



ANALYSE DE CERTAINS MINÉRAUX ARGILEUX UTILISÉS À LA PRÉPARATION DES FLUIDES DE FORAGE ÉCOLOGIQUES♦

Floarea Manea¹, Michel Troquet^{2*}, Lazar Avram¹

¹*Oil-Gas University of Ploiesti, Bd. Bucuresti, 39, Ploiesti, Romania*

²*Ecole Polytechnique de Marseille,*

E-mail: Michel.Troquet@polytech.univ-mrs.fr, Tel. : +04 91 05 44 36

Abstract: In this paper work we characterize clay minerals that are used in the preparation of ecological drilling fluids. The chemical composition of the clay minerals is determined by emission spectral analysis and by atomic absorption spectrophotometry. To characterize the clay minerals from the mineralogical and structural point of view we used thermal analysis, IR spectral analysis and X-ray diffraction method. The analysis' result is a criterion for choosing clay minerals that have to ensure a good stability to ecological drilling fluids.

Key words: *clay minerals, drilling fluids, ecology, analytical methods*

Résumé : Ce travail caractérise les minéraux argileux qui sont utilisés à la préparation des fluides de forage écologiques. La composition chimique des minéraux argileux est établie par l'analyse spectrale d'émission et par spectrophotométrie d'absorption atomique. Pour caractériser les minéraux argileux du point de vue minéralogique et structurel on a également utilisé l'analyse thermique, l'analyse spectrale IR et la méthode de diffraction de rayons X. Le résultat de ces analyses constitue un critère pour le choix des minéraux argileux qui doivent assurer une stabilité optimale aux fluides de forage écologiques.

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

Mots clé : *minéraux argileux, fluides de forage, écologie, méthodes d'analyse.*

INTRODUCTION

La connaissance de la composition chimique et de la structure minéralogique des argiles est nécessaire pour leur utilisation dans diverses branches industrielles et dans d'autres domaines où les roches argileuses représentent le principal terrain de fondation de la majorité des constructions et constituent le sous-sol des grandes surfaces agricoles et forestières. En même temps les minéraux argileux constituent un apport fondamental dans la préparation des fluides de forage écologiques.

La complexité chimique structurale des minéraux argileux nécessite l'utilisation de méthodes d'analyse de grande finesse, telles les spectroscopies de rayons X, la spectrométrie infrarouge, les analyses thermiques, la spectrophotométrie d'absorption atomique, la microscopie électronique.

La corrélation des résultats de deux ou plusieurs méthodes d'analyse conduite à l'élimination des éventuelles erreurs dans l'interprétation de la caractérisation chimique minéralogique des argiles étudiées [1]. Ce mode d'investigation s'impose aussi parce que les minéraux argileux représentent un groupe relativement homogène des phyllosilicates, caractérisé par des analogies structurales évidentes, qui leur confèrent des propriétés physiques et chimiques semblables, dépendantes de cette structure [2].

Les difficultés dans l'analyse des minéraux argileux sont liées au fait que, même si les minéraux argileux sont caractérisés par une occurrence particulièrement large dans l'écorce terrestre, ils n'apparaissent que très rarement à l'état pur, étant contaminés par les carbonates, les substances organiques, les oxydes et les hydroxydes. C'est pourquoi l'analyse chimique doit être comparée à l'analyse à rayons X ou avec l'analyse spectrale [3].

METHODES EXPERIMENTALES

Les minéraux argileux analysés ont été repérés ainsi : l'échantillon 1 représente un minéral argileux formé en faciès pélagique, dans des conditions de petite profondeur d'eau avec du matériel sédimentaire qui provient de l'altération, dans des conditions de climat chaud, de certaines îles qui traversaient la mer sénonienne, et l'échantillon 2 est une bentonite formée dans les conditions d'une activité volcanique. L'échantillon 1 a été prélevé dans la localité de Breaza, département de Prahova et l'échantillon 2 à Gurasada, département de Hunedoara, Roumanie.

Les échantillons argileux ont été recueillis dans des conditions expérimentales évitant la contamination. Pour l'analyse, ils ont été moulus, traités dans un mortier d'agate et tamisés, de sorte que la phase solide argileuse ait une granulation en dessous de 50 µm.

L'analyse préliminaire de la composition chimique des minéraux argileux est effectuée par des déterminations semi quantitatives à l'aide d'un spectrographe PGS 2 Zeiss à réseau plan. Le spectrographe PGS 2 Zeiss à réseau plan est utilisé pour l'analyse spectrale d'émission dans le domaine visible, ultraviolet et proche infrarouge.

L'échantillon analysé contient un mélange en rapport de masse 1 : 1 poudre sèche d'argile et graphite. Il est introduit dans le creuset en graphite cylindrique de 6 mm de diamètre et de 4 mm de profondeur. L'intensité d'alimentation est de 10 A, le temps d'exposition de 240 s.

Pour déterminer la composition cationique des minéraux argileux les échantillons ont été désagrégés sous pression avec un mélange d'acide fluorhydrique à 38 % et d'acide chlorhydrique à 36%, puis analysés par la méthode spectrophotométrique d'absorption atomique avec un spectrophotomètre SP 90 A UNICAM.

La caractérisation minéralogique des argiles est effectuée par l'analyse thermique à l'aide d'un dérivatographe Q 1500 D (MOM). La masse de l'échantillon est de 1026 mg, la vitesse de chauffage 10 °C/min, le creuset est en platine et la référence de l'argile calcinée [4].

L'analyse diffractométrique à rayons X complète la caractérisation structurale minéralogique des argiles et présente l'avantage d'une détermination rapide, précise, et non destructive. Pour déterminer la structure des argiles par cette technique, la méthode des poudres orientées avec un diffractomètre DRON 1 a été choisie. Les conditions de travail sont : radiation $K_{\alpha 1}$ de la cathode de Cu, longueur d'onde $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$, vitesse de rotation 1°/min, constante de temps 20, échelle de l'intensité de la radiation diffractée 100 div = 50 imp/s, différence de potentiel appliquée au tube roentgen 28 kV et intensité 30 mA.

Enfin la structure et la composition chimique minéralogique des argiles étudiées a été déterminée en utilisant la méthode spectroscopique d'absorption infrarouge. Les déterminations sont effectuées avec un spectromètre UR-25 sur des échantillons en pastille de KBr, sur un intervalle de fréquence compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'analyse spectrale d'émission semi-quantitative donne l'intensité relative des lignes spectrales pour quelques éléments chimiques présents dans les deux types de minéraux argileux (tableau 1).

Tableau 1. L'analyse spectrale des échantillons d'argile

Elément chimique	Longueur d'onde, Å	Intensité des raies		Estimation de la participation (%) *
		Echantillon 1	Echantillon 2	
Si	2577,13	10,2	13,3	< 30
Al	3050,079	10,7	13,2	30
Na	3302,9	7,3	4,6	1
K	3446,722	8,7	4,6	1
Ca	3181,275	7,5	15,6	1
Mg	2778,288	15,6	17,7	0,3
Fe	2479,776	14,1	8,8	1
Mn	2933	12,4	10,5	0,3
Ba	3071,6	4,5	2,2	1

L'échantillon 2 a un squelette en silicates d'aluminium plus riche que l'échantillon 1. Les éléments sodium, potassium, fer, manganèse et baryum se trouvent en quantité plus

grande dans l'échantillon argileux 1, alors que l'échantillon 2 est plus riche en calcium et magnésium.

Pour connaître plus précisément la composition élémentaire des argiles, il a été nécessaire de procéder à une analyse spectrophotométrique d'absorption atomique. Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2. Composition chimique des minéraux argileux

Elément	Echantillon 1		Echantillon 2	
	mEq/100 g	g/100 g	mEq/100 g	g/100 g
Na	71,61	1,647	131,61	3,027
K	136,12	5,308	18,51	0,721
Ca	17,5	0,350	55,71	1,116
Mg	117,5	1,428	122	1,483
Al	635,53	5,719	473,53	4,261
Fe	281,25	7,875	145,50	4,074
Mn	2,14	0,059	1,04	0,028
Ba	11,24	0,772	9,48	0,651
Li	12,17	0,084	11,3	0,078
Pb	0,62	0,064	1,06	0,109
Si	3706,6	52,051	4091,33	57,454
Rapport Si/Al	5,83	9,22	8,64	11,13

L'analyse spectrophotométrique d'absorption atomique confirme les résultats qualitatifs de l'analyse spectrale d'émission pour la plupart des éléments et donne les quantités précises de chaque élément, aussi bien que le calcul du rapport Si/Al.

L'analyse thermique est nécessaire pour identifier le type de minéraux composants les argiles. Dans les figures 1 et 2 sont présentées les courbes thermiques de ces deux argiles. L'analyse thermique de l'échantillon 1 montre la présence de l'illite (endotherme à 100 °C) et du chlorite comme minéraux constitutifs prépondérants et de la montmorillonite, alors que la courbe ATD de l'échantillon 2 met en évidence la présence de vermiculite à l'endotherme double sur l'intervalle de température 100-200 °C, de la montmorillonite et de l'illite. Le grand nombre d'exothermes montre la présence de plusieurs minéraux dans l'argile analysée, tandis que l'aspect des exothermes fournit des informations concernant la cristallinité de l'échantillon argileux. Les exothermes bien marqués impliquent une forte cristallinité et correspondent à une croissance de poids sur la courbe TG ce qui témoigne d'une réorganisation structurale du minéral argileux par le changement de l'état d'oxydation des éléments constitutifs, comme les métaux de transition.

La deuxième endotherme de la courbe ATD est assez large et est caractérisée par deux valeurs : 625 °C et 635 °C. Dans cet intervalle de température il y également une perte de poids de 3 à 4 %, ce qui correspond à un processus de déhydroxylation et d'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Après cette courbe ATD on peut observer une large zone qui correspond à un effet exotherme jusqu'à 900 °C, où il y a une nouvelle restructuration du réseau. L'élimination des groupes OH va continuer même aux plus grandes températures ; on peut ainsi observer une endotherme à 900 °C.

L'analyse thermique de l'échantillon 2 montre une double endotherme sur la courbe ATD, dans l'intervalle de température de 100-200 °C, ce qui correspond aux minéraux

argileux du groupe de la vermiculite. Il est impossible de mettre en évidence ce type de minéral par d'autres méthodes. La deuxième endotherme de la courbe ATD de 750 °C correspond à une perte de poids sur la courbe TG qui confirme la perte des groupes hydroxyles. La troisième endotherme qui apparaît sur la courbe ATD à 800 °C est moins développée que dans l'échantillon 1 et correspond aux vermiculites et aux illites. Ainsi, les exothermes très nets prouvent une grande stabilité cristalline du minéral, par contre, les exothermes plates et étendues sur un long intervalle de température, correspondent aux minéraux qui ont perdu leur cristallinité. De même lorsque l'effet exothermique observé sur la courbe ATD correspond à un accroissement en poids sur la courbe TG, cela implique une réorganisation structurale de la composition de l'échantillon argileux avec des processus d'oxydation des éléments constitutifs. Les minéraux mis en évidence par l'analyse thermique ont été confirmés par l'analyse de la diffraction de rayons X (fig. 3). Les diffractogrammes de ces deux échantillons donnent des informations structurales, tant en ce qui concerne les monominéraux que les inter stratifications.

Dans le diffractogramme de l'échantillon 1 apparaît l'inter stratification illite/ chlorite/ montmorillonite ou (I+C+M) aux valeurs suivantes des réflexes basales: $d(002) = 21,43 \text{ \AA}$, $d(003) = 14,52 \text{ \AA}$, $d(004) = 10 \text{ \AA}$, $d(006) = 7,04 \text{ \AA}$, $d(008) = 5,37 \text{ \AA}$, $d(010) = 4,41 \text{ \AA}$, $d(012) = 3,80 \text{ \AA}$, et, dans le diffractogramme de l'échantillon 2 sont présents les monominéraux tels que : corrensite à une très forte valeur du réflexe basal $d(002) = 14,71 \text{ \AA}$, harmotone avec une grande intensité du réflexe $d(003) = 4,03 \text{ \AA}$ et - quartz $d(009) = 3,30 \text{ \AA}$. La teneur en illite de l'échantillon 1 est confirmée par la très forte intensité des réflexes $d(001) = 10 \text{ \AA}$, $d(002) = 4,41 \text{ \AA}$ et $d(003) = 3,32 \text{ \AA}$.

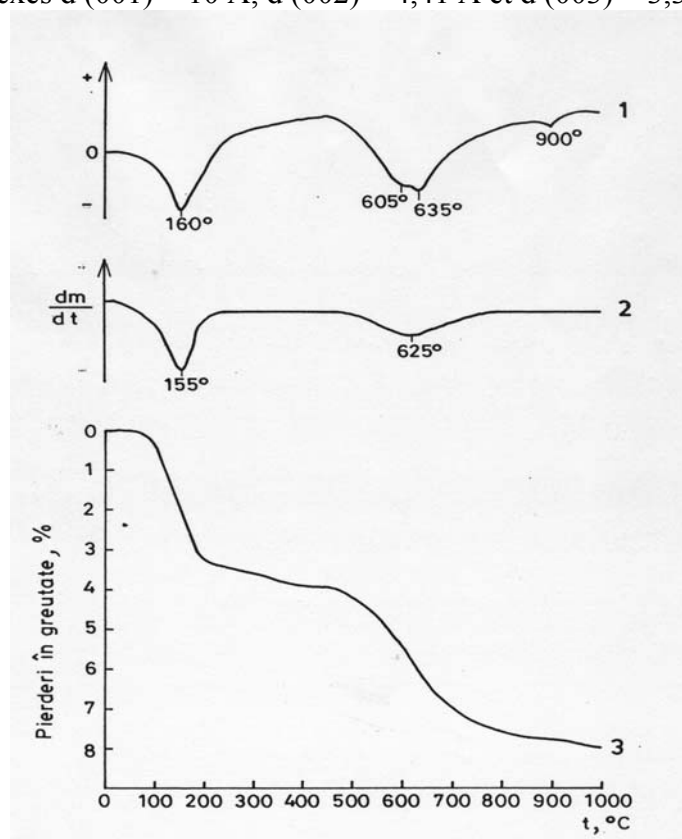


Figure 1. Courbes thermiques ATD (1), DTG (2), et TG (3) de l'échantillon d'argile 1

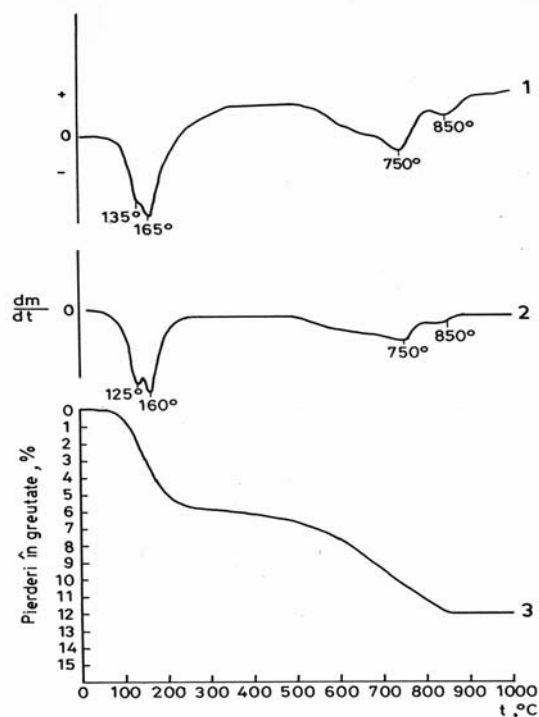


Figure 2. Courbes thermiques ATD (1), DGT (2), et TG (3) de l'échantillon d'argile 2

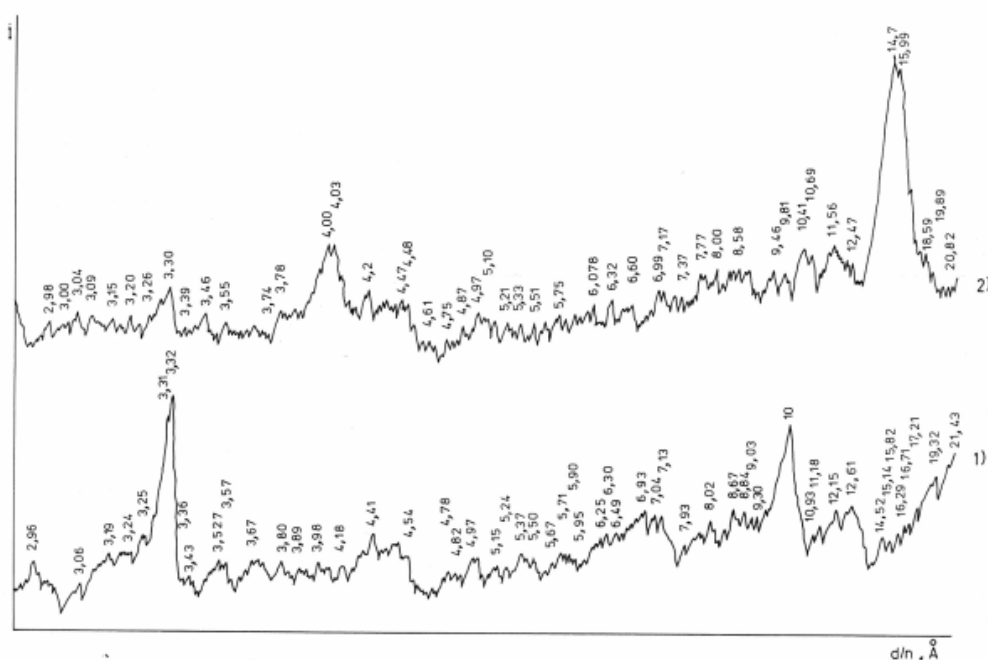


Figure 3. Diffractogrammes de rayons X des minéraux argileux :
1) échantillon 1; 2) échantillon 2

Les spectres IR des échantillons d'argile établissent les positions d'échange ionique des minéraux qui peuvent se manifester en présence des électrolytes et informent sur leur capacité d'hydratation.

Dans les spectres IR (fig. 4), la bande dans le domaine $\nu = 450 \text{ cm}^{-1}$, liaison ionique Al-O, spécifique de l'illite, est observée pour les deux échantillons, mais avec des valeurs de l'intensité différentes. Elle est plus intense dans l'échantillon 1 que dans l'échantillon 2, ce qui confirme la présence de l'illite en plus grande quantité.

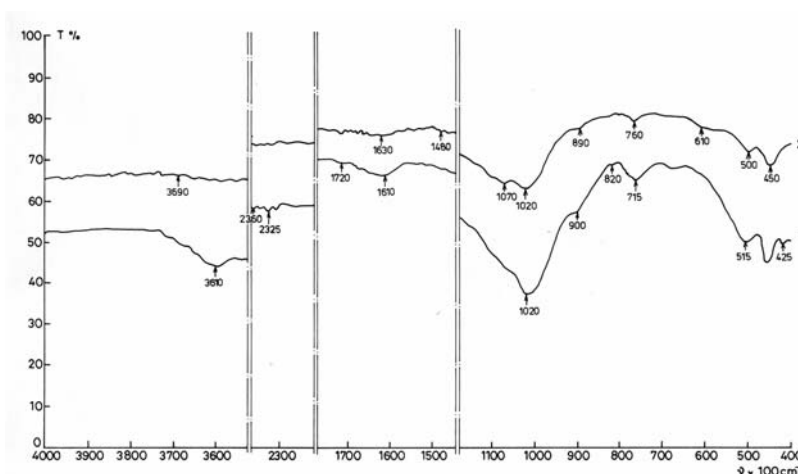


Figure 4. Spectres IR ($\nu = 400-4000 \text{ cm}$) des minéraux argileux :
1) échantillon 1 ; 2) échantillon 2

La vibration de la liaison Si-O à la fréquence de 1020 cm^{-1} est plus intense dans l'échantillon 1 que dans l'échantillon 2. La double inflexion de cette bande indique la présence des minéraux tri octaédriques (première inflexion) et des minéraux bi octaédriques (la deuxième inflexion). Les groupements OH appartenant à l'eau absorbée en inter couche sont également mis en évidence dans la bande d'absorption à $1610 - 1630 \text{ cm}^{-1}$, avec une intensité plus grande dans l'échantillon 1, ce qui suppose une capacité d'échange anionique plus grande dans ce cas. La présence de certains minéraux argileux à structure cristalline dans l'échantillon 1 est confirmée par la bande du domaine $\nu = 2320 - 2340 \text{ cm}^{-1}$.

La capacité d'absorption inter couche de l'eau est confirmée dans l'échantillon 1, par la bande d'absorption à 3610 cm^{-1} qui est plus intense. Ceci explique la propriété de gonflage plus accentuée de cette argile.

CONCLUSIONS

Pour choisir les minéraux argileux dans différents domaines d'utilisation on doit connaître leur structure minéralogique, aussi bien que leur composition chimique et, dans ce but, il faut utiliser différentes méthodes d'analyse.

Selon les propriétés des minéraux argileux sollicités pour chaque domaine d'utilisation, on doit appliquer deux ou plusieurs méthodes d'analyse car un nombre trop petit d'investigations ne peut pas établir une caractérisation complète. L'application d'une seule méthode définit seulement un aspect et il doit être confirmé à l'aide des autres méthodes. Le plus souvent les méthodes d'analyse se complètent.

REFERENCES

1. Jeffery, P.G. : *Méthodes chimiques d'analyse des roches*, Edition Technique, Bucarest, **1983**.
2. Matei, L. : *Argiles pannoniennes de Transylvanie*, Edition de l'Académie RSR, Bucarest, **1983**.
3. Manea, F. : *Echanges d'ions naturels dans les gisements pétrolières et leur échange ionique avec les eaux d'injection*. Thèse de doctorat, Bucarest, **1985**.
4. Manea, F. : Revue Roumaine de Pétrole, **1994**, 1 (2), 184-190.
5. Manea, F. : Revue Roumaine de Pétrole, **2001**, 8 (4), 20-24.
6. Manea, F. : Revue Roumaine de Chimie, **55** (7), 473-477.
7. Avram, L., Troquet, M., Troquet, J.: Bioremedierea. *Monitorul de Petrol si Gaze*, Bucuresti, **2003**, 12 (22)