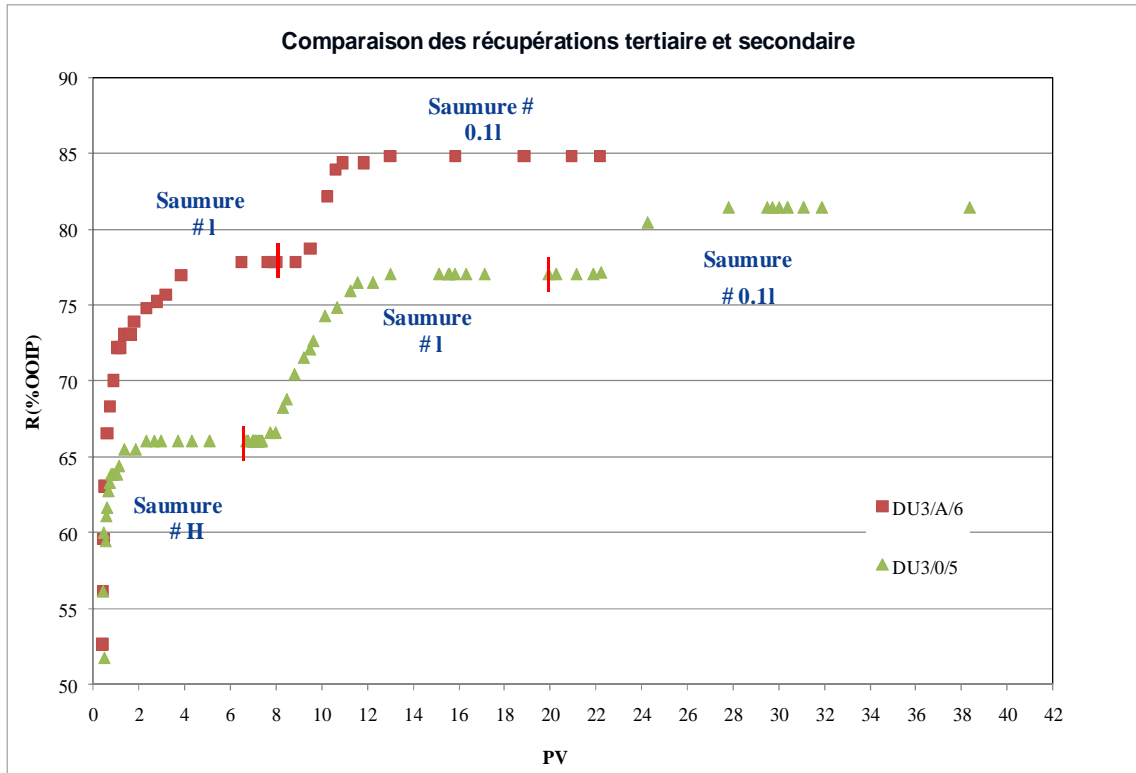
L’expérience de balayage secondaire sur l’échantillon DU3/A/6 conduit à une récupération, après injection de la solution à 1g/l, de 78,5% qui est une valeur proche de celle obtenue en récupération tertiaire pour DU3/A/3 (81,4%). On note par ailleurs un regain de production de 6,8% lorsqu’on passe de 1g/l à 0,1g/l. Ces récupérations additionnelles sont accompagnées d’une augmentation du pH des effluents et de la perte de charge entre les extrémités de l’échantillon.

Echantillon	Conditions d’expérience	R% (1g/l)	R% (0,1g/l)	Commentaire
DU3/A/6	T° = 35°C P° = 3/5bar 5 ml/h haut → bas	78,5	85,3 (+6,8)	résultat à 1g/l comparable à ceux obtenus en tertiaire à la même C°

Tableau 12 : Récapitulatif des résultats obtenus pour l’expérience de balayage secondaire.



**Figure 97** : DU3/A/6: Taux d'huile récupérée pendant l'expérience de balayage secondaire et évolution du pH et de la perte de charge.



**Figure 98:** Comparaison des taux de récupération d'huile pour les balayages tertiaire (DU3/A/3) et secondaire (DU3/A/6).





## VII Analyses et interprétations.

Nos expériences de balayage tertiaire effectuées avec une eau de faible salinité ont confirmé, à l'exception de quelques unes qui seront commentées plus tard, des récupérations additionnelles se situant entre 9 et 11% de l'huile initialement en place. Dans cette partie les résultats obtenus à toutes les étapes de la procédure expérimentale ainsi que les études complémentaires menées sur ces échantillons (traçages monophasiques et à  $S_{or}$  sur DU3/A/4, montées en débit...) vont être analysés en considérant trois pistes principales qui se situent dans des domaines scientifiques complémentaires à même de fournir des éléments explicatifs.

- La mécanique des fluides, les écoulements et la répartition des phases dans le milieu poreux.
- La minéralogie du milieu poreux, en particulier le comportement des argiles.
- La physico-chimie, les échanges ioniques, le pH et la mouillabilité.

Nous proposons également un certain nombre d'explications sur les mécanismes conduisant à la récupération additionnelle d'hydrocarbures par injection d'eau douce en confrontant nos résultats avec ceux de la littérature.

### VII.1 Récupération d'hydrocarbures par balayage à l'eau douce.

Avant cette analyse détaillée de nos résultats, il est important de rappeler les principales observations expérimentales faites durant cette étude :

- Les récupérations additionnelles comprises entre 9 et 11% de l'huile initialement en place sont observées alors que les échantillons utilisés proviennent des blocs DU3 qui ne contiennent pas de kaolinite (ils contiennent seulement de l'illite et de la chlorite).
- La récupération additionnelle d'huile n'est observée qu'à partir d'une valeur seuil de la salinité qui se situe entre 2,5g/l et 1g/l.
- La récupération additionnelle d'huile ne s'observe qu'après une injection de 2 à 3 VP d'eau peu salée.
- Les expériences de balayage tertiaire s'accompagnent toujours d'une réduction de perméabilité sans qu'il ait été possible de visualiser la production de particules argileuses ni dans la phase aqueuse ni dans la phase organique.
- La libération de particules a été observée lors d'expériences de traçages monophasiques pour de très faibles valeurs de la salinité (0,1g/l). Lors de l'injection de la Saumure #1, aucune libération de particules n'a été observée malgré, dans certains cas, de fortes réductions de perméabilité.
- Lors de l'injection d'une eau de faible salinité, en traçage monophasique ou en déplacement tertiaire, on observe systématiquement une augmentation du pH (entre 1 et 2 points généralement) en passant de 50g/l à 1g/l.
- Concernant les analyses ioniques, on observe un comportement particulier de l'ion  $Ca^{++}$ , aussi bien lors de traçages monophasiques que lors des déplacements tertiaires. A  $T = 35^{\circ}C$ , ce

dernier est partiellement retenu par l'échantillon lorsqu'on injecte la Saumure #1 après Saumure #H. Il atteint sa valeur finale plus tôt que l'ion  $\text{Cl}^-$  qui peut être considéré comme un traceur de référence.

### VII.1.1 Ecoulement des fluides en milieu poreux.

#### a. Dispersivités monophasiques et diphasiques.

Nous présentons dans les Figures 99 et 100, les résultats des traçages monophasiques et diphasiques obtenus avec l'échantillon DU3/A/4. Comme décrit dans le chapitre V, nous injectons, à la fin de l'expérience de balayage tertiaire, la Saumure #H (50g/l) après mise à l'équilibre avec la Saumure #1 (1g/l). Le traçage monophasique est, quant à lui, réalisé après restauration de l'échantillon en supprimant la phase organique grâce à une procédure de lavage alternant des balayages d'isopropanol et de toluène. On désigne ici par traçage diphasique l'expérience de traçage réalisée dans le milieu poreux comportant la phase résiduelle d'huile immobile. Notre traçage diphasique correspond donc à l'injection de saumure à 50g/l dans l'échantillon DU3/A/4 en fin de balayage (L'échantillon se trouvant au  $S_{or}$ ). On ne notera aucune production d'huile durant cette expérience, ce qui confirme le caractère immobile de l'huile. Le signal de concentration normalisée est comparé à celui obtenu sur le même échantillon en traçage monophasique. Plusieurs observations découlent de ces traçages.

- La courbe de traçage monophasique est **symétrique** et la valeur de la concentration relative est égale à 0,5 après injection d'un volume de pores. Ce résultat confirme le caractère homogène de l'échantillon DU3/A/4 et permet de déterminer la dispersivité du milieu.
- La percée de la courbe de dispersion diphasique est plus rapide que celle de la courbe monophasique. Ceci est dû à la présence de l'huile immobile qui réduit le volume de pores accessible à l'écoulement. La valeur de la saturation résiduelle en huile, déjà calculée par bilan massique, est confirmée en comparant les valeurs des concentrations relatives correspondant à l'égalité des aires au dessous et au dessus de chacune des deux courbes.
- On observe clairement une **plus grande dispersivité** lors de l'expérience diphasique que lors de l'expérience monophasique, ce qui est conforme à des résultats de la littérature [Tripathi & Mohanty, 2008] et s'explique par la présence de "**zones mortes**" liées à la présence d'huile résiduelle dans le milieu poreux. Ce phénomène est particulièrement notable dans la partie non fickienne de la courbe de percée. Un zoom [Figure 100] effectué dans la zone la plus dispersive montre que la valeur finale de la concentration est atteinte après injection de 1,7VP en traçage monophasique et 4,7VP en dispersion diphasique. En ramenant les concentrations relatives en concentrations massiques, on voit clairement que la valeur 2,5g/l n'est atteinte qu'après 2,5VP. Ce résultat est à mettre en parallèle avec l'expérience DU3/A/3 qui montrait que la récupération additionnelle d'huile n'est effective qu'à partir d'une valeur seuil de salinité comprise entre 2,5 et 1g/l ce qui est cohérent avec les courbes de balayages tertiaires sur lesquelles les reprises de production sont observées après injection de 2 à 3VP d'eau de faible salinité. La production ne pouvant, en effet, être effective que lorsque la saumure présente dans le milieu poreux aura atteint la valeur seuil de salinité.

On conclura donc de ces expériences de traçage que la présence d'un retard avant le début de la reprise de production est un effet de dispersion diphasique. Il est important de noter, à ce propos, que toutes nos expériences (traçages monophasiques, traçages diphasiques et balayages) ont été effectuées en position verticale en respectant un sens d'injection des fluides stabilisé par la

gravité c'est-à-dire que les balayages se font par le bas lorsque le fluide injecté est plus salé que celui en place alors qu'il est fait par le haut lorsque le fluide injecté est moins salé que celui en place. Une inversion des sens d'injection aurait pu provoquer des instabilités gravitaires défavorables à la mise en évidence des phénomènes de dispersion pure.

Cette dispersion est, par ailleurs, mise en évidence dans les expériences de balayage tertiaire où les signaux de concentration sont plus dispersifs dans la partie non fickienne comparativement aux traçages monophasiques [Figures 99 et 100]. Cette interprétation du phénomène de récupération additionnelle par injection d'eau de faible salinité par la dispersivité est en incohérence avec des résultats de [Webb *et al.*, 2005] qui rapportent des reprises de production observées après 0,61 à 0,66 VP injectés lorsque la concentration est diminuée de 15.000 ppm (environ 15g/l) à 1.500 ppm (environ 1,5g/l).

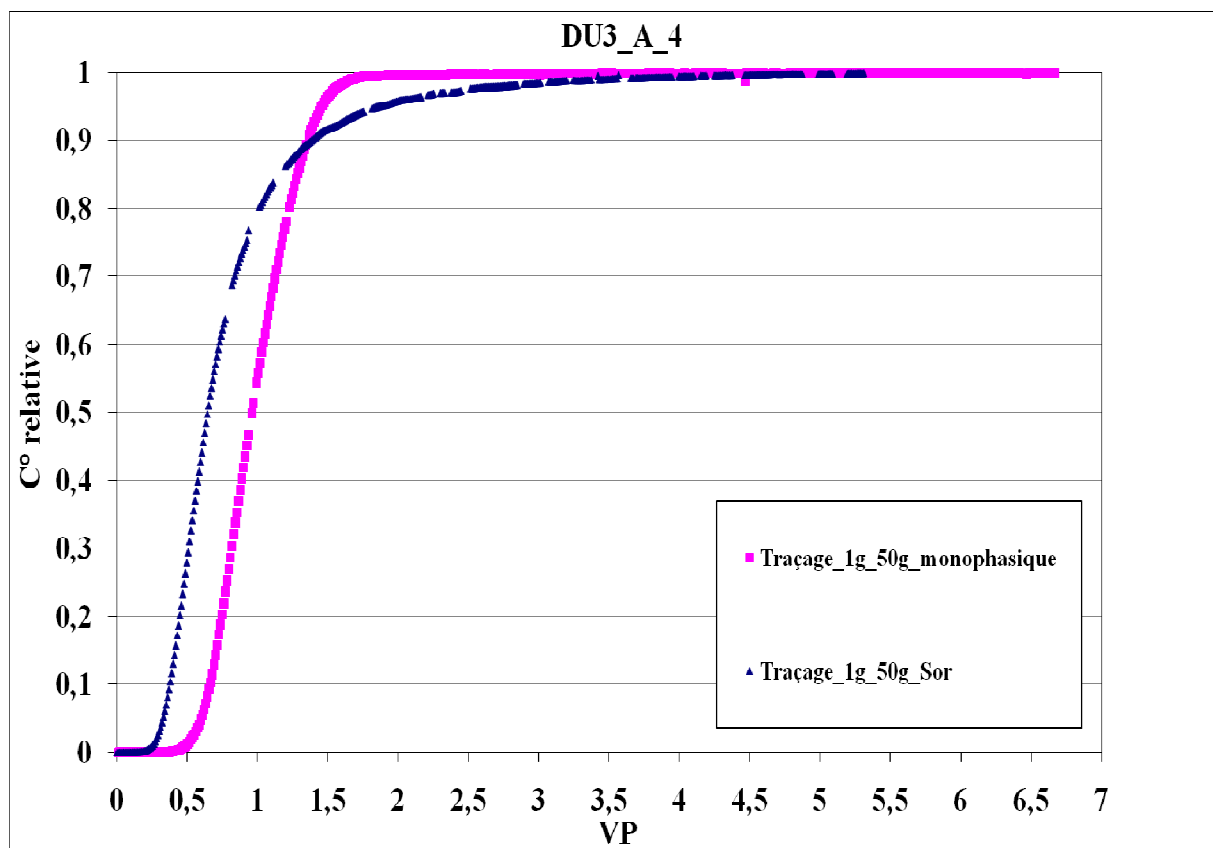


Figure 99 : Mise en évidence de l'augmentation de la dispersivité en présence d'huile résiduelle.

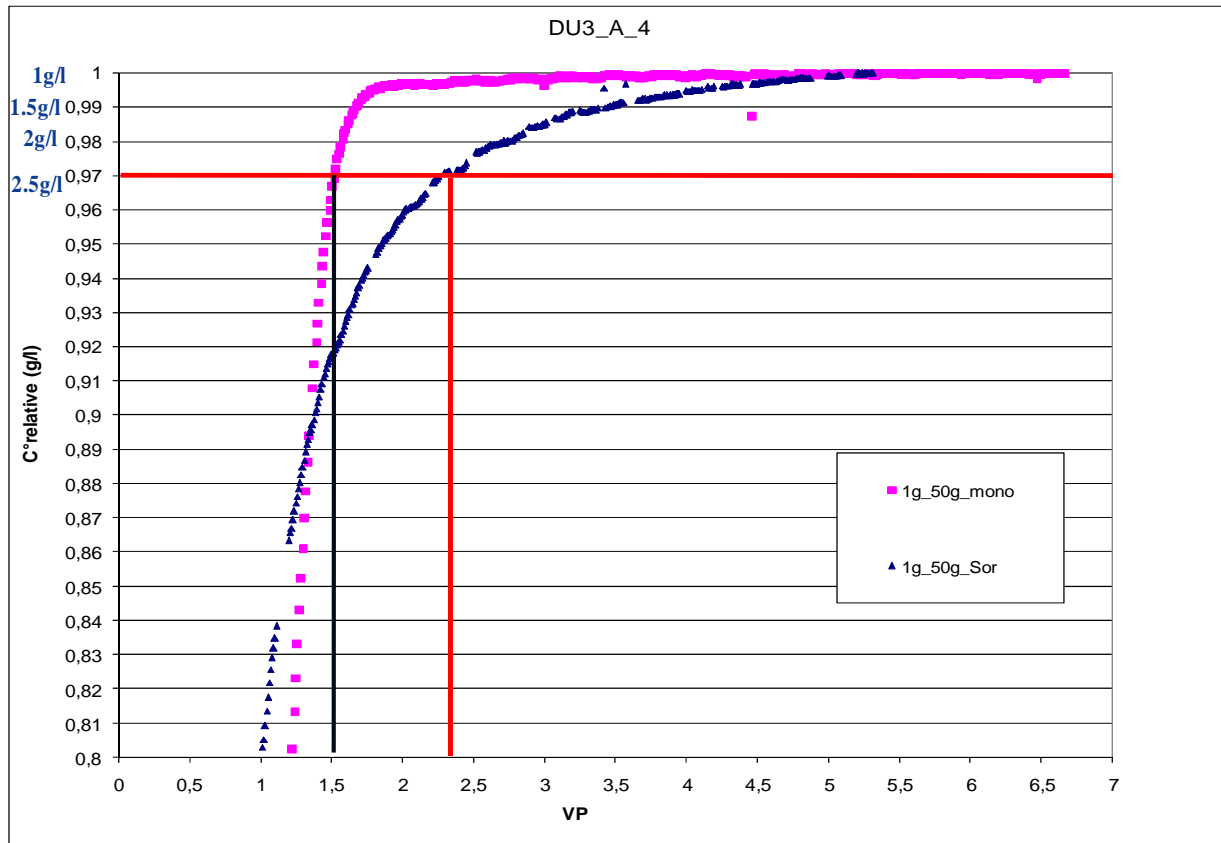


Figure 100 : DU3/A/4, Mise en évidence de l'augmentation de la dispersivité en présence d'huile résiduelle (zoom sur la partie non fickienne de la courbe).

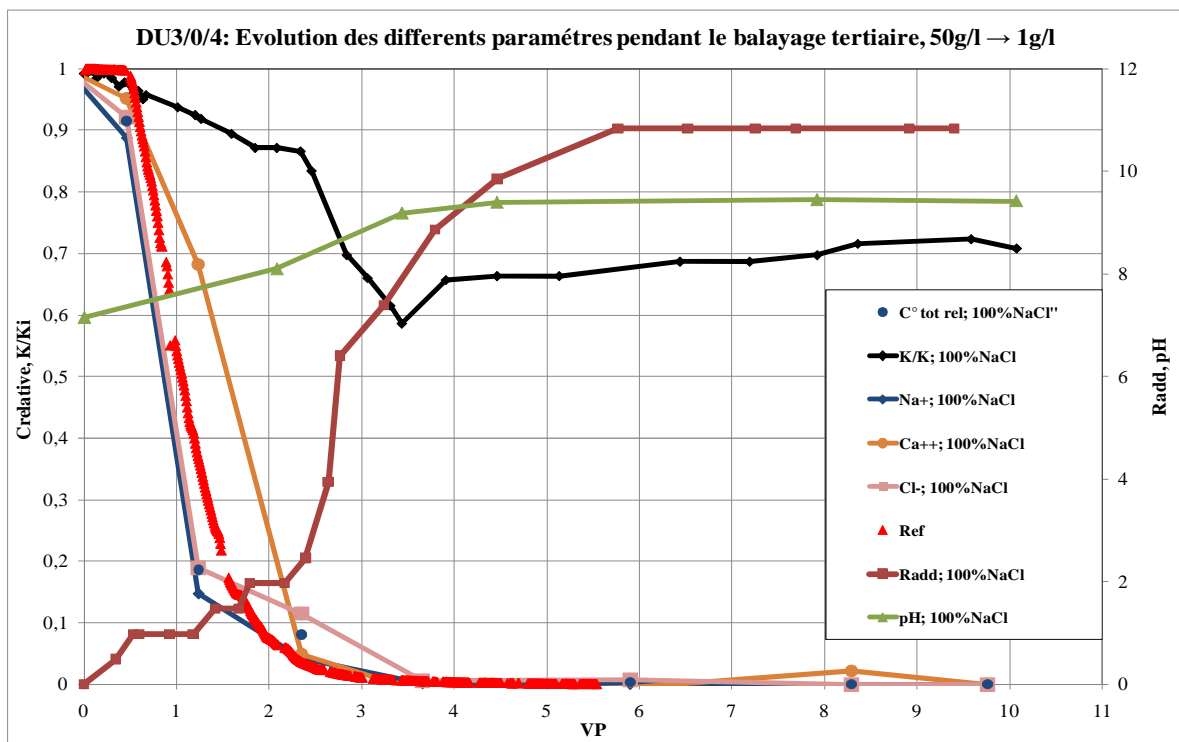


Figure 101 : DU3/0/4, Evolution des différents paramètres pendant le balayage tertiaire : mise en évidence de l'augmentation de la dispersivité par rapport au traçage monophasique.

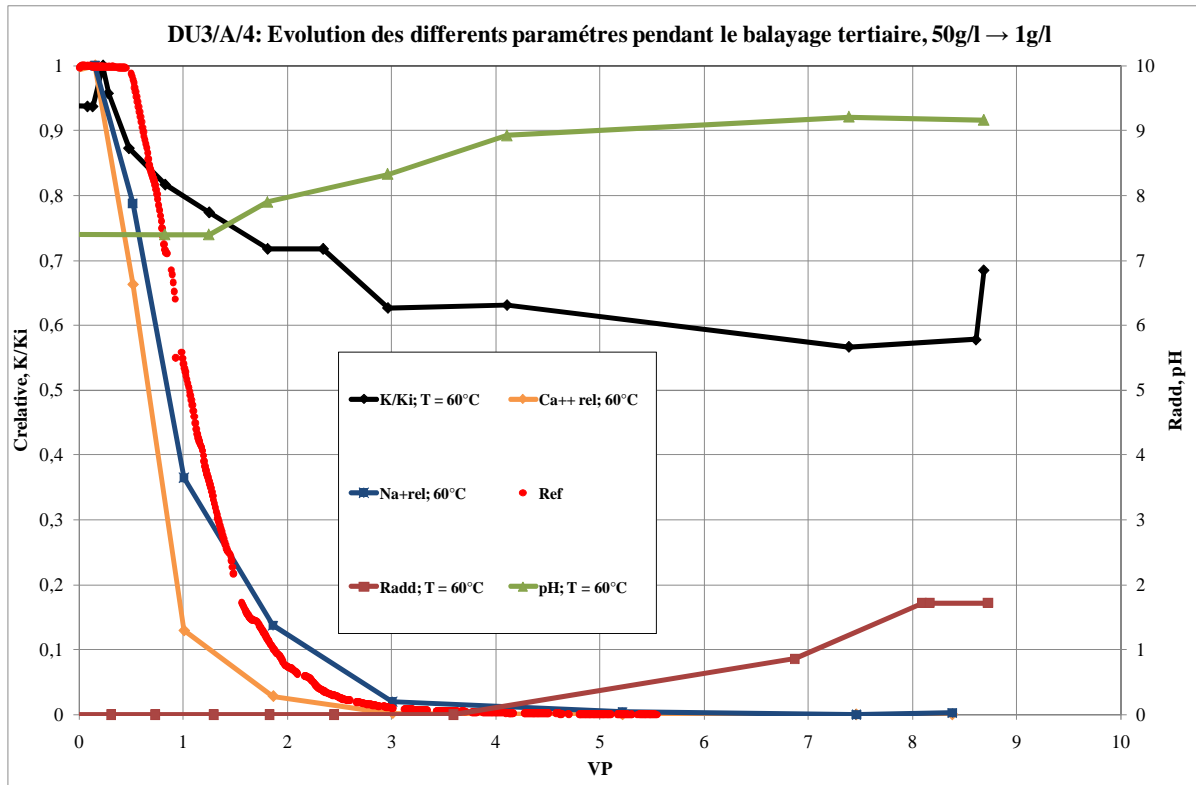


Figure 102 : DU3/A/4, Evolution des différents paramètres pendant le balayage tertiaire : mise en évidence de l'augmentation de la dispersivité par rapport au traçage monophasique (Ref) .

## VII.1.2 Modifications des surfaces porales.

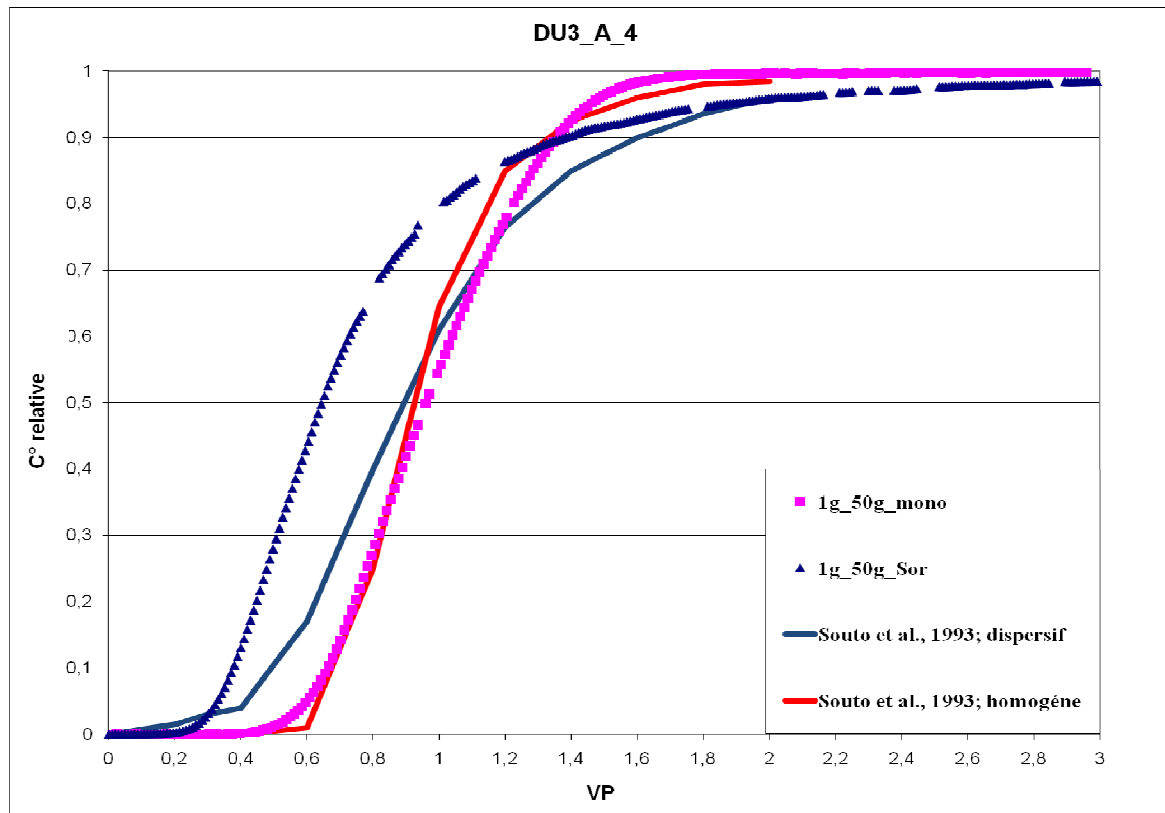
### a. Réduction de la perméabilité et libération de particules.

Dans cette partie, nous comparons les comportements des milieux poreux obtenus lors des traçages monophasiques et des balayages tertiaires. Les premières parties des traçages monophasiques (passages de 50g/l à 1g/l) n'ont pas donné lieu à la libération de particules même si de fortes réductions de perméabilités ont pu être mesurées dans certains cas. Ces réductions de perméabilité observées sur des échantillons ne contenant pas ou peu d'argiles gonflantes peuvent être dues à des décolllements de particules et à leur transport vers les constriction des pores. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) effectuées à plusieurs étapes des expériences monophasiques et diphasiques et présentées plus loin montrent bien qu'entre l'état natif de l'échantillon et les balayages à faible salinité, des particules d'argile ont pu être déplacées [Voir Figure 104]. Les deuxièmes parties des traçages monophasiques (passages de 1g/l à 0,1g/l) ont, quant à eux, donné lieu à des libérations importantes de particules fines (illite, chlorite, hématite, traces de calcite) dans les effluents [Voir Figures 77, 78 et 79].

Une explication de ce phénomène peut nous être donnée par la théorie DLVO. En effet, lorsque la concentration en sel de la solution résidente est significativement réduite, cette dernière peut devenir inférieure à la concentration critique de coagulation (CCC) comme expliqué dans [Khilar *et al.*, 1989]. Dans ce cas, les particules fines ne sont plus liées entre elles et peuvent se disperser dans le fluide environnant. Cette défloculation conduit à la libération d'une partie de ces fines accompagnée d'une réduction significative de la perméabilité. La libération de fines et la

réduction de la perméabilité ont été observées à différentes températures ( $T = 35, 60$  et  $90^{\circ}\text{C}$ ) lors de nos expériences. Dans leur étude sur les profils d'endommagement des milieux argileux,

[Souto et al., 1993] ont mis en évidence ces libérations de particules et expliquent qu'elles s'accompagnent d'une augmentation de la dispersivité du milieu poreux [Figure 103] à cause de la création, au niveau des constrictions des pores, de 'zones mortes' qui ne participent pas à l'écoulement et qui communiquent avec le milieu environnant par des échanges diffusifs. La libération des particules de la surface n'est malgré tout pas totale car la quantité d'argile libérée est proportionnelle à la concentration de la saumure injectée [Fauré *et al.*, 1994].



**Figure 103 :** Comparaison de l'évolution des signaux de dispersion en présence d'huile résiduelle et lors du traçage monophasique accompagné de libération de fines.

Lors de nos expériences de balayage tertiaire effectuées avec une eau de faible salinité, il n'a pas été observé de libération de particules dans les effluents. La présence de l'huile dans le milieu est un facteur masquant ce phénomène y compris pour de très faibles valeurs de la concentration en sel. La présence de l'huile résiduelle a donc deux rôles par rapport à la dispersivité. D'une part elle empêche la libération de fines qui auraient créé de zones mortes et augmenté la dispersivité. D'autre part l'huile résiduelle augmente la dispersivité de par sa position dans le milieu poreux. La compréhension de ces deux rôles de l'huile est l'une des clés pour comprendre la réaction du milieu à l'injection d'eau douce. Plusieurs scénarios peuvent être imaginés mais certains ne sont pas cohérents avec d'autres observations faites lors de nos expériences

Lors de l'injection d'eau de basse salinité en présence d'huile résiduelle, les particules argileuses peuvent être dispersées mais rester piégées dans la phase organique. Cette hypothèse peut être cohérente avec le mécanisme de récupération additionnelle avancé par [Tang & Morrow, 1999] Mais dans ce cas, une partie de ces particules seraient retrouvées dans l'huile additionnellement

récupérée surtout au vu des grandes quantités de fines produites en traçage monophasique pour les mêmes concentrations. Or l'observation de l'huile additionnelle au microscope à 1g/l ou à 0,1g/l ne met pas en évidence la présence de ces particules argileuses. D'autre part, la clarté des effluents suggère que, contrairement aux traçages monophasiques, des oxydes de fer ne sont pas libérés.

Une partie des argiles peut s'être décrochée de la surface et se retrouver piégée dans la phase organique sous forme de grosses particules. Une fois qu'elles se retrouvent dans la phase organique, elles ne peuvent plus être atteintes par les fluides d'injection même si ces derniers sont de très faibles salinités (0,1g/l).

Une partie de l'huile peut s'être initialement adsorbée sur les particules argileuses collées à la surface des pores. Dans ce cas, elle empêche tout contact entre l'eau douce et les argiles, préservant ainsi la structure initiale de ces dernières à la surface des pores. Nous verrons plus loin que cette hypothèse est cohérente avec les images MEB, notamment celles de l'échantillon DU3/A/3 sur lesquelles on peut voir que des particules argileuses présentes à la surface sont complètement préservées malgré les balayages répétés de Saumures salées et d'eaux douces.

### **b. Etat des surfaces porales (MEB).**

Pour valider ou invalider les différents scénarios présentés ci-dessus, nous avons examiné au Microscope Electronique à Balayage (MEB) différents échantillons provenant du bloc DU3 à différentes étapes des expériences. De l'observation directe des images, on peut mettre en avant les faits suivants :

L'échantillon DU3/D/3 est un échantillon vierge provenant directement du bloc de carrière. Il n'a pas été saturé à la saumure résidente ni subi de balayage secondaire ou tertiaire. Son histoire en carrière nous est cependant inconnue de même que son éventuelle exposition à des intempéries pluvieuses (eau douce ou légèrement minéralisée). Les images [Figure 104.a] montrent clairement des pores dégagés et la présence d'argiles, notamment des filaments caractéristiques des illites, qui tapissent les parois. On n'observe pas de structures cristallines caractéristiques des grains de quartz qui sont probablement recouvertes de couches argileuses.

L'échantillon DU3/0/1 est un échantillon sur lequel une expérience de traçage monophasique (passage de 50g/l à 1g/l) a été effectuée. Deux remarques peuvent être faites à partir des images [Figure 104.b] :

- On ne voit plus les structures filamenteuses des illites sur les surfaces des pores comme dans l'échantillon précédant.
- Contrairement aux pores observés dans l'échantillon vierge [Figure 104.a], on distingue des amas de particules déposés dans les parois des pores.

Les échantillons DU3/D/8 et DU3/D/7 ont été utilisés pour effectuer des traçages monophasiques de 50g/l à 1g/l puis de 1g/l à 0,1g/l. Des réductions de perméabilités ont été observées dans la première partie. Ces réductions de perméabilité sont accompagnées de fortes libérations de particules dans la deuxième partie. On observe [Figure 104.c] la forme cristalline des grains de quartz qui témoigne du décollement et de la mobilisation importante des particules argileuses.

On notera, sans pouvoir tirer de conclusion définitive, que ce phénomène semble plus efficace à 35°C qu'à 90°C.

L'échantillon DU3/A/3 a été utilisé pour un balayage tertiaire avec des réductions progressives de la salinité jusqu'à 1g/l dans le but de mettre en évidence le phénomène de seuil de concentration. Les images [Figure 104.e], mettent en évidence plusieurs effets remarquables :

- Certaines zones sur la surface des pores sont recouvertes de particules argileuses alors que d'autres zones montrent des cristaux de quartz dont les surfaces sont libérées de toute particule argileuse.
- Un zoom sur la surface argileuse montre des structures filamenteuses caractéristiques des illites qui sont préservées (proches de l'état natif des échantillons) malgré les balayages successifs.

L'ensemble de ces observations permet de dégager les conclusions suivantes :

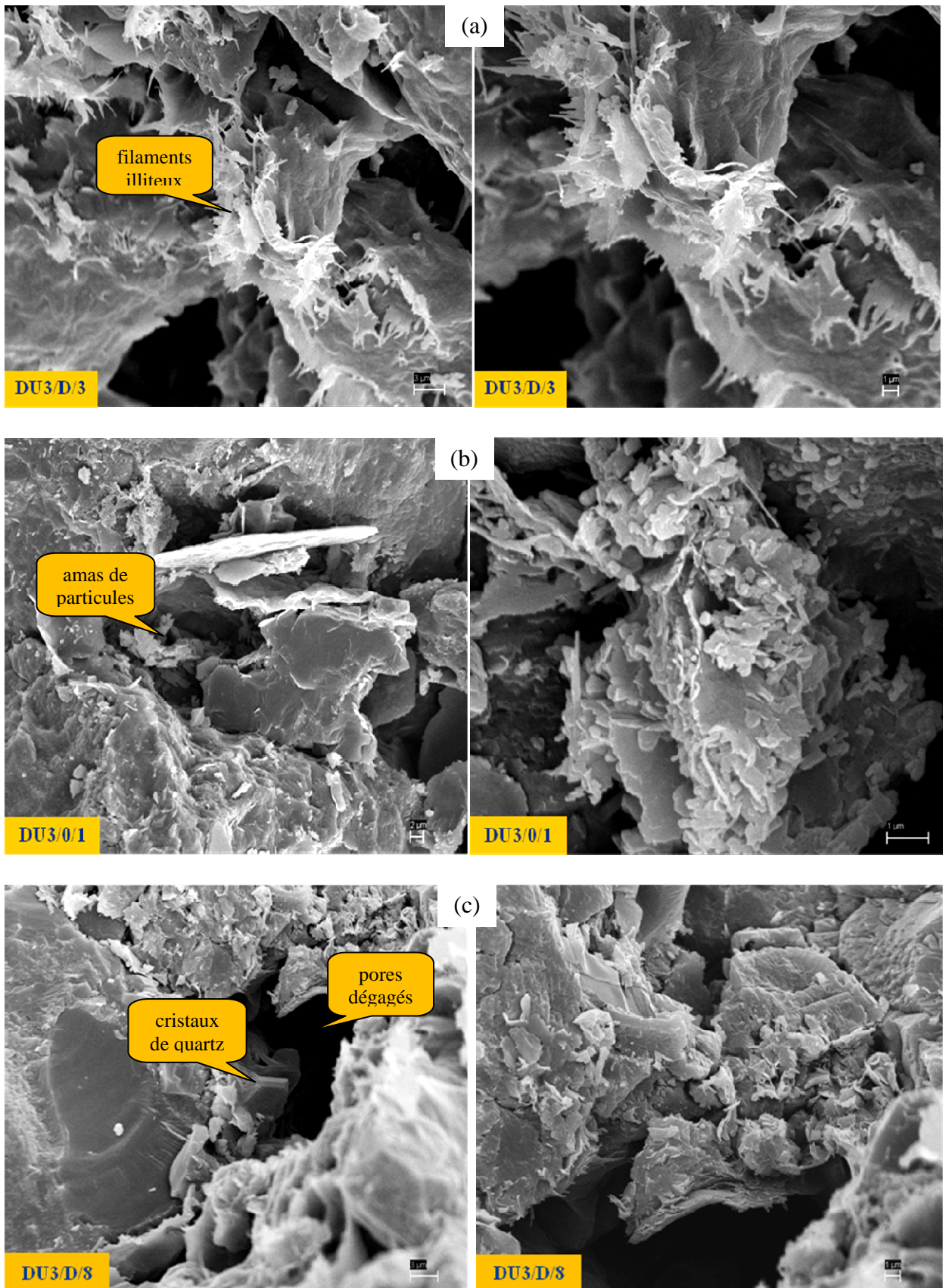
Nos résultats sont cohérents avec certains résultats de la littérature notamment en termes de réduction de la perméabilité par expansion interparticulaire prévue par la théorie DLVO. Mais contrairement aux résultats de [Tang & Morrow, 1999] qui observent des libérations de particules dans la phase organique lors des expériences de balayage tertiaire, nous n'avons pas observé de libération de ces fines en présence d'huile résiduelle. On voit bien sur le milieu vierge que les particules argileuses tapissent les parois et sont donc faciles d'accès pour les fluides, en particulier lors des écoulements monophasiques. Les décrochages de particules observés lors des expériences de traçage monophasique sont clairement mis en évidence avec l'échantillon DU3/0/1. De même, que leur dépôt aux zones de constriction en raison de leur taille. L'examen de l'échantillon ayant subi un écoulement diphasique montre que certaines zones argileuses ont été préservées, ceci est cohérent avec le fait qu'aucune particule argileuse n'ait été observée lors de la récupération secondaire et tertiaire. On rappelle que cet échantillon a subi une procédure de vieillissement après injection d'huile brute qui l'a rendu de mouillabilité intermédiaire. Il est probable que certaines zones argileuses aient été, au moment du vieillissement, recouvertes par l'huile brute et ainsi préservées de tout contact avec l'eau de faible salinité, contrairement à d'autres zones restées mouillables à l'eau qui, suite au contact de l'eau de faible salinité ont vu se décrocher les particules argileuses.

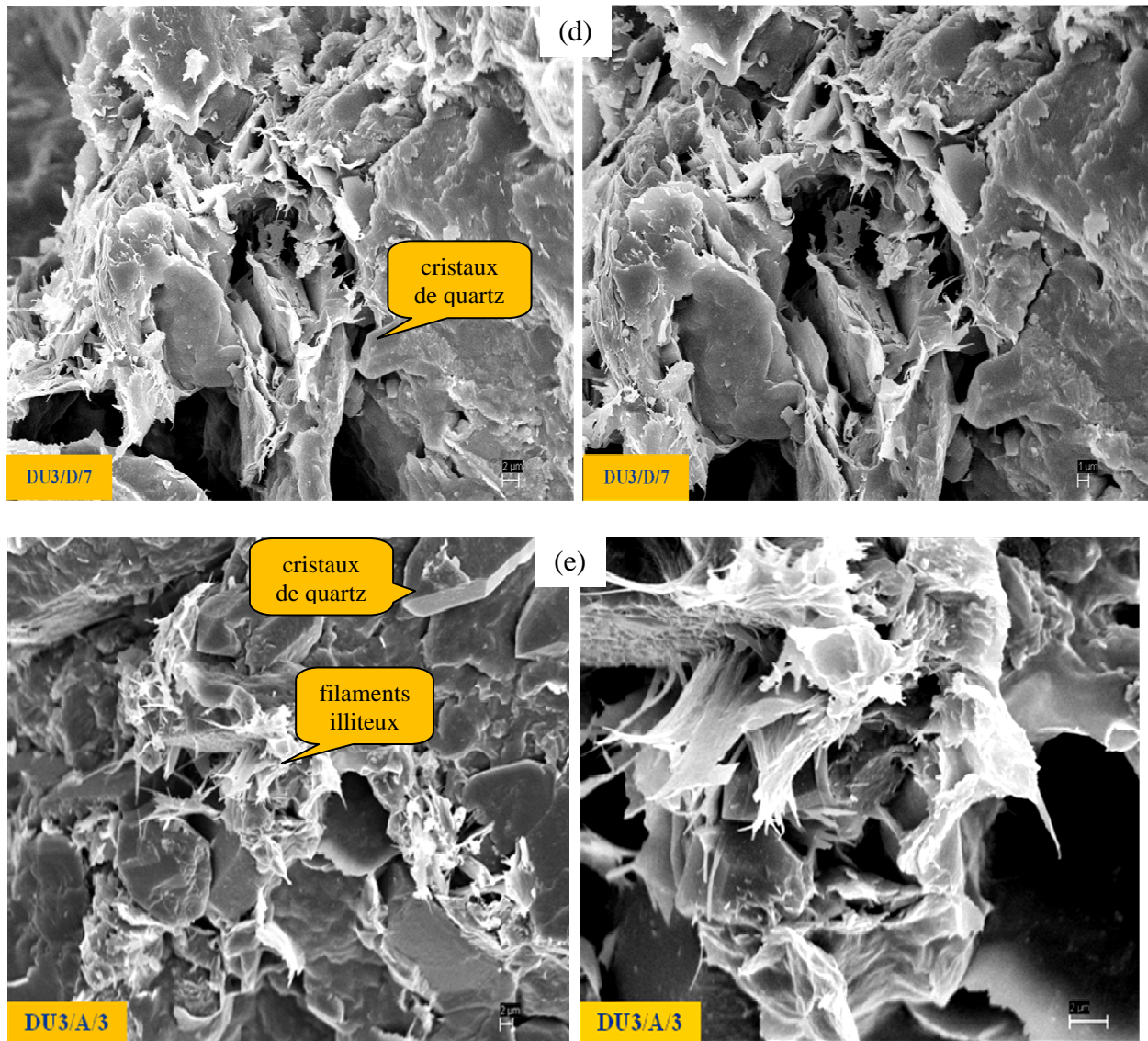
Ces conjectures sont le résultat de plusieurs observations (test de mouillabilité, observation des effluents, images MEB) qui montrent une certaine cohérence entre elles. L'exacte connaissance de la répartition des phases à l'échelle du pore n'est pas connue car très difficile à observer directement. De la même manière, l'état initial de la surface, avant injection des fluides, n'est pas connu. On peut tout de même conclure que les particules d'argile peuvent être déstabilisées par l'injection d'eau peu salée, aux endroits où elles sont accessibles. Ceci est cohérent avec l'hypothèse de modification de mouillabilité avancée par [Tang & Morrow, 1999] qui défend la nécessité d'avoir des argiles dans le milieu poreux pour que ce dernier soit sensible aux variations de salinité. Il y a malgré tout une incohérence avec ces auteurs car, contrairement à ce que [Tang & Morrow, 1999] avancent, nous observons des récupérations additionnelles en balayage tertiaire en l'absence de kaolinite dans le milieu. L'autre différence importante entre les expériences de la littérature citées plus haut et nos résultats est que, contrairement à elles, on ne retrouve pas de particules libérées dans les effluents en balayage tertiaire d'eau peu salée. Ni dans la phase aqueuse, ni dans l'huile additionnelle récupérée.

Nos résultats sont par ailleurs cohérents avec l'importance des échanges ioniques dans les mécanismes de récupération additionnelle décrite par [Tang & Morrow, 1999] qui n'observent



pas de récupération supplémentaire lorsque la CEC de la roche est détruite par cuisson de l'échantillon au four à 180°C.





**Figure 104 :** Images des échantillons au Microscope Electronique à Balayage (MEB) à l'issue des procédures expérimentales : (a) Echantillon neuf, (b) traçage monophasique jusqu'à 1g/l, T = 20°C (c) (d) Traçages monophasiques jusqu'à 0,1g/l, T = 35°C et T = 90°C, (e) balayage tertiaire jusqu'à 1g/l.



### VII.1.3 Les aspects physico-chimiques.

#### a. L'augmentation du pH.

Lors des expériences de traçage monophasiques ou de balayages tertiaires, la diminution de la concentration en sel de l'eau injectée dans le milieu poreux est toujours accompagnée d'une augmentation du pH depuis des valeurs neutres vers des valeurs faiblement basiques. Cette augmentation du pH qui peut atteindre des valeurs supérieures à 9 après injection de la Saumure #1 (1g/l) et supérieures à 10 à une concentration de 0,1g/l passe par un maximum lors des traçages monophasiques avant de diminuer pour atteindre un palier. Ce passage par un maximum suivi d'une baisse de la valeur du pH n'est pas observé (ou est plus tardif) lors des expériences de balayage tertiaire [Figure 105]. Deux explications sont possibles à ce comportement. Soit on a un effet de l'huile qui agit comme un tampon du pH du fluide en contact avec lui, soit c'est la présence de zones purement diffusives qui modifie l'équilibre ionique entre le milieu poreux et le fluide injecté en apportant continuellement des ions dans les zones d'écoulement. On note également, lors des balayages tertiaires, que l'augmentation du pH ne s'accompagne pas nécessairement d'une récupération additionnelle d'huile brute. Le pH peut aussi augmenter alors qu'on est au dessus du seuil de concentration comme constaté lors de l'injection de dilutions successives de la saumure initiale (DU3/A/3). L'importance de ce paramètre dans les mécanismes de récupération additionnelle par l'injection d'eau peu salée a été fortement discutée ces dernières années. La question est de savoir si l'augmentation du pH peut être à l'origine de ce mécanisme comme défendu par [Mc Guire et al., 2005] ou est elle juste une traduction des échanges ioniques occasionnés par ce changement de solution et qui n'est qu'une conséquence du mécanisme impliqué [Lager et al., 2006]. Nous savons que l'augmentation du pH dans le milieu augmente le potentiel Zêta de la surface minérale et favorise donc la défloculation des particules argileuses. Son effet est moins important que celui de la concentration de la saumure injectée mais il joue un rôle d'accélérateur de la migration des particules [Souto *et al.*, 1993].

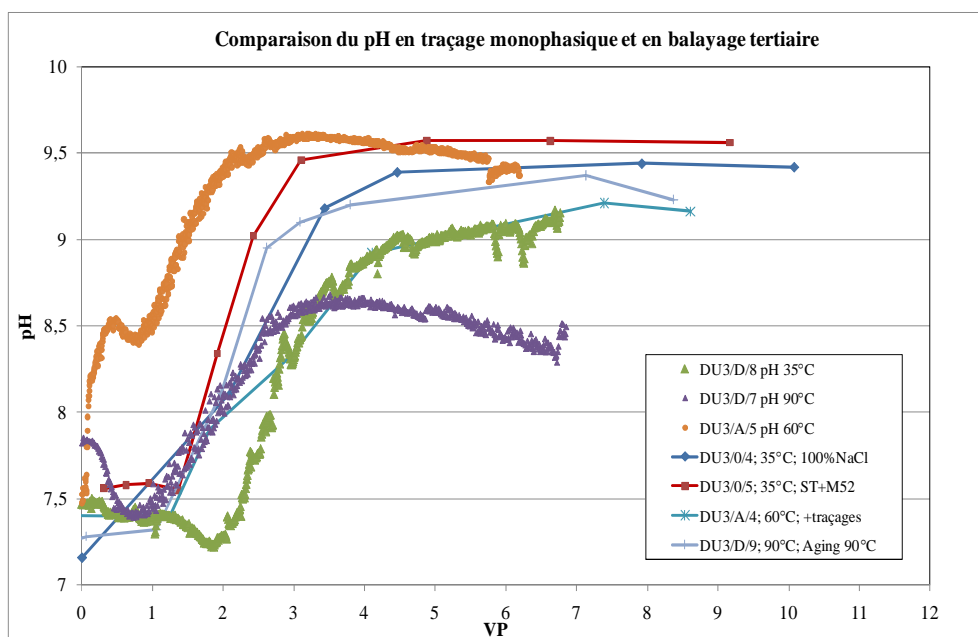
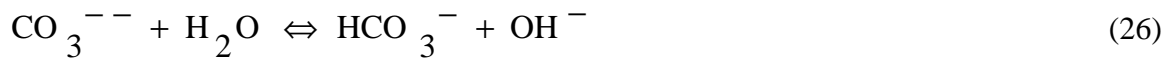
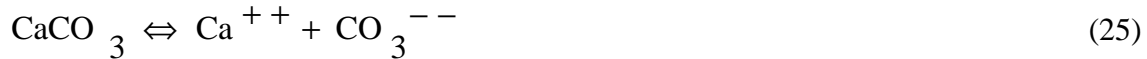


Figure 105 : Evolution comparée du pH en traçage monophasique et en balayage tertiaire.

### b. La dissolution des minéraux.

Cette dissolution concerne aussi bien la calcite que les autres éléments constitutifs de la roche. La dissolution de la calcite apporte des ions  $\text{OH}^-$  dans le milieu selon la réaction suivante :



Nous verrons plus loin dans les résultats des simulations que l'impact de cette réaction sur le pH peut être soit atténué soit amplifié par les dissolutions (ou précipitation) des autres minéraux qui peuvent libérer ou consommer des ions  $\text{OH}^-$  selon des réactions plus complexes.

### c. Les échanges ioniques.

Comme présenté précédemment Chapitre VI, les échanges ioniques ont lieu entre la solution injectée de faible salinité et la surface porale initialement en équilibre avec la saumure résidente. Ces échanges ioniques, qui dépendent de la CEC, sont décrits par des isothermes d'adsorption pour chaque paire de cations présents dans le milieu. On voit sur la Figure 106 que l'adsorption des cations à la surface de la roche s'opère de manière proportionnelle à son affinité et en fonction de la concentration en cations de la solution environnante. L'évolution de ces réactions d'échange qui se produisent en même temps que les dissolutions est souvent difficile à décrire. Pour les comprendre et les quantifier nous avons effectué des simulations numériques à l'aide d'un logiciel de géochimie, qui est un outil capable de prendre en compte ces différentes réactions au cours du transport.

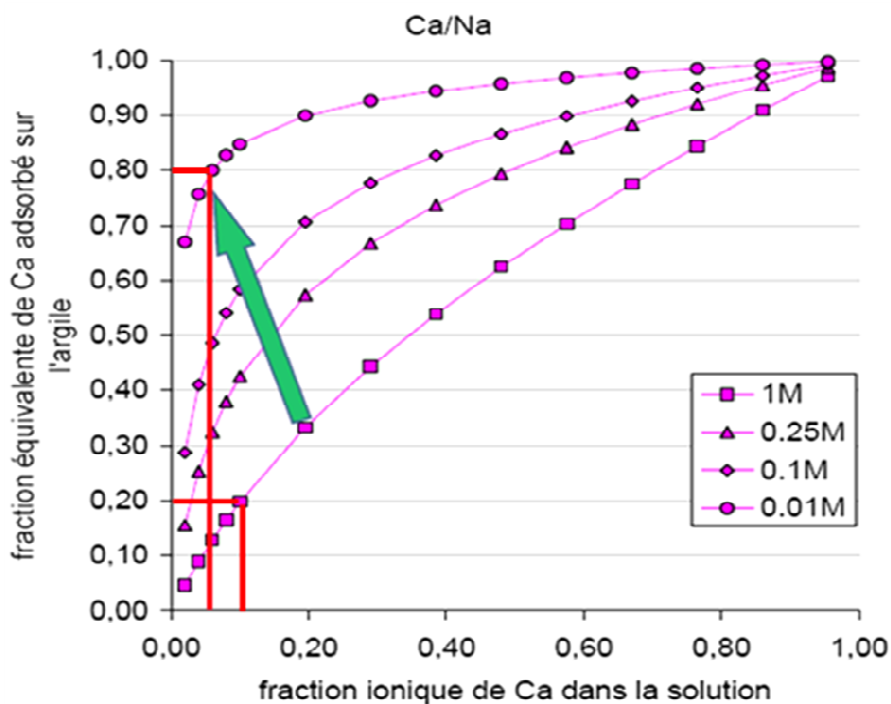


Figure 106 : Isotherme d'adsorption des argiles d'un grès de Berea. [Smith, 1978].

## VII.1.4 Simulation à l'aide du logiciel PHREEQC

### a. Description du logiciel PHREEQC.

PHREEQC est un logiciel libre de simulation d'hydrogéochemie développé par l'US Geological Survey [wwwbrr.cr.usgs.gov] dans le but de simuler les réactions entre les minéraux et les eaux naturelles. Ce logiciel permet de décrire les réactions qui peuvent avoir lieu entre une phase solide ou une phase gaz et la phase aqueuse mais en considérant comme système la phase eau. Il offre la possibilité de prendre en compte des zones mortes mais pas des gonflements ou libérations de particules. Ces réactions peuvent être étudiées en batch ou en transport en intégrant les bilans massiques et les cinétiques de réaction. Ce logiciel gère les réactions en 1D à basses et moyennes températures. Parmi les réactions qu'il prend en compte, on peut citer :

- Les dissolutions
- Les précipitations
- Les échanges ioniques
- Les complexations de surface
- Les réactions acides/bases

Nous avons dans un premier temps simulé la réaction batch de mise à l'équilibre de notre milieu avec la Saumure #H en ne tenant compte que des réactions de dissolution. L'état final de cette première simulation est alors utilisé dans une deuxième réaction batch de mise à l'équilibre de l'échantillon à la Saumure #I pour identifier les minéraux qui réagissent à cette modification du milieu. Ces deux situations ont été simulées à  $T = 35^{\circ}\text{C}$  puis à  $T = 90^{\circ}\text{C}$ .

Dans un deuxième temps nous simulons le traçage monophasique en tenant en compte, cette fois, des dissolutions et des échanges ioniques lors du balayage de l'échantillon. Ce traçage monophasique a également été fait à différentes température ( $T = 35, 60$  et  $90^{\circ}\text{C}$ ).

### b. Equilibre de la roche et de la Saumure #H (Batch).

Le milieu poreux est mis à l'équilibre avec la saumure #H à  $T = 35^{\circ}\text{C}$  et  $T = 90^{\circ}\text{C}$ . On notera que la solution #H est initialement mise à l'équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique avant d'être injectée, en système fermé, dans l'échantillon. Les résultats de cette mise à l'équilibre sont repris dans les Tableaux 12 et 13 où l'on présente les taux de dissolution (ou de précipitation) de chaque minéral et les valeurs du pH calculées en supprimant successivement chaque minéral pour évaluer le rôle qu'il joue dans l'évolution du pH. Nous présentons d'abord, dans les deux premières colonnes du tableau, les différents minéraux constitutifs de la roche modèle ainsi que leurs quantités en millimole dans un échantillon.

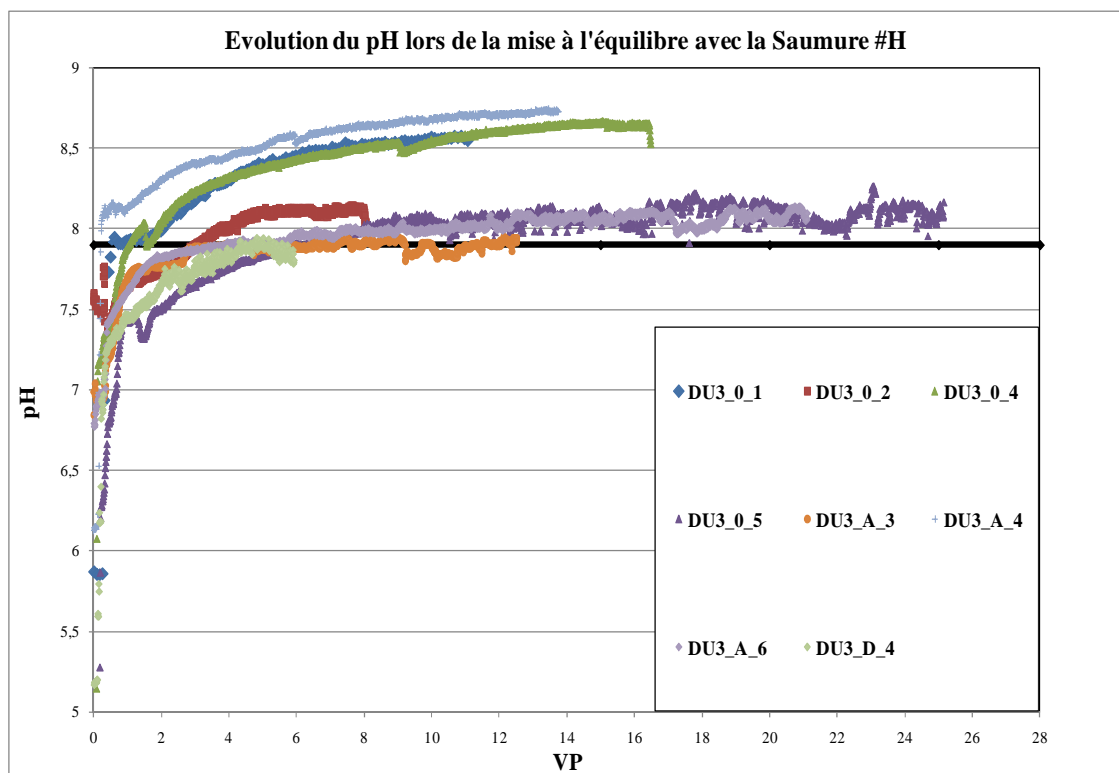
La valeur du pH à l'équilibre donnée par la simulation est de 7,89 à  $T = 35^{\circ}\text{C}$  (6,6 à  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ). La Figure 107 qui donne l'évolution du pH lors des mises à l'équilibre avec la Saumure #H montre que la valeur d'équilibre obtenue avec la simulation est en accord avec plusieurs expériences même si elle s'en éloigne pour quelques échantillons pour des raisons que nous essaierons d'expliquer plus loin. Le Tableau 12 apporte plusieurs commentaires :

- Lors du premier contact de l'échantillon avec la Saumure #H, plusieurs minéraux vont se dissoudre partiellement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Ces dissolutions ne peuvent pas

être négligées en particulier pour la Barite (Sulfate de baryum) en faible quantité dans nos échantillons.

- On observe aussi une dissolution des argiles (chlorite, illite) et de la calcite, en quantités plus importantes.
- En ce qui concerne l'évolution du pH, il est remarquable que la suppression de la calcite n'a que peu d'influence sur le pH à l'équilibre tant la dissolution des autres espèces prend le pas sur cette dernière.
- La Barite présente la même particularité mais se trouve en quantité plus faible.
- L'illite et l'albite jouent un rôle important ; en leur absence le pH aurait été nettement plus basique.

En conclusion de cette première simulation, on notera que l'illite et l'albite, en quantités non négligeables dans les échantillons jouent un rôle important sur la valeur du pH et qu'ils tamponnent la valeur de ce dernier malgré la dissolution de la calcite.



**Figure 107:** Evolution du pH lors de la mise à l'équilibre des échantillons à la Saumure #H : On atteint, plus ou moins rapidement, un plateau de pH compris entre 7,7 et 8,7. Les valeurs de pH sont plus basses pour DU3/D/10 balayé.

Minéral	Initial(mmol)	Final(mmol)	%dissous	pH sans...
Albite	191	192	+ 0,9	8,54
Barite	0,77	0,66	- 13,6	7,89
Calcite	5,39	5,27	- 2,2	7,88
Chlorite	5,69	5,60	- 1,5	7,47
Hématite	0,56	0,56	0,0	7,89
Illite	38,80	38,13	- 1,7	8,73
Pyrite	1,50	1,50	0,0	7,89
Quartz	1800	1797	- 0,1	8,41

**Tableau 12:** Simulation des taux de dissolution (ou de précipitation) des minéraux et du pH lors de la mise à l'équilibre de l'échantillon avec la Saumure #H à T = 35°C.

Minéral	Initial(mmol)	Final(mmol)	%dissous	pH sans..
Albite	191	193,5	+ 1,3	7,33
Barite	0,77	0,58	- 23,8	6,60
Calcite	5,39	4,65	- 13,7	6,53
Chlorite	5,69	5,64	- 0,9	6,51
Hématite	0,56	0,56	0,0	6,60
Illite	38,80	37,76	- 2,7	7,66
Pyrite	1,50	1,50	0,0	6,60
Quartz	1800	1796	- 0,2	7,07

**Tableau 13:** Simulation des taux de dissolution (ou de précipitation) des minéraux et du pH lors de la mise à l'équilibre de l'échantillon avec la Saumure #H à T = 90°C.

### c. Equilibre de la roche avec la Saumure #I (Batch).

La situation de départ correspond à la situation d'équilibre du milieu avec la saumure #H. Les tableaux 14 et 15 résument les différentes simulations effectuées. Nous présentons les compositions initiale et à l'équilibre de l'échantillon poreux obtenues pour deux valeurs de la température ( $T = 35^{\circ}\text{C}$  et  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ). Dans ces tableaux nous présentons, outre la dissolution relative des minéraux, la valeur du pH atteinte à l'équilibre en l'absence d'un minéral.

Les valeurs du pH obtenues à l'équilibre pour les températures  $T = 35^{\circ}\text{C}$  et  $T = 90^{\circ}\text{C}$  sont égales à 9,19 et 8,21 respectivement. On remarque que seules la calcite et la barite, en quantité moindre, sont dissoutes. De la même manière que lors de la mise à l'équilibre à la Saumure #H, on note que la calcite joue un rôle déterminant sur la valeur du pH. On peut en conclure que le pH est tamponné par la présence de ce minéral.

Minéral	Initial(mmol)	Final(mmol)	%dissous	pH sans...
Albite	192	192	0,0	9,11
Barite	0,66	0,64	- 3,2	9,19
Calcite	5,27	5,14	- 2,4	8,30
Chlorite	5,60	5,60	0,0	9,19
Hématite	0,56	0,56	0,0	9,19
Illite	38,13	38,13	0,0	9,20
Pyrite	1,50	1,50	0,0	9,19
Quartz	1797	1797	0,0	9,17

Tableau 14: Simulation des taux de dissolution (ou de précipitation) des minéraux et du pH lors de la mise à l'équilibre de l'échantillon avec la Saumure #I à  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

Minéral	Initial(mmol)	Final(mmol)	%dissous	pH sans...
Albite	193,5	192,8	- 0,4	7,96
Barite	0,58	0,55	- 5,8	8,21
Calcite	4,65	4,43	- 4,8	7,13
Chlorite	5,64	5,64	0,0	8,25
Hématite	0,56	0,56	+ 0,3	8,22
Illite	37,76	37,74	0,0	8,26
Pyrite	1,50	1,50	- 0,2	8,22
Quartz	1796	1798	0,0	8,12

Tableau 15: Simulation des taux de dissolution (ou de précipitation) des minéraux et du pH lors de la mise à l'équilibre de l'échantillon avec la Saumure #I à  $T = 90^{\circ}\text{C}$ .



#### d. Equilibre de la roche avec la Saumure #0,1l (Batch).

La situation de départ correspond à la situation d'équilibre du milieu avec la saumure #1. De la même manière que précédemment, on observe une augmentation du pH lorsque l'échantillon est mis en contact avec une saumure dix fois plus diluée. Le pH à l'équilibre est de 9,37 à T = 35°C et 8,39 à T = 90°C. On remarque également que seules la calcite et la barite, en quantité moindre, sont dissoutes. On note également que c'est la calcite qui fixe le pH [Figures 16 et 17].

Minéral	Initial(mmol)	Final(mmol)	%dissous	pH sans..
Albite	192	192	0,0	9,28
Barite	0,64	0,63	- 2,4	9,37
Calcite	5,14	4,98	- 3,2	8,12
Chlorite	5,60	5,60	0,0	9,37
Hématite	0,56	0,56	0,0	9,37
Illite	38,13	38,13	0,0	9,37
Pyrite	1,50	1,50	0,0	9,37
Quartz	1797	1799	0,0	9,26

**Tableau 16:** Simulation des taux de dissolution (ou de précipitation) des minéraux et du pH lors de la mise à l'équilibre de l'échantillon avec la Saumure #0,1l à T = 35°C.

Minéral	Initial(mmol)	Final(mmol)	%dissous	pH sans..
Albite	192,8	192	0,0	9,28
Barite	0,55	0,63	- 2,4	9,37
Calcite	4,43	4,98	- 3,2	8,12
Chlorite	5,64	5,60	0,0	9,37
Hématite	0,56	0,56	0,0	9,37
Illite	37,74	38,13	0,0	9,37
Pyrite	1,50	1,50	0,0	9,37
Quartz	1798	1799	0,0	9,26

**Tableau 17:** Simulation des taux de dissolution (ou de précipitation) des minéraux et du pH lors de la mise à l'équilibre de l'échantillon avec la Saumure #0,1l à T = 90°C.

### e. Transport réactif (Continu).

Dans ce paragraphe on présente le résultat de simulations d'expériences de traçage monophasique en prenant en compte les réactions de dissolution et les échanges ioniques pendant le transport. La condition initiale correspond à la situation d'équilibre atteinte après injection de la Saumure #H. On s'intéresse ici à l'évolution du pH et des concentrations ioniques pendant le traçage pour différentes valeurs de la température (35, 60 et 90°C). La dispersion hydrodynamique est représentée dans le logiciel PHREEQC par des cellules de mélange en série. Le nombre de cellules est théoriquement déterminé par les dimensions de l'échantillon et les caractéristiques de l'expérience. Cependant pour un débit très faible (5ml/h), le choix du nombre de cellules n'est pas un facteur limitant. La longueur de l'échantillon étant de 7cm, nous avons choisi de diviser ce dernier en 14 cellules. Le critère de choix du nombre minimal de cellules [ $J > Pe/2$ ] est très largement dépassé dans notre cas. La valeur de la dispersivité choisie pour la simulation est celle trouvée avec le signal de concentration normalisée de l'expérience de traçage monophasique effectué sur l'échantillon DU3/0/1. La valeur de la dispersivité est évaluée à  $D = 1,5E-8 \text{ m}^2/\text{s}$ . Le système modélisé est représenté dans la Figure 108. La valeur de la CEC est prise égale à 1meq/100g qui est une valeur moyenne des valeurs des CEC calculées pour les différents blocs. Le nombre de passages de 140 est choisi pour correspondre à dix volumes de pores injectés. Le temps de passage dans chaque cellule est déduit du débit et de la longueur de cellule.

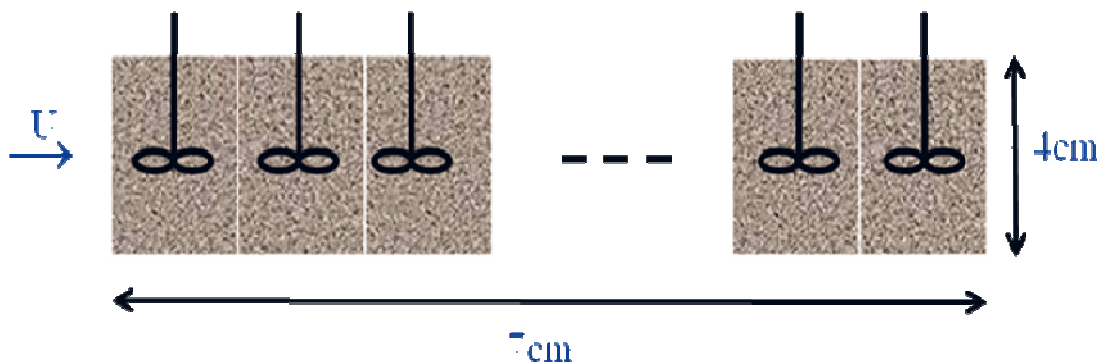
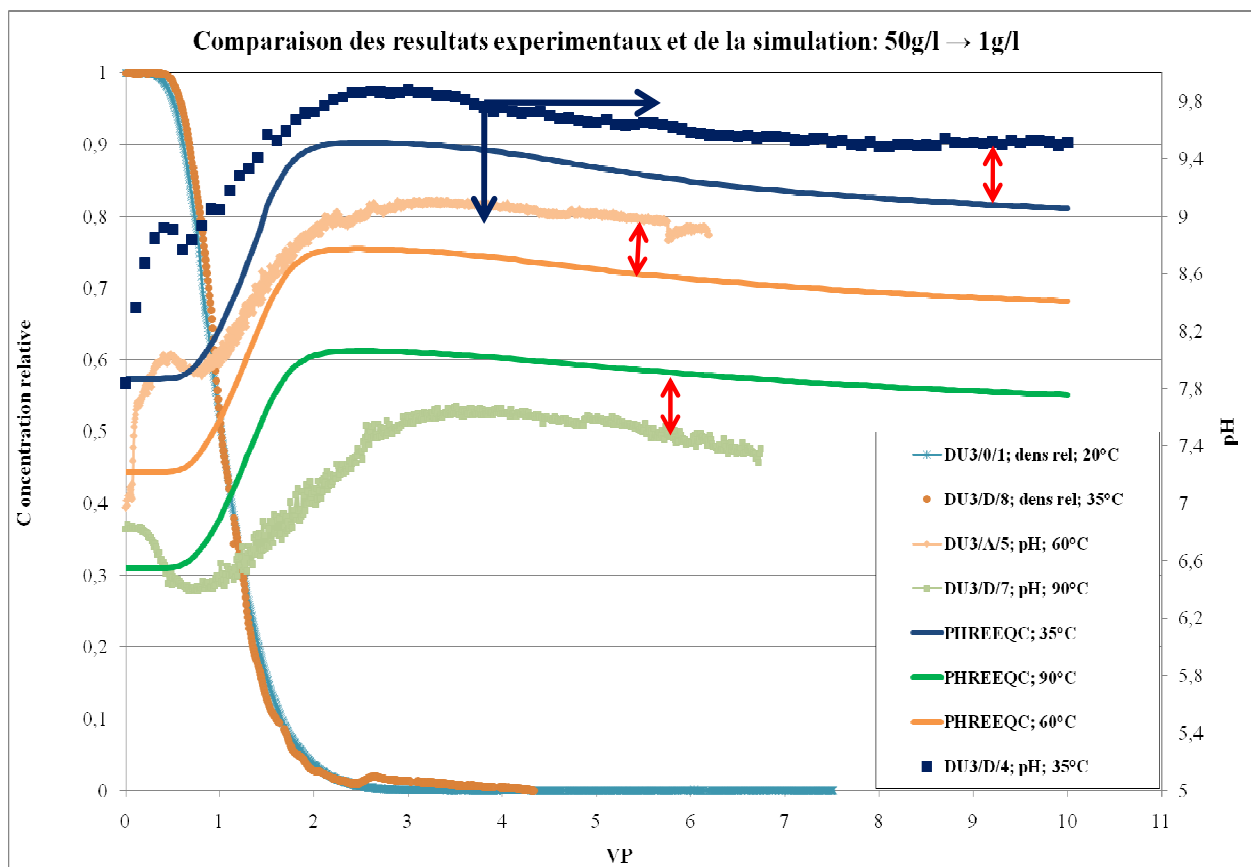


Figure 108: Représentation schématique des mélangeurs en cascades utilisés pour la simulation.

- Transport + Echanges ioniques + Dissolution
- $U = [Q/(S.\Phi)] = 6,2 \text{ E-6 m/s}$ ;      Nombre de cellules = 14
- Nombre de passages dans chaque cellule = 140
- Temps de passage dans chaque cellule = 926 s
- Dispersivité =  $1,5 \text{ E-8 m}^2/\text{s}$ ;      CEC = 1 meq/100g de roche

**Evolution du pH :** Les résultats sont présentés dans la Figure 109 où l'on compare les résultats de simulations avec les données expérimentales (concentrations relatives et pH) mesurées pour trois valeurs de la température (35, 60 et 90°C). La comparaison des résultats de simulation et des données expérimentales montre un bon accord qualitatif, à savoir que la valeur du pH augmente au cours du traçage, en passant par une valeur maximale, avant de se stabiliser. On remarque que les valeurs finales du pH, corrigées des effets de température, sont toujours légèrement supérieures aux valeurs mesurées et que les phases transitoires sont décalées. Ceci peut être dû à plusieurs facteurs, en particulier au fait que la simulation est très sensible à la composition initiale de l'échantillon poreux qui peut varier d'un échantillon à l'autre. On notera aussi que la simulation ne reproduit pas une légère baisse du pH, mesurée à chaque expérience, lors de l'injection des premiers volumes de pores de la solution de faible salinité.

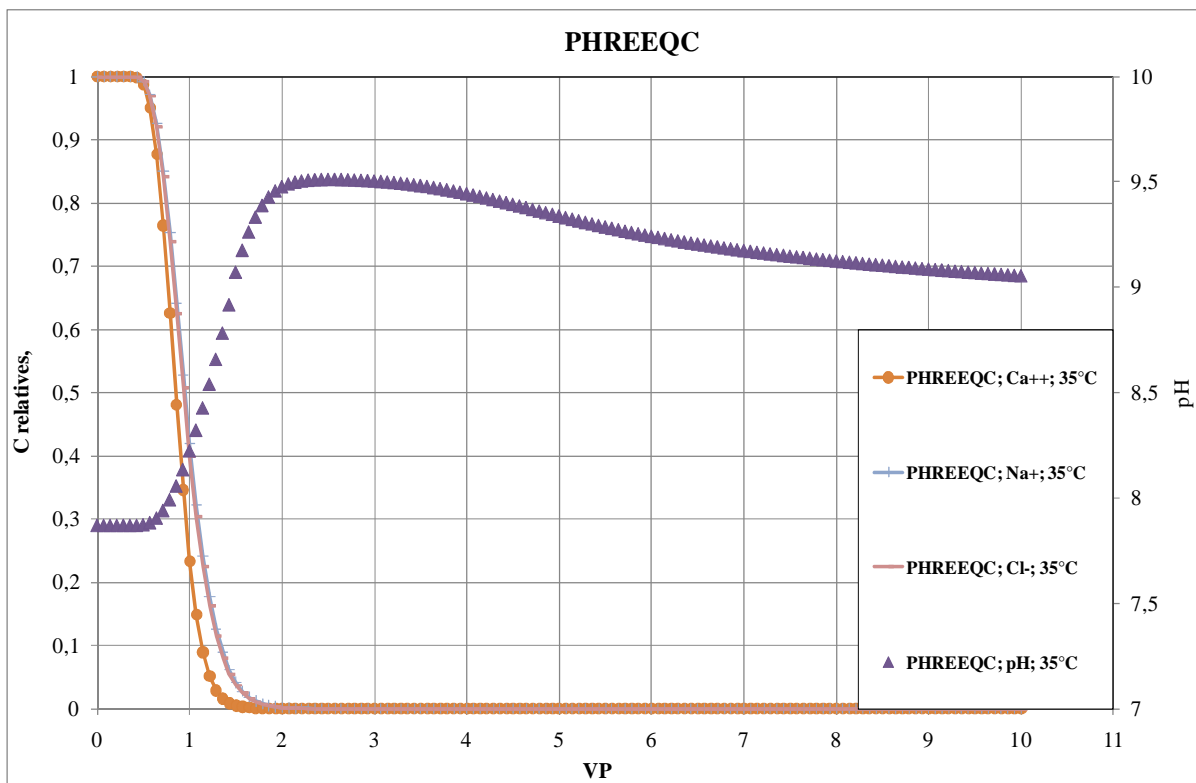


**Figure 109 :** Evolution du pH lors des traçages monophasiques entre 50g/l et 1g/l : Comparaison des valeurs expérimentales et celles de la simulation.

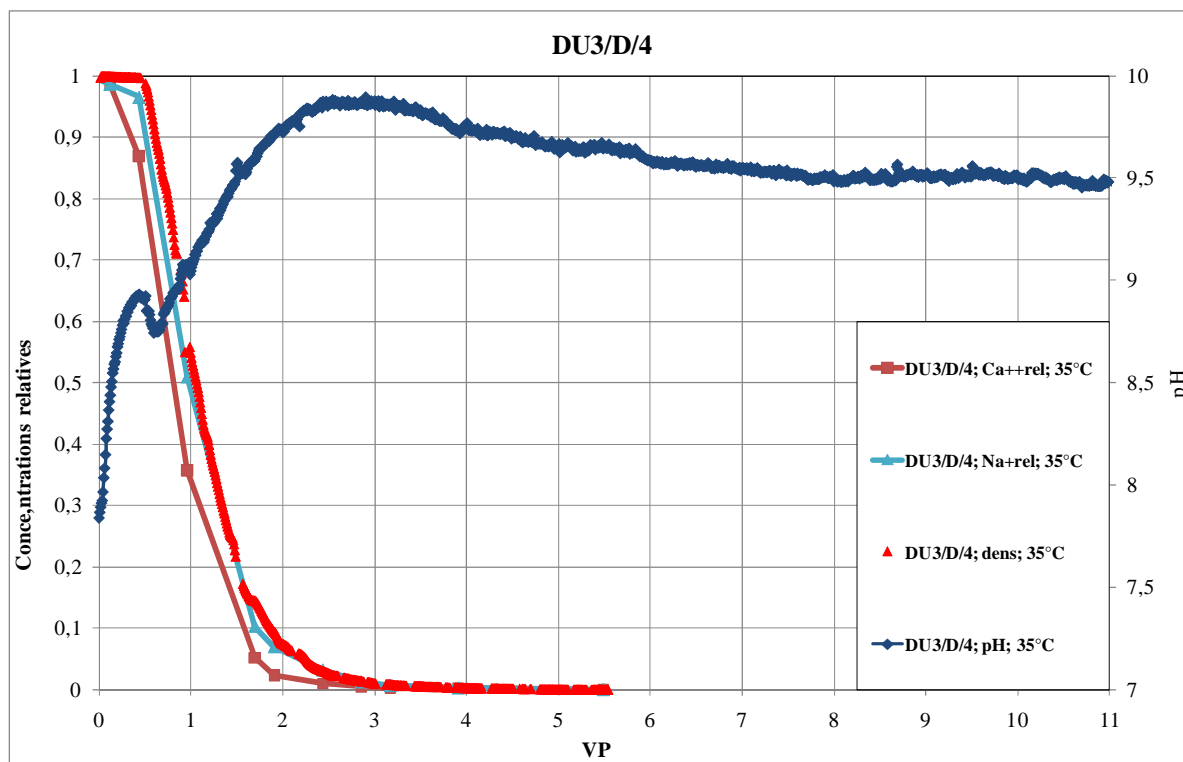
**Concentrations ioniques des effluents :** Nous présentons dans la figure 110a, les résultats de la simulation numérique des signaux du pH et de la concentration des cations lors du traçage monophasique réalisé à 35°C. Comme observé lors de l'expérience, il n'y a pas de décalage significatif entre les signaux de concentration relative des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Ce qui ne traduit pas une absence d'échanges entre les surfaces porales et la solution injectée. On avait vu qu'une partie des ions  $\text{Na}^+$  initialement adsorbés à la surface des pores (environ 60% des cations adsorbés) était théoriquement substituée par des divalents. Mais  $\text{Na}^+$  étant l'ion majoritaire dans

les Saumures #H et #I, ses petites variations liées aux échanges ioniques ne sont pas visibles sur les traçages. Le comportement de l'ion  $\text{Ca}^{++}$  est également semblable à celui observé lors de traçages monophasique. Il diminue plus vite et atteint sa valeur finale avant les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . En dehors de la Saumure #I (0,95g de  $\text{NaCl}$  et 0,05g/l de  $\text{CaCl}_2$ ), des ions  $\text{Ca}^{++}$  sont apportés dans le milieu par la dissolution lente de la calcite. Une partie de ces ions  $\text{Ca}^{++}$  va être adsorbée sur les surfaces porales d'où leur diminution relative par rapport au traceur de référence ( $\text{Cl}^-$ ). La différence entre le signal de  $\text{Cl}^-$  et celui de  $\text{Ca}^{++}$  donne à chaque instant l'effet des échanges ioniques sur la dispersion.

Pour les expériences à plus fortes températures ( $T = 60^\circ\text{C}$  et  $T = 90^\circ\text{C}$ ), les résultats expérimentaux montrent un excès de  $\text{Ca}^{++}$  dans le premier VP probablement à cause de la dissolution de minéraux. Cet excès d'ion  $\text{Ca}^{++}$  n'est pas décrit par la simulation.



(a)



(b)

**Figure 110 : (a) Evolution de la concentration des différents cations lors du traçage monophasiques à T = 35°C entre 50g/l et 1g/l : simulation sur PHREEQC, (b) Evolution de la concentration des différents cations lors du traçage monophasiques à T = 35°C entre 50g/l et 1g/l : expérience sur DU3/D/4.**

Nous pouvons dire, en conclusion de cette partie, que l'augmentation du pH, aussi bien lors des traçages monophasiques que lors des expériences de balayage tertiaire est une conséquence de la dissolution de la calcite qui apporte des ions OH<sup>-</sup> dans l'écoulement, mais aussi des échanges ioniques entre la surface des pores et le fluide injecté (qui consomment des ions H<sup>+</sup>). Dans les premiers VP l'augmentation du pH est contrôlée par les échanges ioniques et vers la fin du balayage, elle est plutôt contrôlée par la dissolution de la calcite.

Lors des traçages monophasiques, le décrochage des particules (1g/l) suivi de leur libération massive à plus faible salinité (0,1g/l) est lié également à l'augmentation du pH qui augmente le potentiel Zêta des surfaces et accélère la défloculation. Le phénomène peut être la cause de la libération de particules argileuses à l'origine de la création de zones mortes, purement diffusives, qui contribuent à augmenter la diffusivité de l'échantillon et son caractère non fickien. Les évolutions des différents cations sont assez bien décrits par la simulation malgré des petits écarts entre les valeurs expérimentales et celles simulées, probablement dus aux différences de composition ionique entre les différents échantillons.

La présence d'huile résiduelle lors des expériences de balayage tertiaire masque la défloculation des particules fines et empêche leur libération dans les effluents. L'augmentation de la dispersivité dans ce cas est surtout liée à la position de l'huile qui crée des zones qui ne participent pas à l'écoulement. Ce qui est cohérent avec la libération de l'huile sous forme de bancs lors de l'injection tertiaire d'eau douce.

L'augmentation du pH est également observée en balayage tertiaire pour des concentrations supérieures à la concentration seuil. Elle n'est donc pas directement liée à la récupération additionnelle d'huile par injection d'eau douce.



## VIII Conclusions et perspectives.

Nos expériences de balayage à l'eau peu salée, qu'elles soient en mode secondaire ou tertiaire ont permis de confirmer que le déplacement microscopique des hydrocarbures peut être amélioré par la diminution de la concentration en sel de l'eau d'injection. La **récupération additionnelle** obtenue, pour notre système huile/Saumure/roche, est comprise entre 9 et 11% lorsqu'on passe de 50g/l à 1g/l. Elle est comprise entre 4 et 6% lorsqu'on passe de 1g/l à 0,1g/l. Les Saumures utilisées contiennent peu d'ions divalents ( $\text{CaCl}_2$ ) et sont majoritairement composées de NaCl. La roche utilisée est un grès d'affleurement consolidé (DU3) composé de 10% d'argile mais qui ne contient pas de **kaolinite**. L'huile utilisée contient 2,3% d'asphaltènes. La comparaison des expériences de balayage **secondaire** et tertiaires met en évidence des taux de récupération d'hydrocarbure comparables pour les deux types de balayage.

Nous avons mis en évidence que la reprise de production lors des balayages tertiaires n'a lieu qu'à partir d'une valeur **seuil de concentration** en sel. Ce seuil de concentration est cohérent avec le **retard** de 2 à 3 volumes de pores qui existe entre le début de l'injection de l'eau douce et le début de la reprise de production d'huile brute. En effet, l'expérience de traçage diphasique (huile résiduelle immobile) effectuée sur l'échantillon DU3/A/4 montre qu'il faut injecter autant de volumes de pores dans le milieu poreux pour y atteindre la concentration seuil. Ce retard a donc pour origine un effet de dispersivité diphasique.

Une **augmentation du pH** est observée lorsqu'on diminue la concentration de la saumure d'injection de 50g/l à 1g/l ou de 1g/l à 0,1g/l. Cette augmentation est systématique et a lieu également dans les cas où il n'a pas été observé de reprise de production. Soit parce que la concentration de l'eau injectée est supérieure à la concentration seuil soit dans le cas des expériences pour lesquelles aucune récupération additionnelle d'huile n'a été observée. Ces observations suggèrent que l'augmentation du pH n'est pas l'élément moteur du mécanisme de récupération additionnelle. La simulation du traçage monophasique à l'aide du logiciel PHREEQC montre que ce comportement du pH est la conséquence de deux réactions concomitantes : la dissolution de la calcite et les échanges ioniques avec les argiles.

La diminution de la concentration de la saumure d'injection dans nos expériences de balayage a donc toujours conduit à une augmentation du pH qui peut atteindre des valeurs entre 9 et 10. Cependant la nécessité d'atteindre des pH basiques pour initier le mécanisme à l'origine des récupérations additionnelles d'hydrocarbures à travers une diminution de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile et à la génération in-situ de surfactants capables de créer des émulsions proposé par [Mc Guire *et al.*, 2005] n'a pas été mise en évidence. L'expérience d'injection de dilutions successives de saumure effectué sur l'échantillon DU3/A/3 met en évidence des augmentations du pH (et des réductions de perméabilité) jusqu'à des valeurs proches de 9 sans reprise de production d'huile.

Les expériences de balayage tertiaire entre 50g/l et 1g/l puis entre 1g/l et 0,1g/l sont toujours accompagnées d'une **réduction de la perméabilité** avec des rapports  $K/K_i$  compris entre 0,7 et 0,4. Ces réductions de perméabilité ont lieu même dans les cas où aucune récupération additionnelle d'huile n'est enregistrée, ce qui suggère que ces réductions de perméabilité ne dépendent pas uniquement de la présence de la phase organique mais également de l'expansion interparticulaire due à la réduction de la salinité et prévue par la théorie DLVO. Lors des expériences de traçage monophasique, cette expansion interparticulaire a pour conséquence le

décollement partiel des particules argileuses, leur dispersion, et leur libération dans les effluents lorsque des valeurs de salinité assez faibles sont atteintes.

Lors des expériences de balayage tertiaire, la **libération de particules** est empêchée par la présence de l'huile résiduelle. Le rôle joué par l'huile sur les argiles a été mis en évidence par les images des surfaces porales réalisées avec un Microscopie Electronique à Balayages (MEB) qui indiquent des zones argileuses préservées malgré des balayages intensifs d'eau douce alors qu'en l'absence d'huile les structures argileuses telles que les filaments argileux sont décrochés des parois. Le traçage monophasique montre également une étape intermédiaire entre le décrochage des particules argileuses des surfaces porales et leur libération dans les effluents à la concentration de 1g/l. Dans ce cas, on observe des réductions de perméabilité qui ne sont pas accompagnées de libération de particules.

Concernant la migration de particules fines de mouillabilité intermédiaire proposée par [Tang & Morrow, 1998], nos expériences ne sont pas forcément en contradiction totale. Les images MEB ont mis en évidence des zones argileuses préservées par la présence de l'huile adsorbée. Cette observation confirme la présence de zones sur la surface où la mouillabilité a été altérée vers une plus forte mouillabilité à l'huile. Cependant leur libération dans les effluents n'a été mise en évidence ni dans la phase aqueuse ni dans la phase organique. Cette libération de particules dans les effluents n'a été observée que dans les expériences de traçage monophasique pour des faibles salinités (0,1g/l) et pH élevés (autour de 10). On sait, par ailleurs que la libération massive de particules fines aurait modifié profondément les profils de dispersivité par la présence de **zones mortes**. Les profils de dispersivité obtenus avec l'échantillon DU3/A/4 prouvent qu'en présence d'huile résiduelle cette libération massive de particules n'a pas eu lieu dans l'échantillon. Nous observons plutôt une augmentation de la dispersivité dans la zone non fickienne de la courbe liée à la présence de l'huile résiduelle.

Le mécanisme basé sur les échanges ioniques et proposé par [Lager *et al.*, 2006] est intéressant à comparer avec nos données expérimentales car il permettrait d'expliquer certains résultats. Nous avons vu que l'augmentation du pH est dû aux échanges ioniques à la surface des pores et à la dissolution de la calcite. D'autre part le changement de la Saumure #H par la Saumure #I conduit à des substitutions ioniques à la surface des argiles. Ces substitutions consistent principalement au remplacement d'ions monovalents tels que  $\text{Na}^+$  initialement présents à la surface par des ions divalents tels que  $\text{Ca}^{++}$  qui sont issus soit l'eau peu salée injectée, soit de la dissolution des carbonates. Ce mécanisme est cohérent également avec le fait qu'il ne soit pas nécessaire d'avoir d'ions divalents dans la saumure injectée car les divalents compensateurs peuvent provenir de la dissolution de la calcite.

Deux incohérences importantes existent entre ce mécanisme et nos résultats. La considération de ces détachements de complexes organométalliques par substitution ionique n'explique pas le fait que l'huile puisse empêcher le décollage et la libération de particules fines dans les effluents. D'autre part, le retard entre le début de l'injection d'eau de faible salinité et le début de la reprise de production expliquée pour notre part un effet de dispersivité n'est pas constaté par [Lager *et al.*, 2006] qui rapportent des reprises de production qui commencent pendant l'injection du premier volume de pores.

Sur le plan expérimental, les perspectives envisageables peuvent concerner l'injection de bouchons d'eau de faible salinité. L'injection de bouchons, dont le volume augmente progressivement, permettrait de déterminer un volume efficace à partir duquel, une reprise de production peut être notée. Des expériences d'adsorption/désorption d'huile brute sur des



surfaces argileuses modèles plongées dans un environnement d'électrolyte de salinité et de pH contrôlés peuvent également être mises en œuvres avec comme objectif de mieux caractériser les réactions chimiques entre les surfaces argileuses et les composés organiques. Dans cette étude, des simulations ont été effectuées en monophasique grâce au logiciel PHREEQC, il sera intéressant de faire les mêmes types de simulation en intégrant une phase organique dans les pores. Le rôle de la température dans les mécanismes de récupération additionnelle d'huile n'a pas été approfondi dans notre étude, les quantités d'huile déplacées à différentes températures pourront faire l'objet d'expériences complémentaires.

En terme d'applicabilité sur des champs pétroliers, la mobilisation possible de particules argileuses susceptibles d'entraîner du colmatage nécessite d'être vigilant d'une part sur les quantités et types d'argiles présents, d'autre part, de s'assurer que la présence d'huile résiduelle empêche la libération de particules.



## BIBLIOGRAPHIE

- Akhlaq M.S., Kessel D., Dornow W.:** “Separation and chemical characterization of wetting crude oil compound” *Journal of Colloid and Interface Science*. 180, 309-314, Article NO. 0308, 1996.
- Arnarsson T.S., Keil R.G.** “Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite” *Marine Chemistry* 71, 309-320, 2000.
- Bardon, Ch.** “Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d’échange de cations des milieux poreux” *Revue de l’Institut Français du Pétrole*. Vol 38, N° 5 Septembre - Octobre 1983.
- Basu S., Sharma M.M.** “Measurement of Critical Disjoining Pressure for Dewetting of Solid Surfaces” *Journal of Colloid and Interface Science*. 181, 443-455 (1996) Article NO. 0401.
- Bazin B., Labrid J.** “Ion Exchange and dissolution /precipitation modeling : Application to the injection of aqueous fluids into a reservoir sandstone” *SPE Reservoir Engineering*, May 1991.
- Berli C.L.A., Piaggio M.V., Deiber J.A.** “Modeling the zeta potential of silica capillaries in relation to the background electrolyte composition” *Electrophoresis* 24, 1587-1595, 2003.
- Bernard G.** “Effect of floodwater salinity on recovery of oils from cores containing clays” *SPE* 1725, 38<sup>th</sup> California SPE meeting, Los Angeles, October 1967.
- Boussour S., Cissokho M., Cordier Ph., Bertin H., Hamon G.** “Oil Recovery by Low Salinity Brine Injection: Laboratory Results Outcrop and Reservoir Cores” *SPE 124277-PP*, Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, USA, 4–7 October 2009.
- Buchanan A.S., Oppenheim R.C.** “The surface chemistry of kaolinite: Catalysis of n-Butane decomposition” *Aust. J. Chem.*, 1972, 25, 1843-55.
- Buckley, J.** “Evaluation of reservoir Wettability and its effect on oil recovery” Work prepared for US Department of Energy. Reporting Period: July 1, 1996-June 30, 1997.
- Buckley J.S., Liu Y.** “Some mechanisms of crude oil/brine/solid interactions” *Journal of Petroleum Science and Engineering* 20, 155–160, 1998.
- Buckley J.S., Takamura K., Morrow N.R.** “Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oils” *SPEFE*, 332–340, 1989
- Buckley, J.S and Morrow, N.R.** “Asphaltene and Crude Oil wetting – The effect of oil composition” *SPE 35366*, SPE/DOE, 10<sup>th</sup> Symposium on improved oil recovery, Tulsa, OK (April, 1996).

- Caillère S., Henin S. et Rautureau M.** “Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques (Tome 1)”, Ed. Masson, Paris, 1982.
- Caillère S., Henin S. et Rautureau M.** “Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques (Tome 2)”, Ed. Masson, Paris, 1982.
- Clementz D.M.** “Interaction of petroleum heavy ends with montmorillonite” Clays and Clay Minerals, Vol. 24, pp. 312-319. Pergamon Press 1976.
- Cuiec L.E.**, “Evaluation of reservoir Wettability and its effect on oil recovery” 2001
- Cuiec L.E.** : “Détermination de la mouillabilité d’un échantillon de roche-réservoir” Vol. XXIII, n°5-78031, Revue de l’Institut Français du Pétrole, Sept-Oct 1978.
- Czarnecka E., Gillott J. E.**: “formation and characterization of clay complexes with bitumen from Athabasca oil sand” Clays and Clay Minerals, Vol. 28, No. 3, pp. 197-203, 1980.
- Decarreau A.** “Matériaux argileux : structure, propriétés et applications”, Société Française de Minéralogie et Cristallographie, pp. 8-21, Paris 1990.
- Derjaguin B.V., Churaev N.V.** : “Structure of Water in thin layers” American Chemical Society, Langmuir, 3, 607-612, 1987.
- Drists V.A., Tchoubar C.** “X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbon”, Springer-Verlag, pp.371, Berlin 1990.
- Drummond C., Israelachvili J.** “Fundamental Studies of Crude oil –Surface water interactions and its relationship to reservoir wettability” Journal of Petroleum Science and Engineering 45, 61-8, 2004.
- Faure M.H., Sardin M., Vitorge P.** : “Release of Clay particles from an unconsolidated clay-sand core : experiments and modelling” Journal of Contaminant Hydrology, 26, 289-299, 1997.
- Faure M.H., Sardin M., Vitorge P.** : “Transport of Clay Particles and Radioelements in a Salinity Gradient: Experiments and Simulations” 4<sup>th</sup> International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere. Charleston, SC USA, p. 451-457, December 1993.
- Fried J.J, Combarous M.A.** “Dispersion in porous media” Advances in Hydroscience, Vol. 7, Academic Press, Inc., New York and London, 1971.
- Gajo A., Loret B.** “The mechanics of active clays circulated by salts, acids and bases” Journal of the mechanics and physics of solids, 55, 1762-80, 2007.
- Giouse H.** “Caractériser l’argilosité des réservoirs gréseux: utilisation et comparaison des techniques usuelles” Revue de l’Institut Français du Pétrole Vol 44, N°2, Mars, Avril 1989.

- Gray D.H., Rex R.W.** “Formation damage in sandstones caused by clay dispersion and migration” Fourteenth National conference on clays and clay minerals.
- Hirasaki G. J.**: “Wettability: Fundamentals and Surface Forces” SPE 17367. SPE Formation Valuation, pp 217-226, June 1991.
- Israelachvili J.** “Intermolecular and Surface Forces” 2nd edition. Academic Press, San Diego, CA. 1991.
- Jadhunandan, P. and Morrow, N.R.**: “Effect of wettability on waterflood Recovery for Crude oil/Brine/Rock systems” SPE Reservoir Engineering, 40-46, Feb 1995.
- Jadhunandan, P.P. and Morrow, N.R.**: “Spontaneous imbibition of water by crude oil/brine/rock systems”. In Situ, 15(4) 319-345, 1991.
- Jerauld G.R., Lin, C.Y., Webb, K.J.**: “Modelling low salinity Waterflooding” SPE 102239, 2006 ATCE San Antonio, September 2006.
- Khilar K.C., Vaidya R.N., Fogler H.S.**: “Colloidally-induced fines release in porous media” J. Pet. Sci. Eng., 4: 213-221. 1990.
- Kia S.F., Fogler H.S., Reed M.G., Vaidya R.N.**: “Effect of salt composition on clay release in Berea sandstone” SPE Production Engineering 1987, 19413: p 277-283.
- Kyte J.R., Rapoport L.A.** : Linear Waterflood Behavior and End Effects in Water-Wet Porous Media” SPE 929-G, Technical Note, October 1958
- Konan K.L.** “Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium” Thèse N°32-2006. Ecole Doctorale Sciences-Technologie-Santé de l’université de Limoges. 05 Juillet 2006.
- Kosmulski M., Dahlsten P.**: “High ionic strength electrokinetics of clay minerals” Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 291 (2006) 212-218.
- Labrid, J. and Bazin, B.**: “Ion Exchange and Dissolution/Precipitation Modelling: Application to the Injection of Aqueous Fluids Into a Reservoir Sandstone,” Inst. Français du Pétrole. SPE Reservoir Engineering, May 1991.
- Lager, A., Webb, K.J., Black C.J.**: “Low salinity oil recovery-An experimental investigation” SCA 2006-36, International Symposium of the Society of core analysts, Trondheim, Norway September 2006.
- Lager, A., Webb, K.J., Richmond, D.M.**: “LoSal™ Enhanced Oil Recovery: Evidence of Enhanced Oil Recovery at the Reservoir Scale” SPE 113976, Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 19-23 April 2008.
- Liang Y., Hilal N., Langston P., Starov V.**: “Interaction forces between colloid particles in liquid: Theory and experiment” Adv Colloid Interface Sci, 2007.

- Loahardjo N., Xie X., Yin P., Morrow N.R.:** “low salinity Waterflooding of a reservoir rock” SCA2007-29, International Symposium of the Society of Core Analysts, Calgary, Canada, September 2007.
- Médout-Marère V.:** “A Simple Experimental Way of Measuring the Hamaker Constant  $A_{11}$  of Divided Solids by Immersion Calorimetry in Apolar Liquids” *Journal of Colloid and Interface Science* 228, 434–437, 2000.
- Maas J.G., Wit Krijn., and Morrow, N.R.:** “Enhanced Oil Recovery by dilution of injection brine: Further interpretation of experimental results” SCA 2001-13.
- McGuire P.L., Chatham J.R.:** “Low Salinity Oil recovery: An Exciting New Opportunity for Alaska’s North Slope” SPE 93903, Western Regional Meeting, Irvine, April 2005.
- Meunier A. :** “Argiles”, Collection Géosciences, Ed. Scientifiques GB, Mai 2003.
- Missana T., Adell A.:** “On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability” *Journal of Colloids and Interface Science* 230, 150-156, 2000.
- Mølgaard M.L.:** “Wettability and capillary measurement on Hillerslev outcrop chalk” Rapport BYG-DTU R-132, 2006.
- Morrow, N.R., Tang, G., Valat, M. and Xie, X.:** “Prospects of improved oil recovery related to wettability and brine composition” *J. Pet. Sci. Eng.*, (June **1998**), 20, 267-276.
- Novich B.E., Ring T.A.:** “Colloid stability of clays using Photon Correlation Spectroscopy” *Clays and Clay Minerals*, Vol. 32, No. 5, 400-406, 1984.
- Rivenq R., Sardin M., Schweich D., Putz A.:** “Sodium Carbonate Preflush Theoretical Analysis and Application to Chateaufrenard Field Test” SPE 14294, Annual Technical Conference and Exhibition, September 1985.
- Robertson E.P.:** “Low-Salinity Waterflooding to Improve Oil Recovery-Historical Field Evidence” SPE 109965, Annual Technical Conference and Exhibition, November 2007.
- Saada A., Siffert B., Papirer E. :** “Comparison of the Hydrophilicity/Hydrophobicity of Illites and Kaolinites” *Journal of Colloid and Interface Science* 174, 185-190, 1995.
- Salathiel R.A. :** “Oil recovery by Surface Film Drainage In Mixed-Wettability Rocks” *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 255, 1973.
- Sardin M.:** “Dispersion et échange en Récupération Améliorée de Pétrole par voie chimique”. Colloque SHF, Avignon, juin 1982, et Colloque INRA, n°15 “Variabilité spatiale des processus de transfert dans les sols” p 150, 1982 (communication personnelle).
- Sharma M.M., Filoco P.R.:** “Effect of brine salinity and Crude Oil Properties on oil recovery and residual saturations” *SPE Journal* 5 (3), September 2000.

- Schembre J.M., Tang G.Q., Kovscek A.R.:** “Wettability Alteration and Oil Recovery by Water Imbibition at Elevated Temperatures” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 52,131–148, 2006.
- Schweich D.** “Echange d’ions Calcium-Sodium, dissolution de la calcite et précipitation d’un tensioactif anionique dans un sable argilo-calcaire : expériences dynamiques en colonne” *Interactions solide-liquide dans les milieux poreux*. Editions Technip, Paris 1985.
- Secombe J.C., Lager A., Webb K., Jerauld G., Fueg E.:** “Improving Waterflooding Recovery: LoSal™ EOR Field Evaluation” SPE 113480, Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 19-23 April 2008.
- Sondi I., Biscan J., Pravdic V.:** “Electrokinetics of Pure Clay Minerals Revisited” *Journal of Colloid and Interface Science*, 178, 514-522 (1996) Article NO. 0146.
- Souto E., Bazin B., Sardin M.:** “Ion exchange between hydrogen and Homoionic brines related to permeability reduction” SPE 025203, International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, Louisiana, USA, March 1993.
- Souto E.:** “Effet des échanges ioniques sur la stabilité des milieu poreux argileux” Thèse de l’Institut National Politique de Lorraine, 29 Avril 1994.
- Sposito G.:** “The surface chemistry of soils”, Oxford University Pres, p. 277, Oxford, 1989.
- Sposito G.:** "The surface chemistry of soils", Oxford University Pres, p. 277, Oxford, 2008.
- Takamura, K., Chow R. S.:** “A Mechanism for Initiation of Bitumen displacement from oil sand” *The Journal of Canadian Petroleum Technology*, pp 22-30, 1983.
- Tang, G.Q. and Morrow, N.R.:** “Influence of brine composition and fines migration on crude oil /brine/rock Interactions and Oil Recovery” *J. Pet. Sci. Eng.*, (Dec 1999), 24, 99-111.
- Tang, G.Q. and Morrow, N.R.:** “Oil recovery by Waterflooding and Imbibition -Invading brine cation valency and salinity” *J. Pet. Sci. Eng.*, 24, 99-11, Dec 1999.
- Tang, G.Q. and Morrow, N.R.:** “Salinity Temperature, Oil composition and oil recovery by Waterflooding” *SPE Reservoir Engineering* (November 1997), 269-276.
- Tang, G.Q. and Morrow, N.R.:** “Wetting behavior of selected Crude Oil/Brine/Rock systems” WRI-97-R022, April 1997.
- Tardy Y.** “Equilibres physico-chimiques entre l’eau et les minéraux des argiles : domaines de stabilité des argiles” *Interactions solide-liquide dans les milieux poreux*. Editions Technip, Paris 1985.
- Tardy Y., Kehrès A., Rico R.** “Equilibres physico-chimiques entre l’eau et les minéraux des argiles : Echanges cationiques, hydratation, et gonflement” *Interactions solide-liquide dans les milieux poreux*. Editions Technip, Paris 1985.

- Tong, Z.X., Morrow N.R., Xie X.:** “Spontaneous imbibition for mixed-wettability states in sandstones induced by adsorption from crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*” 39, 351-361, 2003
- Tripathi I., Mohanty K.K.:** “Instability due to wettability alteration in displacements through porous media” *Chemical Engineering Science* 2008, doi: 10.1016/j.ces.2008.07.022.
- Vane L.M., Zang G.M.:** “Effect of Aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electrokinetic soil remediation processes,” *Journal of Hazardous Materials* 55, 1-22, 1997.
- Webb K.J., Black C.J.J., Edmonds I.J.** “Low salinity oil recovery – the role of reservoir condition corefloods” 13<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery-Budapest, Hungary, 25-27 April 2005.
- Yang S.Y., Hirasaki G.J., Basu S., Vaidya R.** “Statistical analysis on parameters that affect wetting for the crude oil /brine/mica system” *Journal of Petroleum Science and Engineering*” 33 (2002) 203-215.
- Yildiz H.O., Morrow N.R.:** “Effect of brine composition of Moutray crude oil by Waterflooding” *Journal of Petroleum Science & Engineering* 14(1996) 159-168.
- Yildiz, H.O., Valat, M., and Morrow, N.R.:** “Effect of brine composition on wettability and oil recovery of a Prudhoe Bay Crude Oil”, *J. Can. Pet. Tech.*, 38(1) 26-31, Jan 1999.
- Zhang Y., Austad T.:** “Wettability and oil recovery from carbonates: Effects of temperature and potential determining ions” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 279, 179-187, 2006.
- Zhang Y., Morrow N.R.:** “Comparison of secondary and tertiary recovery with change in injection brine composition for crude oil/sandstone combinations” SPE 99757, Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, April 2006.
- Zhou, X., Morrow, N.R. and Ma, S.,** “Interrelationship of wettability, Initial water saturation, Aging time and Oil recovery by Spontaneous Imbibition and Waterflooding,” SPE paper 35436, SPE/DOE. 10<sup>th</sup> Symposium on improved oil recovery, Tulsa, OK (April, 1996).



# Annexe I

# LOW SALINITY OIL RECOVERY ON CLAYEY SANDSTONE: EXPERIMENTAL STUDY

M. CISSOKHO<sup>1</sup>, S. BOUSSOUR<sup>2</sup>, Ph. CORDIER<sup>2</sup>, H. BERTIN<sup>1</sup>, G. HAMON<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> : TREFLE-CNRS, University of Bordeaux, France.

<sup>2</sup> : Total , Pau, France.

*This paper was prepared for presentation at the International Symposium of the Society of Core Analysts held in Noordwijk aan Zee, The Netherlands 27-30 September, 2009*

## ABSTRACT

It's now largely agreed from laboratory and field tests results that brine composition and ionic strength can have influence on oil recovery [Jadhunandan and Morrow 1991, 1995]. Morrow et al. in the 90's first carried out a large study on the ability of low salinity waterflooding to become an EOR method [Yildiz et al. 1996; Tang and Morrow 1999]. More recently BP, carried out a large program on low salinity injection and proposed additional recovery mechanisms [Mc Guire et al. 2005; Lager et al. 2006]. Although there are evidences of this phenomenon, the physical causes are still uncertain and several possible recovery mechanisms have been put forward in the literature: clay release, wettability alteration, IFT modification, key role of kaolinite etc.

In this paper, we present experiments dealing with tertiary and secondary recovery tests performed on an outcrop sandstone containing 9.2% of clays without kaolinite. Each experiment is performed following a three steps procedure during which pressure drop, pH, brine composition and oil recovery are monitored. First, the core is saturated with a high salinity brine at ambient temperature until equilibrium is reached [pressure drop and pH are constant and ion exchange is achieved]. Second, the initial water saturation is established using a crude oil. Finally, after ageing, high salinity brine waterflooding followed by low salinity brines in the case of tertiary experiment or direct low salinity brines flooding in the case of secondary recovery are performed. Additional oil recovery of about 10% of original oil in place is observed in tertiary experiments when going from 50g/l to 1g/l brine. This oil production occurs after 2 or 3 pore volumes in the form of an oil bank displacement suggesting a more dispersive behavior of the matrix in the presence of oil. It is worth noting that this additional oil recovery has been obtained in a clayey sandstone that does not contain kaolinite. When low salinity brine was injected, both pH and pressure drop increased. Successive dilutions of injection brine from high salinity did not lead to an oil recovery increase until using a 1g/l, showing a salinity concentration threshold, whereas pressure drop and pH were increasing significantly at each salinity dilution. Waterflooding at different temperatures shows that oil recovery in secondary mode increases in increasing displacement temperature. But response of additional oil recovery in tertiary mode is more positive for moderate temperatures.

## INTRODUCTION

Although several experiments demonstrate additional oil recovery by low salinity brine injection [Tang and Morrow 1997, 1999], the underlying mechanisms are not precisely identified as of yet. Some progress has been made toward understanding the physical phenomena leading to this additional recovery. The variability of literature results suggests that these recoveries depend on complex crude oil/brine/rock interactions. In the last 10 years, some mechanisms have been put forward to explain the additional oil recovery, but contradictory results exist for each scenario. Morrow et al. [1999] proposed that additional oil recovery is the consequence of clay/clay interaction weakening in the porous medium [especially kaolinite] when low salinity brine is

injected. They consider that the expansion of clay layers leads, in some conditions, to detachment from the rock surface of mixed-wet clay particles that are able to transport adsorbed oil droplets. This mechanism suggests a permeability reduction due to pore constrictions and/or fines production and evolution to a more water wet system. Permeability reduction is in fact, not systematic when additional oil recovery is observed and evolution to more water wetness has to be confirmed.

Lager et al. [2006] considered a mechanism based on Multicomponent Ionic Exchange [MIE] between mineral surface and invading brine. The substitution of compensator cations of the clay initially complexed with polar components of oil by invading cations leads to the removal of these oil components from the clay surface and their replacement by uncomplexed cations. This mechanism suggests that oil production is more efficient when divalent ions are present in the low salinity brine (but in a lower concentration).

Another mechanism was discussed by McGuire et al. [2005], considering similitude with alkaline flooding and based on pH increase in the porous medium. He suggested that when pH becomes basic, the interfacial tension between crude oil and brine decreases due to in-situ generation of surfactants in the matrix. The IFT reduction leads to reservoir more water wetness and improvement of oil recovery. Each mechanism fits some experiments but counter-examples exist for each of them.

Our study was performed on a clayey outcrop sandstone, without kaolinite. It was aimed at confirming the additional oil recovery in secondary and tertiary mode by low salinity injection, and verifying the main assumptions proposed so far. In order to validate the influence of the more relevant physical parameters and study crude oil/ brine/ rock interactions, pH, permeability, ionic composition of effluents data were monitored during one and two-phase flow experiments.

## **EXPERIMENTS**

We describe in this part one-phase and two-phase experiments corresponding to dispersion, secondary and tertiary waterflooding.

### **Material**

#### Porous medium

Consolidated core samples coming from the same outcrop and referred as DU3 were used for the experiments. The samples were 7cm long and 4cm diameter. The gas permeability ranged between 398 and 825 mD and porosity, calculated by mass difference, was between 16.4 and 21.5%. Mineralogy measurements showed that this sandstone contained 9.2% of clays including 3.2% of chlorite, 4% of muscovite, 2% of illite and interstratified clays. The sandstone did not contain kaolinite. Table 1 and Table 2 provide the mineral and molecular composition of DU3/A and DU3/0 cores drilled from A and 0 blocks respectively. Table 4 summarizes physical properties of all samples used in this study.

#### Brines

A synthetic high salinity brine [50g/l], referred as brine #H was used for all the samples as the connate brine. This brine was composed of 90%<sub>w</sub> NaCl and 10%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>. Brine #l [1g/l with 95%<sub>w</sub> NaCl and 5%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>] was the most used low salinity brine. Brine #10l, brine #5l, brine #2.5l and brine #0.1l had salt concentrations which were 10, 5, 2.5 and 0.1 times respectively the concentration of brine #l. Two other low salinity brines were also used as invading brines: Brine #b [1g/l only NaCl], and brine #m [1g/l with 95%<sub>w</sub> NaCl, 3.75%<sub>w</sub> MgCl<sub>2</sub>, and 1.25%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>] [Table 3].

#### Crude oil

The same crude oil, designated as Oil A, was used for all the tests. Its viscosity and density were 5.42 cP and 835.4 kg/m<sup>3</sup> at T = 35°C respectively. The Total Acid Number [TAN] and Total Basic Number [TBN] were 0.17 and 0.95 mg KOH/g of oil respectively. This oil contained

2.3%<sub>w</sub> of pentane asphaltenes. The SARA analyses give a crude oil composed of 58,2% of saturated, 31,4% of aromatic and 10,4% of polar components.

## **Experimental setups:**

### One phase flow

The experimental setup, presented in Figure 1, was composed of a volumetric pump connected to the core. A back pressure gauge was used to maintain a line pressure of 4 bar. Pressure drop, pH and density were measured on line while ionic concentration was determined from the effluents collection. The coreholder could be placed in an oven for high temperature experiments.

### Two phase, secondary and tertiary waterflooding

The experimental setups, presented in Figure 2a and 2b, was composed of a volumetric Isco<sup>®</sup> pump connected to a stock tank containing the crude oil when establishing the  $S_{wi}$  or directly to the core for the secondary or tertiary waterflooding tests. Pressure drop and fluid recovery were measured continuously.

## **Experimental Procedure:**

### **1. One-phase experiments:**

#### Brine saturation at ambient temperature:

The dry core was first saturated under vacuum, then flooded by brine #H. During the brine injection, the pressure drop and the pH of the effluents were monitored. Effluents were collected for ion analysis [ionic chromatography]. The equilibrium was assumed to be reached when effluents pH and ionic composition remain constant [between 10 and 20 pore volumes]. After saturation was achieved, the permeability of the core to brine #H was measured.

#### Dispersion test at ambient temperature:

This step was carried out for the DU3/0/1 core at ambient temperature. Brine #I was injected in the core at a constant flowrate [2ml/h] after equilibrium with brine #H. The effluent density was continuously monitored using on-line densimeter. pH and pressure drop was also monitored. Effluent fractions were collected to study ionic exchange during the dispersion stage. The dispersion coefficient and permeability to brine #I were then measured.

#### Dispersion tests at high temperature [60°C, 90°C]:

The objective of these experiments was to study the influence of temperature on single-phase flow dispersion in the porous medium. The dispersion temperature was 60°C for DU3/A/5 sample and 90°C for DU3/D/7. After saturation at ambient temperature with brine H, the cores were maintained at high temperature, while continuing to flood with brine #H. Once equilibrium was reached at high temperature, dispersion test with brine #I followed by brine #0.11 was performed. Effluent density, pH and pressure drop were monitored and effluents collected.

### **2. Two-phase experiments:**

#### Initial water saturation and Aging:

The initial water saturation [ $S_{wi}$ ] was established at ambient temperature for samples used in tertiary and secondary waterflooding before wettability change by aging process. Different protocols were used to attain low values of  $S_{wi}$ . In some cases, the use of paraffinic oil with higher viscosity than oil A was necessary. The direction of the oil flood was regularly reversed to prevent water saturation gradients. Permeability to crude oil at  $S_{wi}$  was also measured. The cores were then aged for 15 days at required temperature [60° or 90°C] and back-pressure [4 bar] in the Hassler coreholders. After the aging period, the dead crude oil in contact was replaced by fresh crude oil. The oil A permeability of the core was then re-measured.

#### Secondary and Tertiary oil recovery:

In the case of the tertiary experiment, after the aging process was completed, brine #H was flooded through the samples at constant flowrate (5ml/h). This was followed by flooding with low salinity brines. In the case of secondary recovery experiments, brine #1 was directly injected followed, in some cases, by brine 0.1#1. During secondary and tertiary recovery experiments, oil production was monitored as well as time evolution of other physical parameters [pressure drop, breakthrough time, pH and effluents ionic composition].

#### Two-phase dispersion at $S_{or}$ :

For DU3/A/4 sample, two dispersion experiments were performed at ambient temperature after low salinity brine injection. First, the core at  $S_{or}$  was saturated with brine #1 then flooded with brine #H at 5ml/h. Effluent density was recorded by online densimeter. After dispersion at  $S_{or}$ , the core was cleaned using cycles of toluene and isopropanol floods followed by gas drying. One-phase flow dispersion was then performed. The comparison of one and two-phase dispersions gave some indication on the way the residual oil was distributed in the pore network and its role on the concentration dispersion.

## **Results**

### One-phase flooding with brines

Dispersion experiment at 20°C on DU3/0/1 sample showed a very homogenous sample with a dispersion coefficient of  $1.5E^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  at 2ml/h. Experimental results for high temperature dispersions were presented in Figure 3. In both cases, pore volume by saturation and derived from effluent curves were in excellent agreement. During the first stage of the experiment corresponding to brine #H saturation at room temperature, the pH increased from 7.0 to 8.1 for DU3/A/5 and 6.7 to 7.6 for DU3/D/7. During this saturation, the pressure drop remained constant for both samples. When the system was held at high temperature, pressure drop increased whereas pH had curious variations composed of irregular increases and decreases. Switching brine #H to brine #1 led to a large pH increase from 7.3 to 9.6 for DU3/A/5 and 7.4 to 8.7 for DU3/D/7 while pressure drop remained constant. Pressure drop started increasing when injection brine was changed with brine #0.11, same as pH that continues increasing until 10 for DU3/A/5 and 9.6 for DU3/D/7.

### Effect of brine concentration and composition

Three experiments, performed at  $T = 35^\circ\text{C}$  confirmed additional oil recovery when low salinity brine was injected in tertiary mode. In Figures 4a and 4b, oil recovery, pH and pressure drop are plotted during the secondary and tertiary waterfloodings. We clearly observe an additional recovery of +11% ooip when injecting brine #b [composed only of NaCl] after H brine. This gain of recovery was obtained even if no divalent ion was present in the invading brine. pH and pressure drop also increased as soon as brine #b was injected.

Figures 5a and 5b present similar results obtained with brine #1 [composed of 95% NaCl and 5%  $\text{CaCl}_2$ ] on tertiary waterflooding. Additional oil recovery of +10.5% ooip is observed. The pH and pressure drop also increased as soon as brine #1 was injected. Switching from brine #1 to brine #m [same concentration but containing  $\text{MgCl}_2$ ] didn't permit to improve recovery but decreasing brine salinity by injecting brine #0.11 led to a gain of 4.2%. At the end of the tertiary water flood, injection of brine #H was not followed by any oil production but confirmed pH and pressure drop dependence to the invading brine concentration. During this late brine #H injection, pH decreased and reached its initial values whereas pressure drop didn't decrease to its initial values.

Figures 6a and 6b present a different experimental procedure. In this case we injected brine #H followed by stepwise injections of brine #10l, brine #5l, brine #2.5l and brine #1 injections. No additional oil recovery was observed until brine #1 was injected where a gain of +9% ooip was observed. It's to note that pH and pressure drop increased at each brine injection step even if no

additional oil recovery was obtained. This result suggests that there is not a direct relationship between pressure drop or pH increase and additional oil recovery and/or that a threshold pH must be overcome. It also suggests a threshold salt concentration value, between 2.5 and 1g/l, above which no additional recovery is possible.

Results of secondary recovery experiment with injection of brine #1 followed by brine #0.11 on DU3/A/6 are presented on Figures 7a, 7b and Figure 8. For a given concentration, oil recoveries in secondary and tertiary mode were very close. We also noticed a gain of production of +6.8% ooiip with brine #0.11. The pH and pressure drop showed the same behavior as in tertiary mode.

Additional oil recovery was still observed whereas DU3 sandstone does not contain any kaolinite. The mechanism for additional oil recovery doesn't need the presence of kaolinite, even if the presence of clays seems necessary. One phase experiments showed that ionic exchanges take place in the first three pore volumes when low salinity brine was injected, which is the same as the additional oil recovery. This indicates the importance of ionic exchange in the recovery mechanism.

#### Two-phase dispersion at $S_{or}$

Figure 9 shows the comparison of the normalized concentrations versus cumulative injection for both the single phase and two-phase dispersion tests. In the single phase test, the injected concentration was produced after 1.7 PV of injection where 3 to 5 PV were required in the two-phase situation. Whereas the single phase concentration curve is symmetrical on DU3/A/4, the two-phase curve is largely skewed, with a long tail. In the former case, the test confirmed the homogeneity of the sample, whereas in the latter case, the high dispersivity suggested that part of oil is trapped in dead zones that can only be reached after injection of several pore volumes of brine. There is an excellent agreement between the  $S_{or}$  deduced from effluent curve and  $S_{or}$  from volumetrics.

#### Effect of displacement temperature

Results presented in figures 10a and 10b showed that final recovery and behavior after breakthrough of secondary high salinity water injection were strongly dependent on displacement temperature. The viscosity ratios  $\mu_o/\mu_w$  at 35°C, 60°C, 90°C were 7.5, 6.4 and 5.4 respectively. At  $T^\circ = 35^\circ\text{C}$ , oil production almost stopped after breakthrough whereas for high displacement temperatures it was followed by a long production tail. Final recovery with brine #H increased in increasing displacement temperature [67.8 % ooiip at  $T = 35^\circ\text{C}$ , 73.6% at  $T = 60^\circ\text{C}$  and 80.8% at  $T = 90^\circ\text{C}$ ]. It suggests that the wettability changes towards more intermediate-wet as temperature is increased.

No significant additional oil recovery by low water salinity was observed for high temperatures floods with brine #1 or brine #0.11. However, with the same brine/oil/rock, low salinity waterflood at  $T = 35^\circ\text{C}$  exhibited a gain of oil production of +11% ooiip with brine #1 and of +4.2% ooiip with brine #0.11, especially in the first three pore volumes. It shows that the benefit of low salinity brine injection might be temperature dependent.

## **Discussion**

In this study, one-phase and two-phase experiments, during which several physico-chemical parameters were monitored, aimed to further understanding of low salinity waterflooding. We discuss here some relevant points we observed during these flow tests.

pH increase was due to ionic exchange between clay particles and invading brine, and calcite dissolution [slower reaction]. However, pH increases were temperature dependant and reduced when displacement temperature [ $T_d$ ] was increased. In two-phase flow, pH increase was also obtained when reducing brine concentration even if no additional oil was produced.

Observed pressure drop increases, obtained when reducing the salt concentration, was due to clay layers expansion after modification of electrical forces, as predicted by DLVO theory

[Israelachvili, 1985]. Fines release can also happen when brine concentration was reduced even if, in our case, no significant particles were produced in the effluent.

Results obtained on DU3 sandstones confirmed that low salinity brine injection can lead to additional oil recovery in secondary and tertiary mode. However, in our experiments, some conditions in which gain of oil recovery was observed were different from literature examples. Samples used in this study were cut from a clayey sandstone that doesn't contain kaolinite. Results obtained with these cores suggest that even if kaolinite can play an important role in the recovery mechanisms, as proposed by Tang and Morrow [1999], and is more hydrophobic than other clays, additional oil recovery can be observed without the presence of this clay.

Additional oil recovery was also obtained when no divalent ions were present in the invading brine [but was present in the connate]. Divalent cations are known to mediate adsorption of polar components of oil on mineral surfaces during wettability alteration [Buckley 1997; Lager et al. 2006]. The mechanism based on multicomponent ionic exchange [MIE] and removal of oil components from clay surface replaced by uncomplexed cations is not sufficient to explain our results. When low salinity brine, composed only of NaCl is injected, these monovalent ions won't be able to remove divalent ions initially present on mineral surface. Affinity of clay surfaces to cations, in fact, increases when increasing valence and molar weight.

The impact of temperature on oil recovery in secondary mode can be explained by mobility differences between oil and water at high or moderate temperature. Tertiary recovery experiments conducted at  $T = 35^{\circ}\text{C}$  and  $T = 90^{\circ}\text{C}$  suggested a residual oil saturation that was attained either in increasing temperature or in lowering brine salinity. Experiment at  $T = 60^{\circ}\text{C}$  doesn't show the same residual saturation but this sample was half the permeability than the others. The residual oil saturation is then not only dependant on displacement temperature and brine salinity, but also dependant on physical properties of the samples

## CONCLUSIONS

In this paper, we presented a study of influence of low salinity brine injection in tertiary and secondary mode accompanied by single-phase experiments. The crude oil/brine/rock system was preliminarily characterized. Dispersion experiments indicated that DU3 samples were very homogenous. Several observations have been made after this study:

- Additional oil recovery of about 10% was obtained for tertiary recovery experiments at moderate temperatures [ $T = 35^{\circ}\text{C}$ ] when going from 50g/l to 1g/l. A slight additional gain of recovery was also obtained when 0,1g/l brine was injected.
- This recovery occurred even if no divalent ion was present in the low salinity brine.
- Gains of recovery occurred mainly in the first three pore volumes and were accompanied by pH and pressure drop increases. This increase can also occur without additional oil production.
- Successive dilution of injection brine showed a concentration threshold between 2.5 and 1g/l, above which no additional oil recovery was achieved.
- Oil recovery at 1g/l by secondary recovery experiment was close to the recovery at the same concentration by tertiary mode.
- All these additional oil recoveries occurred whereas DU3 sandstone does not contain kaolinite showing that the mechanism of additional oil recovery does not especially need the presence of kaolinite, even if presence of clay seems to be necessary.
- Final oil recovery increased with increasing displacement temperature. But no significant additional oil recovery was obtained when low salinity brine was injected at 60 or 90°C.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We thank TOTAL for financial support and permission to publishing this paper.

## REFERENCES

- Bernard G.: "Effect of floodwater salinity on recovery of oils from cores containing clays" SPE 1725, 38<sup>th</sup> California SPE meeting, Los Angeles October 1967.
- Buckley, J.S., Liu, Y., and Monsterleet, S.: "Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils," *SPEJ* (1998) **13** (1), 54-61.
- Jadhunandan, P. and Morrow, N.R.: "Effect of wettability on waterflood Recovery for Crude oil/Brine/Rock systems" SPE Reservoir Engineering, (Feb, 1995), 40-46.
- Jadhunandan, P.P. and Morrow, N.R., 1991 "Spontaneous imbibition of water by crude oil/brine/rock systems". In Situ, 15(4) 319-345.
- Jadhunandan, P.P. and Morrow, N.R., 1995 "Effect of wettability on waterflooding recovery for crude oil/brine/rock systems". SPE, 10(1) 40-46.
- Jerauld G.R., Lin, C.Y., Webb, K.J.: "Modelling low salinity Waterflooding" SPE 102239, 2006 ATCE San Antonio, September 2006.
- Kia S.F., Fogler H.S., Reed M.G., Vaidya R.N. "Effect of salt composition on clay release in Berea sandstone" SPE Production Engineering 1987, 19413: p 277-283.
- Lager, A., Webb, K.J., Black C.J.: "Low salinity oil recovery-An experimental investigation" SCA 2006-36, International Symposium of the Society of core analysts, Trondheim, Norway September 2006.
- Maas, J.G., Wit, Krijn., and Morrow, N.R.: "Enhanced Oil Recovery by dilution of injection brine: Further interpretation of experimental results" SCA 2001-13.
- McGuire, PL, Chatham, JR.: "Low Salinity Oil recovery: An Exciting New Opportunity for Alaska's North Slope" SPE 93903, 2005 Western Regional Meeting, Irvine, April 2005.
- Meunier A., "Argiles", Collection Géosciences, Editions Scientifiques GB, Mai 2003.
- Morrow, N.R., Tang, G., Valat, M. and Xie, X.: "Prospects of improved oil recovery related to wettability and brine composition" J. Pet. Sci. Eng., (June 1998), 20, 267-276.
- Sharma M.M., Filoco P.R. "Effect of brine salinity and Crude Oil Properties on oil recovery and residual saturations" SPE Journal Vol 5, No 3, September 2000.
- Webb K.J., Black C.J.J, Edmonds I.J. "Low salinity oil recovery – the role of reservoir condition corefloods" 13<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery-Budapest, Hungary, 25-27 April 2005.
- Tang, G.Q. and Morrow, N.R.: "Influence of brine composition and fines migration on crude oil /brine/rock Interactions and Oil Recovery" J. Pet. Sci. Eng., (Dec 1999), 24, 99-111.
- Tang, G.Q. and Morrow, N.R.: "Oil recovery by Waterflooding – Invading brine cation valency and salinity" J. Pet. Sci. Eng., (Dec 1999), 24, 99-111.
- Tang, G.Q. and Morrow, N.R.: "Salinity Temperature, Oil composition and oil recovery by waterflooding" SPE Reservoir Engineering (November 1997), 269-276.
- Tang, G.Q. and Morrow, N.R.: "Wetting behaviour of selected Crude Oil/Brine/Rock systems" WRI-97-R022. April 1997.
- Yildiz H.O., Morrow N.R.: "Effect of brine composition of Moutray crude oil by Waterflooding" Journal of Petroleum Science & Engineering 14(1996) 159-168.
- Yildiz, H.O., Valat, M., and Morrow, N.R.: "Effect of brine composition on wettability and oil recovery of a Prudhoe Bay Crude Oil", J. Can. Pet. Tech, (Jan 1999), 38(1) 26-31.
- Zhang Y, Morrow N.R.: "Comparison of secondary and tertiary recovery with change in injection brine composition for crude oil/sandstone combinations". SPE 99757. 22-26 April 2006.

## TABLES AND FIGURES

Sample	Quartz	Albite	Microcline	Calcite	Apatite	Anatase	Muscovite	Chlorite	Illite
DU3/A	54.4	34	-	0.5	0.2	0.6	-	2.5	7.7
DU3/0	60.9	28	1.0	0.2	0.1	0.5	4.0	3.2	2.0

Table 1 : Mineralogical composition of the core samples.

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	BaO	SrO
DU3/A	82.49	9.26	3.76	0.82	1.06	0.6	0.43	0.57	0.08	0.03	0.01	0.01	0.01
DU3/0	83.1	9.18	3.56	0.96	0.96	0.51	0.5	0.26	0.06	0.01	-	-	-



Table 2 : Molecular composition of the core samples.

Brines	C(g/l)	NaCl (% w)	CaCl2 (% w)	MgCl2 (% w)
#H	50	90	10	-
#I	1	95	5	-
#10I	10	95	5	-
#5I	5	95	5	-
#2.5I	2.5	95	5	-
#0.1I	0,1	95	5	-
#b	1	100	-	-
#m	1	95	3,75	1,25

Table 3 : Concentration and Composition of brines.

Sample	k <sub>g</sub> (mdy)	k <sub>w</sub> (brine #H) (mdy)	Φ (%)	VP (ml)
DU3/0/1	704	330	19.3	17
DU3/0/2	825	419	20.5	18.1
DU3/0/3	600	130	17.4	15.3
DU3/0/4	553	232	18.1	16.0
DU3/0/5	681	139	16.4	14.3
DU3/A/3	467.6	54.8	21.5	18.9
DU3/A/4	426.1	109.0	19.2	17.1
DU3/A/5	398.7	75.6	19.9	17.5
DU3/A/6	467.9	81.6	19.3	16.9
DU3/D/7	790.3	---	19.4	17.1
DU3/D/9	796.6	385.3	18.7	16.5

Table 4 : Physical properties of the core samples.

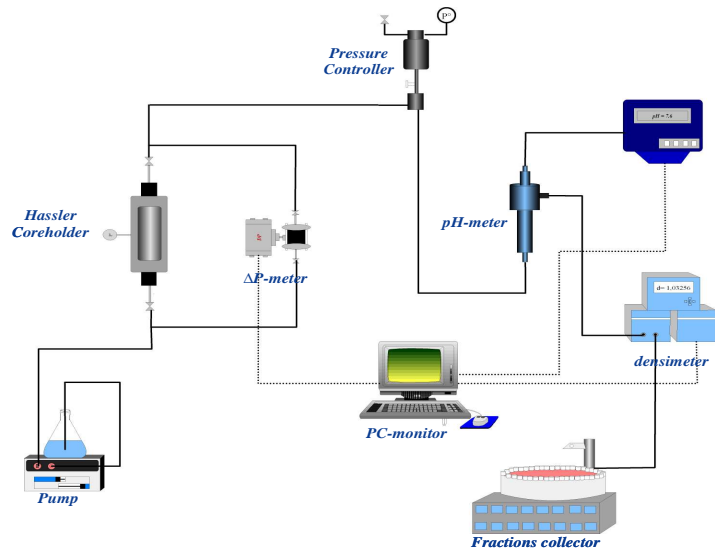


Figure 1: Experimental setup of core saturation and dispersion experiments: for controlled temperature the coreholder is set in an oven.

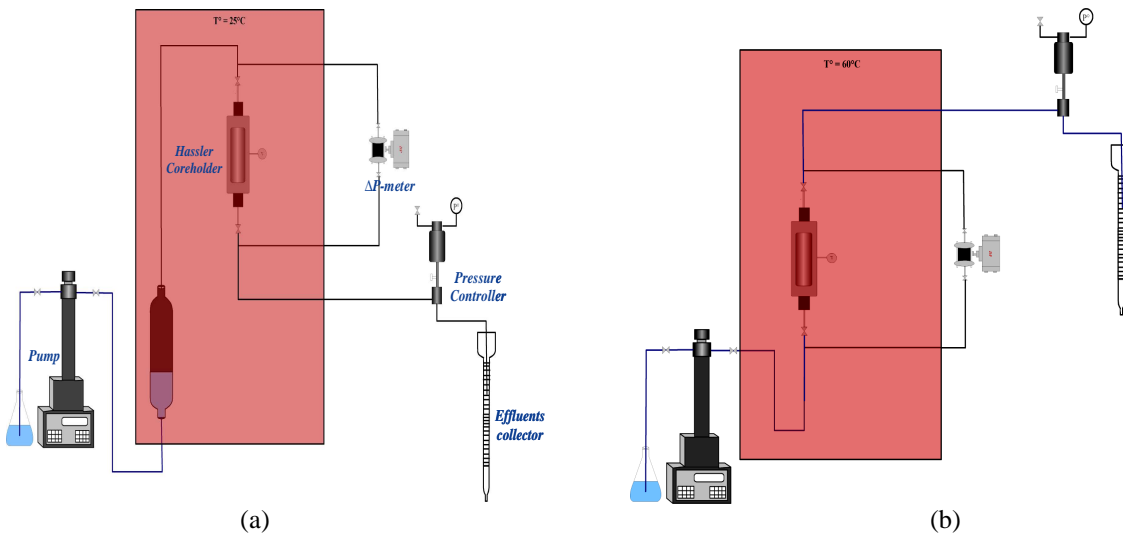
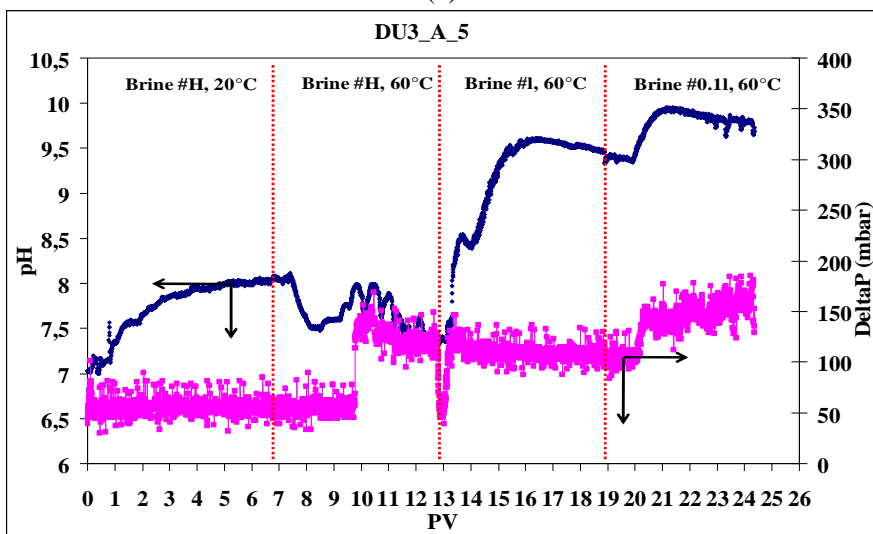
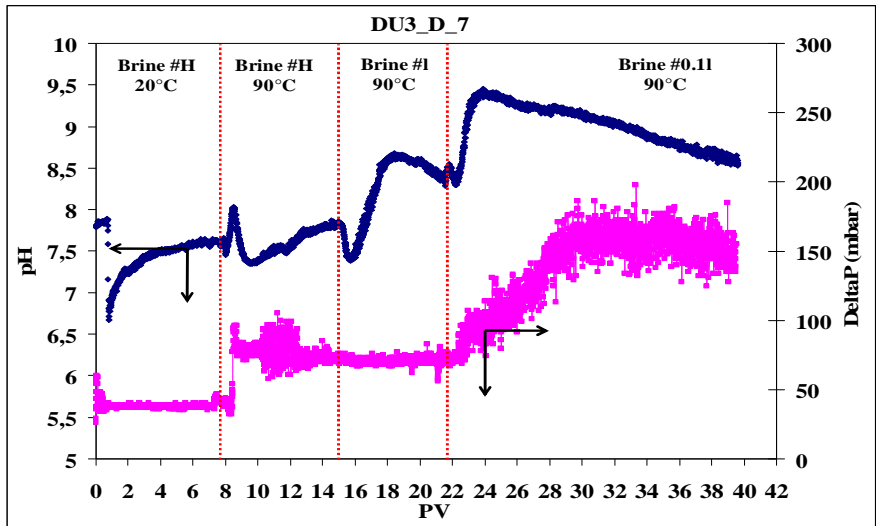


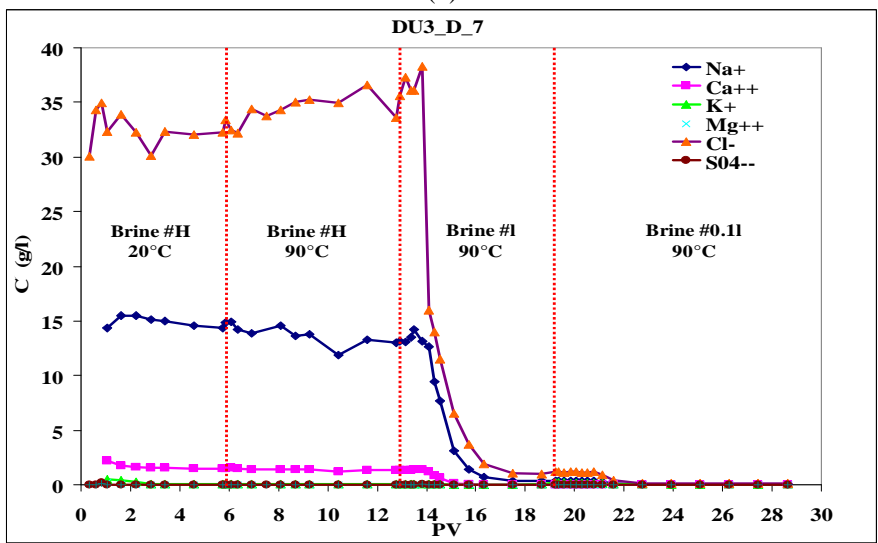
Figure 2: Experimental setup for initial water saturation establishment (a) and secondary or tertiary oil recovery experiments (b).



(a)

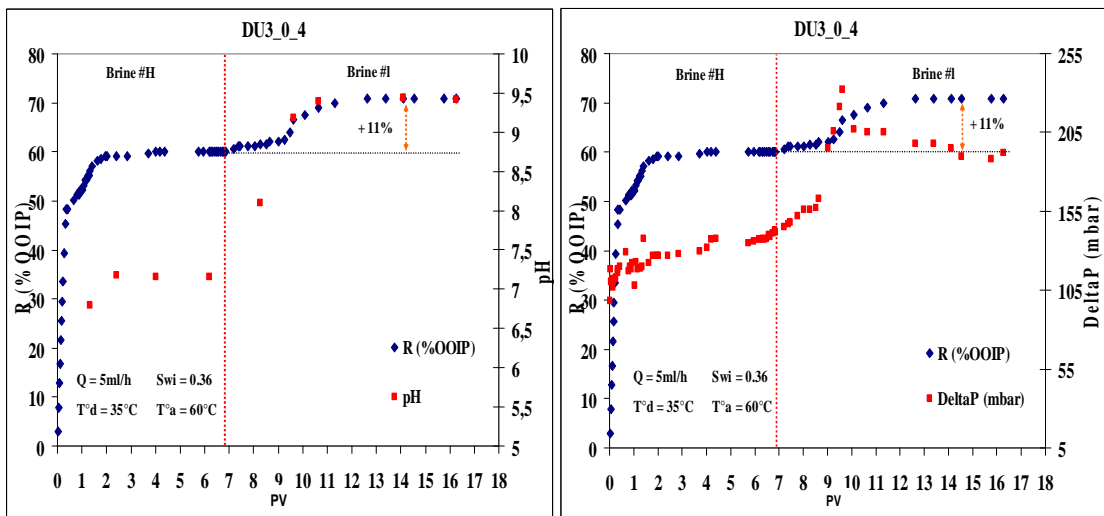


(b)



(c)

Figure 3: pH and pressure drop evolution on dispersion experiments at 60°C on DU3/A/5 (a), and 90°C on DU3/D/7 (b). Ionic concentration evolution during dispersion experiment at 90°C on DU3/D/7 (c). Flowrate = 5ml/h.



(a)

(b)

Figure 4: Oil recovery, pH and pressure drop evolution during tertiary recovery experiment on DU3/0/4.

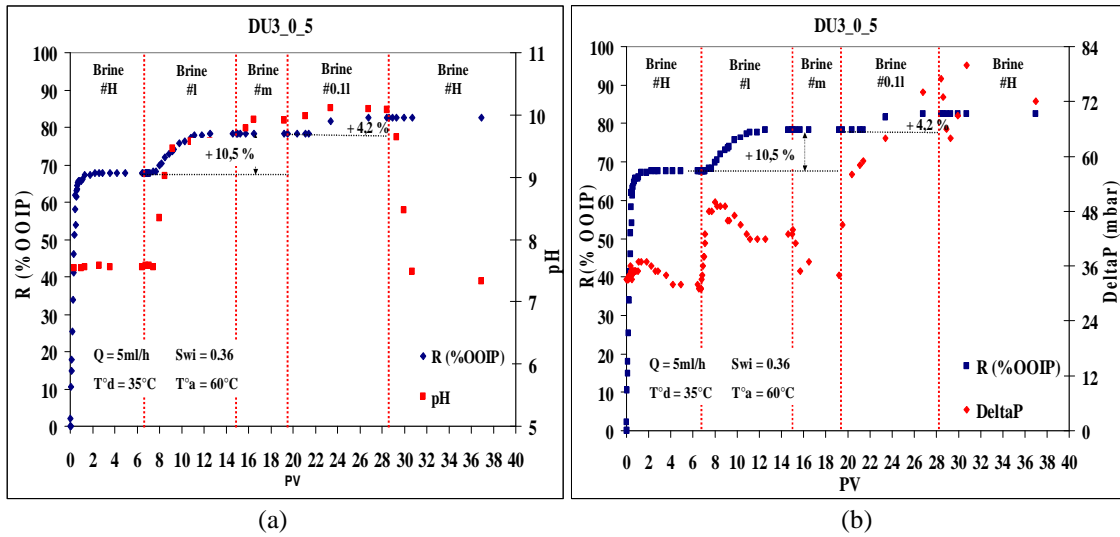


Figure 5: Oil recovery, pH and pressure drop evolution during tertiary recovery experiment on DU3/0/5

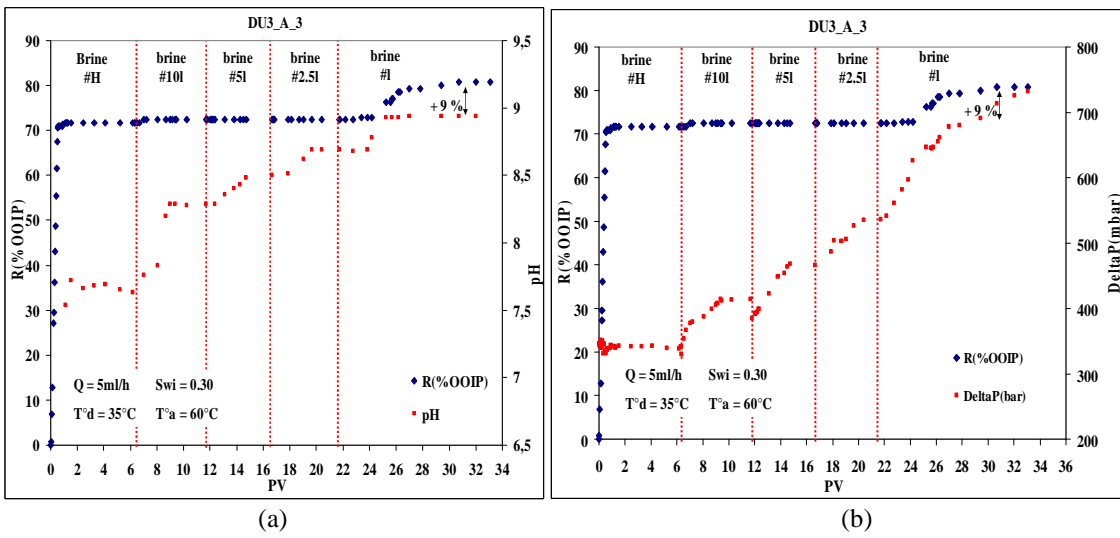


Figure 6: Oil recovery, pH and pressure drop evolution during tertiary recovery experiment with successive dilutions on DU3/A/3.

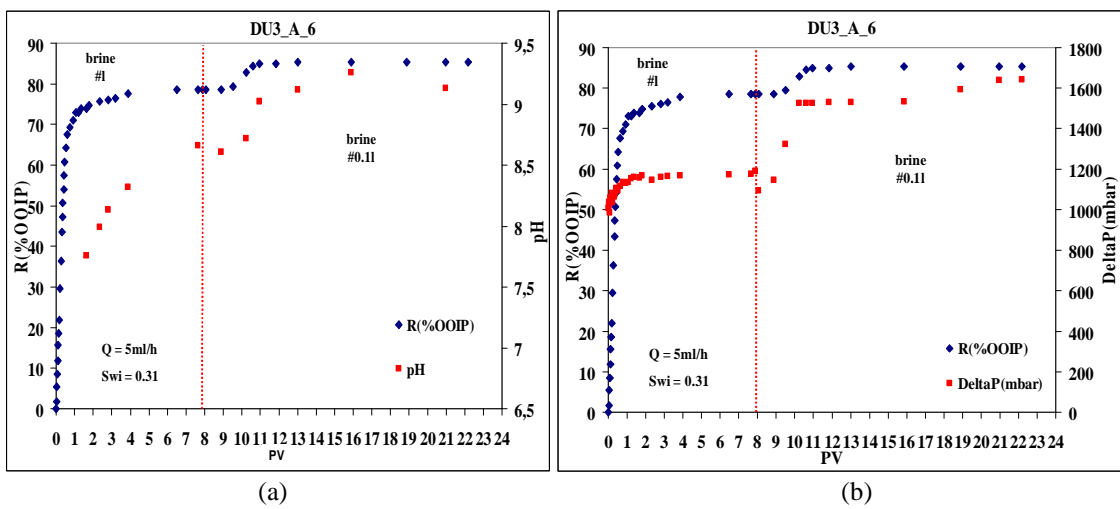


Figure 7: Oil recovery, pH and pressure drop evolution during tertiary recovery experiment on DU3/0/5.

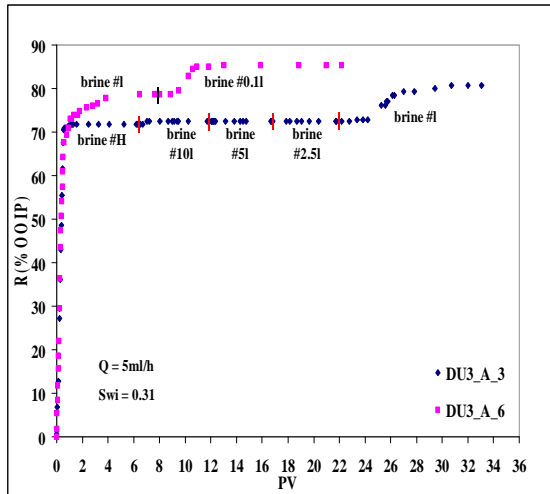


Figure 8: Comparison of secondary and tertiary recovery experiments.

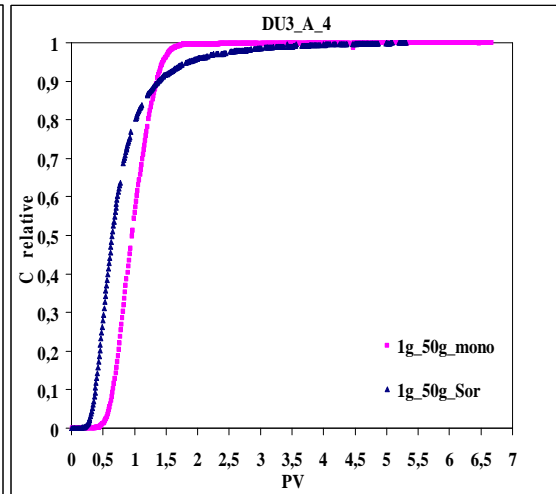
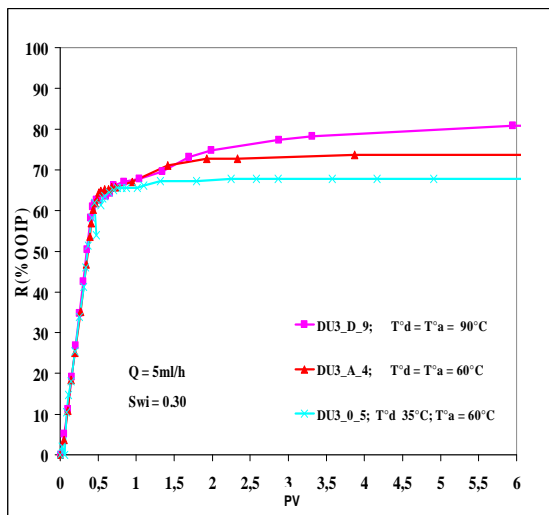
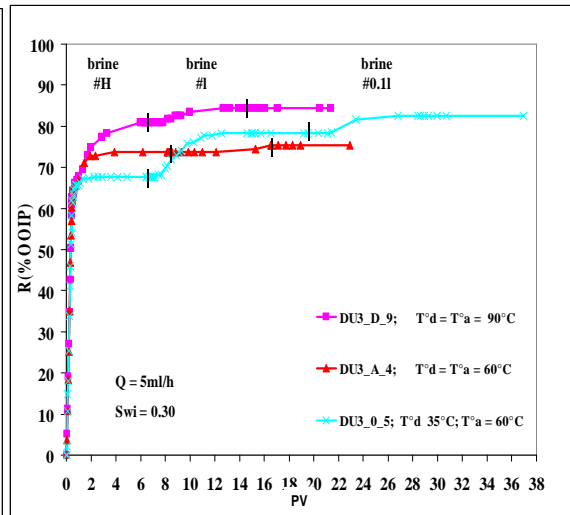


Figure 9: Comparison of Sor and one-phase dispersions. Flowrate = 5ml/h



(a)



(b)

Figure 10: Evolution on oil recovery during tertiary experiments on DU3/0/5, DU3/A/4 and DU3/D/9 samples at different displacement temperatures.



**SPE 124277-PP**

## **Oil Recovery by Low Salinity Brine Injection: Laboratory Results Outcrop and Reservoir Cores**

S. Boussour, Total, SPE; M. Cissokho, U. of Bordeaux-France, SPE; P. Cordier, Total, SPE; H. Bertin, U. of Bordeaux-France, SPE; G. Hamon, Total, SPE

Copyright 2009, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the 2009 SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, Louisiana, USA, 4–7 October 2009.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

### **Abstract**

Over the last 10 years, the emerging EOR process by injection of low salinity water has been investigated through numerous laboratories and some field tests. Extensive research programs have been launched by different teams, aiming at better understanding the involved mechanisms (clay release, cation exchange). One of the main issues is to explain the observed dispersion in additional oil recoveries.

In this study, we integrate new experimental observations to the literature to carry out a mechanism analysis of recovery by low salinity injection. These new results were obtained on outcrop sandstones with 9–10 % clay content (Cissokho 2009) and on reservoir cores with reservoir oil.

- Very positive results to dilute brine injection on the outcrop rock / crude oil of field A system have been observed either in tertiary mode or secondary mode.
- Corefloods on the same outcrop rock/ crude oil system show that the benefits of low salinity brine injection may vary against the flood temperature.
- Corefloods in pseudo-reservoir conditions using reservoir cores and the same crude oil of field A showed no response to injection of low salinity brine.
- Corefloods using reservoir cores and oils from three different fields did not show any positive response to dilute brine injection.

In this paper, we analyze the different theories proposed in the literature and present experimental counter-examples for most of them, particularly related to the presence of kaolinite, divalent ions in injected brine, or the effect of temperature. We show that low salinity water injection as an EOR method appears very sensitive to a combination of several parameters.

### **Introduction**

Low salinity injection is an emerging EOR process as it was put in evidence only 10 years ago by Tang & Morrow (1998). Microscopic efficiency was proved both in secondary and tertiary injection. However, a large scatter in additional oil recoveries was observed and the involved mechanisms are not clearly identified. For this reason, extensive research programs have been launched in the oil industry to understand the underlying physical phenomena: Webb et al. (2004), Mc Guire et al. (2005), Lager et al. (2006). Thus, over the past 10 years, different mechanisms have been put forward in the literature to explain the complex crude oil/ brine/ rock interactions leading to additional oil recoveries when injecting low salinity water.

Tang & Morrow (1998) proposed a theory based on the release of mixed wet clay particles from pores allowing the production of oil droplets adsorbed on these clays. This suggests that the system would evolve towards a more water wet state. This phenomenon of fines migration during low salinity injection is well-known and explained by DLVO (Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek) theory of colloids. It is also associated with a permeability reduction resulting from pore throats and pore constrictions plugging by fine mobilization with flowing fluid. Even if several experiment observations are in agreement with this interpretation, contradictory results with additional oil recovery without permeability reduction and no fine production can be listed.

Mc Guire et al. (2005) considered a mechanism in which low salinity injection acts like an alkaline solution. The rise in pH is induced by calcite dissolution and cation exchange when dilute brine is injected. It generates in situ-surfactants from crude oil, lowering IFT and then improving oil recovery. This explanation can also be revised by several experimental counter-examples published in the literature.

Finally, Lager et al. (2006) proposed an other mechanism based on Multicomponent Ionic Exchange. They assume that oil polar compounds are bonded to negatively charged clay surface either through multivalent cations in case of carboxylate functions (cation or ligand bridging) or directly adsorbed onto the mineral surface in case of basic functions (cation exchange). When low salinity is injected, organo-metallic complex and directly adsorbed polar compounds are replaced by cations present in dilute brine and the system is evolving towards a more water wet state. In this theory, multivalent cations in injected brine are thought to be more efficient to desorb oil.

In this work, we briefly present negative results we obtained by low salinity injection on unconsolidated sample from A reservoir in reduced conditions. Then, we analyze the mechanisms proposed so far in the literature and present in-house and external experimental counter-examples for most of them. This study aims at forming an opinion on these different theories and more particularly at discussing the influence of parameters such as the presence of kaolinite, divalent ions in injected brine or the effect of temperature.

## Experimental

### Material

#### *Crude oil*

The reservoir crude oil designed as Oil A was used for this study. Before use, crude oil was filtered to remove particles. Oil properties are presented in Table 1.

#### *Brines*

Brines were prepared from distilled water and reagent grade chemicals. High salinity connate brine referred as AHS [58.32g/L] corresponds to the composition of A reservoir brine and its composition is listed in Table 2.

Concerning the low salinity brines, two different low salinity compositions were used referred as ALS1 [only Na<sup>+</sup> monovalent cations] and ALS2 [only K<sup>+</sup> monovalent cations]. All the low salinity compositions are presented in Table 2.

#### *Cores*

Core from A reservoir is an unconsolidated rock and is originated from A reservoir. Table 3 and Table 4 provide respectively the mineral and molecular composition and the physical properties of A sample.

### Experimental procedure

#### *Core cleaning*

A sample was cleaned by Toluene and Isopropanol floods until the effluent Toluene was clear and then dried by nitrogen. After drying, the core dimensions and gaz permeability were measured.

#### *Brine saturation at ambient temperature*

A core was saturated under vacuum then flooded by AHS at 1 PV/h. The equilibrium was assumed to be reached after a total injection volume of 15 PV. After saturation was achieved, the permeability of the core to brine AHS was measured.

#### *Establishment of Swi*

The initial water saturation (Swi) was established at ambient temperature. Paraffinic oil with higher viscosity than A oil was necessary to reach low value of (Swi). The direction of the oil flood was regularly reversed to prevent water saturation gradients. Paraffinic oil was later miscibly displaced by A oil.

#### *Aging*

The core was then aged during 15 days at reservoir temperature: 90°C and back pressure of 15 bars.

#### *Waterflood tests*

Waterflood was performed at a constant flow rate of 15cc/h at 90°C. The efficiency of low salinity injection was tested in tertiary mode. AHS brine was first injected until oil recovery was stabilized. The injection brine was then switched to ALS brines. Pressure drop and oil production were monitored continuously.

## Results

Sample from A reservoir was aged at Swi = 26.5 %. Waterflood recovery was stable at 47% after injection of 14 PV of AHS brine. During injection of AHS the pressure drop passed through a maximum of 86.5 mbar, and then fell to 80 mbar followed by continuous slow rise to 94 mbar after injection of 14 PV of AHS (Fig. 1).

No additional oil recovery was observed after injection of 4.7 PV of ALS1, 1g/L only NaCl. Then, keeping the same low ionic force, we injected 4.2 PV of ALS2, 1.17 g/L only KCl but again no additional oil recovery was obtained. After switching to LS brines, the pressure drop increased sharply from 70 to 164 mbar for ALS1 and from 164 to 249 mbar for ALS2 (Fig. 1).

Two other reservoir systems CR and AG were tested by low salinity injection and gave disappointing results. For CR reservoir, two companion samples were selected and dilute brine efficiency was assessed both in secondary and tertiary mode without success. For AG reservoir, a small benefit was observed: +1.5 to 3.6 %OOIP additional oil recovery in tertiary injection.

For all these tests, significant production of fines was observed in produced water when low salinity floodings started as it is illustrated in Fig. 2 for CR reservoir.

## Discussion

### Particule release and Flow diversion

The first mechanism put forward in the literature to explain the additional oil recovery resulting from low salinity injection was based on mixed-wet clay release (Tang and Morrow, 1998). Positive results were obtained both in tertiary and in secondary mode on Berea sandstones. It was associated with clay production, mainly Kaolinite, in effluents. This explanation attempt was built on the fact that fines are mixed-wet particles as a part of their surface is exposed to crude oil during aging. The clay detachment results on the balance between mechanical and colloidal forces-DLVO (Israelachvili, 1991), the latter being much more sensitive to water salinity. Clay particles are attached to pore surface by two main competing colloidal forces: electrostatic repulsion forces and Van der Waals attractive forces (DLVO theory). When salinity is decreasing, a phenomenon of fine release from pore walls occurs as electrostatic interactions become dominant and it might allow the production of oil droplets adsorbed on these clays. The system is evolving towards a more water-wet state and the electrical double layer in the aqueous phase is expanded. This interpretation is consistent with spontaneous imbibition tests performed by Tang (1999) with decreasing salinity brines. Two other experimental observations done by Tang and Morrow strengthened the particle release theory. First, they reported a permeability reduction and a significant increase in pressure drop attributed to pore throats and pore constrictions plugging by fine mobilization with flowing fluid (Jones, 1964). Then, the low salinity waterfloods they performed were always associated to a pH increase which also contribute to the instability of fine particles (Khilar 1981). Even if several experiment observations were in agreement with this interpretation mechanism, contradictory results grow in number. First, BP did not notice any fine migration during numerous low salinity experiments with additional oil recovery both in reduced and reservoir conditions (Lgaer, 2006). More recently, Morrow and his co-workers presented positive low salinity waterflood experiments without fine production as it was described by Zhang (2007) and by Pu (2008). The results that we obtained, on reservoir samples where no additional oil recovery was observed despite a significant fine production in effluents (Fig.1), explicitly prove that fine mobilization is not responsible for the increase in oil recovery by low salinity injection.

An other assumption put forward by Morrow et al. for explaining the new experimental results obtained by Zhang (2007) and by Pu (2008) was based on what we refer to flow diversion. They observed no fine production but a significant increase in pressure drop associated to the additional oil recovery. Morrow explained that results by the formation of new oil/brine/rock interfaces. Low salinity brine induces the detachment of clay and/or mineral particles like dolomite. Then, these fines form clay or mineral stabilized lamellas which generate a transient resistance to the brine flow in the pore causing a significant pressure drop increase associated with improved oil recovery. This speculative explanation is based on an analysis proposed by Mason and Morrow (1991) of capillary behavior of wetting liquid in triangular pore shapes. However, significant permeability reduction is in fact, not systematic when additional oil recovery is observed as it was presented by Lager et al. (2006). Recent observations are also in contradiction with this theory as for A experiments a significant pressure increase was observed without additional oil recovery (Fig.1) and Cissokho (2009) also obtained negative results despite a rise in pressure drop for outcrop sandstone experiments performed at elevated temperature (Fig.3).

All these results prove that particle release and flow diversion are not the key parameters that control additional oil production when low salinity injection is performed.

### **Presence of Kaolinite**

Most of the core low salinity waterfloods published in the literature on sandstone samples were performed with significant Kaolinite. Morrow and Tang (1998) did a large number of core floods on permeable Berea sandstones which contain 6 to 8%wt Kaolinite. Later, Jerauld et al. 2006; Secombe et al. 2008 put forward a relationship suggesting that additional oil recovery was directly proportional with the Kaolinite content in the rock. This correlation was obtained from three SWTT tests and one coreflood result performed for Endicott field in the North Slope of Alaska. The Kaolinite concentration was evaluated for numerous wells by probabilistic log modeling and a concentration map was generated. Then, the evaluation of low salinity benefit for this field was estimated from this correlation assigning low salinity relative permeability curves to Kaolinite concentrations.

The predominant importance attributed to this type of clay needs to be revised due to recent experimental observations obtained by Cissokho (2009) in which significant tertiary additional oil recoveries (up to + 15% OOIP) was achieved with Kaolinite free samples (Fig. 4). These sandstones referred as DU3 contain 9-10% of clays which are composed of Illite, Mica and Chlorite. One of the major differences we pointed out between high Kaolinite content rocks and DU3 samples was that tertiary low salinity response was delayed. Increase in oil recovery is observed between 2-3 PV and inside the 1<sup>st</sup> PV of dilute brine injection respectively for DU3 samples and high Kaolinite content rocks. A speculative explanation of this observation could be linked to the fact that Kaolinite has a very low Cationic Exchange Capacity (CEC) 5-15 meq/100g compared to Illite or Chlorite with a CEC of 10-40 meq/100g. Indeed, several mechanisms of oil phase adsorption to clay minerals are directly linked to the negative charge present at the mineral surface as it is described by Arnarson (2000) and Buckley et al. (1998) (we will go into further details on this topic later on in the discussion). Thus, if we have more interactions between the rock and the oil phase through negatively charged sites for DU3, the release of adsorbed oil might take more time than for kaolinite rich rocks.

### **pH increase / alkaline waterflooding**



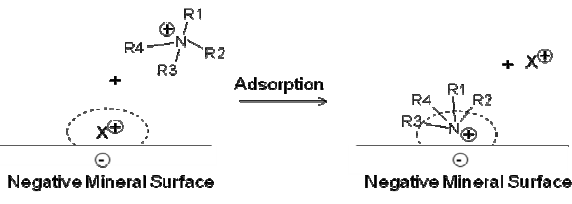
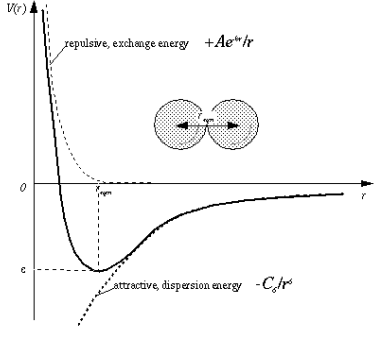
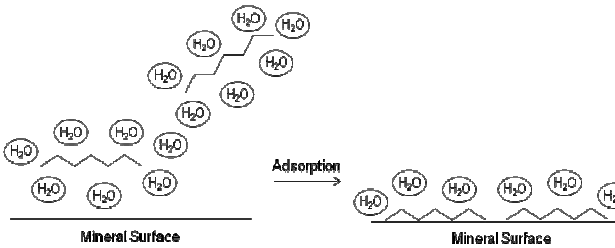
In numerous laboratory tests, dilute brine waterflooding is associated with significant pH increase. This rise in pH is attributed to carbonate dissolution and cation exchange which are the consequences of low salinity brine/rock interactions. This phenomenon was systematically observed at the first step of low salinity discovery as an EOR process by Tang (1999) on Berea sandstones and by Mc Guire et al. (2005) on North Slope field samples. Thus, an other mechanism assumption was suggested by Mc Guire et al. (2006) that considered low salinity water acting like an alkaline solution. High pH enables a saponification reaction of crude oil acidic compounds which results in in-situ generation of surfactants. This leads to IFT reduction and oil-in-water emulsification, these two major mechanisms allow additional oil production by capillary desorption and improvement of water sweep efficiency by the reduction of the aqueous phase mobility (Baviere 1991). However, conflicting experimental observations cast doubt on this theory. In fact, high pH (pH>9) and a non negligible presence of acidic compounds in crude oil are determining parameters but Lager (2006) reported experimental evidences where low salinity benefit was achieved with a pH <7. He also highlighted the fact that no correlation could be found between crude oil Acid Numbers and additional oil recoveries. The last counter-argument he put forward, is that high pH (Ph>9 -10) in reservoir conditions is very unlikely due to buffering processes. Indeed, CO<sub>2</sub> present in reservoir acts as pH buffer and it is also reported a phenomenon of proton buffering causing H<sup>+</sup> release coming from crude acidic compounds and mineral oxides. More recently, Morrow and his co-workers, obtained results in disagreement with the alkaline waterflooding hypothesis. Zhang (2007) obtained positive results on reservoir samples with slight rise in pH and for one type of crude oil, pH decrease was even observed; in any case pH was very close to neutral. Pu, 2008, also presented experiments on Tensleep cores with an additional oil recovery with slight change in pH of the effluent brine. Some new observations are also inconsistent with the pH mechanism assumption put forward by Mc Guire as Cissokho (2009) performed an experiment at 60°C (influence of temperature will be discussed later) which has not shown improved recovery although the pH was risen very high up to 10 (Fig. 5) at the end of 0.1g/l brine flooding.

All these experimental evidences clearly show that there is no direct relationship between pH of the effluent and additional oil recovery. We did the same observation on waterfloods on reservoir samples.

### Multicomponent Ionic Exchange (MIE)

In Soil sciences, numerous research studies deal with the sorption of organic matter to mineral surfaces aiming at determining the fate of these compounds in the environment. Arnarson (2000) described the main adsorption mechanisms extensively studied in the literature for specific organic molecules, humic substances and Natural Organic Matter (NOM). The table 5 illustrates their main characteristics:

Type of mechanism	Illustrations	Specific comments
1 - Ligand exchange		<ul style="list-style-type: none"> <li>Thought to be important at the hydroxylated edges of aluminosilicate clays</li> <li>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> very good competing anions for ligand exchange sites</li> </ul>
2 – Cation bridges or water bridges		<ul style="list-style-type: none"> <li>X = inorganic cation</li> <li>Polyvalent cations more efficient than monovalent cations</li> </ul>
3 - Anion exchange		<ul style="list-style-type: none"> <li>X = inorganic anion</li> <li>Polyvalent anions more efficient than monovalent anions</li> </ul>

<p>4 - Cation exchange</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• X = inorganic cation</li> <li>• Thought to be important for negatively charged aluminosilicate clay surfaces</li> <li>• Polyvalent cations more efficient than monovalent cations</li> </ul>
<p>5 - Van der Waals</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibly occur with any mineral &amp; organic compounds</li> <li>• Short range interactions</li> <li>• Significant at high ionic strength (reduction of double-layer thickness DLVO)</li> </ul>
<p>6 - Hydrophobic effects</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apolar part of organic compounds unfavorably interact with water and are expelled from solution onto the mineral surface</li> <li>• Gain in entropy of the system</li> </ul>

**Table 5 Mechanisms of organic compounds adsorption into minerals**

Except the cation bridging which was put in evidence by Buckley et al. (1998) in a study concerning the rock wettability alteration by crude oils, the other adsorption mechanisms never have been referred in petroleum literature until Lager (2006) proposed a new theory for the explanation of low salinity efficiency.

Experimental observations (Lager 2006) showed that additional oil recoveries occur in tertiary mode only if the connate brine contains divalent cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Thus, it was interpreted that among these six adsorption mechanisms, those which directly involve divalent cations *ie.* cation or water bridging and cation exchange were thought to be sensitive to low salinity injection. Lager (2006) proposed a theory based on Multicomponent Ionic Exchange (MIE) which would allow the desorption of both positively and negatively charged organic compounds when low salinity brine is injected. The organo-metallic complexes (negatively charged organic compounds + divalent cations) resulting from the adsorption on clays through cation or water bridges (Table 5, mechanism 2) would be replaced by uncomplexed inorganic cations. The same phenomenon would occur with directly adsorbed organic compounds (Table 5, mechanism 4). The desorption is thought to be more efficient with multivalent cations and Lager (2008) observed in an Alaskan oil field a good correlation between additional oil production and  $\text{Mg}^{2+}$  adsorption when low salinity was injected. Thus, the composition of invading low salinity brine was interpreted as a key parameter of dilute brine injection success. This mechanism theory explains many of the results obtained in the literature such as the necessity of divalent cation presence in connate brine and the need to have a mineral rock with a certain cation exchange capacity. It is also in consistent with the difficulty to find a correlation between oil additional gains and oil properties as crude oils are very complex fluids composed of different compounds associated with different types of rock adsorption mechanisms.

However, some aspects of this theory can be revisited using new experimental observations. Cissokho (2009) showed that the low salinity response of the system outcrop sandstone DU3 + A crude oil, was not sensitive to invading low salinity brine composition. Two different compositions were tested in tertiary injection, +11% (OOIP) and +10.5 % (OOIP) were respectively obtained with 1g/L 100 % NaCl and with 1g/L 95% NaCl + 5%  $\text{CaCl}_2$ , (Fig. 6 & 4). These results put in evidence two points: the injection of 100 % monovalent cations is not a killing factor for low salinity process and the presence of divalent cations is not systematically an optimization parameter of injected brine. These observations throw doubt on considering divalent cations in injected brines as active players of low salinity mechanism and thus MIE being the cause of low salinity efficiency. An inconsistency has also to be raised concerning adsorption/desorption of positively charged organic

compound according to the salinity. In Lager's paper, these molecules are thought to be desorbed when salinity is decreasing. However, contrary statements are referred in soil sciences literature; basic amino-acids (Hedges and Hare 1987) and aliphatic amines (Wang 1990) were found to be much more adsorbed onto clay minerals in distilled water than in high salinity environment such as sea water.

In conclusion, the comprehension of low salinity mechanism is definitely linked to the understanding of the origin of organic matter adsorption mechanism onto mineral surface *ie* the wettability alteration induced by crude oils in reservoir rocks. The MIE hypothesis allowed focusing the discussion in this direction but it is not conclusive as some experimental observations are in contradiction with this theory.

### **Influence of the temperature**

The influence of the temperature has not been clearly discussed before in the literature. Webb (2005) studies indirectly showed that low salinity efficiency is not affected by high temperature and high pressure as positive responses were as much observed in reduced conditions as in reservoir conditions.

Cissokho (2009) carried out numerous low salinity experiments using the same outcrop rock DU3/ A crude oil/ brines system. Most of these experiments were performed with an aging temperature set at 60°C and a waterflooding set at 35°C except for two samples DU3/D/9 and DU3/A/4 for which temperatures were higher. We will consider two tests with exactly the same raw material and procedure except for the temperature: DU3/D/9 with  $T_{aging} = T_{displacement} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\mu_o/\mu_w$  at 5,4 and DU3/0/5 with  $T_{aging} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $T_{displacement} = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\mu_o/\mu_w$  at 7,5. Low salinity injection in tertiary mode was tested on these two samples and results are illustrated in Fig. 7. Even if DU3/0/5 and DU3/D/9 had very close water breakthroughs, oil production curves during high salinity brine injection had very different behaviors: no more production after BT for DU3/0/5 with a total recovery of 67,7 % OOIP and a significant production after BT for DU3/D/9 with a total production of 80,9% OOIP. Then the low salinity response was much more important for DU3/0/5 (+ 11% OOIP) than for DU3/D/9 (+ 4% OOIP).

Discrepancies in oil production during high salinity brine injection is mainly attributed to a wettability modification due to the change in temperature (note that the difference in viscosity ratio is not sufficient to explain such results). This means that low salinity injection process is sensitive to initial wettability. Indeed, for a given brine + mineralogy system, the type of adsorption and the number of organic adsorption sites are controlled by the organic compound nature and the temperature (Arnarson 2000).

Low salinity negative responses for reservoir cores also strengthen the fact that temperature most probably has a significant influence on low salinity efficiency. Moreover, three samples coming from three different reservoirs did not show additional oil production by low salinity waterflood of reservoir oil at elevated temperature. For A reservoir rock, for example, aging and displacement temperature was set at  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  and no additional oil recovery was observed whereas A crude oil + DU3 outcrop sandstones is a successful system at  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **Conclusions**

1- The hypothesis of alkaline waterfloodings and fines release / flow diversion are not deemed to be the cause of the additional oil recovery observed by low salinity injection. It has been illustrated by numerous experimental counter examples. These phenomena have to be considered as consequences rather than causes although they might play a positive role when they occur.

2- A Kaolinite clay content rock is not a necessary condition to obtain additional oil gain by low salinity injection as very positive results + 9 to + 14.7 % OOIP (in tertiary mode) were observed with a Kaolinite free sandstone. However, it might be possible that Kaolinite reacts faster than other type of clay due to its lower CEC.

3- The MIE proposed by Lager (2006) put in evidence the paramount importance of screening the different types of adsorption mechanisms of organic compounds on mineral surfaces and how salinity can influence these oil/rock interactions. He highlighted the necessity of having divalent cations in connate water to adsorb organo-metallic compounds (acid organic compounds + divalent cations) onto minerals. However, we put forward some inconsistencies:

- As no correlation exists between crude Acid Number and additional gains, Lager explains that basic organic compounds also play a role through cation exchange. They would be directly adsorbed onto mineral surface in high salinity and they would be replaced by inorganic cations in low salinity. However, the opposite salinity effect has been described in the soil literature.
- Then, he mentioned that MIE should be more effective when low salinity brine contains divalent cations but new experimental observations on outcrops showed no sensitivity response to invading low salinity brine composition.

Thus, more investigations have to be carried out for better understanding the influence of salinity on the different types of adsorption mechanisms.

4- The temperature influence on low salinity response was illustrated by recent experiments. Low salinity process seems to be very sensitive to initial wettability state which is controlled for a given rock/brine systems by the nature of organic compounds, the temperature and the connate brine salinity.

## Acknowledgements

We thank the Total for granting permission to publish this paper. We also would like to thank our colleagues for stimulating discussions and support.

## References

- Arnarson, T.S. and Keil, R.G., 2000. "Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite". *Marine Chemistry*, 71, 309-320.
- Buckley, J.S., Liu, Y., Monsterleet, S., 1998. "Mechanisms of wetting alteration by crude oils". SPE-37230-PA. DOI: 10.2118/37230-PA.
- Cissokho, M., Boussour, S., Cordier, P., Bertin, H. and Hamon, G., 2009. "Low salinity oil recovery on clayey sandstone: experimental study" presented at the *International Symposium of the Society of Core Analysts*, Noordwijk aan Zee, Netherlands, September.
- Hedges, J.I., Hare, P.E., 1987. "Amino acid adsorption by clay minerals in distilled water". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 255-259.
- Israelachvili, J., 1991. "Intermolecular and Surface Forces". 2<sup>nd</sup> edn. Academic Press, San Diego, CA.
- Jerauld, G.R., Lin, C.Y., Webb, K.J. and Secombe, J.C., 2006. "Modeling low-salinity waterflooding". SPE-102239-MS. DOI: 10.2118/102239-MS.
- Jones, F.O., 1964. "Influence of chemical composition of water on clay blocking of permeability". *J. Pet. Tech.* April, 441-446.
- Khilar, K.C., 1981. "The water sensitive of sandstone". Ph.D Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, MI.
- Labrid, J. "The use of alkaline agents in enhanced oil recover processes", *Basic concepts in enhanced oil recovery processes*. M. Baviere (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 1991, 123-155.
- Lager, A., Webb, K.J., Black, C.J.J., Singleton, M. and Sorbie, K.S., 2006. "Low salinity oil recovery – An experimental investigation" presented at the *International Symposium of the Society of Core Analysts*, Trondheim, Norway, September.
- Lager, A., Webb, K.J., Collins, I.R., Richmond, D.M., 2008. "LoSal™ enhanced oil recovery: evidence of enhanced oil recovery at the reservoir scale". SPE-113976-MS. DOI: 10.2118/113976-MS.
- Mason, G. and Morrow, N.R., 1991. "Capillary behavior of a perfectly wetting liquid in irregular triangular tubes". *J. Coll. Inter. Sci.*, Jan., 141, 262-274.
- Mcguire, P., Chatham, J.R., Paskvan, F., Sommer, D. and Carini, F.H., 2005. "Low salinity oil recovery: an exciting opportunity for Alaska's North Slope". SPE-93903-MS. DOI: 10.2118/93903-MS.
- Pu, H., Xie, X., Yin, P., Morrow, N.R., 2008. "Application of coalbed methane water to oil recovery by low salinity waterflooding". SPE-113410-MS, DOI: 10.2118/113410-MS.
- Secombe, J.C., Lager, A., Webb, K., Jerauld, G. and Fueg, E., 2008. "Improving waterflood recovery: LoSal™ EOR field evaluation". SPE-113480-MS. DOI: 10.2118/113480-MS.
- Tang, G. and Morrow, N.R., 1999. "Influence of brine composition and fines migration on crude oil / brine / rock interactions and oil recovery". *J.Pet. Sci. Eng.* 24: 99-111.
- Tang, G., 1998. "Brine composition and waterflood recovery for selected crude oil / brine / rock systems". PhD Thesis, University of Wyoming.
- Wang, X.-C., Lee, C., 1993. "The distribution and adsorption behavior of aliphatic amines in marine and lacustrine sediments". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2759-2774.
- Webb, K.J., Black, K.J. and Edmonds, I.J., 2005. "The role of reservoir condition corefloods". 13<sup>th</sup> *European Symposium on Improved Oil Recovery*, Budapest, Hungary, April.
- Webb, K.J., Black, C.J.J. and Al-Jeel, H., 2004. "Low salinity oil recovery – log inject log". SPE-89379-MS. DOI: 10.2118/89379-MS.
- Zhang, Y.S., Xie, X. and Morrow, N.R. "Waterflood performance by injection of brine with different salinity on reservoir cores". SPE-109849-MS. DOI: 10.2118/109849-MS.

**Table 1 A crude oil properties**

Temperature, °C	$\rho$ , g/ml	$\mu$ , cp	n-C5 Asph, wt%	Acid # mg KOH/g oil	Base # mg KOH/g oil	$\mu_o/\mu_w$
35	0.8354	5.42	1.8	0.17	0.95	7.5
60	0.8158	3.00	2.3	0.17	0.95	6.4
90	0.7966	1.71	2.3	0.17	0.95	5.4

**Table 2 A brine compositions**

Components	A formation brine, mg/L (AHS)	A low salinity brine 1, mg/L (ALS1)	A low salinity brine 2, mg/L (ALS2)
NaCl	53.36	1	-
KCl	0.40	-	1.17
CaCl <sub>2</sub>	3.62	-	-
MgCl <sub>2</sub>	0.57	-	-
NaHCO <sub>3</sub>	0.37	-	-
TDS	58.32	1	1.17

**Table 3 Mineralogical composition of A core (% wt)**

Sample	Quartz	Albite	Microcline	Calcite	Apatite	Siderite	Pyrite	Anatase	Kaolinite	Illite / Micas
A	82.1	5.0	5.6	0.4	0.3	0.9	0.1	0.2	2.6	2.8

**Table 4 Molecular composition of A core (% wt)**

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	BaO
A	89.90	3.86	0.64	1.12	0.76	0.19	0.09	0.41	0.13	0.02	0.03

Fig.1 Response to low salinity brine in tertiary mode for A reservoir core

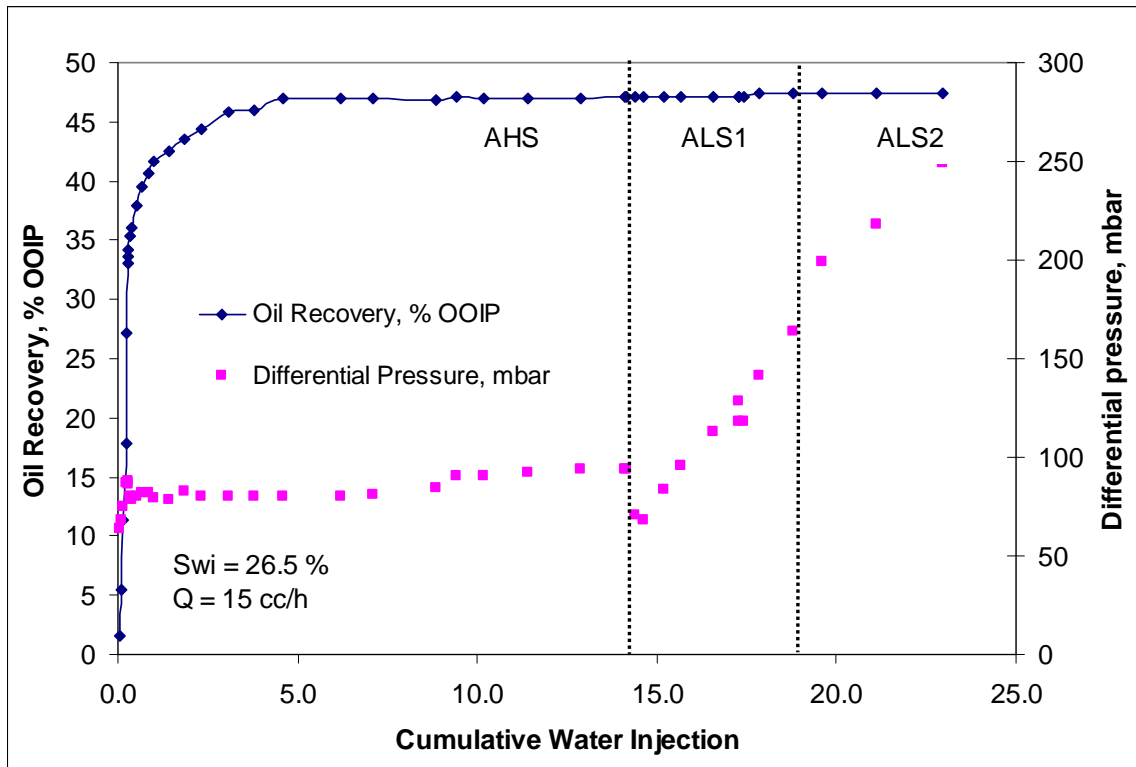


Fig. 2 Production of fines picture in water effluent for CR reservoir core



Fig. 3 Oil recovery and pressure drop evolution during tertiary recovery experiment on DU3/A/4,  $T_{aging}=T_{displacement}=60^{\circ}C$

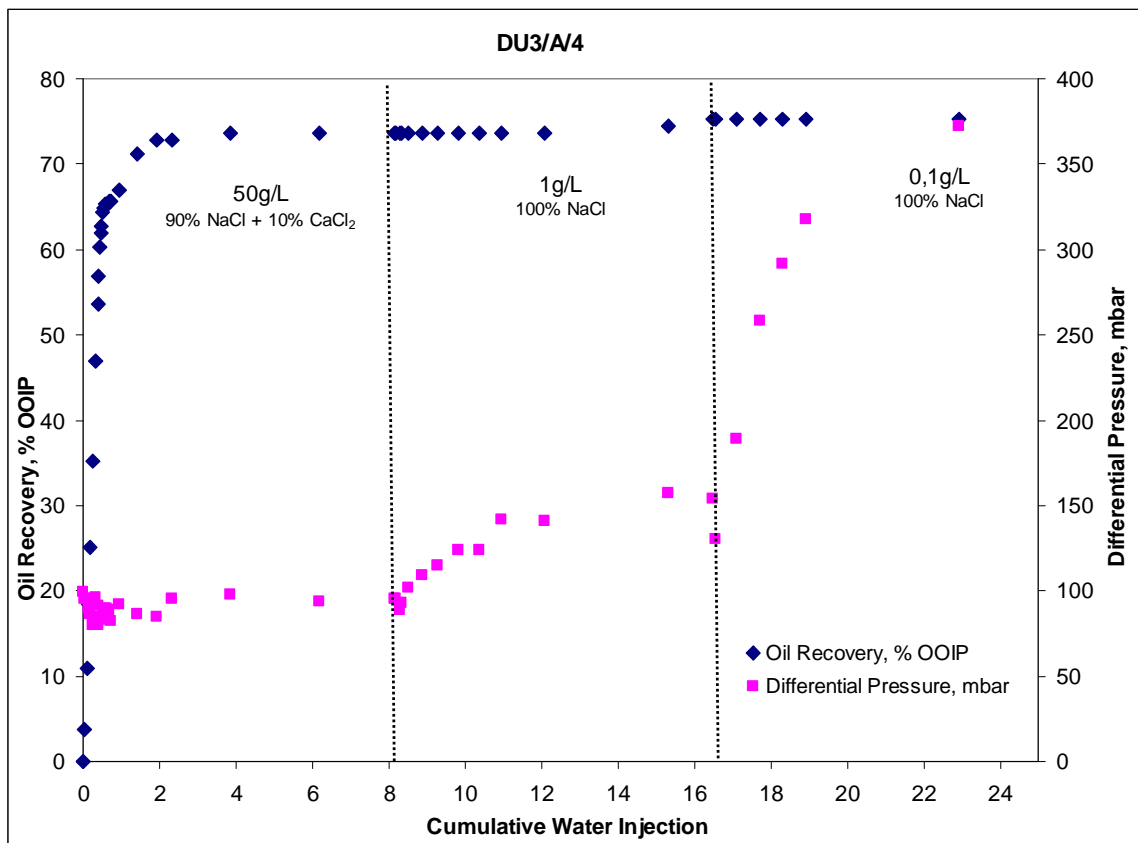


Fig. 4 Oil recovery and pressure drop during tertiary recovery experiment on DU3/0/5, Kaolinite free sandstone

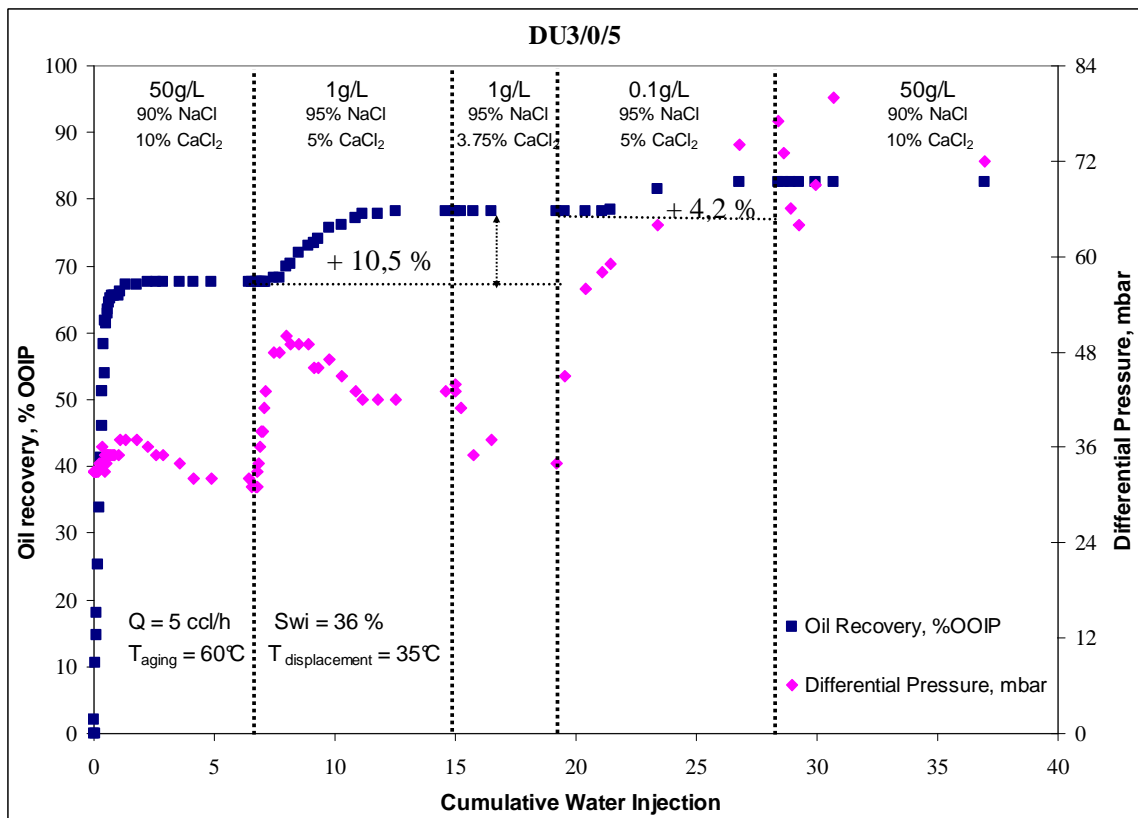


Fig. 5 Oil recovery and pH evolution during tertiary recovery experiment on DU3/A/4,  $T_{aging}=T_{displacement}=60^{\circ}\text{C}$

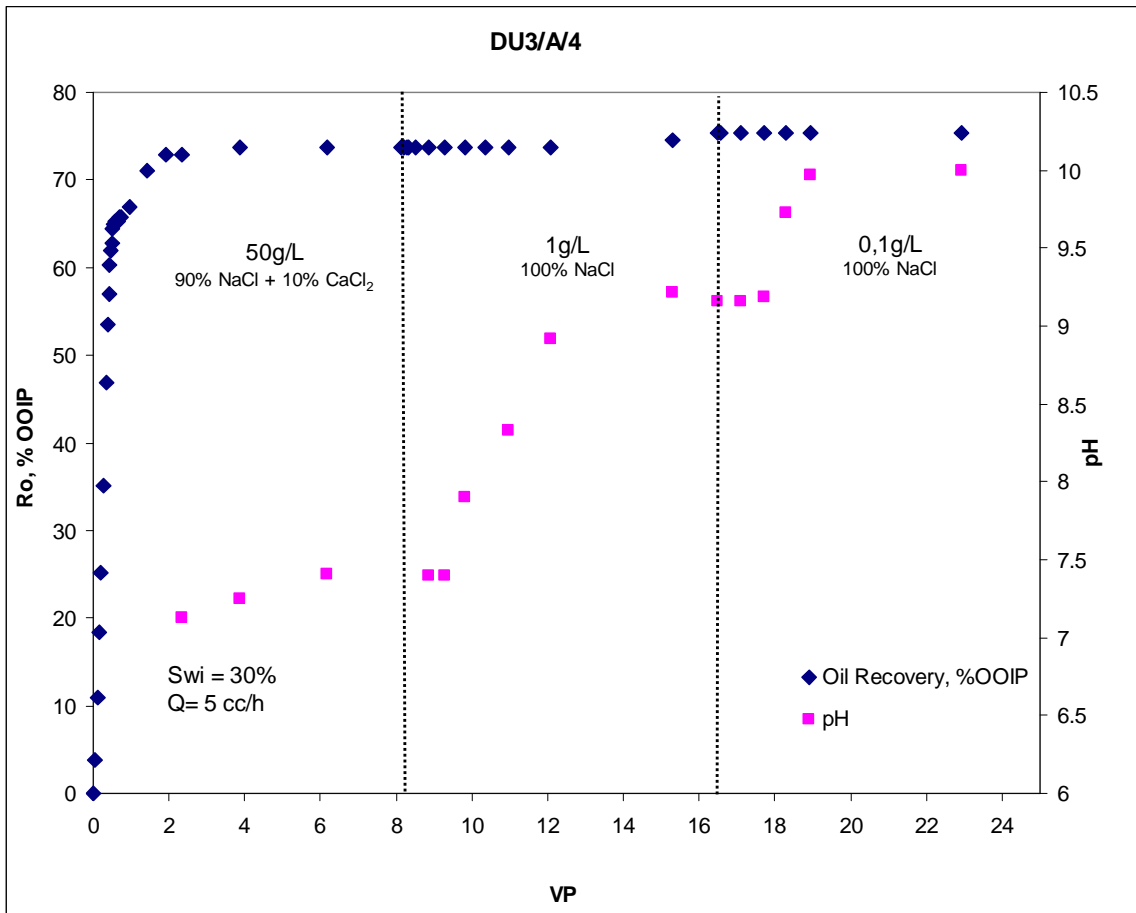


Fig. 6 Tertiary recovery experiment on DU3/0/4, low salinity brine: 1g/L 100% NaCl

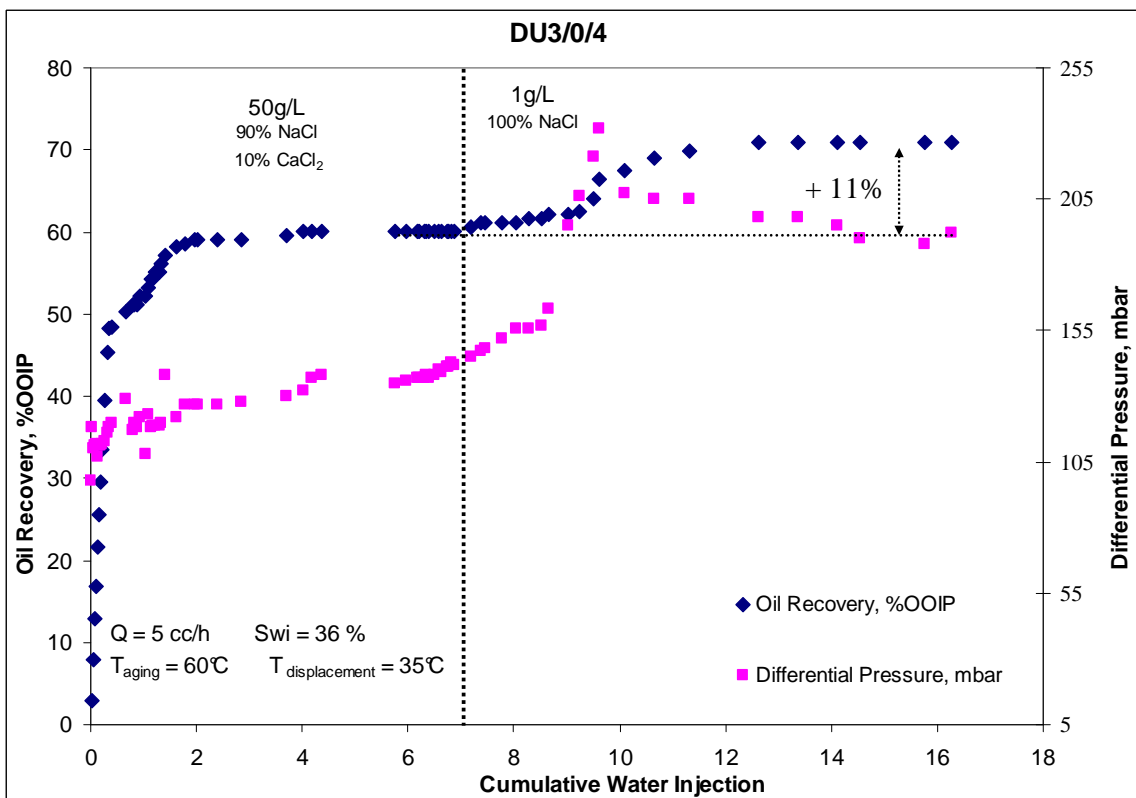
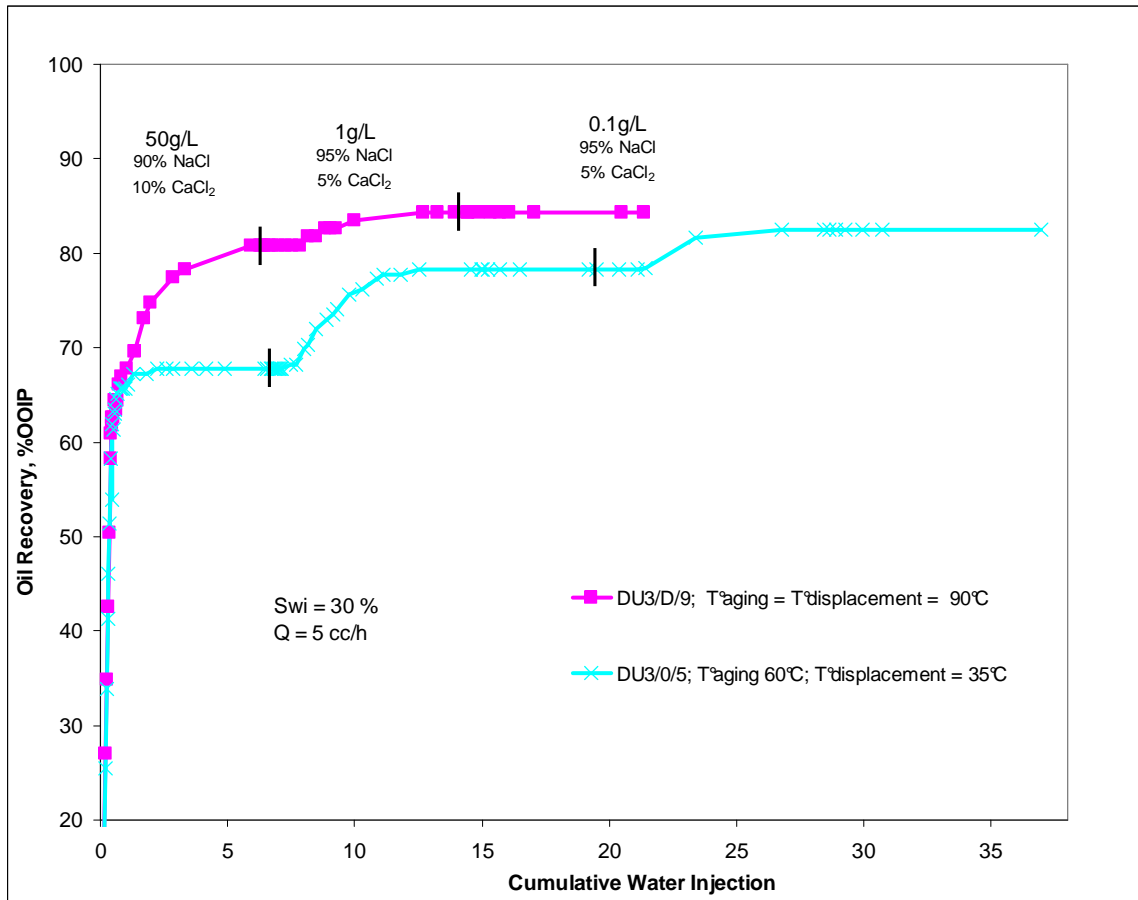




Fig. 7 Evolution on oil recovery during tertiary experiments on DU3/0/5 and DU3/D/9 samples at different temperatures





# Annexe II

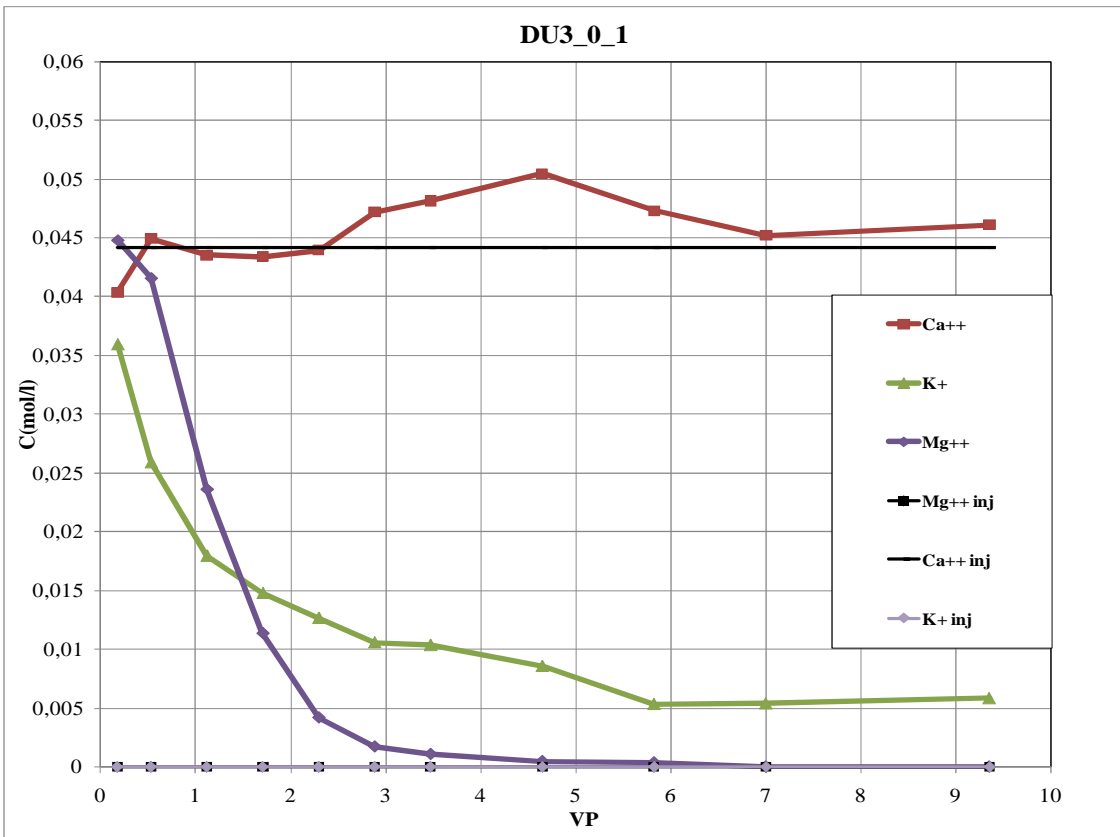
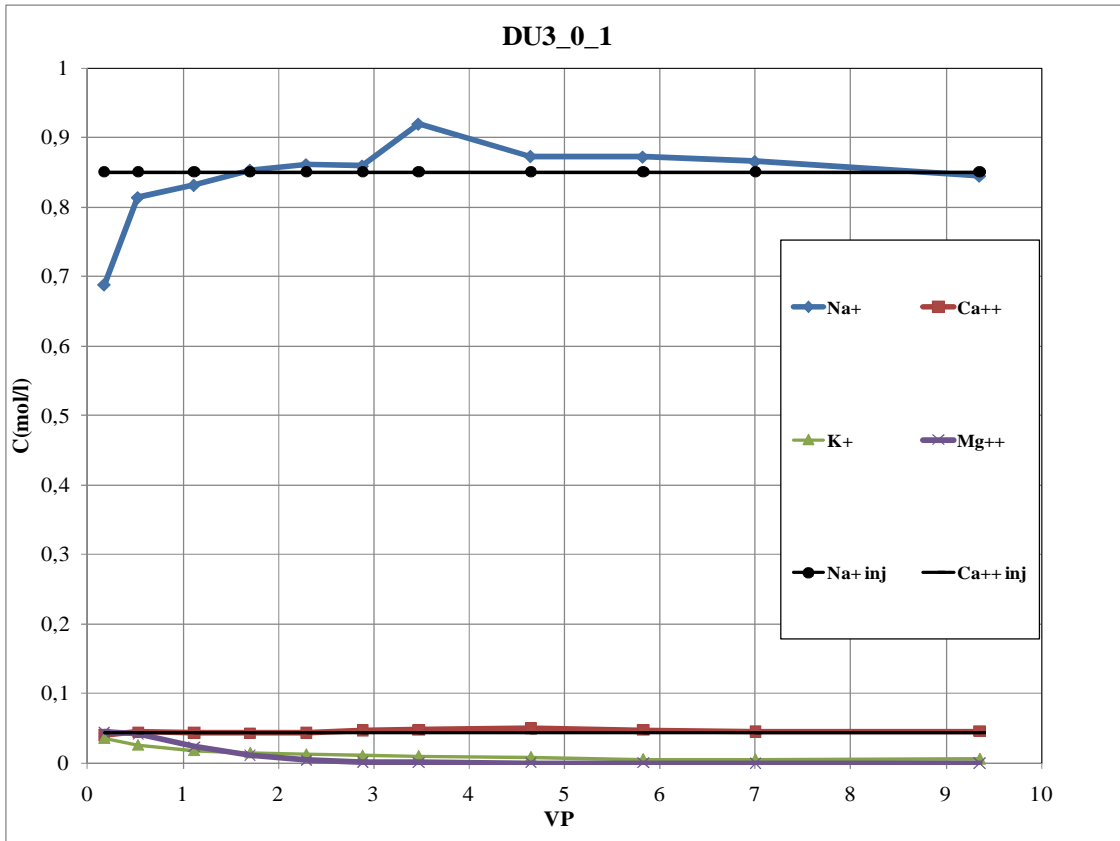
## Tracages monophasiques

Echantillon	$M_{s\grave{e}che}$ (g)	$P^{\circ}_{sat}$	$k_g$ (mdy)	$\Phi$ (%)	VP (ml)	$k_w^I$ (mdy)
<b>DU3/0/1</b>	179	$P_{atm}$	704	19,3	17	330
<b>DU3/A/5</b>	185,4	4bar	399	19,9	17,5	75,6
<b>DU3/D/4</b>	180,8	4bar	866	21,8	19,2	---
<b>DU3/D/7</b>	186,2	4bar	790	19	16,7	---
<b>DU3/D/8</b>	182,9	4bar	681	22,7	20	---

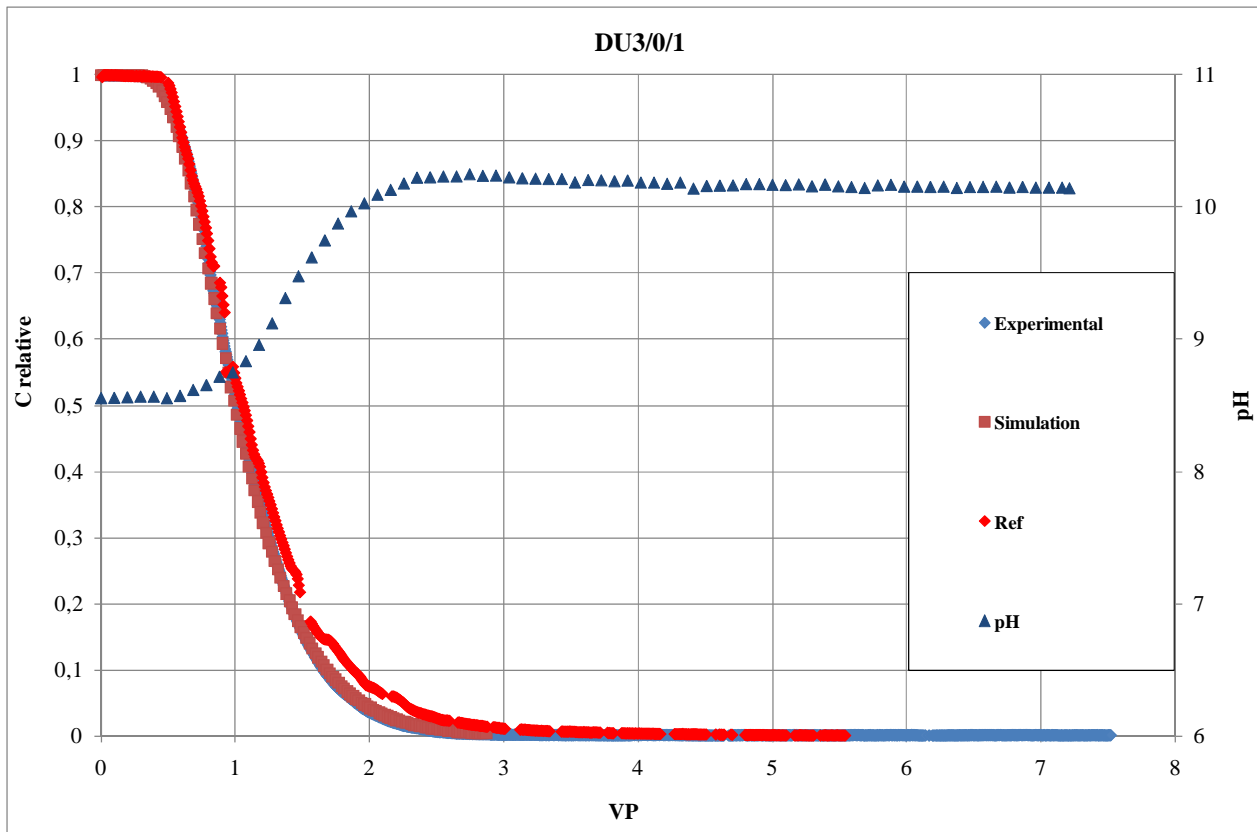
### DU3/0/1

$M_{s\grave{e}che}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^I$ (mdy)
179	7	4	704	17	19,3	330

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^{\circ}$
6,5	7,3	$P_{atm}$



**Figure A1** : DU3/0/1: Evolution ionique pendant la mise à l'équilibre avec la Saumure #H.



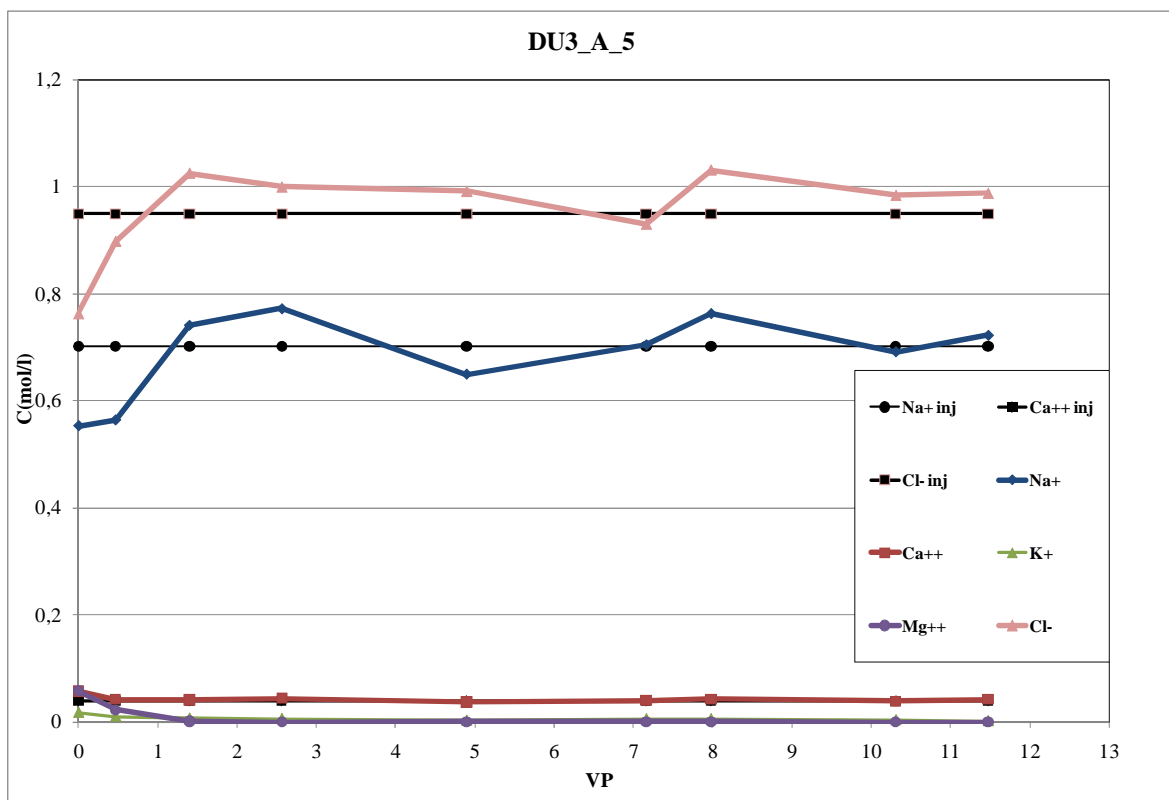
**Figure A2** : DU3/0/1: Evolution du pH et de la densité lors du traçage monophasique : 50g/l → 1g/l

## DU3/A/5

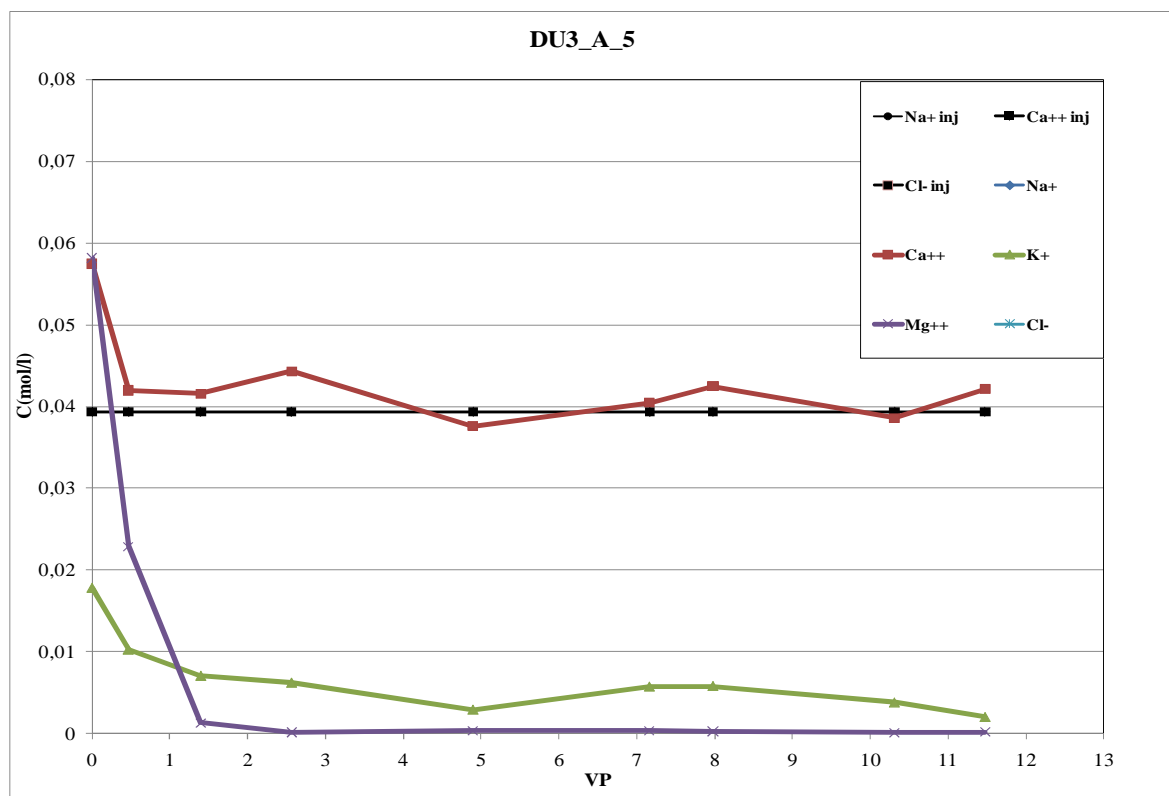
$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^I$ (mdy)
185,4	7	4	399	17,5	19,9	75,6

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4





**Figure A3 :** DU3/A/5: Evolution ionique lors de la mise à l'équilibre avec la Saumure #H.



**Figure A4 :** DU3/A/5: Evolution ionique lors de la mise à l'équilibre avec la Saumure #H.



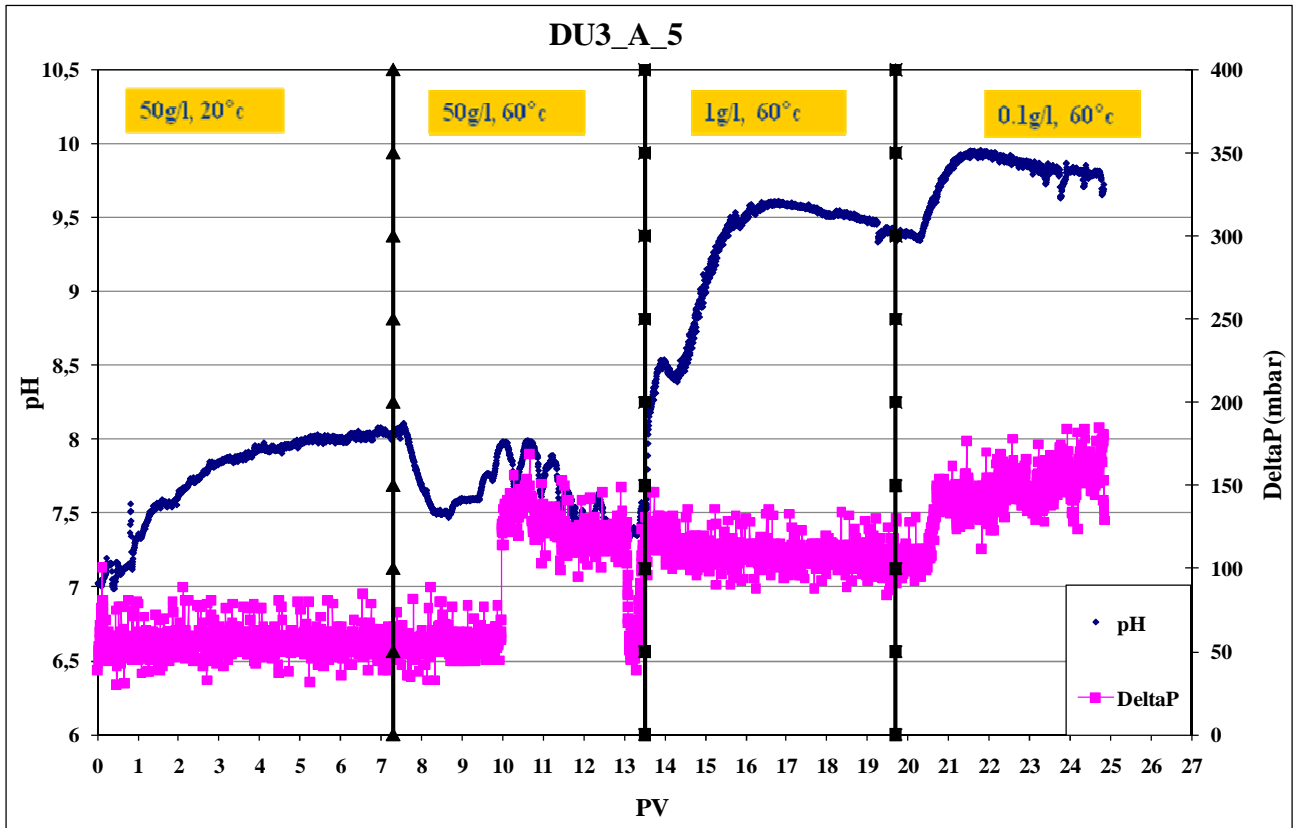


Figure A5 : DU3/A/5: Evolution du pH et de la perte de charge lors des expériences de traçage monophasique.

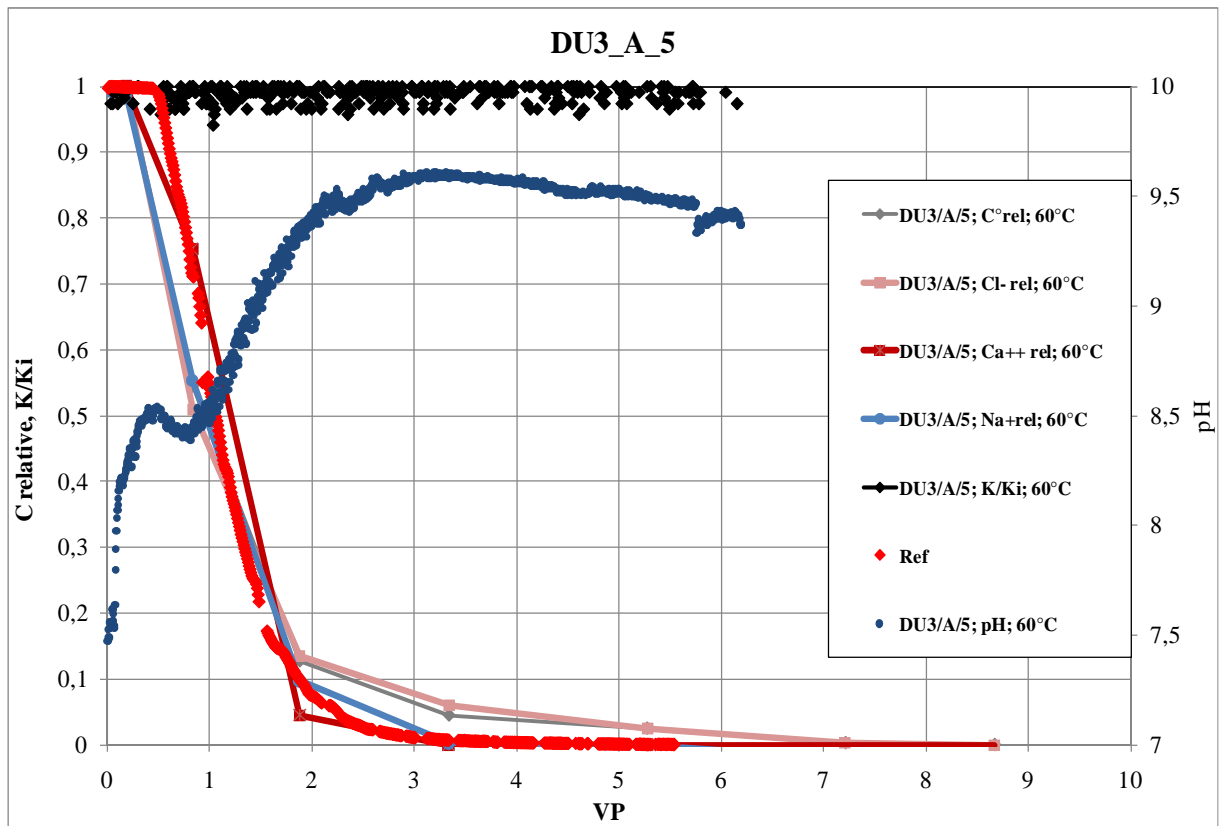


Figure A6 : DU3/A/5: Evolution ionique et du pH lors du traçage monophasique : 50g/l → 1g/l.

## DU3/D/4

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^1$ (mdy)
180,8	7	4	866	19,2	21,8	---

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4



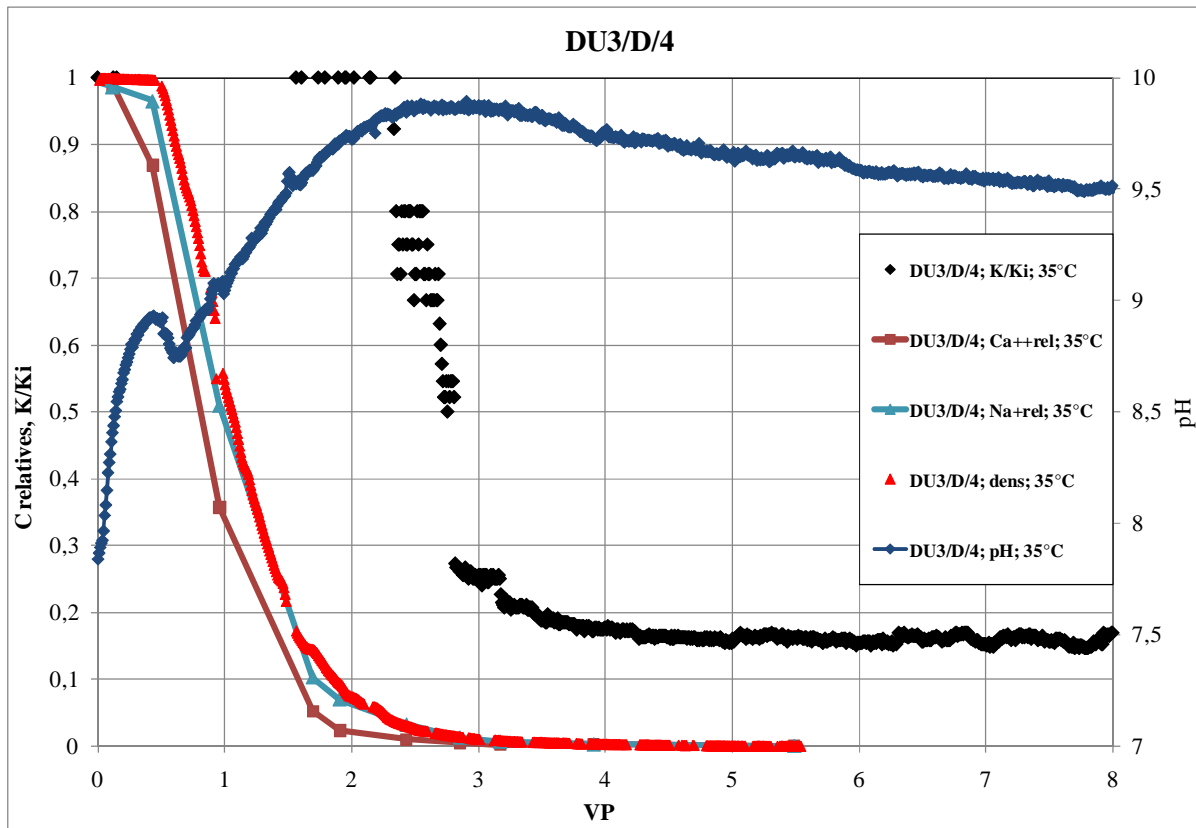


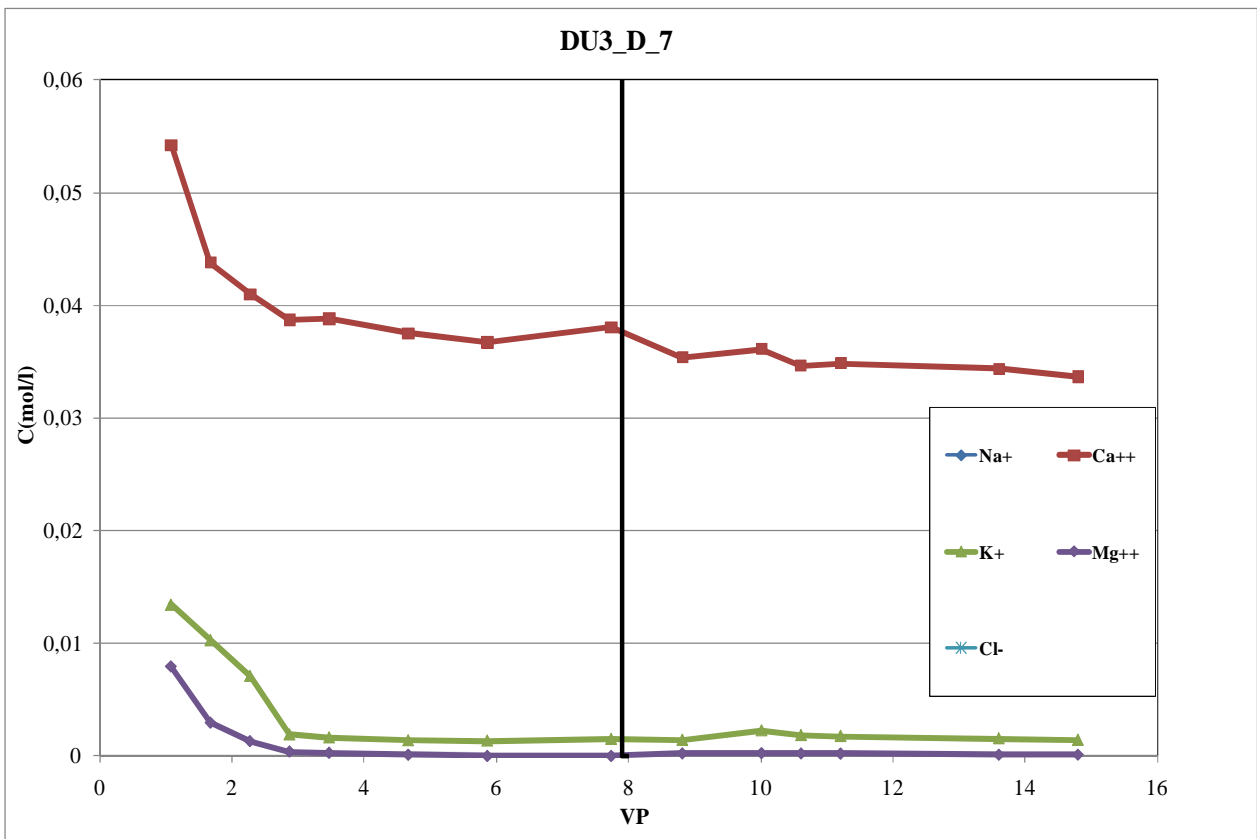
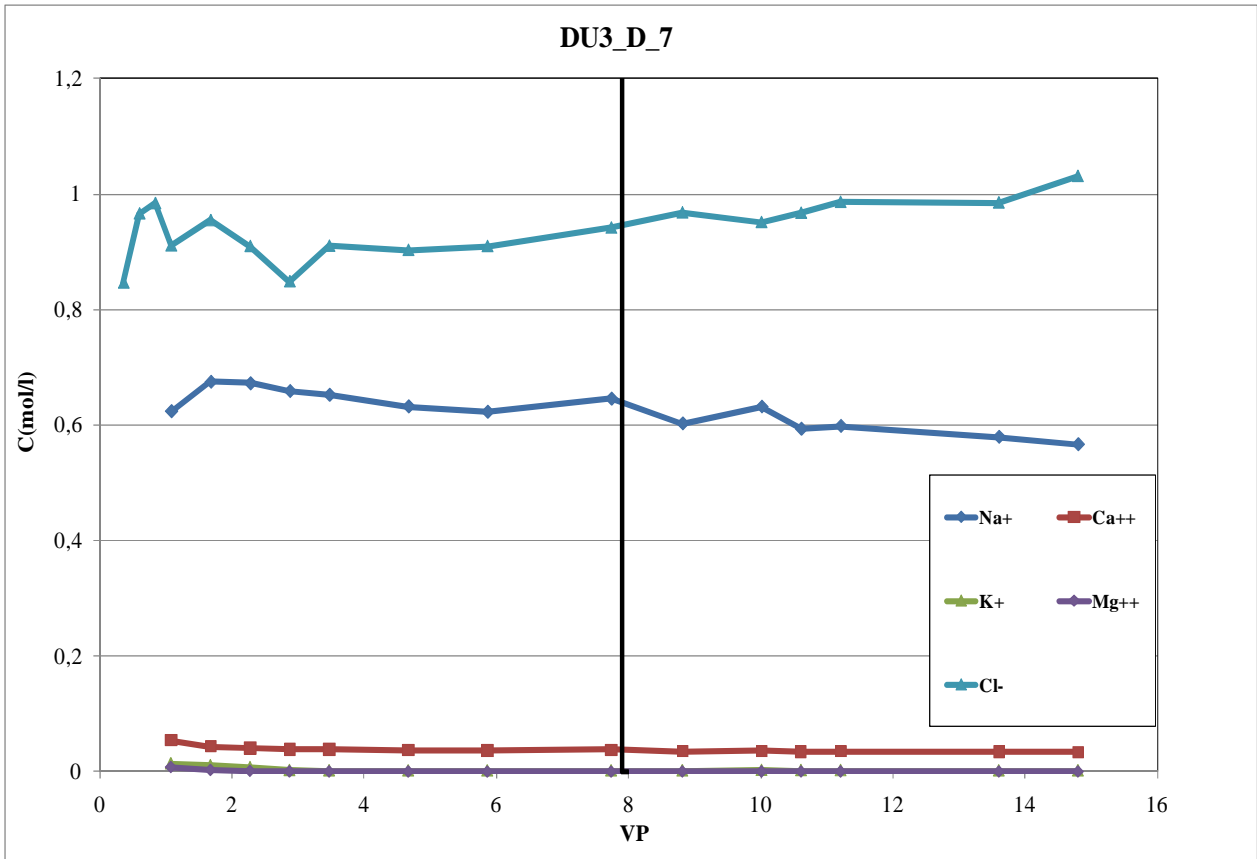
Figure A7 : DU3/D/4: Evolution des différents paramètres lors du balayage tertiaire.

## DU3/D/7

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^1$ (mdy)
186,2	7	4	790	16,7	19	---

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4





**Figure A8** : DU3/D/7: Evolution ionique lors de la mise à l'équilibre avec la Saumure #H.

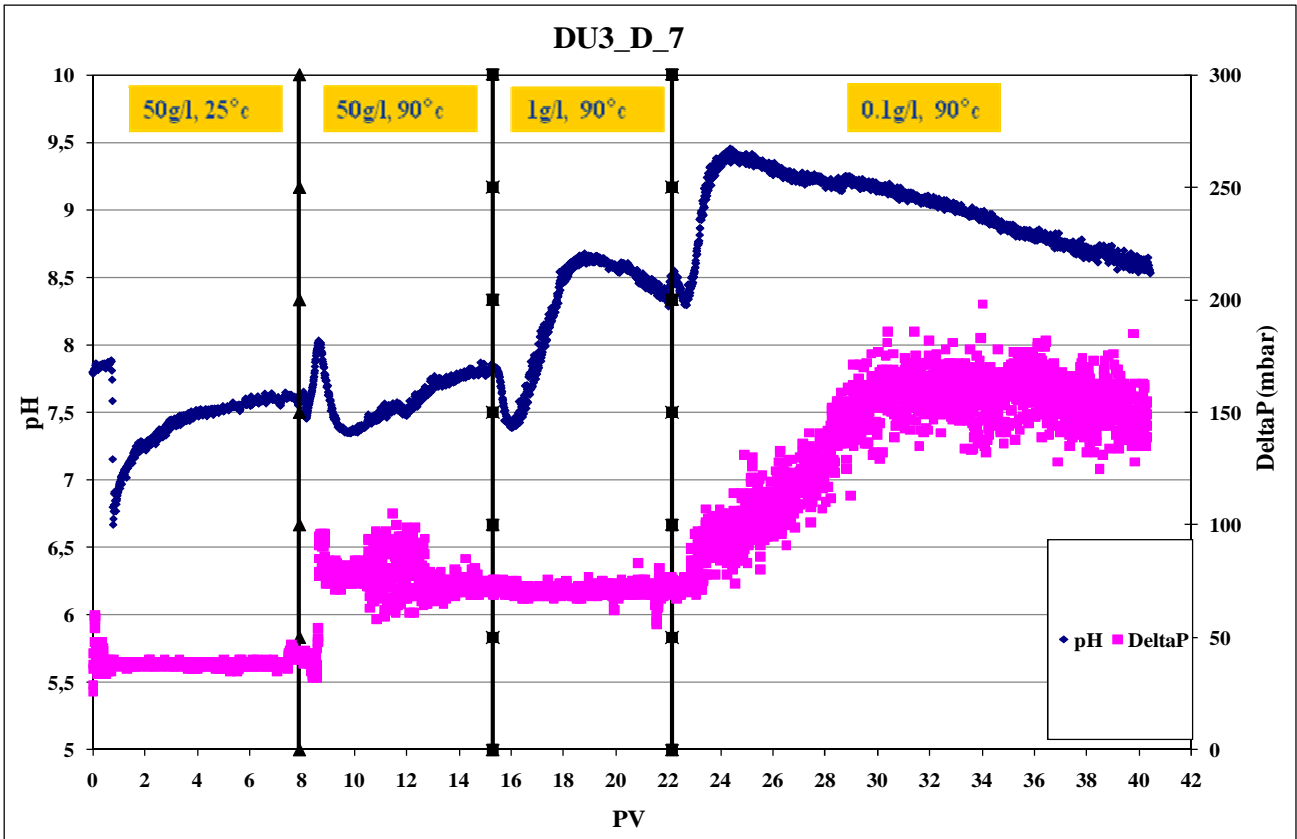


Figure A9 : DU3/D/7: Evolution du pH et de la perte de charge lors des expériences de traçage monophasique.

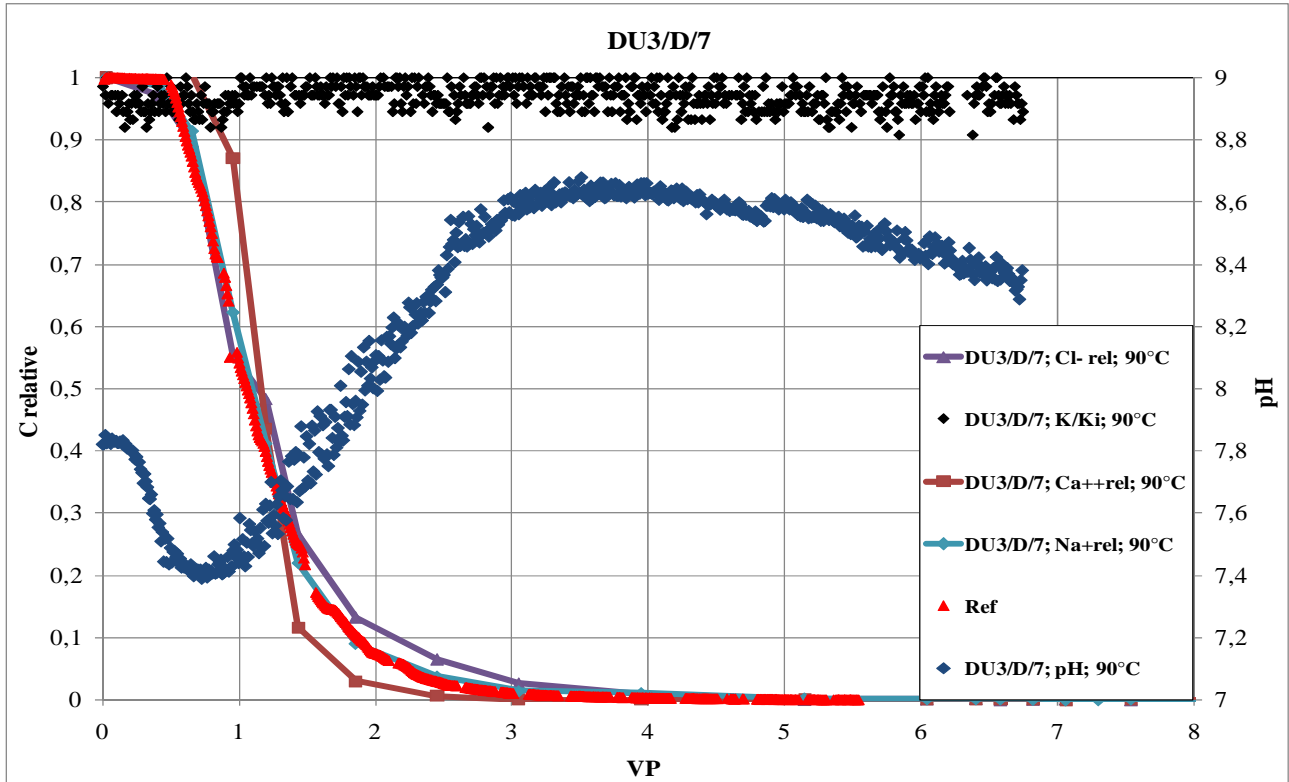


Figure A10 : DU3/D/7: Evolution ionique et du pH lors du traçage monophasique : 50g/l → 1g/l.

## DU3/D/8

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^1$ (mdy)
182,9	7	4	681	20	22,7	---

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4



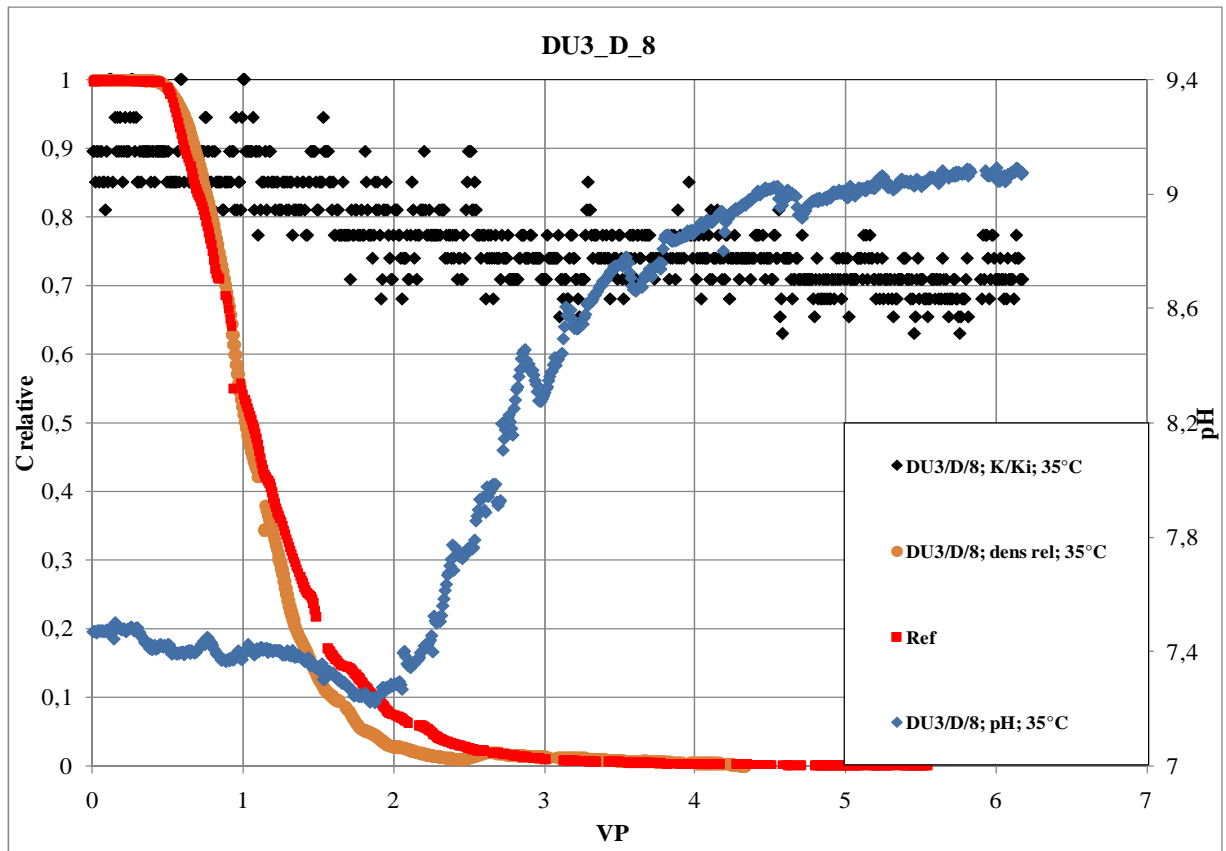
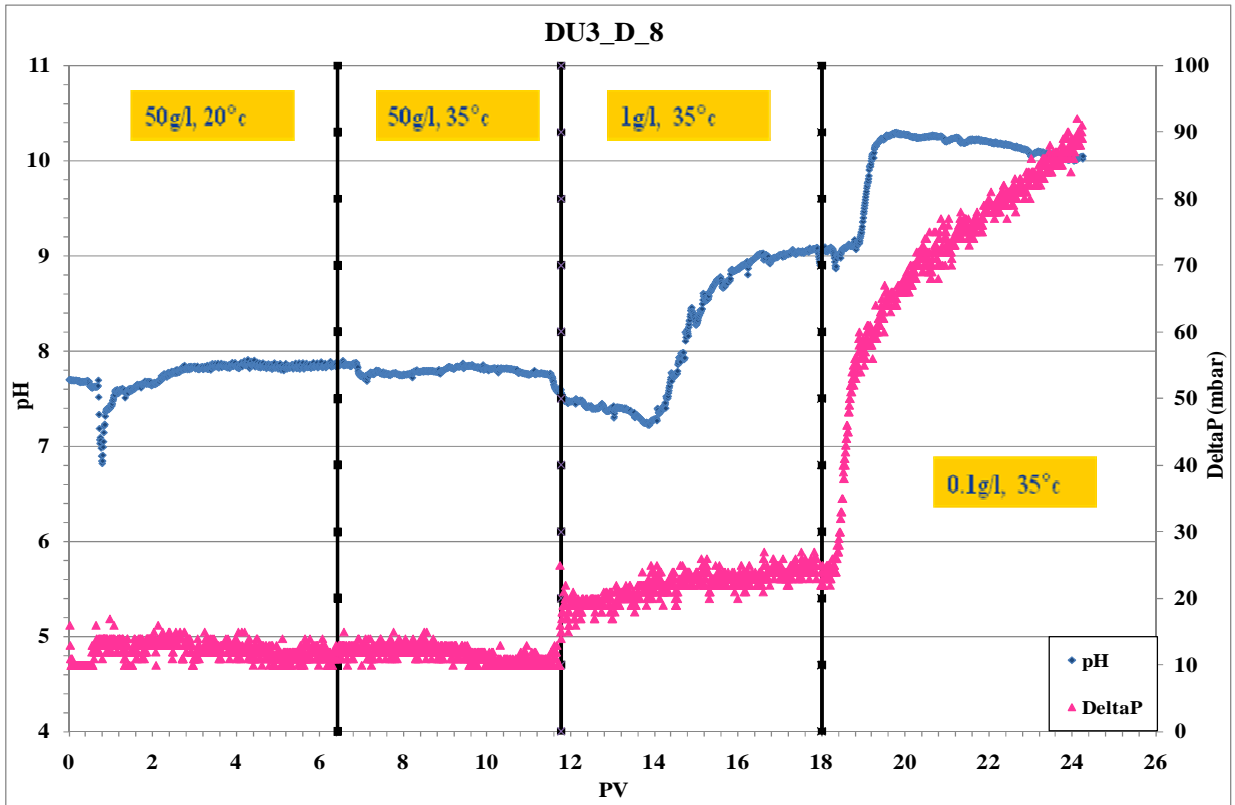


Figure A11 : DU3/D/8 : Evolution des différents paramètres lors des expériences de traçage monophasique



# Balayages tertiaires

Balayages tertiaires (8 echantillons)

## A. Drainage avec pompes volumétriques

Echantillons	1ere huile au contact	Type de pompe	Montage	Température (°C)	μoil (cp)	Débit (ml/h)	Vitesse de front (cm/h)	BT(VPeau)	Sw au BT (%)	Quantité d'huile utilisée (PV)
DU3/0/2	Stock Tank	Pharmacia	Interface eau/huile	35	5,4	2	0,879335012	0,26	46,8	10
DU3/0/4	Stock Tank	Pharmacia	Interface eau/huile	25	8,2	18	8,952729588	0,34	63,6	10
DU3/0/5	Stock Tank	Pharmacia	Interface eau/huile	25	8,2	60	33,39013366	-	-	10
DU3/0/6	Marcol 82	Isco	Interface eau/huile	25	27	36	18,48305463	0,65	47,3	7
DU3/A/3	Stock Tank	Isco	Interface eau/huile	25	8,2	5	2,139242434	0,55	47,5	7
DU3/A/4	Stock Tank	Isco	Interface eau/huile	35	5,4	5	2,4	0,6	42,3	7,5
DU3/D/9	Stock Tank	Isco	Interface eau/huile	25	9,4	5	2,5	0,5	50,5	10
DU3/D/10	Stock Tank	Isco	Interface eau/huile	25	9,4	5	2,4	0,5	53,8	5

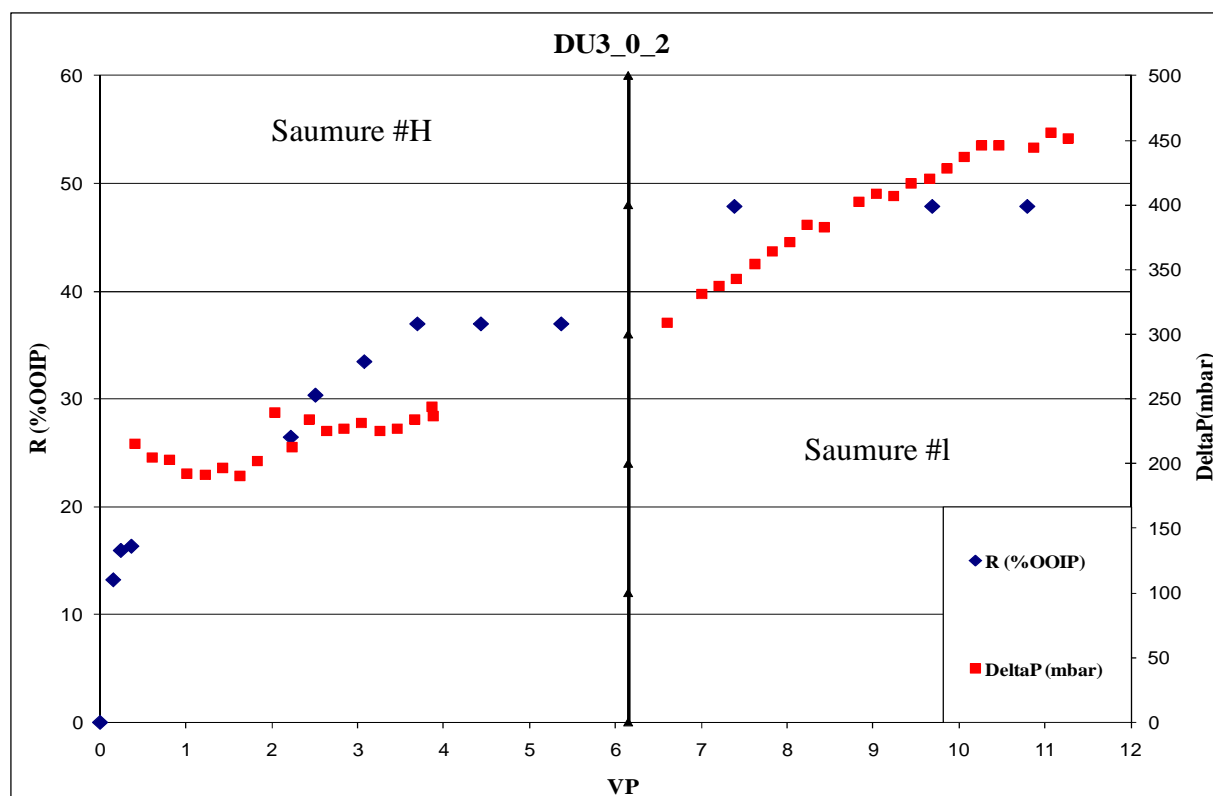
**B. Drainage avec pompes  
à à-coups**

Echantillons	Type de pompe	Montage	Bouchon de Toluène	2e huile au contact	Température (°C)	μoil (cp)	Montées en débit (ml/hr)	Quantité de 2e huile (VP)	Vitesse de front max (cm/h)	Swi finaux (%)	ko1(Swi) mdy	ko2(Swi) mdy	kw1/ko2(Swi)	kw1(Sor) mdy	kw2(Sor) mdy
DU3/0/2	-	-	-	-	-	-	non	-	0,879335012	28,8	81,4 à 35°C	81,7 à 35°C	5,13	5,7	1,7
DU3/0/4	Gilson	Interface eau/huile	oui	Marcol 52	25	8,2	36, 60, 95, 150, 300	447	149,2121598	32,5	120,5 à 35°C	106,3 à 35°C	2,18	-	-
DU3/0/5	Gilson	Interface eau/huile	oui	Marcol 52	25	8,2	95, 150, 300	404	166,9506683	36,4	349 à 60°C 250 à 35°C	241 à 60°C 249,5 à 35°C	0,55	36,4	36,4
DU3/0/6	Gilson	Interface eau/huile	oui	Stock Tank	25	27	60, 300	154	154,0254553	29,8	6,5 à 35°C	76,5 à 35°C	2,81	3,5	5,3
DU3/A/3	Gilson	Interface eau/huile	-	Stock Tank	25	8,2	60, 300	76	128,3545461	30,5	72 à 30°C	67,5 à 35°C	0,81	-	-
DU3/A/4	Gilson	Interface eau/huile	-	Stock Tank	35	5,4	60, 300	22	142,1	30,7	35 à 35°C 132 à 60°C	107 à 60°C	1,01	-	-
DU3/D/9	Gilson	Interface eau/huile	-	Stock Tank	25	9,4	60, 300	25	148,3	30,8	259,6 à 90°C (erroné)	475 à 90°C	0,81	-	-
DU3/D/10	Gilson	Interface eau/huile	-	Stock Tank	25	9,4	60, 300	32	143,8	33	239,4 à 35°C	236 à 60°C	1,89	-	-

## DU3/0/2

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^I$ (mdy)
177,9	7	4	825	18,1	20,5	419

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	$P_{\text{atm}}$

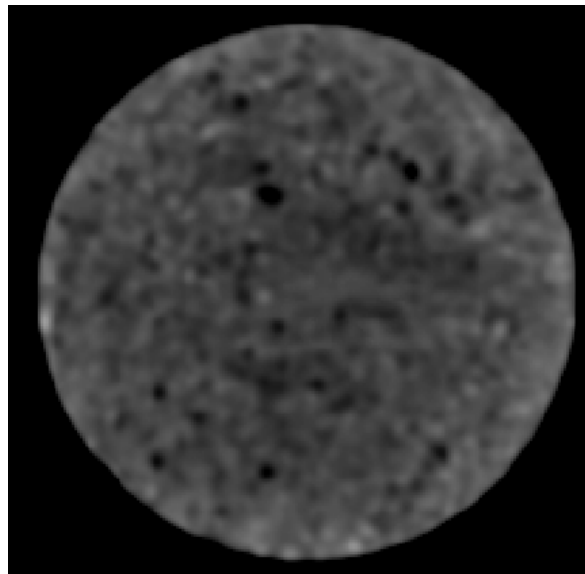


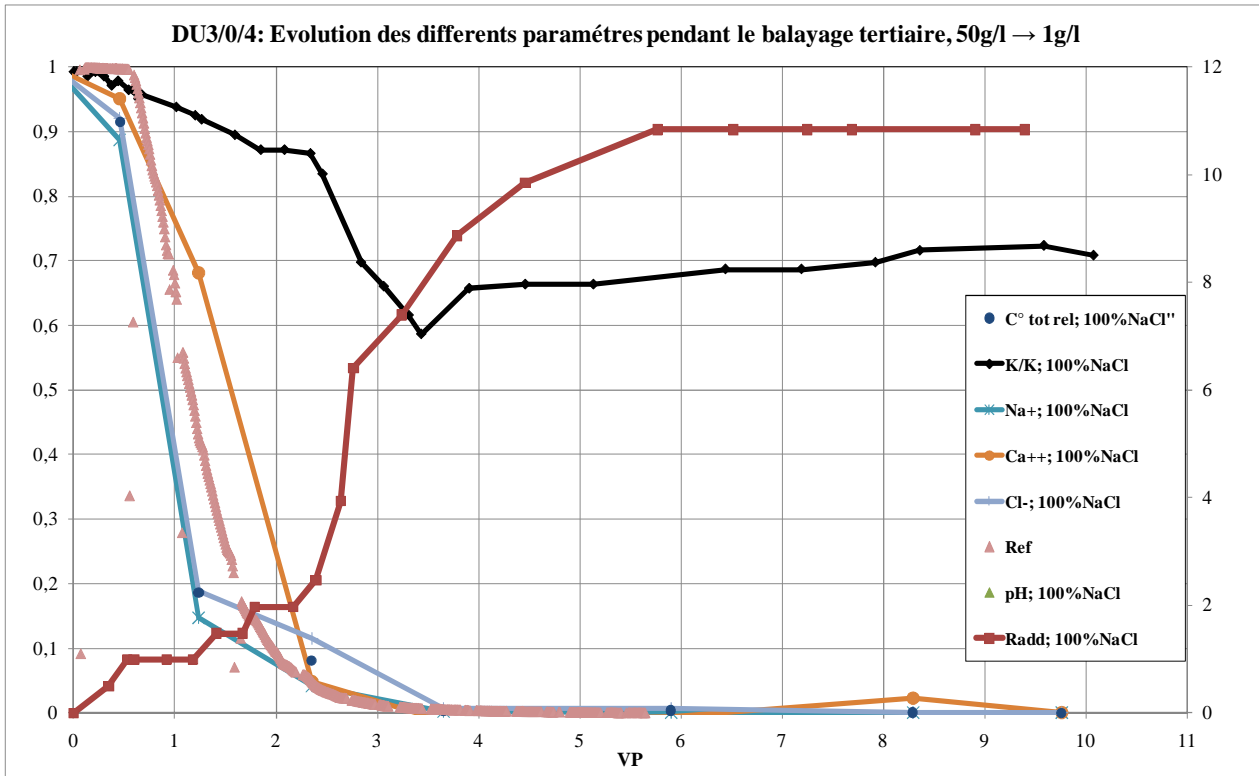
**Figure A12** : DU3/0/2 : Taux d'huile récupérée pendant l'expérience de balayage tertiaire et évolution de la perte de charge.

## DU3/0/4

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^1$ (mdy)
182,9	7	4	553	16	18,1	232

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4



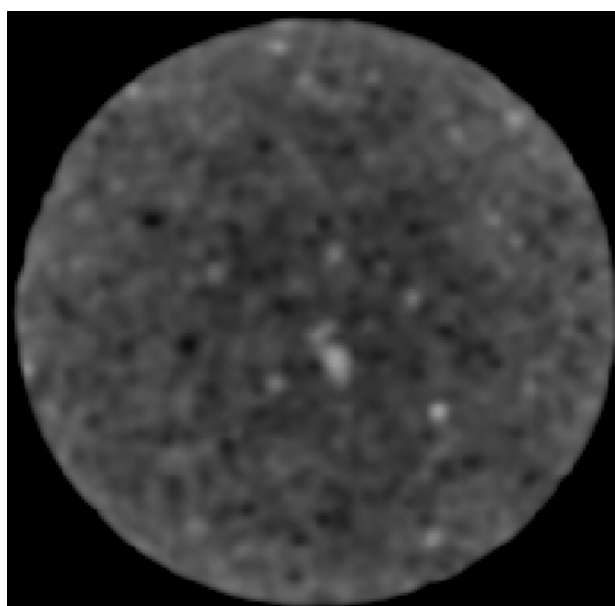


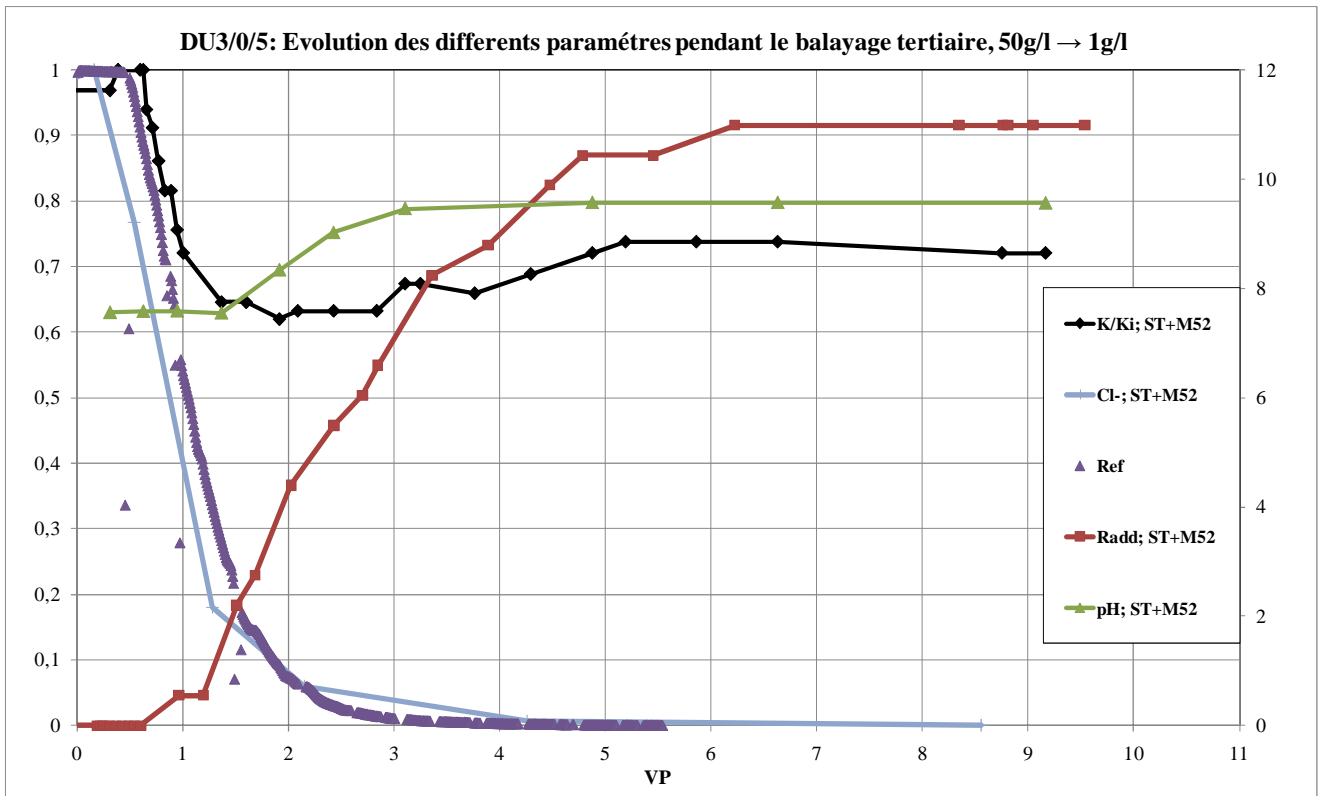
**Figure A13 :** DU3/0/4: Evolution des différents paramètres lors du balayage tertiaire : 50g/l → 1g/l.

## DU3/0/5

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^1$ (mdy)
181	7	4	681	14,3	16,4	139

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4



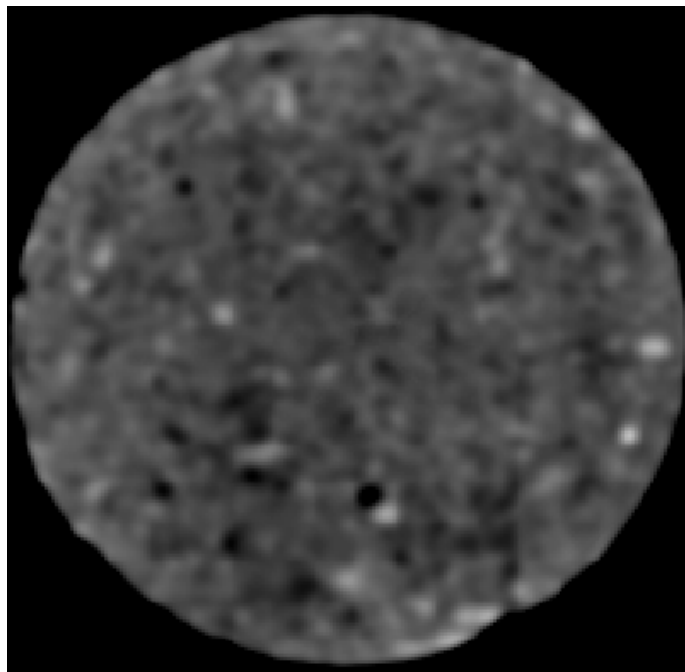


**Figure A14 :** DU3/0/5: Evolution des différents paramètres lors du balayage tertiaire : 50g/l → 1g/l.

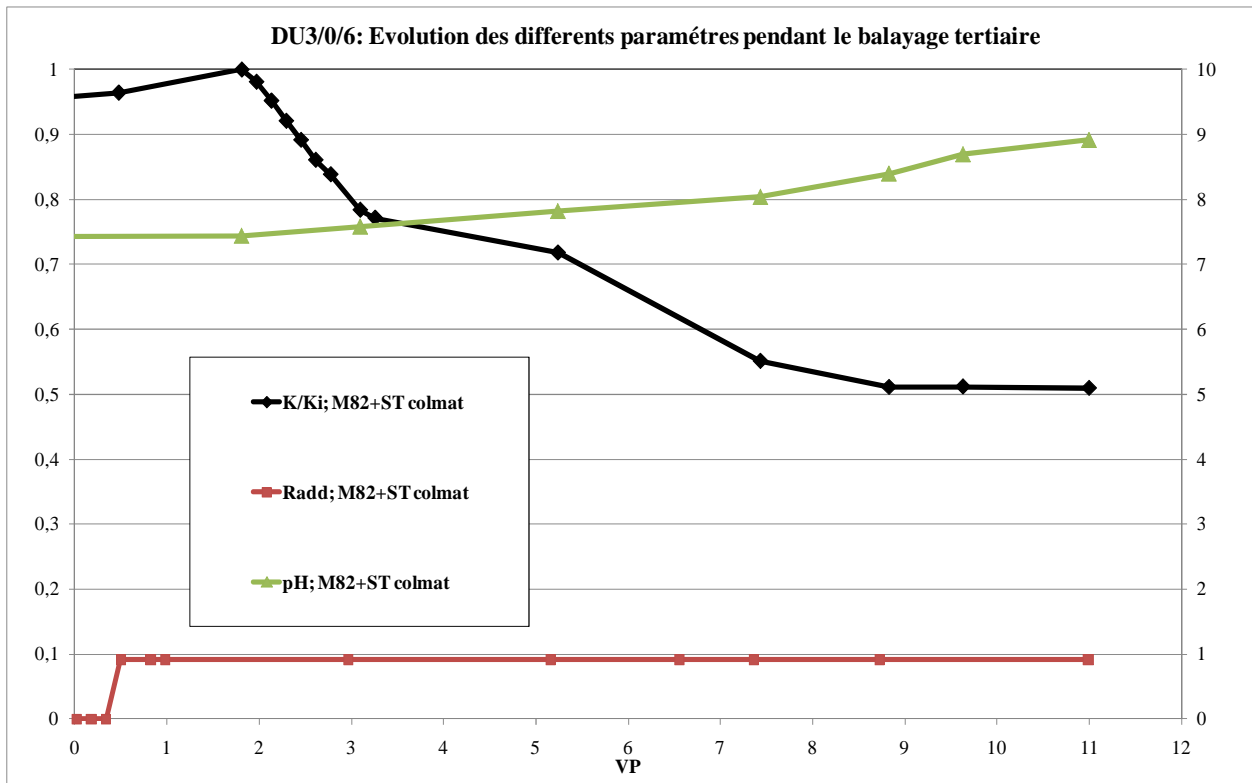
## DU3/0/6

$M_{s\acute{e}che}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^{-1}$ (mdy)
180,4	7	4	756	15,9	18,1	215

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4





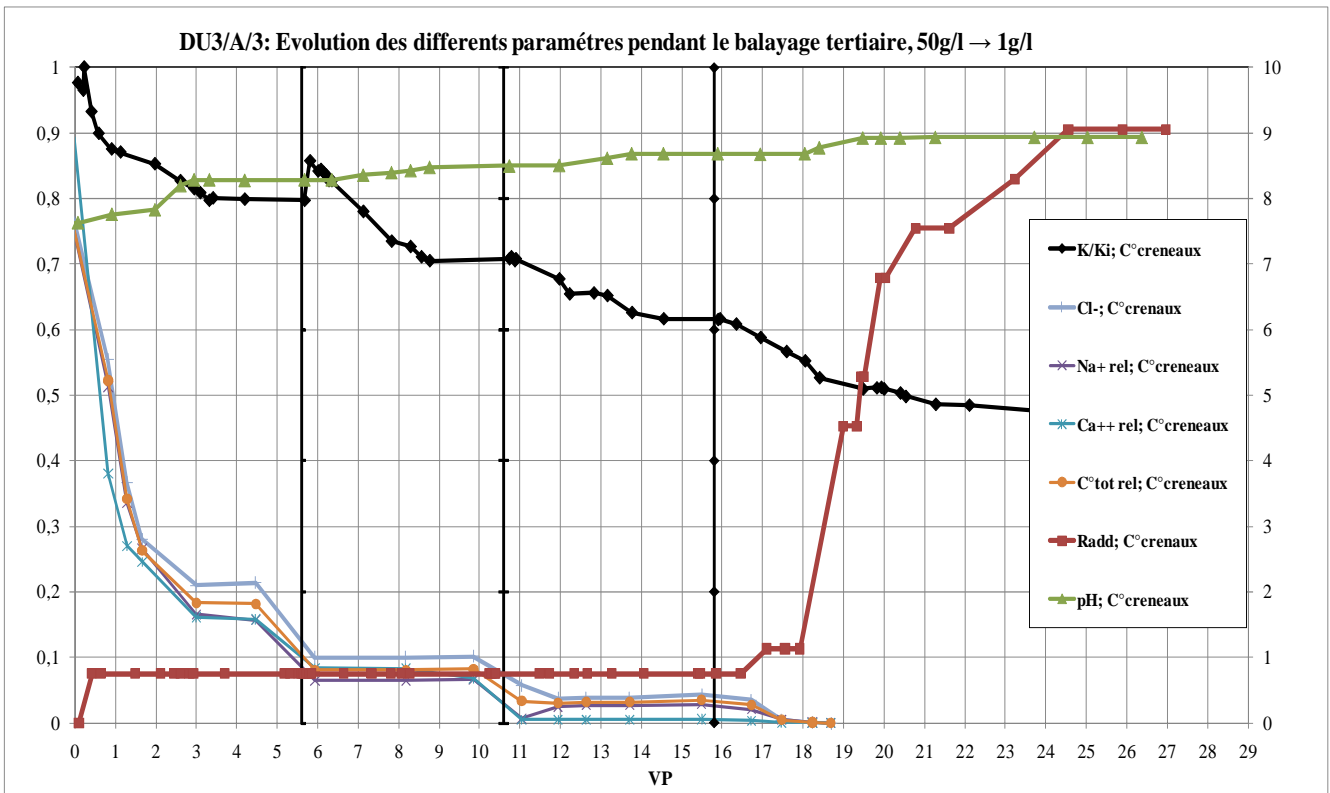


**Figure A15 :** DU3/0/6: Evolution des différents paramètres lors du balayage tertiaire : 50g/l → 1g/l.

## DU3/A/3

$M_{s\acute{e}che}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w$ (mdy)
184,1	7	4	468	18,9	21,5	54,8

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4



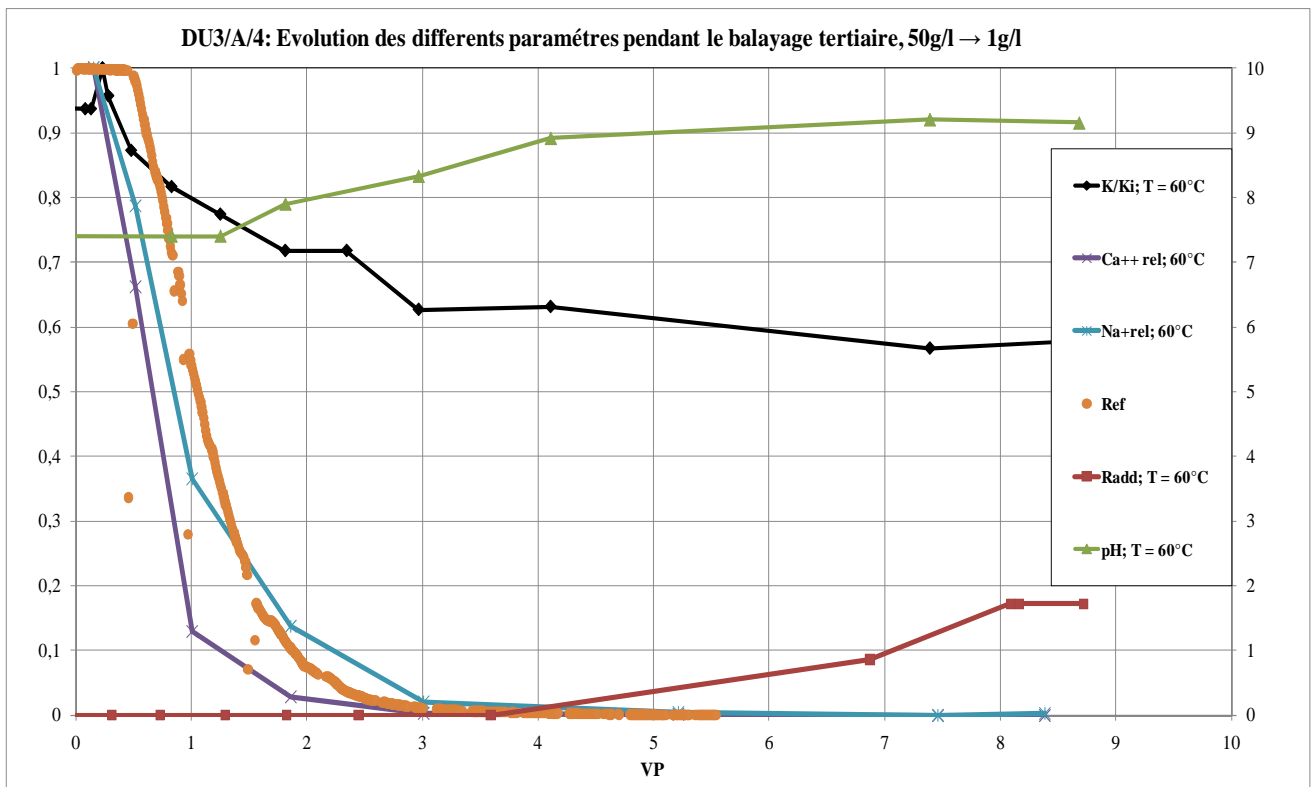
**Figure A16 :** DU3/A/3: Evolution des différents paramètres lors du balayage tertiaire : 50g/l → 1g/l.

## DU3/A/4

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^1$ (mdy)
184,1	7	4	426	17,1	19,2	109,0

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4





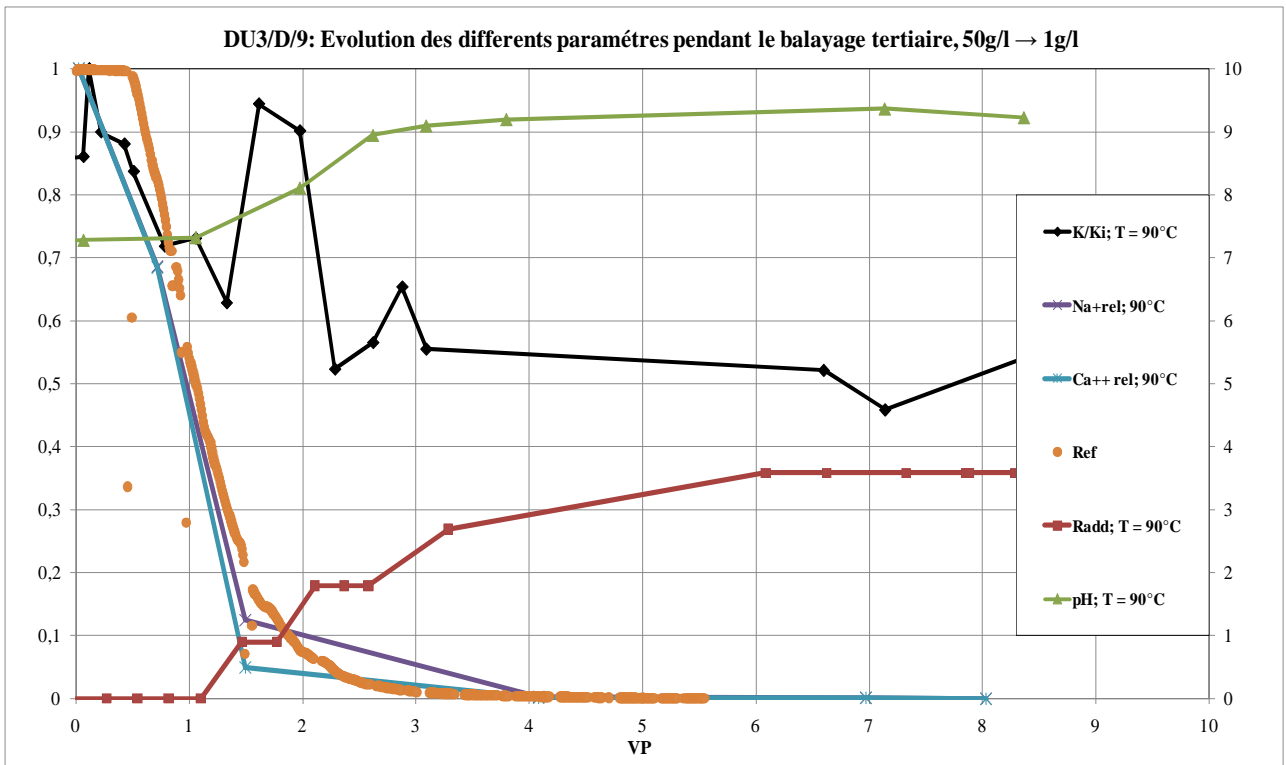
**Figure A17 :** DU3/A/4: Evolution des différents paramètres lors du balayage tertiaire : 50g/l → 1g/l.

## DU3/D/9

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^1$ (mdy)
181,4	7	4	797	16,1	18,3	385

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4





**Figure A18:** DU3/D/9: Evolution des différents paramètres lors du balayage tertiaire : 50g/l → 1g/l.

## DU3/D/10

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w$ (mdy)
185,4	7	4	729	16,6	18,8	446

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4



# Balayage secondaire

## Balayages secondaires (1 échantillon)

### A. Drainage avec pompes volumétriques

Echantillons	Nature de l'huile	Type de pompe	Montage	Température (°C)	$\mu$ oil (cp)	Q(ml/h)	Vitesse de front (cm/h)	BT(Vpeau)	Sw au BT (%)	Quantité d'huile utilisée (PV)
DU3/A/6	Stock Tank	Isco	Interface eau/huile	25	8,2	5	1,850693455	0,43	49,2	6

### B. Drainage avec pompes à à-coups

Echantillons	Type de pompe	Montage	Bouchon de Toluène	2e huile au contact	Température (°C)	$\mu$ oil (cp)	Montées en débit (ml/hr)	Quantité de 2e huile (VP)	Vitesse de front max (cm/h)	Swi finaux (%)	ko1(Swi) mdy	ko2(Swi) mdy	kw1/ko2(Swi)	kw1(Sor) mdy	kw2(Sor) mdy
DU3/A/6	Gilson	Interface eau/huile	-	Stock Tank	25	8,2	60, 300	25	143,8189492	30,7	56 à 25°C 195 à 60°C	83 à 35°C	0,98	-	-



# Balayage secondaire

DU3/A/6

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^1$ (mdy)
185,7	7	4	468	17	19,3	81,6

pH (Saumure #H)	pH (Saumure #I)	$P^\circ$ (bar)
---	---	4



# Test de mouillabilité

Test de mouillabilité (1 échantillon)

## A. Drainage avec pompes volumétriques

Echantillons	Nature de l'huile	Type de pompe	Température (°C)	μoil (cp)	Débit (ml/h)	Vitesse de front (cm/h)	BT(VPeau)	Sw au BT (%)	Quantité d'huile utilisée (PV)	Swi finaux		
DU3/0/3	Stock Tank	Pharmacia	35	5,4	2,2	1,144284973	0,52	51	6	32,5		

## B. Drainage avec pompes à à-coups

Echantillons	Type de pompe	Montage	Bouchon de Toluène	2e huile au contact	Température (°C)	μoil (cp)	Montées en débit (ml/hr)	Quantité de 2e huile (VP)	Vitesse de front max (cm/h)	Swi finaux (%)	ko1(Swi) mdy	ko2(Swi) mdy	kw1/ko2(Swi)	kw1(Sor) mdy	kw2(Sor) mdy
DU3/0/3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32,5	26 à 35°C	9,4 à 35°C	13	-	-

# Test de mouillabilité

**DU3/0/3**

$M_{\text{séche}}$ (g)	L(cm)	D(cm)	$k_g$ (mdy)	VP(ml)	$\Phi$ (%)	$k_w^1$ (mdy)
183,3	7	4	600	15,3	17,4	130

pH (Saumure #H)
---