

RMN DU DEUTÉRIUM SUR DES SUSPENSIONS. APPLICATION À UNE BOUE DE FORAGE. ÉTUDE EN TEMPÉRATURE ET EN FRÉQUENCE D'UNE ARGILE À GRANDS FEUILLETS

M. LETELLIER

CNRS¹

La mesure du temps de relaxation transversal T_1 en fonction de la concentration permet de déterminer la surface hydrophile mouillée d'une suspension, à condition de connaître le T_1 de surface. De même, la mesure de T_1 en fonction du temps permet de déterminer les variations de surface lors d'une réaction lente telle que la prise d'une boue de forage, simulée par un mélange bentonite/ciment/eau lourde. L'avantage d'utiliser la résonance du deutérium est que sa relaxation dépend peu de la présence d'impuretés paramagnétiques ou de l'existence de mouvements moléculaires dans des espaces confinés, comme il est montré sur une argile à grands feuillets, la montmorillonite. Celle-ci est étudiée en fonction de la température, ce qui permet de mesurer, sans modifier la suspension, le T_1 de surface.

DEUTERIUM NMR ON SUSPENSIONS APPLIED TO
DRILLING MUD. A TEMPERATURE AND FREQUENCY
STUDY OF LARGE STRATUM SHALE

Measuring transverse T_1 relaxation times as a function of concentration provides a determination of the hydrophilic surface, wetted with a suspension, as long as the surface relaxation T_1 is known. Likewise, measuring T_1 over time provides a determination of the surface variations during a slow reaction such as when drilling mud sets, which is simulated by a mixture of bentonite, cement and heavy water. Deuterium resonance measurements have the advantage that the relaxation depends little on the presence of paramagnetic impurities or molecular motion in a confined space, which has been demonstrated using a large stratum shale, montmorillonite. This shale has been studied as a function of temperature, which makes it possible to measure the surface relaxation T_1 without modifying the suspension.

(1) Centre de recherche sur la matière divisée,
Université d'Orléans, 1 bis, rue de la Férollerie
45071 ORLEANS Cedex 2 - France
IUT, Département GEII,
Avenue Monge
37200 TOURS - France

RMN DEL DEUTERIO SOBRE SUSPENSIONES.
APLICACIÓN A UN LODO DE PERFORACIÓN. ESTUDIO
EN TEMPERATURA Y EN FRECUENCIA DE UNA
ARCILLA DE GRANDES ESCAMAS

La medición del tiempo de relajación transversal T_1 en función de la concentración, permite determinar la superficie hidrófila, mojada de una suspensión, con la condición de conocer el valor de T_1 de superficie. Del mismo modo, la medición del valor de T_1 en función del tiempo permite determinar las variaciones de superficie de una reacción lenta, como, por ejemplo, de un lodo de perforación, simulada por una mezcla de bentonita/cemento/agua pesada. La ventaja que resulta de la utilización de la resonancia del deuterio consiste en que su relajación depende poco de la presencia de impurezas paramagnéticas o de la existencia de movimientos moleculares en espacios confinados, así como se demuestra en el caso de una arcilla de grandes escamas, la montmorillonite. Se estudia ésta en función de la temperatura, lo cual permite medir, sin modificación de la suspensión, el valor T_1 de superficie.

INTRODUCTION

L'étude en spectroscopie RMN d'une boue d'argile dans l'eau offre de multiples possibilités : les particules solides peuvent donner un signal (proton, silicium, aluminium, etc.) très court (T_2 très petit) qui est difficile à acquérir. Si l'on règle le spectromètre à la fréquence du proton (deutérium) dans l'eau (lourde), on observe un signal intense et d'acquisition facile proportionnel à la teneur en eau.

On peut s'intéresser également aux temps de relaxation longitudinal et transversal T_1 et T_2 , très sensibles à la modulation de l'interaction entre un noyau et ses voisins.

La théorie classique, dite BPP [1], qui suppose entre autres des déplacements dans l'espace tridimensionnel, prédit les fonctions $T_{12}(f_0, \tau)$ avec f_0 , fréquence de résonance et τ , temps de corrélation (de translation et de rotation) à la

température T . En particulier, pour $f_0 \times \tau \ll 1$ (condition de modulation rapide, satisfaite à température ambiante (TA)), on trouve $T_1 = T_2$ indépendant de f_0 . Par exemple, dans l'eau lourde, on mesure et on calcule [2] pour l'interaction quadripolaire du deutérium : $T_{1a} = T_{2a} = 455$ ms à TA (qui domine largement les interactions dipolaires inter et intra : 13 258 s).

1 MESURE D'UNE SURFACE MOUILLÉE

Dans le cas d'eau adsorbée sur une surface solide, le T_1 de surface noté T_{1b} est court puisque d'autres interactions avec les éléments de surface existent : en particulier, le fer ou les noyaux paramagnétiques contribuent fortement au raccourcissement car le terme d'interaction dipolaire paramagnétique devient prépondérant.

1.1 Échange rapide

Dans le cas de particules solides dispersées dans l'eau, on mesure un seul T_1 , intermédiaire entre T_{1a} et T_{1b} . La vitesse de relaxation $R_1 = 1/T_1$ est pondérée par les volumes d'eau libre a et d'eau adsorbée b :

$$R_1 = (a/(a+b)) R_{1a} + (b/(a+b)) R_{1b} = \chi a R_{1a} + \chi b R_{1b} \quad (1)$$

$$R_1 = 2,2 + (\rho z S R_{1b}) C \quad (2)$$

pour des suspensions diluées dans D_2O , avec $\rho = 1,11$ g/cm³, $z = 1$ nm, S surface mouillée et $C =$ masse solide/masse eau.

D'où une méthode de mesure de surface [3]. L'observation d'un T_1 unique n'est vraie que dans la situation dite d'échange rapide, où les protons ne restent sur une molécule d'eau qu'un temps inférieur à T_1 . Dans le cas de porosité fermée, on peut distinguer les différents volumes par différents T_1 .

1.2 Méthodologie de mesure de surface mouillée *in situ* dans une suspension ou un gel

En traçant $1/T_1$ en fonction de la concentration, on obtient une droite de pente proportionnelle à S : cette méthode de mesure est applicable à T_1 ou à T_2 proton ou deutérium dans des suspensions diluées dans H_2O ou D_2O . On trouvera les équations applicables à température ambiante dans [4] ainsi que le calcul de T_{1b} (2H) = 25 ms pour des argiles, dans le cadre de la théorie BPP.

1.3 Évolution d'une boue de forage

Une autre application est l'étude d'une réaction chimique lente : la prise d'un ciment, puisque l'on peut suivre, par T_1 ou T_2 [5], le développement de surfaces au cours du temps de cure ; exemple de calcul de S dans [4].

La figure 1 présente l'évolution de $1/T_1$ pour une boue de forage [6] simulée par un mélange bentonite grecque/ciment/eau lourde = 0,15/1/5 en masse. On constate que l'ajout du fluidifiant Sikafluid (SK) bloque la prise du ciment blanc (WC) pendant au moins 100 heures. Lors de l'utilisation de ciment industriel CPJ, la présence de fer augmente la vitesse de relaxation R_{1b} , mais l'allure de la courbe est compatible avec l'évolution de la surface BET (fig. 2).

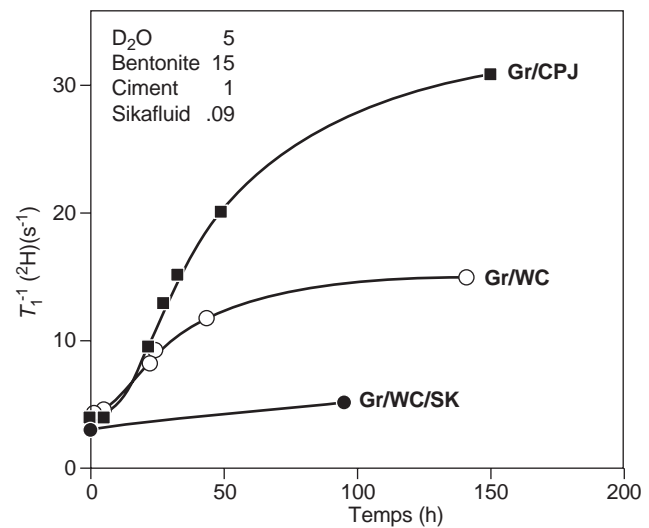


Figure 1

Vitesse de relaxation de 2H à 13,82 MHz en fonction du temps pour une boue de forage deutérée. L'argile est une bentonite grecque (Gr), le ciment est soit un ciment blanc sans fer (WC), soit un ciment industriel (CPJ).

Relaxation speed from 2H to 13.82 MHz as a function of time for a deuterated drilling mud. The shale is Greek bentonite (Gr) and the cement is either iron-free, white cement (WC) or industrial cement (CPJ).

1.4 Effets de surface

Dans la relaxation de 2H , l'interaction quadripolaire (modulée par les rotations de D_2O dans son propre champ électrique) domine les interactions dipolaires, en particulier l'interaction paramagnétique. La valeur de T_{1b} ne dépend pas trop de la teneur en fer (par exemple) du solide. En effet, une valeur très proche de 25 ms à TA a été déterminée pour différentes argiles, ainsi que pour la tobermorite CSH.

D'autre part, l'effet d'un confinement à 2 dimensions sur de grandes surfaces [7] doit conduire à une dépendance en fréquence de T_1 , en contradiction avec le modèle BPP.

À titre d'exemple, voyons comment on peut mesurer T_{1b} , sans s'appuyer sur une théorie, à partir de la relaxation de 2H dans une suspension de montmorillonite dans D_2O , sans la sécher, et testons la dépendance en fréquence du T_1 .

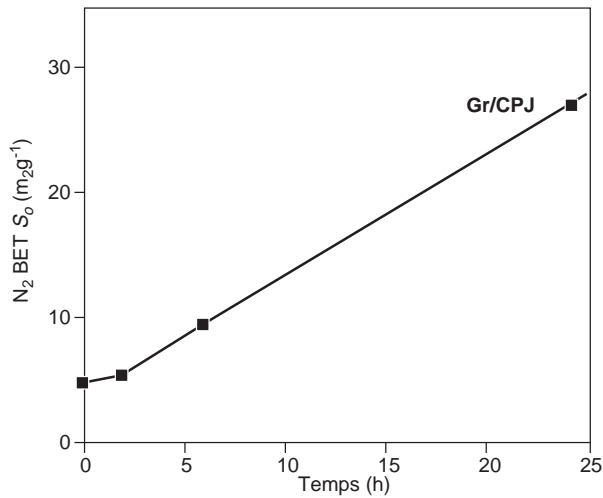


Figure 2

Augmentation de la surface spécifique d'une boue de forage lors du durcissement au cours du temps, mesurée par BET azote.

Increase in the specific surface of a drilling mud during hardening over time, measured by nitrogen BET.

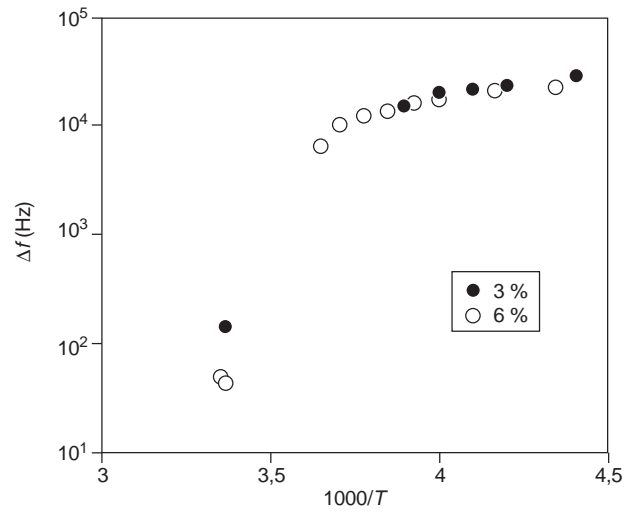


Figure 3

Écart Δf du doublet mesuré à 55 MHz pour deux concentrations de montmorillonite dans l'eau lourde : 3,125 % et 6,25 %.
 Δf difference for the doublet measured at 55 MHz for two concentrations of montmorillonite in heavy water: 3.125% and 6.25%.

2 ÉTUDE D'UNE ARGILE À GRANDS FEUILLETS

La montmorillonite Na du Wyoming présente au MET [8] une texture en tactoïdes de quelques feuillets plans et souples de 100 x 1000 nm en moyenne ; elle a été choisie pour tenter de mettre en évidence des effets 2D.

Diluée dans D₂O, on observe une transition de phase à $T_0 = 4,4$ °C sur T_1 et sur T_2 ($1/T_2$ est proportionnel à l'écart mesuré Δf du doublet de Pake) pour la raie centrale. La glace D₂O donne des doublets beaucoup plus larges (151 à 338 kHz) bien distincts.

2.1 Étude de la raie centrale (largeur)

L'équation (1) d'échange rapide est valable pour Δf , d'où l'on calcule la fraction b d'eau adsorbée externe, accessible à l'échange rapide avec le réservoir a, soit :

$$b \cong \Delta fb / \Delta f \text{ puisque}$$

$$\Delta fa \cong 0 \text{ et } a \cong 1$$

Ici Δfb est la valeur limite extrapolée à température ambiante, à partir de la figure 3 ; elle ne dépend pas de la concentration, et est représentative de la surface argileuse.

De même, l'équation (1) permet de déduire T_{1b} à température ambiante par :

$$R_{1b} = (R_1 - R_{1a}) / b = \Delta R / b \quad (4)$$

2.2 Données montmorillonite

T	C	T ₁	Δf	Δfb	b	T _{1a}	ΔR	R _{1b}	T _{1b}
K	%	ms	Hz	kHz		ms	s ⁻¹	s ⁻¹	ms
297	6,25	336,8	147	11	.014	424	.613	45,9	21,8
296	3,13	379	50	11	.0046	415	.227	50	20

2.3 Détermination de la surface accessible

En application de la relation (2), la pente des droites $R_1 = f(C)$, mesurée à 13,82 et à 55 MHz : $K' = 12,17$ s⁻¹ donne $S = 229$ m²/g si l'on utilise la valeur moyenne $T_{1b} = 20,9$ ms déterminée ci-dessus.

2.4 Mesure des aires

Le rapport (raie centrale/raie totale) de la figure 4 donne la proportion d'eau encore liquide en dessous de T_0 : à 250 K, on atteint une limite d'environ 3 % d'eau inter-feuillets qui ne gèle pas. L'eau @ qui a gelé progressivement correspond à l'eau du réservoir dans la porosité.

2.5 Mesure de T₁ (raie centrale)

Quelle que soit la concentration C , T_1 est le même, seule l'intensité du signal augmente avec C . Nous ne pouvons cependant pas attribuer à l'eau adsorbée (liquide) b ce T_1 ;

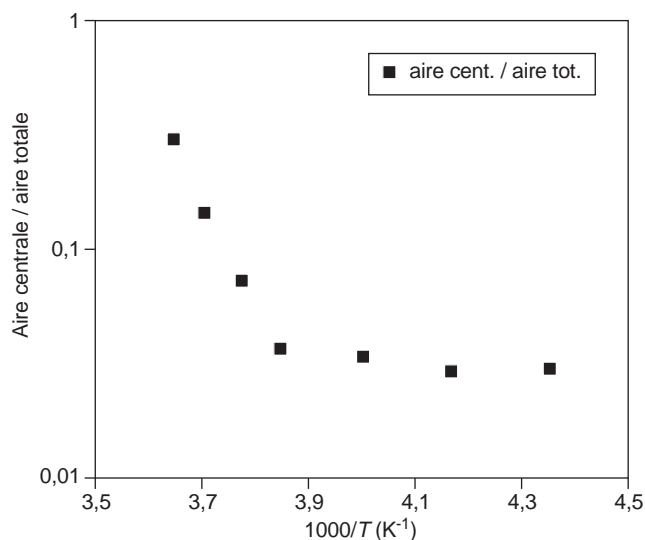


Figure 4

Rapport des aires de la raie centrale (eau encore liquide) et du spectre total (eau totale) pour une concentration de 3 % de montmorillonite dans D₂O, à 55 MHz.

Ratio of the areas of the central peak (liquid water) and of the entire spectrum (all water) for a 3% concentration of montmorillonite in D₂O at 55 MHz.

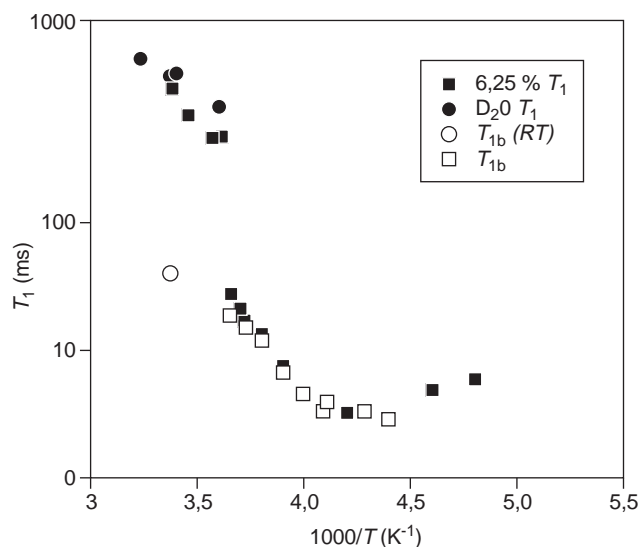


Figure 5

T₁ (raie centrale), T_{1a} et T_{1b} calculés en fonction de T pour une concentration de montmorillonite/D₂O, mesuré à 55 MHz.

T₁ (central peak), T_{1a} and T_{1b} calculated as a function of T for a concentration of montmorillonite/D₂O, measured at 55 MHz.

en effet, nous venons de déterminer la proportion d'eau @ encore liquide, et encore en échange rapide avec b. L'équation d'échange rapide nous permet d'extraire T_{1b} en fonction de la température par :

$$R_{1b} = (R_{1-} - @R_{1a}) / (1 - @) \quad (5)$$

Ici R_{1a} est extrapolé à partir des mesures sur D₂O liquide.

La courbe T_{1b} calculée (fig. 5) nous permet d'extrapoler T_{1b} # 26 ms (au lieu de T₁ = 80 ms) à TA, proche de 20,9 ms déterminé par les largeurs de raies. D'autre part, elle nous permet d'utiliser la théorie BPP et les équations de relaxation quadripolaire pour déterminer, à l'aide du minimum, la constante quadripolaire de l'eau lourde adsorbée et d'en calculer une valeur théorique T_{1b} = 25 ms.

DISCUSSION

La théorie BPP ne paraît pas contradictoire avec le fait que des mouvements de translation existent sur de grandes surfaces de feuillets : ceci s'explique par le fait que la relaxation quadripolaire est sensible à une rotation localisée, et non à une translation. Toutefois, il est possible de mesurer T₁ à très basse fréquence, en travaillant dans le repère tournant et en réglant l'amplitude du champ magnétique d'excitation : T_{1p} a été mesuré (fig. 6) à 2 fréquences et T₁ à 3 fréquences de résonance du deutérium, sur D₂O (qui sert de test de réglage) et sur des suspensions de montmorillonite.

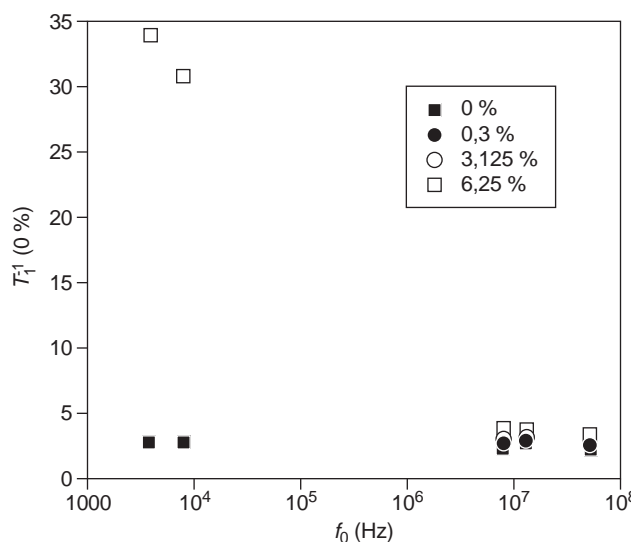


Figure 6

T₁ et T_{1p} mesurés en fonction de la fréquence pour D₂O et 3 concentrations de montmorillonite/D₂O.

T₁ and T_{1p} measured as a function of frequency for D₂O and three concentrations of montmorillonite/D₂O.

Il apparaît que l'indépendance en f₀, attendue avec le modèle BPP, est pratiquement vérifiée, sauf en dessous de 5 MHz, où l'on peut supposer que le terme dipolaire de ²H devient dominant.

Ce terme dipolaire, mesuré sur une suspension dans H₂O (T_1 et $T_{1\rho}$) met en évidence l'effet 2D sur une durée d'environ 1 ms, avant que la molécule d'eau ne retourne dans le réservoir.

CONCLUSION

La mesure de temps de relaxation et la situation d'échange rapide entre plusieurs sites permettent, même empiriquement, de déterminer les volumes concernés, à condition de pouvoir mesurer les temps de relaxation individuels. L'épaisseur de 1 nm ayant été déterminée pour l'eau à la surface d'argiles, on en déduit leur surface spécifique.

Une application originale est le suivi d'une réaction chimique lente donnant lieu à une augmentation de surface, telle que la prise d'un ciment ou d'une boue de forage.

Le calcul théorique des temps de relaxation T_1 et T_2 est possible, dans le cas du deutérium, puisque l'on peut utiliser la théorie classique pour une fréquence de résonance supérieure à 5 MHz. Les effets de surface influent sur la translation et donc sur les interactions dipolaires du proton, par exemple, ils sont pris en compte dans les théories 2D qui permettront bientôt un calcul complet de T_1 et T_2 .

RÉFÉRENCES

- 1 Bloembergen A., Purcell E.M. et Pound V.B. (1948) Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, 73, 679.
- 2 Abragam A. (1961) *Les principes du magnétisme nucléaire*, bibliothèque des sciences et techniques nucléaires, Saclay.
- 3 Fripiat J.J., Cases J.M., François M. et Letellier M. (1982) Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clays suspensions and gels. *J. Colloid Interf. Sc.*, 89, 378-400.
- 4 Letellier M., Tinet D., Maggion R. et Fripiat J.J. (1991) Study of relaxation mechanisms in clay/water systems. Determination of the surface area. Application to cements. *Magn. Res. Imag.*, 9, 709-176.
- 5 Blinc R., Burgar M., Lahajnar G., Rozmarin M., Rutar V. Kocuvan. et Ursic J. (1978) NMR relaxation study of adsorbed water in cement and C3S pastes. *J. Am. Soc.*, 61, 1-2, 35-37.
- 6 Plee D., Lebendenko F., Obrech F., Letellier M. et Van Damme H. (1990) Microstructure, permeability and rheology of bentonite-cement slurries. *Cement and Concrete Research*, 20, 45-61.
- 7 Korb J.P., Malier L., Cros F., Shu Xu and Jonas J. (1996) Surface dynamics of liquids in nanopores. *Phys. Rev. Let.*, 77, 11, 2312-2315.
- 8 Gaboriau H. (1991) Interstratifiés smectites-kaolinite de l'Eure. Relations entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. *Thèse*, Orléans.

Manuscrit définitif reçu en mai 1998

