

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências
como requisito parcial à obtenção do

Título de Mestre em Geoengenharia de Reservatório

**INTERAÇÃO ROCHA-FLUIDO NA FASE DE RECUPERAÇÃO
SUPLEMENTAR E SEUS REFLEXOS NAS PROPRIEDADES DAS
ROCHAS - EXEMPLOS NA BACIA POTIGUAR**

Autor: **EDUARDO EIDELWEIN**

Orientador: **CHANG HUNG KIANG**

*Este exemplar corresponde a
redação final da tese defendida
por Eduardo Eidelwein e aprovada
pela comissão julgadora em 18/12/92*

CAMPINAS

Estado de São Paulo

Dezembro, 1992

Ch H Kiang

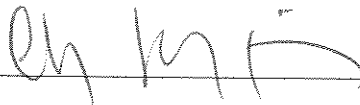
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA DE PETRÓLEO

A dissertação "Interação rocha-fluido na fase de recuperação suplementar e seus reflexos nas propriedades das rochas - exemplos na Bacia Potiguar", elaborada por Eduardo Eidelwein e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora foi aceita pela Subcomissão de Pós-graduação em Geoengenharia de Reservatório como requisito parcial a obtenção do Título de Mestre em Geoengenharia de Reservatório.

Campinas, 17 de dezembro de 1992.

Banca examinadora



Chang Hung Kiang, Ph. D.

(Orientador)



Maria Carmen Moreira Bezerra, Dra.

(Examinadora)



Paulo Tibana

(Examinador)

Eili

Eidelwein, Eduardo

Interação rocha-fluido na fase de recuperação suplementar e seus reflexos nas propriedades das rochas - exemplos na Bacia Potiguar. Campinas: Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Instituto de Geociências. Área de Geologia de Petróleo, 1992.

123 p. (Dissertação de Mestrado)

Inclui bibliografia

1. Petrologia. 2. Diagênese

3. Reservatório. 4. Modelagem Geoquímica.

CDD - 552.03

RESUMO

O principal objetivo desta investigação é estudar os efeitos da interação entre águas de injeção e de formação, em três reservatórios sob operações de recuperação suplementar, situados em campos petrolíferos da porção emersa da Bacia Potiguar. Foram utilizados de dados rocha e fluidos destes reservatórios, complementado com informações de produção e de macrogeometria.

Foram efetuadas modelagens geoquímicas, baseadas em princípios de química de soluções eletrolíticas e de equilíbrio termodinâmico. Para a modelagem, foram utilizados programas geoquímicos apropriados - SOLMIN88, PTA System e programa PETROBRAS/CENPES. O programa SOLMIN88 permite calcular a distribuição das espécies dissolvidas e simular processos de interesse geoquímico entre águas, minerais e gases. O PTA System é apropriado para calcular e desenhar diagramas de fase, que são utilizados na determinação dos campos de estabilidade das reações entre minerais, gases e espécies dissolvidas. O programa de compatibilidade entre fluidos, da PETROBRAS/CENPES, permite estimar qualitativa e quantitativamente precipitações de carbonatos e sulfatos.

A modelagem geoquímica foi testada nos arenitos turbidíticos, deltaicos (Formação Pendência) e fluviais (Formação Açu) em fase de recuperação suplementar, denominados de reservatórios A, B e C respectivamente.

Através da modelagem foi possível estabelecer que as reações de minerais, presentes no espaço poroso, estão controlando as concentrações de solutos e o pH das águas intersticiais. As fases mais reativas correspondem aos filossilicatos e aos carbonatos diagenéticos, que controlam o pH das águas intersticiais no Reservatório C. Foram determinados os campos de estabilidade de alguns minerais presentes nestes reservatórios. Nos reservatórios A e B, a clorita e os carbonatos formam fases estáveis, sendo as esmectitas metastáveis. No Reservatório C, a illita e as esmectitas constituem as formas estáveis, sendo a caulinita metastável.

Foi avaliada a utilização da solubilidade da sílica como geotermômetro no Reservatório C. As amostras mostraram-se compatíveis com a dissolução da calcedônia para baixas temperaturas e do quartzo para as altas, tornando viável o monitoramento de temperaturas em reservatórios submetidos a processos de recuperação termal.

Os diagramas de misturas mostram que carbonatos de cálcio e de magnésio são fases supersaturadas, nas misturas com altas proporções de fluidos. Nos reservatórios A e B, foram ~~adicionalmente calculadas supersaturações em barita, principalmente para aquelas com altas~~ proporções de água de injeção. As quantidades precipitáveis podem ser pouco significativas, devido às baixas vazões registradas nos poços produtores destes reservatórios.

ABSTRACT

The main purpose of this investigation is to study of interactions among formation and injection waters, in three selected sandstone reservoirs of Potiguar Basin (NE-Brazil) under enhanced oil recovery operations.

Geochemical modeling, based on equilibrium thermodynamics, has been performed to simulate rock-fluid interactions in turbiditic (A), deltaic (B) and fluvial (C) sandstones. Modeling has been executed using SOLMIN88, PTA System and PETROBRAS/CENPES computer programs. SOLMIN88 calculated the distribution of aqueous species whereas PTA is suitable for drawing phase diagrams. Carbonate and sulfate scaling calculations were also computed using PETROBRAS/CENPES system.

Mineral reactions control the chemical speciation and the pH of interstitial waters. Clay minerals and carbonate cements are responsible for pH control on C Reservoir. Authigenic chlorite and carbonates (dolomite and calcite) are stable phase minerals in reservoir A and B while smectite is the metastable one. Illite and illite/smectite interlayers are stable in Reservoir C, while kaolinite is metastable phase.

Silica solubility was also evaluated for its application as chemical geothermometer in C Reservoir. At low temperatures, water samples fall closer to chalcedony solubility curve. At higher temperature solubility of quartz fits best to the available data. Silica geothermometer is a suitable method for temperature monitoring in thermal enhanced recovery plants in Potiguar Basin.

Mixing diagrams show that calcium and magnesium carbonates, mainly calcite and dolomite, are oversaturated at elevated proportions of injection fluids. Oversaturation is reached by reservoir heating through hot steam-water mixture in C Reservoir, and by mixing bicarbonate bearing waters with high calcium-chloride waters in reservoirs A & B. Barite becomes in this last two reservoir also oversaturated at high proportions of injection waters. However, the calculated precipitable volumes are low and, because of the low rates of oil-well productions, may be of minor annoyance in oil field operations.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	iv
ABSTRACT	vi
ÍNDICE	vii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
AGRADECIMENTOS	xv
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Apresentação	1
1.2 - Localização e objeto de estudo	1
1.3 - Trabalhos anteriores	6
1.4 - Objetivos	8
2 - DADOS UTILIZADOS	9
2.1 - Dados de rocha	9
2.1.1 - Reservatório A	9
2.1.1.1 - Macrogeometria	10
2.1.2.2 - Dados petrográficos.....	12
2.1.2 - Reservatório B	14
2.1.2.1 - Macrogeometria	15
2.1.2.2 - Dados petrográficos.....	16
2.1.3 - Reservatório C	17
2.1.3.1 - Macrogeometria	17
2.1.3.2 - Dados petrográficos.....	20
2.2 - Análises químicas	24
3 - MÉTODOS DE TRABALHO	25
3.1 - Amostragem de águas	25
3.1.1 - Coleta	25

	Página
3.1.2 - Preparação e preservação	26
3.1.3 - Procedimentos analíticos.....	26
3.1.3.1 - Análises de campo	26
3.1.3.2 - Análises laboratoriais	27
3.2 - Programas computacionais utilizados	28
3.2.1 - SOLMIN88.PC/SHELL	28
3.2.2 - PTA System	29
3.3 - Tratamento dos dados	30
4 - QUÍMICA DAS ÁGUAS ANALISADAS.....	33
4.1 - Introdução	33
4.2 - Resultados analíticos.....	35
4.2.1 - Águas da Formação Açú.....	42
4.2.2 - Águas da Formação Pendência	42
5 - MODELAGEM GEOQUÍMICA	44
5.1 - Introdução	44
5.2 - Modelagem geoquímica estática	46
5.2.1 - Introdução	46
5.2.2 - Estimativa de espécies dissolvidas e de estado de saturação de minerais	47
5.2.3 - Construção de diagramas de fase.....	49
5.2.4 - Cálculo de volumes de sólidos precipitados..	50
6 - INTERAÇÕES ROCHA-FLUIDO	52
6.1 - Introdução	52
6.2 - Reservatório C	52
6.2.1 - Geotermometria	53
6.2.2 - Distribuição das espécies	55

	Página
6.2.3 - Diagramas de misturas	57
6.2.4 - Diagramas de Fase	62
6.2.4.1 - Diagramas de razão de atividade.....	62
6.2.4.2 - Diagramas de razão de atividade x temperatura	69
<hr/>	
6.3 - Reservatórios A & B.....	71
6.3.1 - Distribuição das espécies	71
6.3.2 - Diagramas de misturas	73
6.3.3 - Incrustações de CaCO ₃	78
6.3.4 - Diagramas de Fase	82
6.3.4.1 - Diagramas de razão de atividade.....	82
6.3.4.2 - Diagramas de razão de atividade x temperatura	94
6.4 - Conclusões	96
7 - DISCUSSÃO	97
7.1 - Análise dos resultados	97
6.2 - Limitações da modelagem geoquímica	99
8 - CONCLUSÕES	102
9 - BIBLIOGRAFIA	105
Apêndice A.....	112
Apêndice B.....	118
Apêndice C.....	123

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 4.1	34
Tabela 4.2	39
Tabela 4.3	40
Tabela 4.4	41
Tabela 5.1	45

LISTA DE FIGURAS

	Página
Fig. 1.1 - Mapa de localização da Bacia Potiguar	3
Fig. 1.2 - Evolução tectono-sedimentar da Bacia Potiguar	3
Fig. 1.3 - Localização dos campos A, B e C	4
Fig. 1.4 - Ambiente deposicional do estágio rifte	4
Fig. 1.5 - Localização do reservatório A	5
Fig. 1.6 - Localização do reservatório B	5
Fig. 1.7 - Localização do reservatório C	5
Fig. 2.1 - Seção estratigráfica do reservatório A	10
Fig. 2.2 - Perfil tipo do Reservatório A	11
Fig. 2.3 - Seqüencial de testemunhos do Reservatório A	13
Fig. 2.4 - Arenito maciço	13
Fig. 2.5 - Arenito com estratificação Cruzada	13
Fig. 2.6 - Histograma de frequência de Minerais	15
Fig. 2.7 - Fotomicrografia dos turbiditos	16
Fig. 2.8 - Cimentação de calcita precoce	18
Fig. 2.9 - Cimentação de calcita tardia	18
Fig. 2.10 - Reservatório B (Cristais de dolomita).....	19
Fig. 2.11 - Imagem de MEV (Clorita).....	19
Fig. 2.12 - Arenito grosseiro maciço (C)	22
Fig. 2.13 - Arenito grosso com estratificação cruzada (C).....	22
Fig. 2.14 - Arenito fino a muito fino (C)	22

Fig. 2.15 - "Pore-linning" de clorita (C).....	23
Fig. 2.16 - "Pore-bridging" de clorita	23
Fig. 3.1 - Esboço do recipiente de coleta	25
Fig. 4.1 - Diagrama de razão molar	36
Fig. 4.2 - Diagrama de razão molar	37
Fig. 4.3 - Diagrama de razão molar	38
Fig. 4.4 - Modelo simplificado de influxo.....	42
Fig. 6.1 - $a(\text{SiO}_2)$ x temperatura (Reservatório C).....	53
Fig. 6.2 - $a(\text{Cl}^-)$ x pH (Reservatório C).....	56
Fig. 6.3 - Diagrama de misturas Cl^- x espécies	58
Fig. 6.4 - Diagrama de misturas Cl^- x espécies	59
Fig. 6.5 - $a(\text{Cl}^-)$ x S I (Reservatório C) Carbonatos.....	60
Fig. 6.6 - $a(\text{Cl}^-)$ x S I (Reservatório C) Sílica	61
Fig. 6.7 - $a(\text{SiO}_2)$ x $a(\text{Na}^+/\text{H}^+)$ (Reservatório C).....	63
Fig. 6.8 - $a(\text{SiO}_2)$ x $a(\text{K}^+/\text{H}^+)$ (Reservatório C)	63
Fig. 6.9 - $a(\text{SiO}_2)$ x $a(\text{Ca}^{++}/(\text{H}^+)^2)$ (Reservatório C).....	64
Fig. 6.10 - $a(\text{SiO}_2)$ x $a(\text{Mg}^{++}/(\text{H}^+)^2)$ (Reservatório C).....	64
Fig. 6.11 - $a(\text{Na}^+/\text{H}^+)$ x temperatura (Reservatório C).....	65
Fig. 6.12 - $a(\text{K}^+/\text{H}^+)$ x temperatura (Reservatório C).....	66
Fig. 6.13 - $a(\text{Ca}^{++}/(\text{H}^+)^2)$ x temperatura (Reservatório C).....	66
Fig. 6.14 - $a(\text{Mg}^{++}/(\text{H}^+)^2)$ x temperatura (Reservatório C).....	67
Fig. 6.15 - $a(\text{Na}^+/\text{K}^+)$ x temperatura (Reservatório C).....	68
Fig. 6.16 - $a(\text{Ca}^{++}/(\text{Mg}^{++}))$ x temperatura (Reservatório C).....	68
Fig. 6.17 - Diagrama de misturas carbonatos (A e B).....	74
Fig. 6.18 - Diagrama de misturas sulfatos (A e B)	76

Fig. 6.19 - Diagrama de misturas SiO_2 (A)	78
Fig. 6.20 - Incrustações de CaCO_3	79
Fig. 6.21 - Incrustações de CaCO_3	79
Fig. 6.22 - $-\log (\text{PCO}_2)$ x I. S.	81
Fig. 6.23 - $a(\text{SiO}_2)$ x $a(\text{Na}^+/\text{H}^+)$ (reservatórios A e B).....	84
Fig. 6.24 - $a(\text{SiO}_2)$ x $a(\text{K}^+/\text{H}^+)$ (reservatórios A e B).....	85
Fig. 6.25 - $a(\text{SiO}_2)$ x $a(\text{Ca}^{++}/(\text{H}^+)^2)$ (reservatórios A e B).....	86
Fig. 6.26 - $a(\text{SiO}_2)$ x $a(\text{Mg}^{++}/(\text{H}^+)^2)$ (reservatórios A e B).....	87
Fig. 6.27 - $a(\text{Na}^+/\text{H}^+)$ x temperatura (reservatórios A e B)	88
Fig. 6.28 - $a(\text{K}^+/\text{H}^+)$ x temperatura (reservatórios A e B).....	88
Fig. 6.29 - $a(\text{Mg}^{++}/(\text{H}^+)^2)$ x temperatura (reservatórios A e B).....	89
Fig. 6.30 - $a(\text{Ca}^{++}/(\text{H}^+)^2)$ x temperatura (reservatórios A e B).....	89
Fig. 6.31 - $a(\text{K}^+/\text{H}^+)$ x $a(\text{Na}^+/\text{H}^+)$ (reservatórios A e B).....	91
Fig. 6.32 - $a(\text{Mg}^{++}/(\text{H}^+)^2)$ x $a(\text{Ca}^{++}/(\text{H}^+)^2)$ (reservatórios A e B)...	92
Fig. 6.33 - $a(\text{Na}^+/\text{K}^+)$ x temperatura (reservatórios A e B).....	95
Fig. 6.34 - $a(\text{Ca}^{++}/(\text{Mg}^{++}))$ x temperatura (reservatórios A e B)....	95

À:

Tânia, Pollyana e Maria Emília
e meus pais.

AGRADECIMENTOS

O autor gostaria de deixar registrado seus agradecimentos ao orientador, Dr. Chang, Hung Kiang (PETROBRAS/CENPES) e ao Prof. Paulo Tibana e Dra. Maria Carmen Moreira Bezerra, pelo apoio e participação na banca examinadora; à Dra. Jacinta Enzweiler, Simone de Arruda Leite, pelo apoio nas determinações analíticas no laboratório do IG - UNICAMP; a Jacqueline Aguiar Ribeiro, Avelino da Queiroga C. Neto e Cely Pereira, pelo apoio na coleta, preservação e análises de campo em Natal e Mossoró (RN); aos geólogos Antônio Bernardo R. Teixeira, Paulo Cesar A. Aquino, Armando Luís de Paula, João de Deus Souto Filho, Ivan E. Mendes Teixeira e Ana Beatriz Fanha, ao técnico de geologia Mariano Frutuoso Jr. e engenheiros José Edilson Neves e Gláucia, pelo apoio na coleta de dados na PETROBRAS/DEBAR; Ao Dr. Ian Hutcheon, Prof. Euclides Bonet e Dra. Sylvia M, Couto dos Anjos, pelo apoio e sugestões em modelagem geoquímica e diagenética; a meus colegas pioneiros no mestrado de geoengenharia, pelo mútuo apoio e amizade durante nossa estada em Campinas; a minha esposa e filhas, que sempre deram tudo de si para eu poder dar continuidade a este curso; e a PETROBRAS e UNICAMP, patrocinadoras deste curso.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Um reservatório petrolífero pode ser considerado como um sistema formado por fases sólidas, compostas por minerais, por fases fluídas aquosas e não-aquosas, e gasosas em equilíbrio metaestável.

Quando este reservatório é explorado, o sistema é modificado através da transferência de massa e energia. Nos processos de recuperação suplementar, massa e energia são introduzidos no reservatório, deslocando o equilíbrio do sistema, que reage no sentido de sua manutenção.

Termodinâmica e equilíbrio termodinâmico fornecem o embasamento teórico necessário para o entendimento dos processos físico-químicos que ocorrem no reservatório, em resposta às modificações induzidas ao sistema com a exploração.

Neste trabalho, serão efetuados estudos de interação rocha-fluído em reservatórios petrolíferos, utilizando-se de modelagens geoquímicas, baseadas em leis de equilíbrio termodinâmico.

Para este estudo, foram escolhidos tres reservatórios, assim especificados: *i) Reservatório A* - formado por arenitos turbidíticos em fase inicial de recuperação suplementar por injeção de água; *ii) Reservatório B* - formado por arenitos deltaicos em fase inicial de injeção de água; e *iii) Reservatório C* - formado por arenitos fluviais em fase matura de recuperação suplementar por injeção cíclica de vapor.

1.2 LOCALIZAÇÃO E OBJETOS DE ESTUDO

Os reservatórios modelados estão situados em campos petrolíferos da Bacia Potiguar (Fig 1.3). Esta bacia é a mais oriental das sinéclises da margem continental brasileira, fazendo parte do Sistema de Riftes do Nordeste Brasileiro (Matos, 1987). Está situada na margem equatorial brasileira, compreendendo os estados do Rio Grande do Norte e Ceará (Fig. 1.1). A área total da bacia é de 48.000 km², sendo 21.000 km² na parte emersa, e o restante na plataforma e

talude continental, até a isóbata de 2.000m.

A bacia iniciou como um "rift-valley", evoluindo para "pull apart" (Szatmari & Porto, 1982). Seu preenchimento teve início no Cretáceo Inferior, tendo a sedimentação evoluído em tres estágios tecto-sedimentares [Bertani *et al*, 1990 (Fig. 1.2)]: i) Estágio Rifte, caracterizado pelo preenchimento sintectônico de "grabens" alongados e assimétricos, por sedimentação flúvio-lacustre e por progradação de arenitos deltaicos (Fig. 1.4); ii) Estágio Transicional, desenvolvido em fase tectônica intermediária entre ruptura e deriva, sendo caracterizada por subsidência uniforme e contínua e preenchimento por sedimentação deltaica-lagunar, com influência marinha; iii) Estágio de Drifte, caracterizado pela deriva continental, onde a subsidência é controlada por mecanismos termais e isostáticos.

O *estágio drifte* ou de deriva é composto por uma seqüência transgressiva, caracterizada por sedimentação fluvial evoluindo até marinha de plataforma carbonática rasa, e uma seqüência progradacional, formada por sedimentação costeira, de plataforma e de talude.

A coluna estratigráfica da Bacia Potiguar foi definida por Sampaio & Schaller (1968), e atualizada por Souza (1982). Compreende em sua porção emersa as Formações Pendência, Alagamar, Açú e Jandaíra (Fig. 1.2).

A Formação Pendência corresponde ao estágio tecto-sedimentar rifte e compreende uma seqüência flúvio-lacustre preenchida a partir das bordas por progradações deltaicas (Fig. 1.4). A este sistema está associado o Reservatório B (Fig. 1.5). À frente dos deltas, desenvolvem-se arenitos turbidíticos lacustres, correspondentes ao Reservatório A (Fig. 1.4). Esta unidade litoestratigráfica é considerada a principal geradora de hidrocarbonetos da bacia.

A Formação Alagamar corresponde ao estágio transicional, sendo formado por folhelhos e carbonatos lagunares, intercalados com arenitos deltaicos. Torna-se espessa em direção ao mar, onde apresenta potencial gerador e abriga importantes acumulações petrolíferas.

A Formação Açú corresponde à base da seção transgressiva da fase de deriva, sendo formado por arenitos fluviais de sistema entrelaçado, evoluindo para um

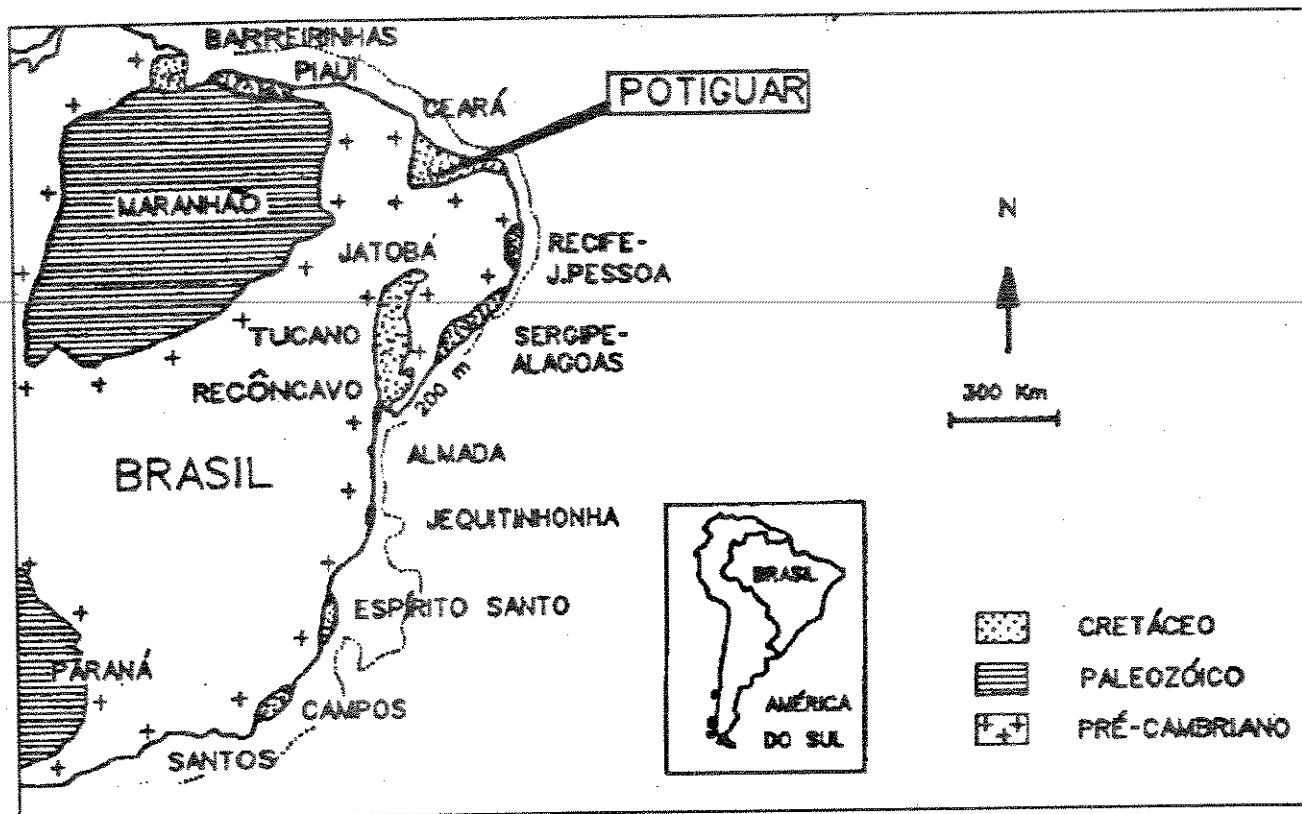


Fig. 1.1 - Mapa de localização da Bacia Potiguar

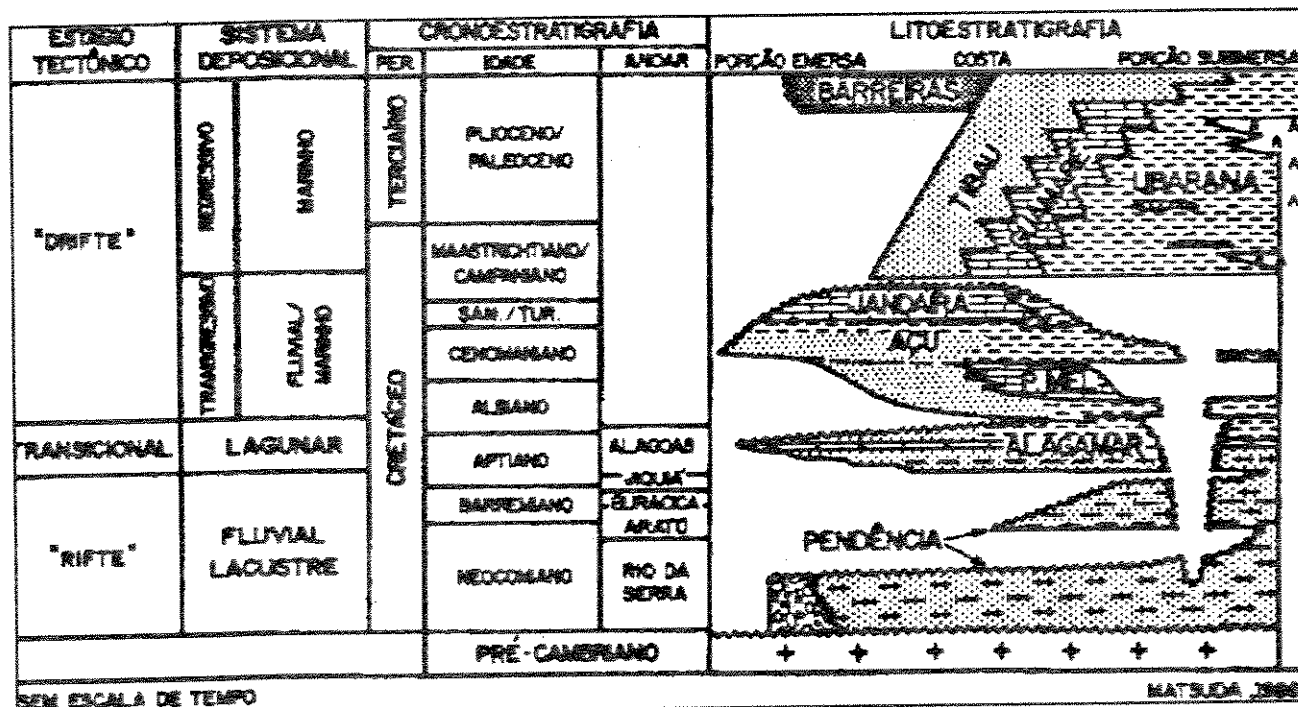


Fig. 1.2 - Evolução tecto-sedimentar e estratigrafia da Bacia Potiguar.

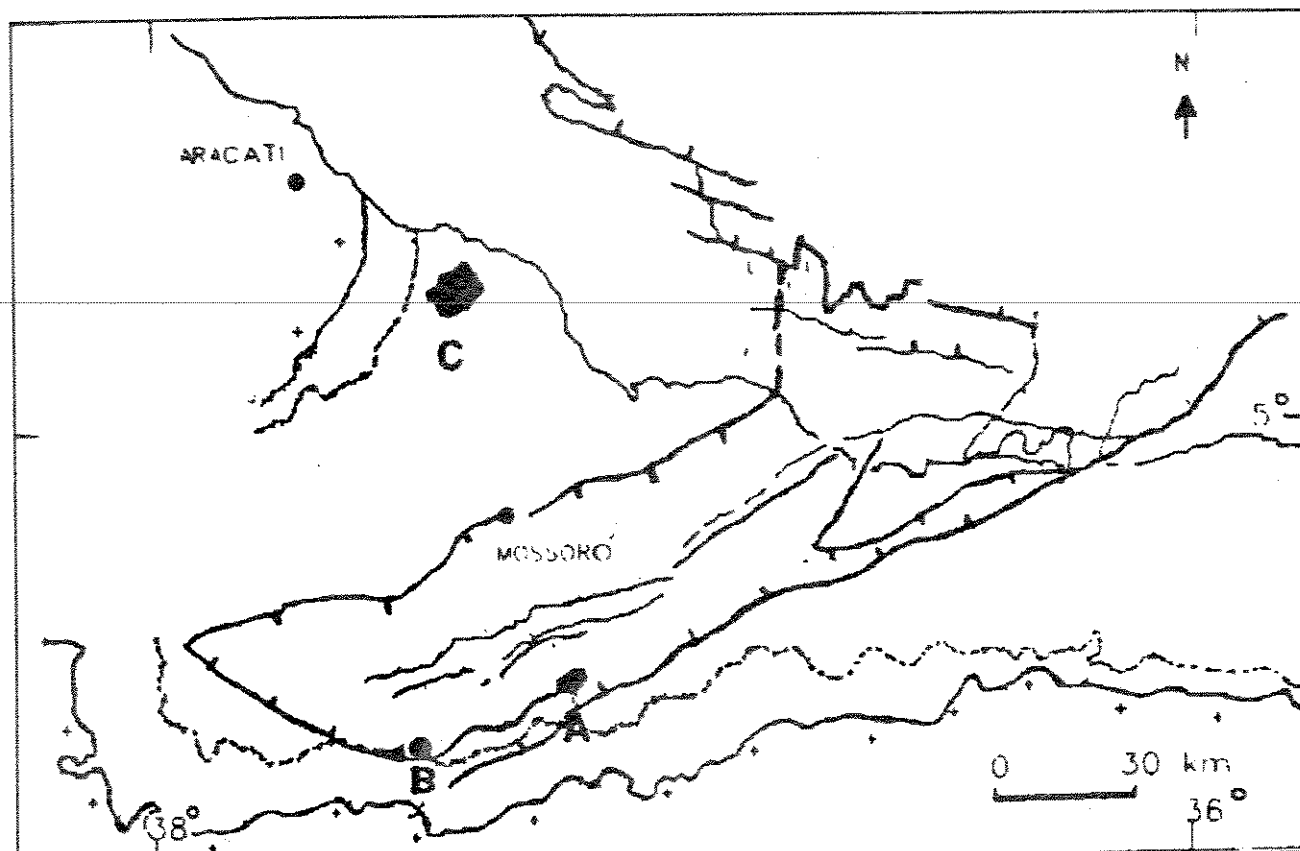
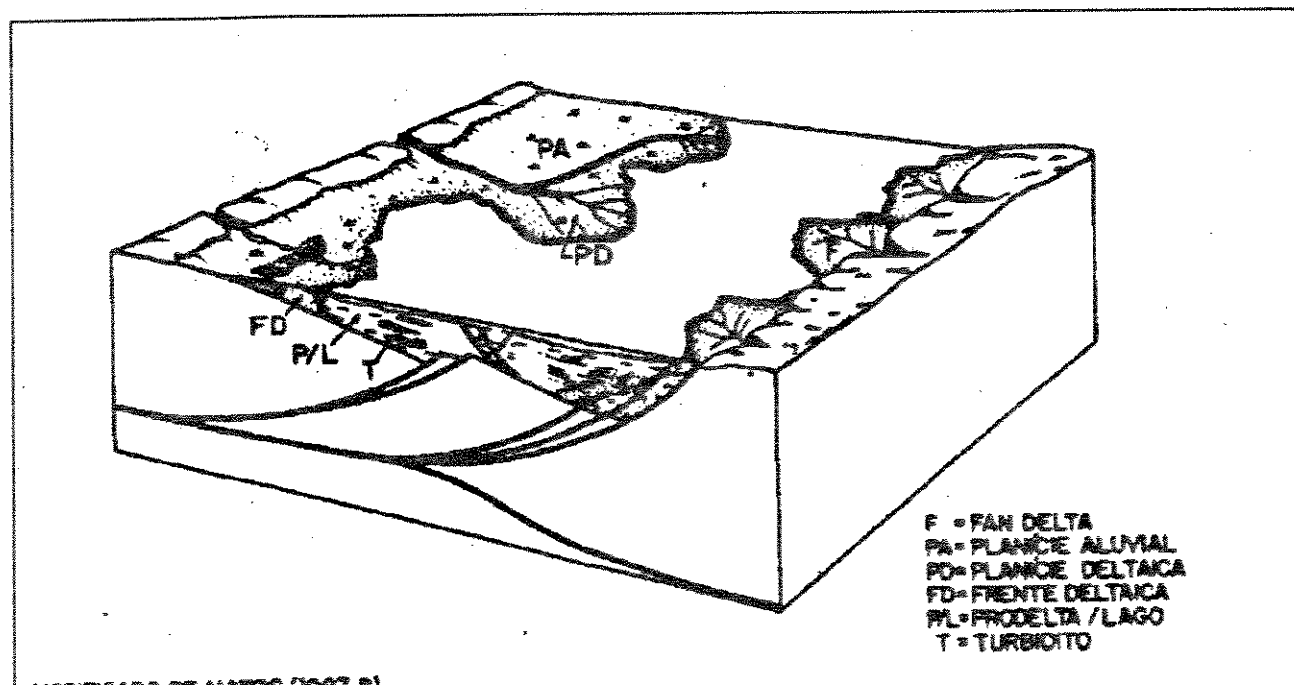


Fig. 1.3 - Localização dos campos petrolíferos referentes aos Reservatórios "A", "B" e "C".



MODIFICADO DE MATOS (1987-81)
Fig. 1.4 - Ambiente deposicional do estágio rift.

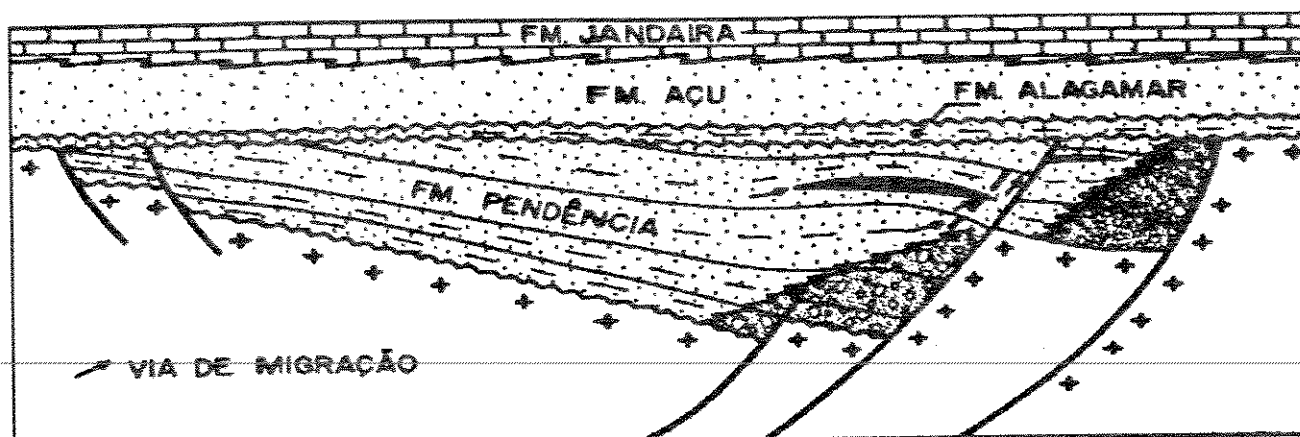


Fig. 1.5 - Reservatório "A" - Localização na coluna estratigráfica e modelo de acumulação (Modificado de Bertani, 1990).

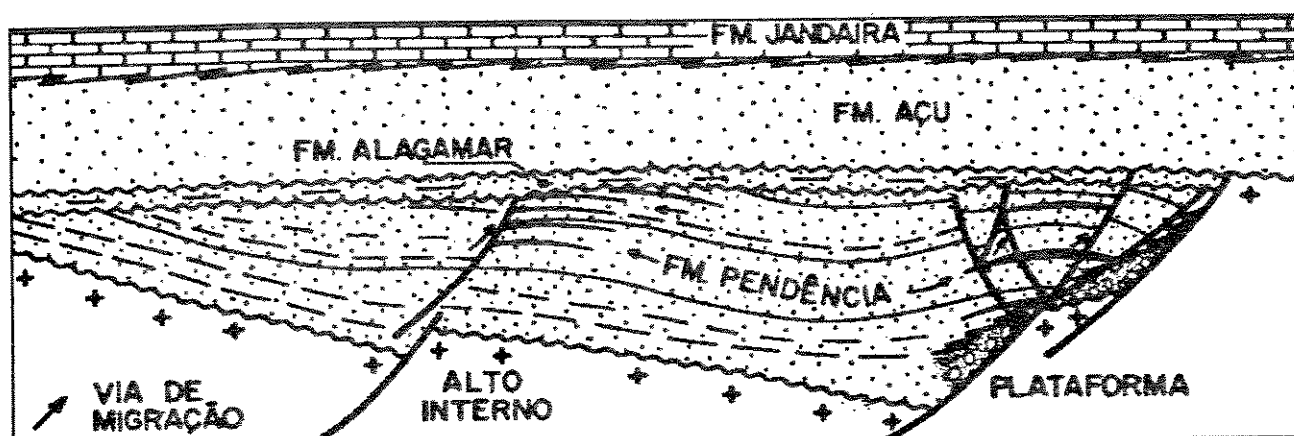


Fig. 1.6 - Reservatório "B" - Localização na coluna estratigráfica e modelo de acumulação (Modificado de Bertani, 1990).

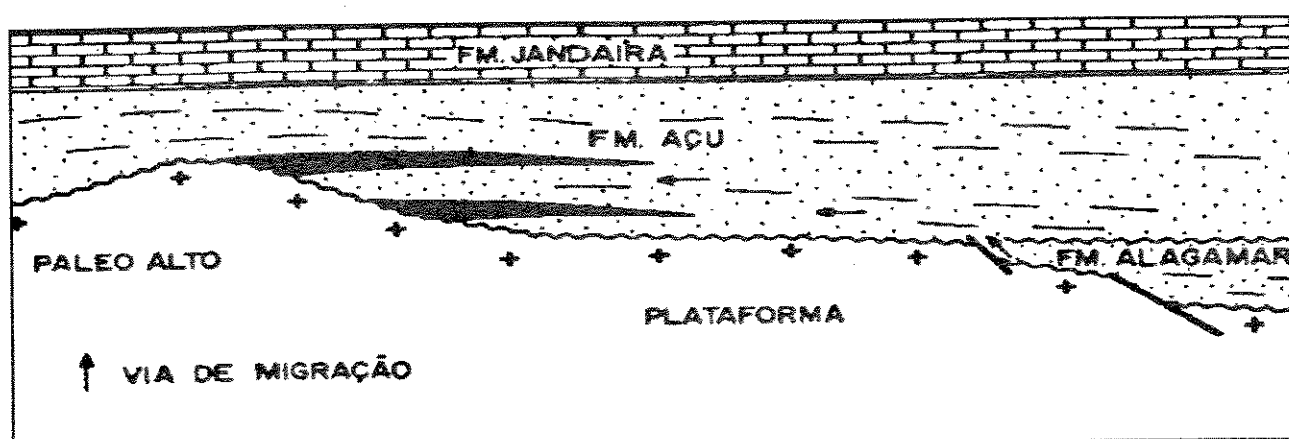


Fig. 1.7 - Reservatório "C" - Localização na coluna estratigráfica e modelo de acumulação (Modificado de Bertani, 1990).

sistema meandrante e costeiro. É considerada o principal reservatório da bacia, contendo freqüentemente acumulações de óleo denso e viscoso, como os do Reservatório C, situado na base desta seção (Fig. 1.6). O topo desta seqüência é composto pela Formação Jandaíra, caracterizada por cobertura sedimentar de plataforma carbonática rasa.

A Bacia Potiguar já atingiu um grau de maturidade exploratória, onde os resultados foram significativos, resultando na descoberta de mais de 35 campos petrolíferos em todas a sucessão sedimentar, nas porções emersa e submersa.

1.3 TRABALHOS ANTERIORES

Foram publicados inúmeros artigos enfocando a estratigrafia e evolução estrutural da Bacia Potiguar. Destacam-se os trabalhos de Cypriano & Nunes (1968), Sampaio & Schaller (1968), Mayer (1974) e Araujo *et al.* (1978), que mapearam as unidades litoestratigráficas e estabeleceram colunas estratigráficas preliminares da bacia. Falkenheim *et al.* (1974), Fisher *et al.* (1975), Castro *et al.* (1981), Tibana & Terra (1981), Souza (1982) e Ojeda & Santos (1982) também contribuíram com importantes informações para a consolidação dos conhecimentos geológicos da Bacia Potiguar.

Estudos geoquímicos na Bacia Potiguar foram efetuados por Rodrigues *et alli* (1983) e Neves (1987), sendo basicamente dirigidos para a determinação do potencial de geração de óleo e gás, visando viabilizar prospectos exploratórios.

Estudos diagenéticos foram feitos por Ramos (1980), Alves (1985), Farias (1987) e Carrasco (1989), correlacionando os principais eventos diagenéticos entre os arenitos e os

folhelhos associados, objetivando definir a qualidade de alguns reservatórios da Formação Pendência, e da Formação Açú (França, 1987). Mais recentemente, Anjos *et alli* (1990) efetuaram estudos de qualidade de reservatório e estudos diagenéticos regionais para Formação Pendência, onde foram estabelecidas as fases eo, meso e telodiagenéticas, com uma seqüência de eventos formada por: (a) infiltração mecânica de argilas; (b) compactação; (c) crescimentos sintaxiais de quartzo e feldspato; (d) precipitação precoce de calcita; (e) dissolução de carbonatos e do arcabouço, (f) precipitação de franjas de clorita; (g) precipitação e dissolução de carbonatos ferrosos tardios; e (h) precipitação de cimentos tardios de silicatos, anatásio e pirita. Moraes (1991) estudou o efeito das feições diagenéticas nas heterogeneidades dos reservatórios, demonstrando existência de barreiras de permeabilidade, associadas à cimentação carbonática, desenvolvidas ao longo dos intervalos argilosos. Mostrou também o efeito das cloritas na redução da permeabilidade, em arenitos finos. Muitos técnicos da PETROBRÁS elaboraram relatórios internos sobre a diagênese de reservatórios de campos petrolíferos, objetivando obter dados de qualidade de reservatório.

São raras as modelagens geoquímicas na Bacia Potiguar, mas recentemente, Anjos *et alli* (1991) efetuaram modelagens diagenéticas em depósitos da Formação Pendência. Os principais eventos foram reproduzidos utilizando análises químicas inorgânicas e orgânicas e análises isotópicas. Neste trabalho foram também definidas a distribuição de 5 zonas diagenéticas, baseadas no controle e distribuição da alcalinidade. Chang (1983) efetuou modelagens geoquímicas em bacias costeiras do Brasil setentrional, onde discutiu aspectos da diagênese de seqüências areno-argilosas, enfocando a evolução e a estabilidade de argilas e carbonatos, utilizando análises químicas e isotópicas das águas intersticiais, efetuando cálculos de balanço

e transferência de massa, com base em equilíbrio termodinâmico. Sombra (1987) discutiu aspectos de estabilidade de argilominerais e carbonatos em um campo de petróleo em Sergipe, utilizando também cálculos baseados em termodinâmica.

Estudos de sensibilidade ao dano foram efetuados para os Reservatórios A e B por Alves & Aderaldo (1986), onde foram discutidos os principais mecanismos originados na perfuração, completação e estimulação. Demonstraram que amostras acidificadas tendem a liberar *Fe* solúvel em volume de 0,86% da amostra. Rosário (1989) efetuou experimentos de fluxo, com vistas à determinação de mecanismos de dano por migração de finos e de compatibilidade da água com a rocha, cujos resultados mostraram uma redução média de 3% na permeabilidade. Monteiro & Branco (1987) efetuaram estudos de compatibilidade entre águas de injeção e formação do Reservatório A, onde já foi prevista uma tendência de incrustação de $CaCO_3$ e FeS , *mas em pequenas quantidades* (207 mg/l). Estudos de sensibilidade ao dano e compatibilidade entre fluidos para os Reservatórios B e C não estão disponíveis.

1.4 - OBJETIVOS

Com este estudo pretende-se efetuar modelagens geoquímicas dos potenciais processos que ocorrem nos Reservatórios A, B e C (Bacia Potiguar), em resposta ao desequilíbrio desencadeado por transferência de massa e energia, decorrentes de processos de recuperação suplementar. Os principais enfoques são: (a) determinação de compatibilidades entre rocha e fluido com vistas à previsão e à prevenção de dano; (b) estudo de estabilidade de minerais diagenéticos; (c) estudo das reações entre minerais e fluidos, que determinam a composição dos solutos e o controle do pH nas águas intersticiais; (d) geotermometria, como uma ferramenta auxiliar para controle e mapeamento de temperaturas no reservatório.

2 - DADOS UTILIZADOS

2.1 - DADOS DE ROCHA

Para o desenvolvimento deste estudo, foi necessário utilizar os dados petrográficos e de macrogeometria dos reservatórios. Estas informações foram importantes para balizar a modelagem geoquímica, visando entender as interações rocha-fluido. Para tanto, foram selecionados para este estudo, 3 reservatórios petrolíferos ora em operações de recuperação suplementar na Bacia Potiguar; sendo:

- Reservatório A - constituído por turbiditos lacustrinos da Formação Pendência (fase *rifte*), contendo óleo leve (36 °API) trapeados em estrutura dômica fechada por mergulho em todas as direções, submetido à suplementação de energia por injeção periférica de água, que é captada de aquíferos fluviais da Formação Açu;

- Reservatório B - constituído por depósitos deltaico-lacustrinos (canais e leques), da Formação Pendência, contendo óleo leve (41 °API) trapeados em estruturas relativamente complexas de "rollover", desenvolvidas em resposta à movimentação de blocos por tectônica distensiva, estando atualmente em fase inicial de suplementação de energia por injeção de água, que é captada de aquíferos fluviais da Formação Açu;

- Reservatório C - composto por arenitos fluviais de um sistema entrelaçado da base da Formação Açu, bastante inconsolidados e portadores de óleo muito viscoso (12 a 18 °API), trapeado em ampla estrutura regional com componentes hidrodinâmicos. Atualmente está sendo explotado por processos de recuperação suplementar por injeção cíclica de vapor.

2.1.1 - Reservatório A

Este reservatório foi detalhadamente caracterizado por SILVA *et alli* (1988a,b), ALVES (1987) e BERTANI (1985), em relatórios internos da PETROBRAS. AQUINO (1988) fez a avaliação quantitativa com base em perfis elétricos-radioativos. TINOCO (1986) e SÁ NETO (1987) efetuaram estudos de previsão de comportamento por simulação numérica de fluxo, recomendando recuperação suplementar por injeção de água. Estudos de susceptibilidade ao dano

foram efetuados por ALVES & ADERALDO (1986) e por ROSÁRIO (1989). Estudos sobre compatibilidades entre águas de formação e de injeção disponível para a operação, e considerações sobre potenciais incrustações por carbonatos, sulfatos e sulfetos foram desenvolvidos por MONTEIRO & BRANCO (1987).

2.1.1.1 - Macrogeometria

Este reservatório está situado em nível estratigráfico bem definido dentro do pacote sedimentar da seção lacustre da Bacia Potiguar (Fig. 1.5). Mostra uma distribuição areal bastante restrita (5 km²), mas é bastante contínuo lateralmente, conferindo uma boa comunicação de pressão ao longo dos seus arenitos produtores. Mostra geometria externa de amplos corpos lenticulares plano-convexos amalgamados, com brusco acunhamento para sul e sudoeste (Fig. 2.1).

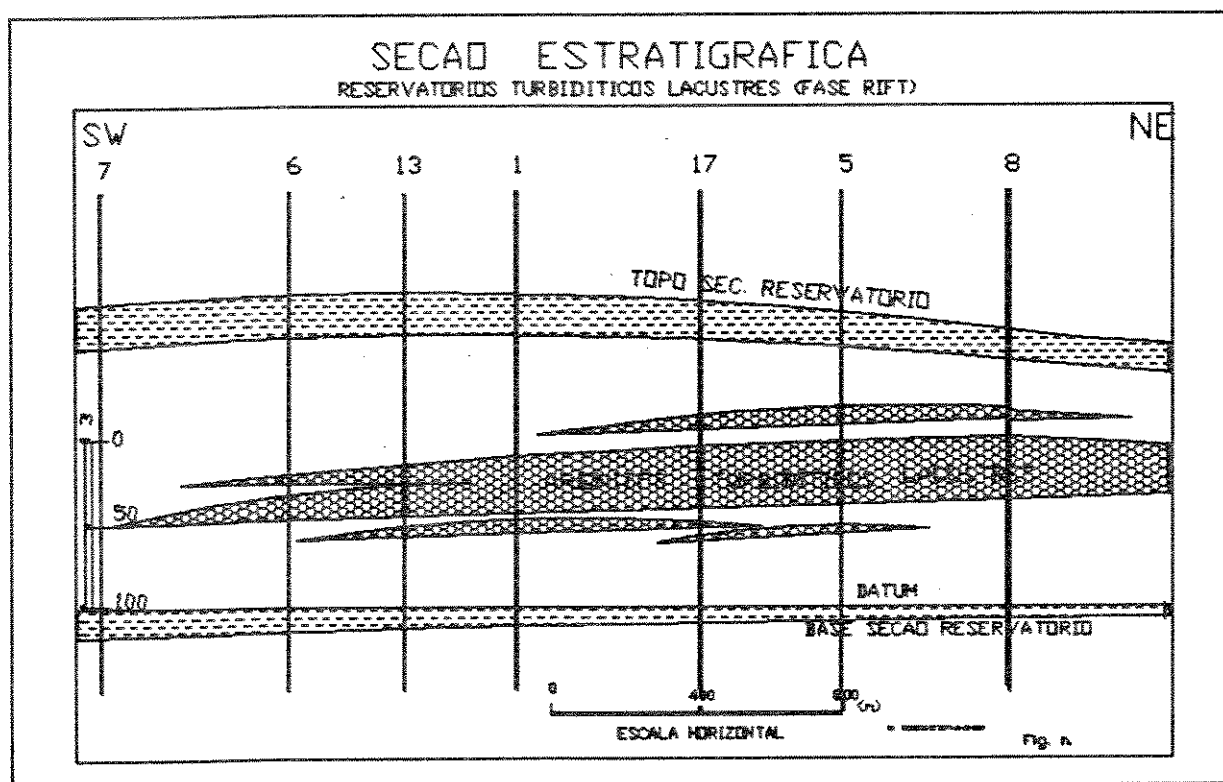


Fig. 2.1 - Seção estratigráfica SW-NE, transversal ao Reservatório A, mostrando a geometria lenticular plano-convexa dos depósitos arenosos (modificado de SILVA *et alii*, 1988b).

A espessura média deste reservatório é de 10 m, podendo chegar até 15 m (SILVA *et alli*, 1988a,b). É constituído de um pacote arenoso com poucas e esparsas intercalações siltico-

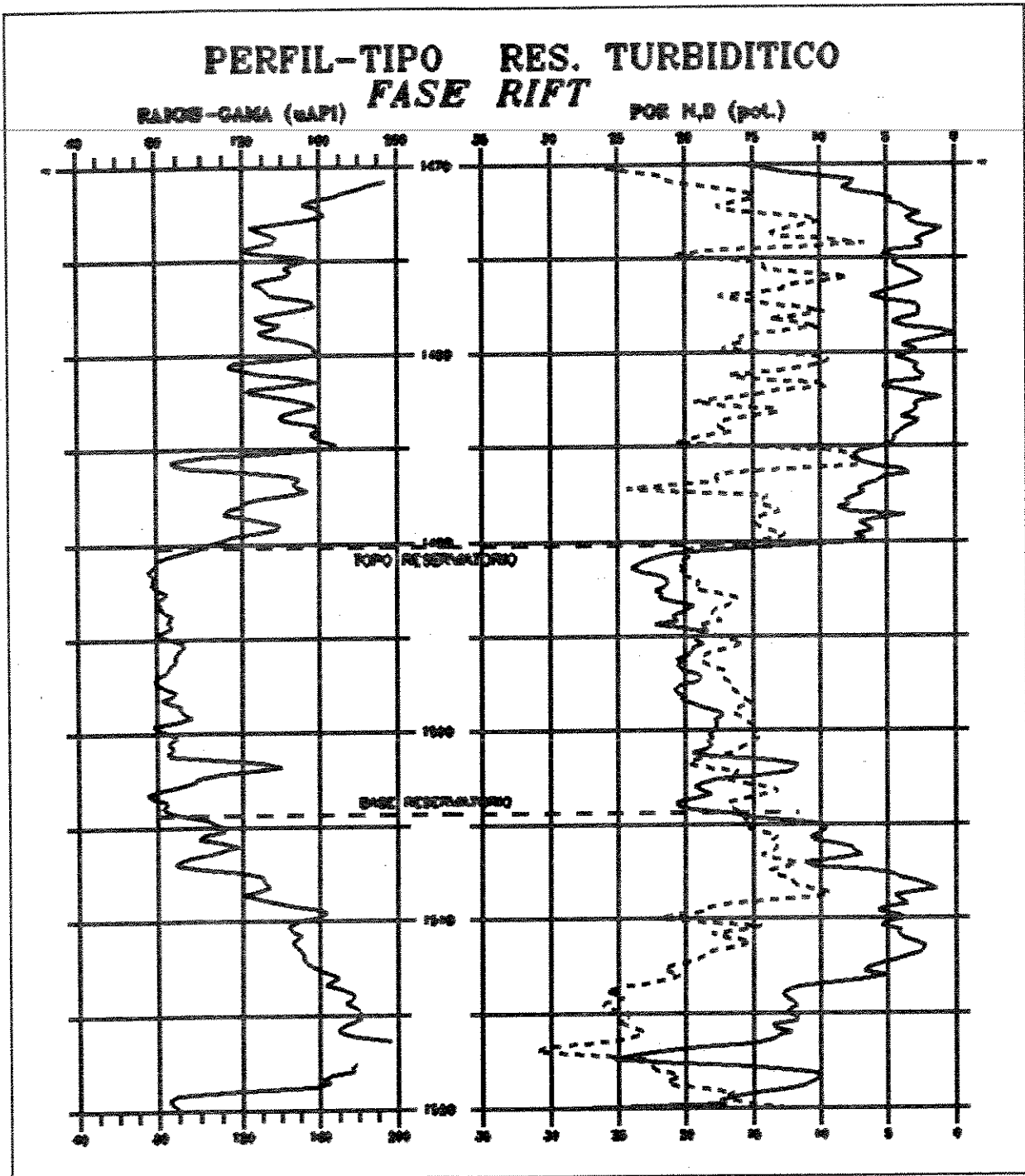


Fig. 2.2 - Perfil-Tipo do Reservatório A (turbiditos lacustres - Bacia Potiguar), baseado em registros de Raios-Gamma e de porosidade medida por métodos radioativos (densidade e neutrão).

argilosas que conferem ao reservatório boa comunicação vertical (Fig. 2.1), estando encaixados em espessa seção de folhelhos lacustres (Fig. 2.2). As porosidades apresentam valores mais freqüentes na faixa de 17 a 18%, podendo atingir até 25%. As permeabilidades podem alcançar até 90 mD, mas os valores mais freqüentes situam-se na faixa de 10 a 40 mD (ALVES, 1987).

2.1.1.2 - Dados Petrográficos

ALVES (1987) analisou os testemunhos do Reservatório A, tendo os interpretado como depósitos turbidíticos de alta eficiência, baseado em dados petrográficos, e na identificação e distribuição das litofácies. Descreveu as fácies-reservatório como arenitos finos a muito finos, arcossianos a subarcossianos, intercalados com eventuais níveis onde concentram-se clastos argilosos e de carvão, e com horizontes com sedimentação rítmica siltico-argilosa (Fig 2.3). São predominantemente maciços, ocorrendo também com laminação plano-paralela, ou cruzada cavalgante, ou por corrente, em ciclos de afinamento textural ascendente relacionados à seqüências de Bouma.

As principais fácies-reservatório são formadas por arenitos maciços (Fig. 2.4) ou com laminação plano-paralela (Fig. 2.5).

Petrograficamente, caracterizam-se por composição quartzo-feldspática, com os feldspatos potássicos mais freqüentes que os calcossódicos. Associadamente foram observadas biotitas, muscovitas (Fig.2.7) e fragmentos de rochas metamórficas.

O tipo de porosidade predominante é a intergranular, ocorrendo também a intragranular e microporosidade, associada a feldspatos e argilas.

Os principais minerais diagenéticos presentes são os cimentos carbonáticos, argilas autigênicas, crescimentos sintaxiais, além da pirita e anatásio (TiO_2). Os crescimentos sintaxiais de quartzo e feldspato (albita) precederam os carbonatos. Entre os minerais carbonáticos, predomina a dolomita ferrosa sobre a calcita. Os argilominerais presentes foram determinados por difratometria de raios-X (DRX), sendo constatado a predominância das cloritas ferrosas sobre a illita e os interestratificados de illita-esmectica.

O histograma de distribuição (Fig. 2.6) mostra a freqüência dos constituintes do arcabouço, minerais diagenéticos e porosidades, determinados petrograficamente em dois

testemunhos do Reservatório A (ALVES, 1987). Estes dados são bastante coerentes com os dos demais reservatórios produtores de hidrocarbonetos na seção lacustre da Bacia Potiguar.

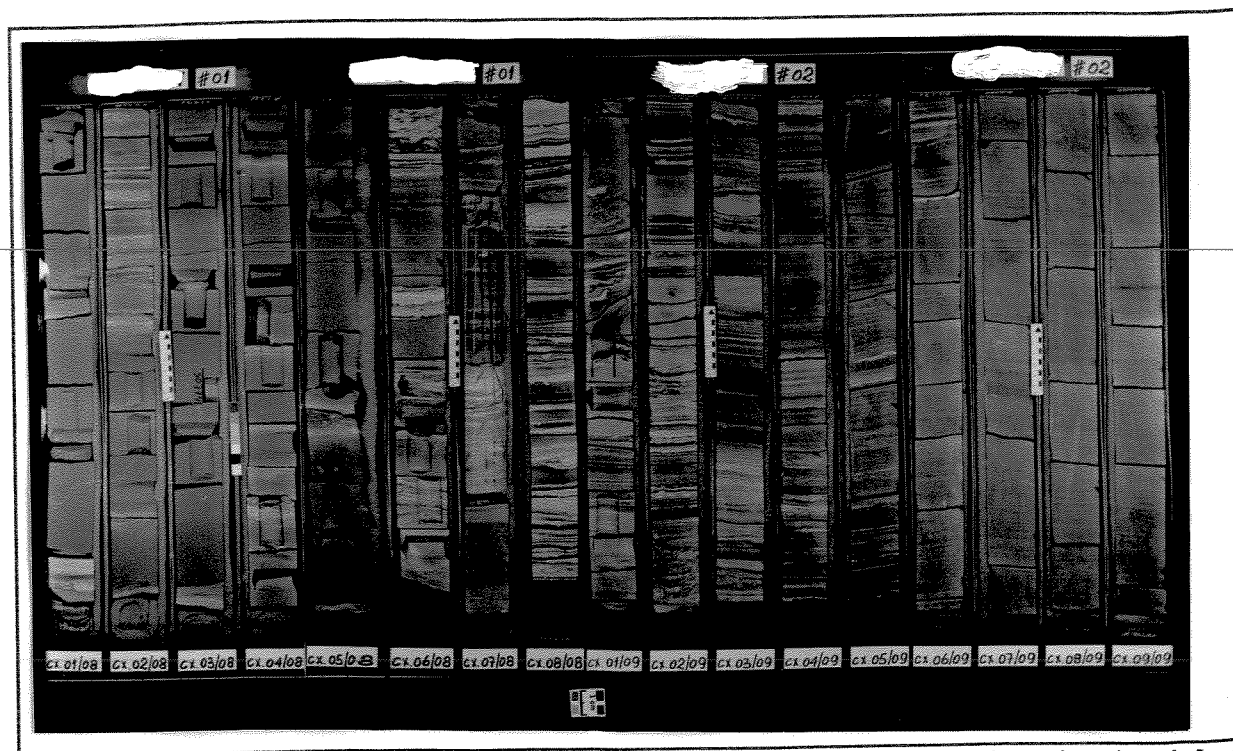


Fig. 2.3 - Sequência de testemunhos do Reservatório A (turbiditos lacustres - Bacia Potiguar). Predomínio de arenitos maciços e intercalações de ritmitos siltico-argilosos, com ciclos de Bouma.

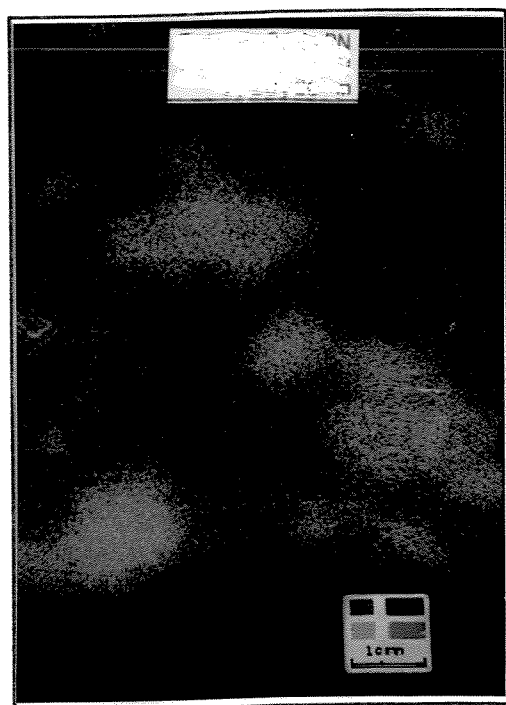


Fig. 2.4 - Arenito fino a muito fino maciço. Principal Reservatório A - turbiditos lacustres (Fase Rifte da Bacia Potiguar).

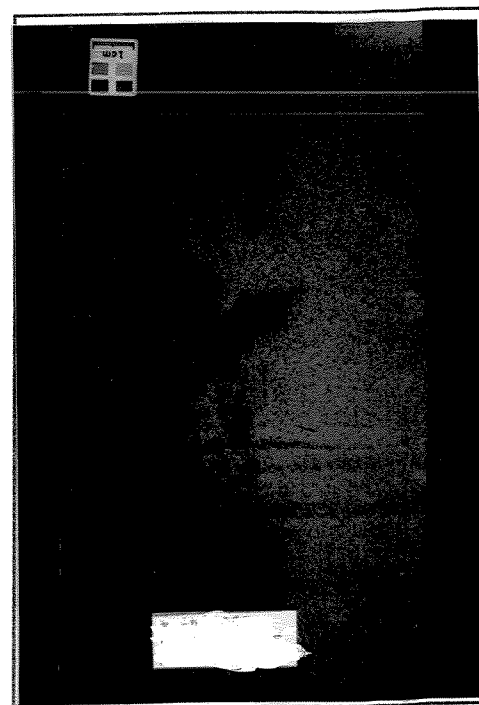


Fig. 2.5 - Arenito fino a muito fino com laminação paralela incipiente. Reservatório A - Fase Rifte (Bacia Potiguar).

ANJOS *et alli* (1991) modelaram geoquímicamente toda seqüência, onde foram definidas 05 zonas diagenéticas para a Formação Pendência, cujas principais características serão reproduzidas a seguir.

A zona diagenética superior, situada a profundidades de até 800 m, é caracterizada por influxo de águas meteóricas, destruição de ácidos orgânicos por bactérias e potencial precipitação de cimentos carbonáticos e formação de caulinita. A segunda zona tem alcalinidade controlada por ácidos orgânicos com baixa PCO_2 , tendo potencial para preservação de reservatórios, por inibição de precipitação de cimentos carbonáticos. Na terceira zona, a alcalinidade é controlada por ácidos orgânicos e CO_2 produzido pela descarboxilação térmica dos ácidos orgânicos, favorecendo a formação de cimentos diagenéticos carbonáticos ferrosos¹. No intervalo correspondente à segunda e terceira zonas estão situados os principais reservatórios turbidíticos e deltaicos da Formação Pendência, produtores de óleo e gás da Bacia Potiguar. Estes intervalos são caracterizados pela preservação parcial da porosidade intergranular, estando situadas a profundidades geralmente inferiores a 2000 m. A quarta zona tem alcalinidade dominada por CO_2 , decorrente da total descarboxilação térmica de ácidos orgânicos, favorecendo a dissolução de carbonatos e formação de feldspatos autigênicos. A quinta tem potencial para redução de sulfatos, sendo também favorável à dissolução de carbonatos e formação de quartzo e pirita, a depender da disponibilidade de enxofre, cuja fonte, em ambiente sedimentar, depende basicamente da existência de evaporitos.

2.1.2 - Reservatório B

Este reservatório foi estudado por MATOS *et alli* (1987), e por SILVA *et alli* (1987), que caracterizaram seu arcabouço estrutural. CARRASCO (1989), ALVES (1990) e ALVES *et alli* (1990) o caracterizou sedimentologicamente e petrologicamente, sendo que

¹É importante salientar que o controle de alcalinidade por ácidos orgânicos implica em manter o pH com valores constantes. Assim, o acréscimo de CO_2 à solução é removido com a precipitação de carbonatos.

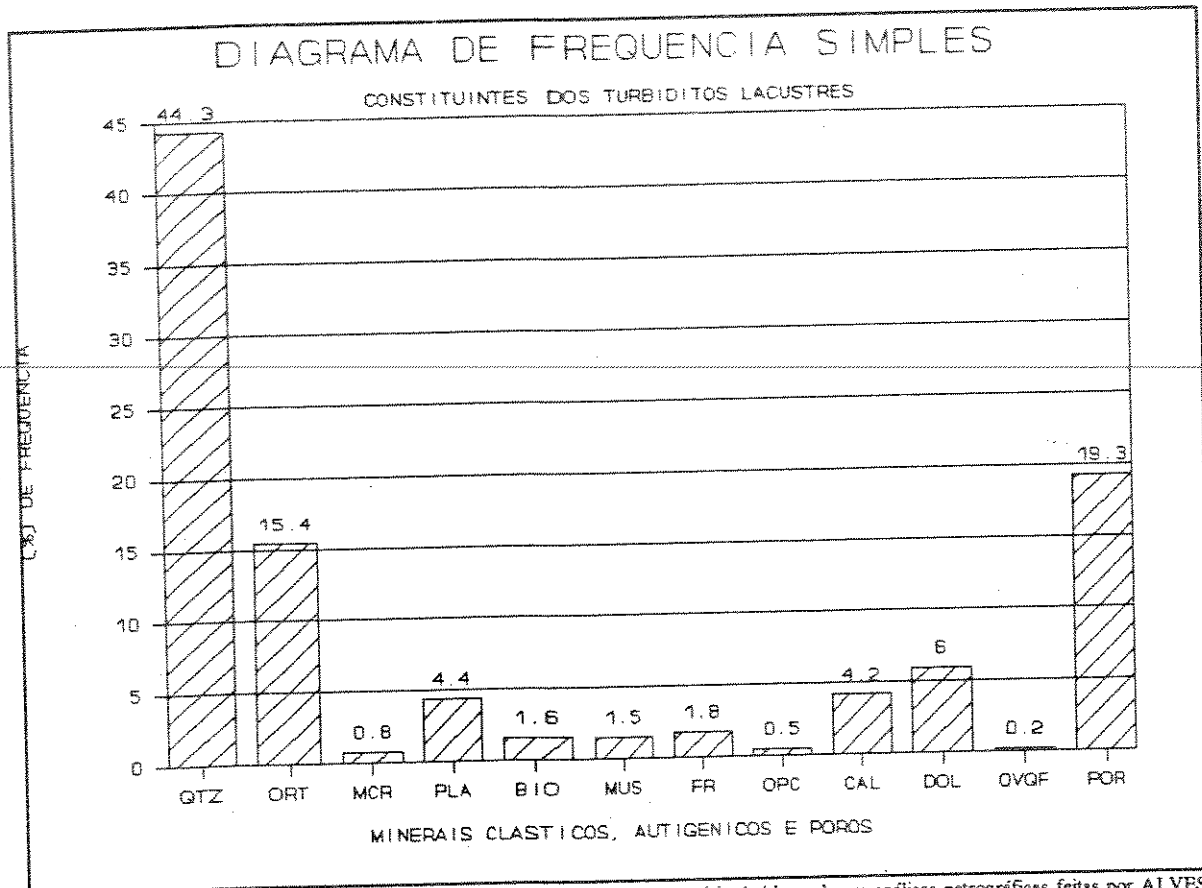


Fig. 2.6 - Histograma de frequência de constituintes mineralógicos do Reservatório A (baseado em análises petrográficas feitas por ALVES, 1987).

EIDELWEIN *et alli* (1990) estudou seus aspectos exploratórios, e SOUTO FILHO *et alli* (1989) efetuaram a avaliação por perfis.

2.1.2.1 - Macrogeometria

Este reservatório é encontrado na seção médio-superior do pacote sedimentar correspondente à Formação Pendência da Bacia Potiguar. Geograficamente, está situado na borda sul da fossa tectônica correspondente à seção sedimentar rifte (Fig 1.3), cujos limites são delineados por falhamentos normais com rejeitos de até 5 km ao nível do embasamento. Estruturalmente encontra-se distribuído em diversos blocos escalonados e justapostos por falhas normais de baixo ângulo, que conferem ao conjunto uma geometria em "rollover" bastante

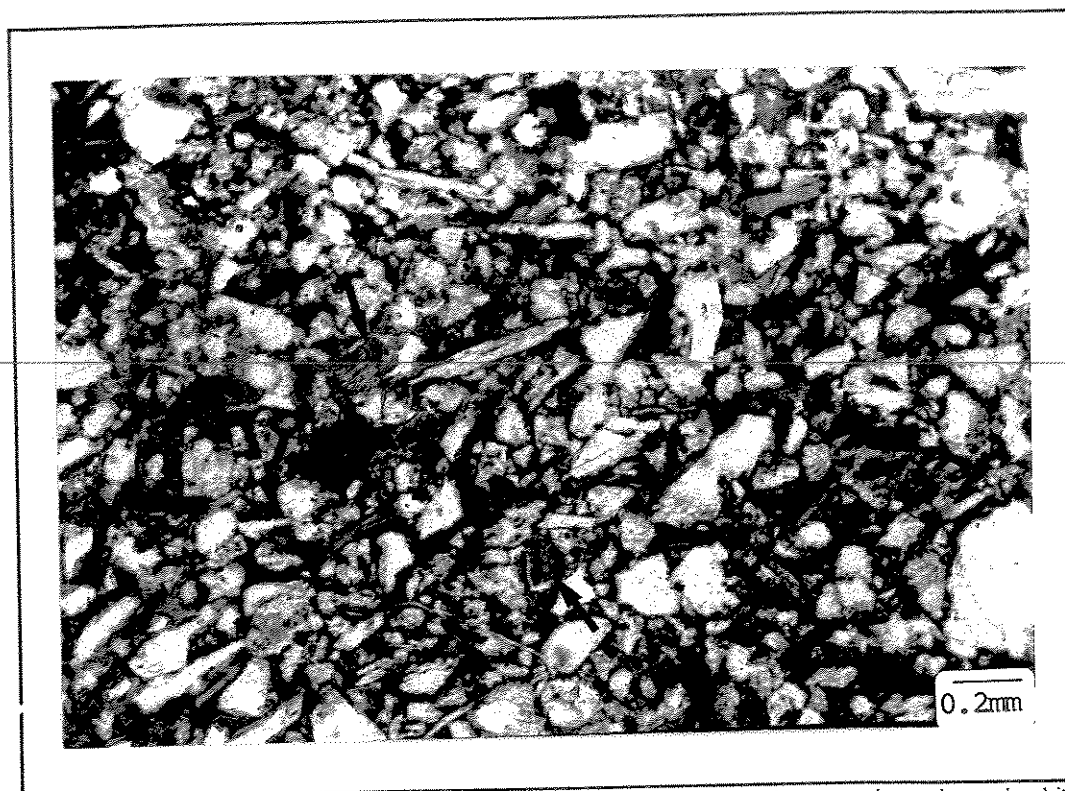


Fig. 2.7 - Fotomicrografia mostrando as características do Reservatório A (Turbiditos). Elevado teor em micas e cimento de calcita.

complexa (Fig 1.6).

2.1.2.2 - Dados Petrográficos

Sedimentologicamente, é caracterizado por empilhamento de depósitos coalescentes de canais distributários, crevasses e barras de desembocadura, sendo interpretados como **depósitos deltaicos lacustres**, desenvolvidos em deltas tipo Gilbert (Fig. 1.4), com ciclos de espessamentos e afinamentos texturais ascendentes controlados tectonicamente.

Deste modo, forma depósitos de arenitos intercalados com folhelhos lateralmente descontínuos, possibilitando uma razoável comunicação vertical ao longo das zonas de produção. É composto por arenitos conglomeráticos a muito finos, maciços ou com estratificação/laminação cruzada ou paralela, sendo comum a presença de bolas de argila nas litofácies mais grosseiras.

Petrograficamente tem composição arcossiana e são similares aos do Reservatório A. As porosidades geralmente são superiores a 20%, e permeabilidades variáveis de 1 a mais de 1000 mD, controlada basicamente pela classe textural e pela argilosidade. As argilas presentes neste

reservatório podem tanto ser sindeposicionais (associadas a sedimentos bioturbados ou estruturais), mecanicamente infiltradas e autigênicas.

A paragênese diagenética é coerente com a dos demais campos petrolíferos da seção lacustre da Bacia Potiguar, com crescimentos secundários de quartzo e feldspato (Fig. 2.10), cimentação carbonática e argilas autigênicas. Entre os carbonatos há um predomínio da calcita sobre a dolomita. A calcita cimentou o reservatório numa fase precoce, não-ferrosa e poiquilotópica (Fig. 2.8) e outra tardia, do tipo ferrosa Fig. 2.9). A dolomita ocorre preferencialmente como romboedros isolados (Fig. 2.10).

Entre os argilominerais autigênicos, cujo teor total não ultrapassa 1% do volume, há um predomínio da clorita (Fig. 2.11) e da clorita-esmectita. Ilita e interestratificados I/S ocorrem subordinadamente. Anjos *et alli* (1991) descreve a presença de caulinita em arenitos sobrepostos ao reservatório estudado.

2.1.3 - Reservatório C

Este reservatório foi extensivamente estudado por técnicos de exploração da PETROBRÁS, estando bem caracterizado geométrica e petrograficamente. Destacam se os trabalhos de França (1987), Silva Filho *et al.* (1989) e De Paula *et al.* (1991), que subsidiaram as informações geológicas e de produção contidas neste trabalho.

2.1.3.1 - Macrogeometria

Este reservatório é caracterizado por arenitos grosseiros a conglomeráticos, ricos em bolas de argila e seleção pobre. Encontram-se associado com níveis descontínuos de siltito, folhelhos e argilitos de cores avermelhadas e com arenitos finos e micáceos. A distribuição lateral é ampla, sendo o traçamento de hidrocarbonetos dado por estrutura de baixo relevo, complementado por truncamentos contra altos do embasamento e componentes hidrodinâmicos (Fig. 1.7).

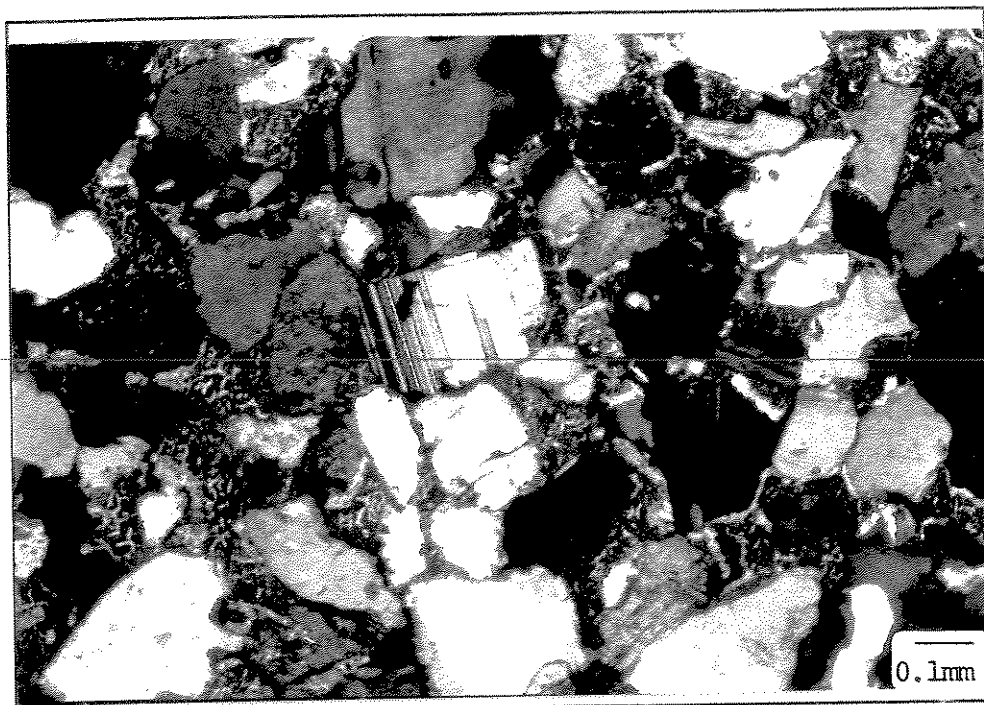


Fig. 2.8 - Cimentação precoce de calcita poiquilótópica não-ferrosa em reservatórios deltaicos. Fotomicrografia com polarizadores cruzados.



Fig. 2.9 - Cimento de calcita ferrosa, como cristais isolados preenchendo poros reduzidos. Reservatórios deltaicos da Formação Pendência. Fotomicrografia com luz plano-polarizada.



Fig. 2.10 - Cristais romboédricos de dolomita (parte central da foto) e crescimentos sintaxiais em K-feldspato. Reservatórios deltaicos da Formação Pedernales. Fotomicrografia com polarizadores cruzados.

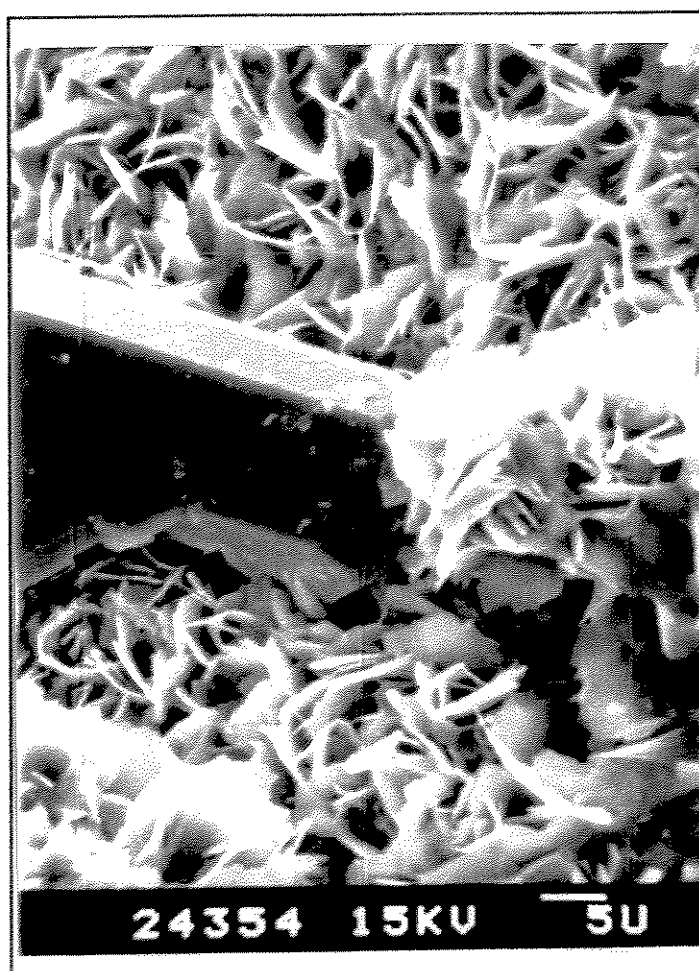


Fig. 2.11 - Imagem de MEV mostrando o hábito da clorita (*cardhouse*), em reservatórios deltaicos da Formação Pedernales. ————— 5 μ .

Internamente é constituído por uma série de componentes arquiteturais justapostos, que conferem ao conjunto heterogeneidades de 2^a a 5^a ordens, segundo a classificação de Weber (1986). O grau de complexidade interna na distribuição das porosidades e permeabilidades, foi muito importante no controle da distribuição dos hidrocarbonetos. É composto por ciclos de afinamento textural ascendente geralmente incompletos, onde são descritos elementos arquiteturais de barras de canais, "overbank", planícies de inundação e depósitos de enxurrada. Estes elementos macrogeométricos foram suficientes para interpretar estes depósitos como **arenitos fluviais de um sistema entrelaçado**, depositados próximo a base da seção sedimentar transgressiva correspondente a Formação Açú.

2.1.3.2 - Dados petrográficos

Nos arenitos grosseiros há predomínio de quartzo, mas a proporção de feldspatos potássicos e fragmentos líticos de rochas metamórficas é grande, de modo que a rocha pode ser classificada como um arcósio. As litofácies predominantes são arenitos conglomeráticos com estratificação cruzada mal definida (Fig. 2.12), arenitos grosseiros a médios, com estratificação cruzada tabular a acanalada bem definidas (Fig. 2.13) e arenito médio a fino com estratificação cruzada tabular a maciço, micáceo e argiloso (Fig. 2.14). O empacotamento é frouxo, face ao baixo soterramento, tornando os arenitos bastante friáveis.

Internamente, apresentam uma trama porosa intergranular bem desenvolvida, propiciando valores de porosidade maiores que 25% e permeabilidades superiores a 1500 mD. Os principais cimentos são constituídos por illita, interestratificados de illita-esmectita e caulinita, ocorrendo

subordinadamente crescimentos sintaxiais de feldspatos e cimentação por calcita, esta mais intensa junto a base dos canais. A distribuição dos interestratificados illita-esmectita e illita ocorre sob a forma de revestimento de grãos ("pore-lining") ou em forma de pontes ("pore-bridging"), conforme pode ser visto nas figuras 2.15 e 2.16, respectivamente. As caulinitas são interpretadas como argilas infiltradas por processos mecânicos e tardios, pós-datando a calcita. As illitas e interestratificados mostram evidências de serem resultantes da regeneração de argilas mecanicamente infiltradas.

Uma importante característica da acumulação é a alta densidade e viscosidade do óleo (12 a 16 °API e até 16000 cp), devido a degradação sistemática pela ação de águas meteóricas infiltradas. Tal fato acarretou um comportamento seletivo no "emplacement" do óleo, saturando somente as litofácies mais porosas e permeáveis, o que resultou em baixas produtividades por métodos de recuperação primária.

Este fato determinou a implantação de um projeto industrial de recuperação suplementar por injeção cíclica de vapor ("huff and puff"). Este processo está implementado em cerca de 80% da acumulação, com cerca de 10 anos em operação.

As amostras de água recuperadas para este estudo, estão fortemente influenciadas pela injeção de vapor, onde já se percebe através das análises químicas a gradação entre título de vapor com água de formação, conforme será detalhado no capítulo 4.

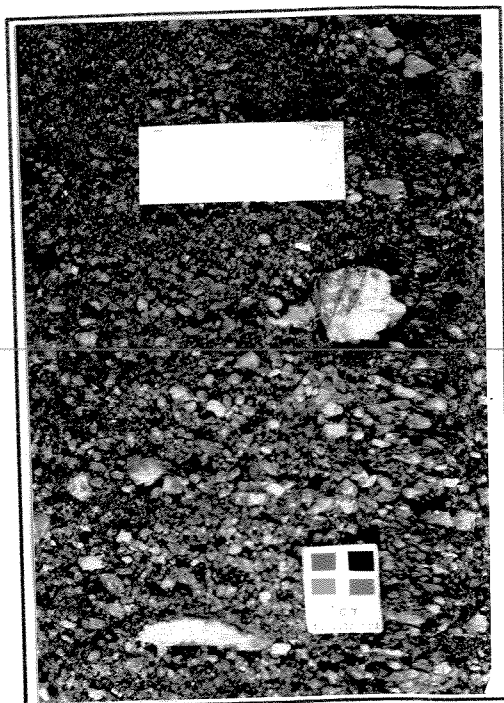


Fig. 2.12 - Arenito grosseiro a conglomerático. Principal fácies do Reservatório C (arenitos fluviais - Fm. Açu).

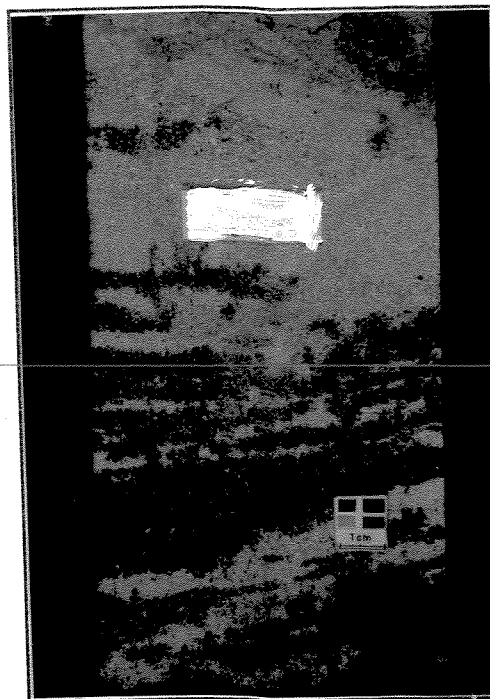


Fig. 2.13 - Arenito grosseiro a médio, com estrat. cruzada tabular. Reservatório C (arenitos fluviais - Formação Açu).

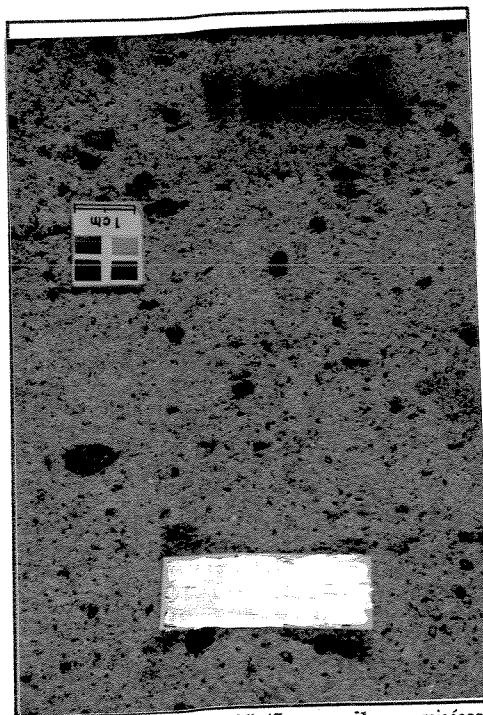


Fig. 2.14 - Arenito médio/fino, argiloso, micáceo. Reservatório C (arenitos fluviais - Formação Açu).

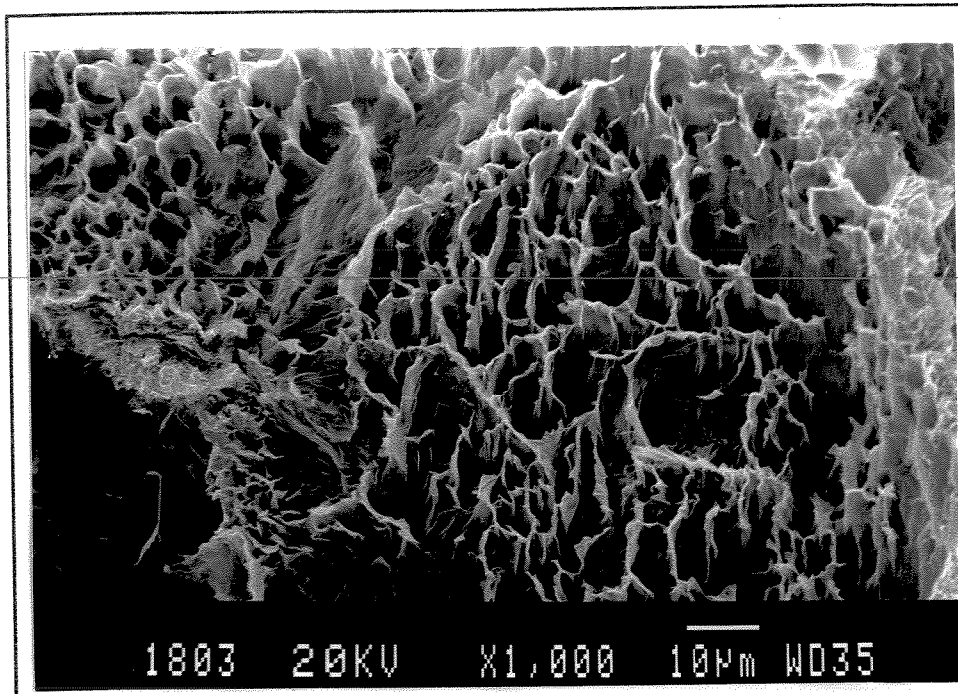


Fig. 2.15 - Detalhe de interstratificado illita/esmectita (I/S), rico em illita, revestindo as paredes do poro ("pore-linings"). Reservatório C (Formação Açú) - 1000x.

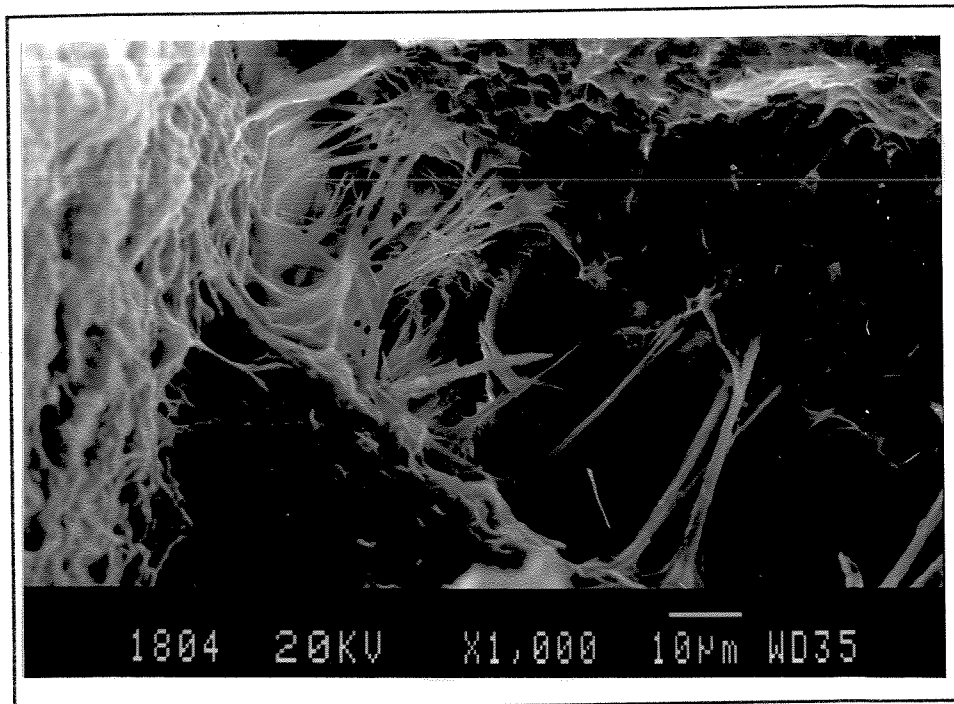


Fig. 2.16 - Detalhe de illita autigênica bem formada, ocorrendo como "pore-bridging". Reservatório C (Formação Açú) - aumento - 1000x.

2.2 - ANÁLISES QUÍMICAS

Análises químicas de 21 amostras de água foram utilizadas para modelagem geoquímica. Destas, 14 foram obtidas de campanhas de campo efetuadas exclusivamente para este trabalho. As remanescentes foram obtidas do banco de dados da PETROBRAS (Programa de Águas Associadas).

Foram dosados os principais cátions e ânions e alguns elementos-traço, considerados importantes na modelagem geoquímica, como o bário, estrôncio, ferro, manganês e quando possível, o boro e o bromo. Alumínio e sulfetos não foram determinados (ou quando o foram, deixaram de ser considerados na modelagem), face à suspeitas de contaminação causada pela coleta inadequada. Determinações quantitativas de ácidos orgânicos não puderam ser efetuadas. Análises de identificação qualitativa de ácidos orgânicos, efetuadas em algumas amostras, mostraram o predomínio de acetato, em concordância com os resultados obtidos por Anjos *et alli* (1991).

3 - MÉTODOS DE TRABALHO

3.1 - AMOSTRAGEM DE ÁGUAS

3.1.1 - Coleta

Em duas viagens realizadas à área produtora da porção emersa da Bacia Potiguar, objeto deste estudo, foram coletadas 14 amostras de água de campos petrolíferos, sendo 11 associadas ao óleo produzido e 3 utilizadas em processos de recuperação suplementar por injeção de água ou de vapor.

As amostras de águas associadas ao óleo foram obtidas diretamente das válvulas de produção da cabeça de poço. Em cada poço amostrado, foram coletados cerca de 5 litros de fluidos produzidos, em recipiente de PVC, adaptados com uma torneira coletora instalada na base (Fig.3.1), com vistas à separação gravitacional das fases de hidrocarbonetos-água produzida, a partir da emulsão amostrada. O tempo de quebra de emulsão demandou repouso da amostra de alguns minutos a várias horas, dependendo de diferenças de densidade e viscosidade entre água e petróleo, e da polaridade do óleo produzido. Foram selecionados para coleta os poços de maior razão água-óleo dos campos estudados. No campo, mostrou-se impraticável a coleta de substanciais volumes de água de formação, quando o valor de razão água-óleo era inferior a 30%, demandando muito tempo para a separação das fases. Evitou-se a utilização de produtos desmulsificantes, geralmente surfactantes orgânicos, por desconhecer-se os seus efeitos nos resultados analíticos.

As amostras de água de injeção e de geração de vapor, foram obtidas das linhas de injeção e de poços de captação. Sua preservação foi efetuada imediatamente após a coleta, conforme procedimentos abaixo detalhados.

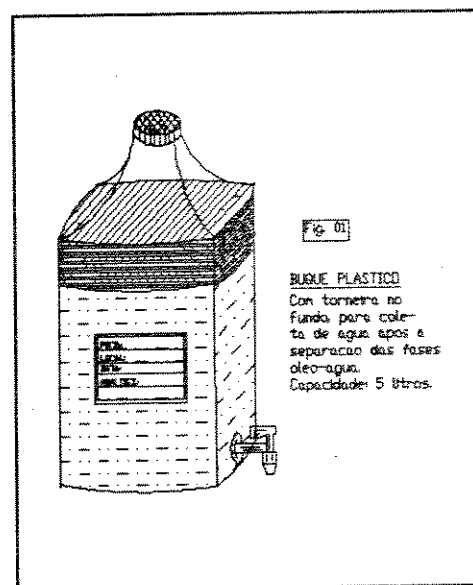


Fig. 3.1 - Esboço do recipiente plástico utilizado no campo para amostragem de fluidos.

Logo após a coleta, quando possível, foram efetuadas a leitura de temperatura e da medida aproximada de *pH* (com tira de papel de *pH*). Com o recipiente plástico fechado, deixaram-se as amostras brutas em repouso, o tempo necessário para separação completa das fases. As amostras que não se separaram em fases ou não forneceram água suficiente para análises, foram abandonadas.

3.1.2 - Preparação e preservação

Os procedimentos utilizados na preparação e preservação das amostras para análises, basicamente foram aqueles recomendados por LICO *et al.* (1982).

Em cada ponto amostrado, coletaram-se três amostras de até 500 ml em frascos de PVC de alta densidade assim distribuídos: uma amostra não-filtrada e imediatamente refrigerada para medidas de densidade, *pH* e alcalinidade; uma amostra filtrada para determinação da concentração de ânions e SiO_2 ; e uma amostra filtrada e preservada com HNO_3 , até *pH* menor que 2 com vistas a estabilização de cátions e metais traços em solução. Em alguns poços produtores de reservatórios da Formação Pendência foram também coletados cerca de 60 ml de água filtrada e preservada com HgCl_2 , para determinação de concentrações de ácidos orgânicos. Estas análises não estavam disponíveis até a conclusão deste trabalho. Amostras apropriadas para determinação de alumínio e sulfeto não foram coletadas, por exigirem elevado consumo de tempo, grandes volumes amostrados, por facilmente se contaminarem e a preservação não se mostrar estável por um prolongado período de tempo.

3.1.3 - Procedimentos analíticos

3.1.3.1 - Análises de campo

A determinação da alcalinidade e *pH* foi efetuada imediatamente após a coleta no campo, em amostras não-filtradas e refrigeradas, utilizando-se o método da titulação de ácidos fracos com HCl ou H_2SO_4 , conforme o procedimento descrito por BARNES (1964). O método consiste na determinação do ponto de inflexão das curvas de titulação (Volume de ácido x *pH*) a

temperatura ambiente¹. Estas amostras também foram utilizadas para determinação de cloretos e da densidade relativa da água de formação.

3.1.3.2 - Análises de laboratório

Para as análises laboratoriais, este trabalho contou com o apoio dos laboratórios da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (Instituto de Geociências e de Química) e dos da PETROBRAS (RPNS e CENPES/DIQUIM), situados em Natal, Mossoró e Rio de Janeiro.

Para a análise do teor em SiO_2 , foi utilizado o método colorimétrico (molibdato azul), baseado na fixação e complexação da sílica em solução por *molibdato de amônia*, *EDTA dissódico*, *solução de sulfito de sódio* e *ácido tartárico* (para evitar interferências com PO_4), sendo as leituras efetuadas no espectrofotômetro de absorção (MICRONAL B-382) calibrados por soluções-padrão de sílica.

A determinação das concentrações dos principais cátions e elementos-traço foi efetuada em laboratório, utilizando-se de técnicas de espectrometria de absorção atômica (AA 12/1475 da INTRALAB), ou por espectrometria de emissão atômica por plasma de acoplamento indutivo (ICP-AES), sendo obtidos os teores de Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Fe^{++} e Fe^{+++} .

As dosagens de elementos podem conter, em alguns casos, medidas inexatas, decorrentes da limitação dos equipamentos de absorção atômica, cujo espectro operacional é calibrado para efetuar medidas na faixa de 0 a 500 ppm. Em amostras de salinidade elevada, houve necessidade de efetuar-se diluições de até 1000 vezes nas amostras brutas. As eventuais flutuações estatísticas de leitura, neste caso, ficam também amplificadas pelo mesmo fator de diluição. No caso das dosagens de sódio, o problema tornou-se ainda mais drástico, influenciando diretamente no balanço iônico final dos resultados analíticos. Este problema foi contornado efetuando-se diluições menores, de até 100 vezes, em amostras tratadas com KCl, cujo efeito é minimizar o estado

¹ Este procedimento não pode ser observado por ocasião da primeira ida ao campo, o que acarretou alguns problemas na modelagem geoquímica, parcialmente contornados alimentando o modelo com a PCO_2 determinada para a capa de gás do reservatório, assumida para todo o reservatório, e ajuste do pH em subsuperfície assumindo-se equilíbrio termodinâmico com a calcita, conforme recomendado por HUTCHEON, I. (comunicação verbal).

iônico do sódio em solução.

Para a determinação dos principais ânions, utilizou-se técnicas de cromatografia líquida para *cloretos* e *sulfatos* e cromatografia de íons para os *ácidos orgânicos*. Contudo, a maioria das aferições de teores de *Cl* foi obtida diretamente no campo por titulação com nitrato de prata. Da mesma forma que para os cátions, as diluições necessárias para compatibilizar as amostras com as faixas de operação dos equipamentos de cromatografia líquida, podem ter se tornado fontes significativas de erros, concorrendo para imprecisões no balanço iônico. Os resultados das análises encontram-se detalhadas no capítulo 4.

3.2 - PROGRAMAS COMPUTACIONAIS UTILIZADOS

Para modelagens geoquímicas, foram utilizados os programas computacionais SOLMIN88.PC/SHELL e PTA System, cujos principais aspectos teóricos e operacionais serão discutidos nos próximos parágrafos. Para os cálculos preditivos de volumes precipitados de carbonatos e sulfatos salinos, foi adicionalmente utilizado um programa de compatibilidade de fluidos (Raju & Atkinson). Foram utilizados também uma variedade de "softwares" comerciais disponíveis na UNICAMP para edição gráfica dos resultados obtidos nas modelagens. Planilhas eletrônicas e compiladores de programas em FORTRAN foram utilizados para tratamento e pós-processamento dos resultados obtidos nas simulações geoquímicas, além de editores de texto e de programas.

3.2.1 - SOLMIN88.PC/SHELL.

O programa SOLMIN88.PC/SHELL (Perkins et alii, 1988) é uma versão interativa, adaptada para operar em computadores do tipo IBM-PC, do SOLMINEQ.88 (Kharaka et alii, 1988). Este por sua vez é uma versão avançada do código original SOLMNEQ (Kharaka & Barnes, 1973), e de contínuas atualizações, como o SOLMNEQ-F em FORTRAN-77 (Aggarwall & Gunter, 1986). É apropriado para efetuar modelagens geoquímicas a partir de análises de soluções aquosas, permitindo simular diversos processos que podem ocorrer entre águas,

minerais e gases. Suas principais aplicações são: o monitoramento de compatibilidades entre soluções aquosas distintas; e monitoramento de compatibilidades entre rochas e fluidos, com vistas a identificação e predição de formação de fases sólidas incrustantes sob condições termodinâmicas diversas. É também adequado para estudos dos processos diagenéticos naturais e artificiais, monitoramento de pH, especiações químicas, equilíbrio de fases e determinação de temperaturas em subsuperfície, com informações baseadas em expressivo acervo de dados termodinâmicos e de geotermômetros composicionais. Contém, adicionalmente, opções apropriadas à outras aplicações, que envolvem interpretações de misturas de soluções aquosas, transferência de massa, efeitos de ebulição e diluição, e de adsorção e trocas iônicas.

Este programa é especialmente útil para modelar geoquimicamente as interações rocha-fluido em reservatórios petrolíferos, onde óleo, gases, espécies aquosas orgânicas e inorgânicas são elementos importantes no controle do sistema, principalmente em reservatórios de óleo submetidos a métodos de recuperação termal.

O programa contém um algoritmo, que calcula o equilíbrio e a distribuição de mais de 340 espécies aquosas orgânicas e inorgânicas formadas de elementos maiores e elementos-traço, presentes em soluções naturais. Utiliza a termodinâmica e equilíbrio termodinâmico de sistemas aquosos em soluções eletrolíticas (Garrels & Christ, 1965), sendo baseada na teoria eletroquímica proposta por Debye & Hückel (1923) e suas posteriores atualizações (Helgeson, 1969; Pitzer, 1973; e Pitzer & Mayorga 1973, 1974).

3.2.2 - PTA System

O PTA-System é parte integrante de um pacote computacional de modelagem geoquímica (Brown et alii, 1987, 1988), sendo utilizado para calcular e elaborar diagramas de fases de equilíbrio entre minerais, gases e espécies aquosas, em dimensões de Pressão- Temperatura- Atividade.

Diagramas de fase são úteis em modelagem geoquímica, pois permitem correlacionar fluidos e campos de estabilidade de minerais. Gráficos termodinâmicos-composicionais são construídos resolvendo-se um sistema de equações que representa todas as reações possíveis num determinado sistema. Cada reação pode ser representada por uma curva, que delimita campos

de estabilidade de possíveis fases do sistema.

Como o número potencial de reações cresce exponencialmente com o aumento do número de elementos, componentes e fases existentes, a solução de um sistema numeroso e complexo envolve trabalho tedioso e repetitivo, apropriado a ser resolvido com auxílio de um algoritmo computacional.

O PTA-System é de grande utilidade para o cálculo e análise otimizada de diagramas atividade x atividade, pressão x atividade e temperatura x atividade. Foi desenvolvido em FORTRAN-77 e adaptado para ser executado em computadores tipo IBM-PC. Utiliza o acervo de dados termodinâmicos de minerais compilados por Berman (1985) e Berman & Brown (1985). As propriedades termodinâmicas das espécies aquosas são as de Helgeson et alli (1981) e a equação de estado para a água, desenvolvida por Haar et alli (1984).

3.3 - TRATAMENTO DOS DADOS

As análises químicas foram utilizadas como dados de entrada no programa SOLMINEQ88.PC/SHELL, que foi inicialmente executado em condições termodinâmicas de superfície ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ b}$), com vistas à verificação de sua coerência e exatidão. Nesta operação foi também obtida a determinação das temperaturas em subsuperfície, baseado nos diversos geotermômetros composicionais, disponíveis no programa². A validação da análise foi baseada no balanço de cargas, sendo consideradas somente as amostras que resultaram erros relativos menores que 10%. Verificou-se também a coerência dos cálculos de Força Iônica ("ionic strenght"), densidade de fluido e o valor da salinidade total, calculada como TDS ("*total dissolved solids*").

De posse das temperaturas (quando necessárias) e da validação das análises químicas, foi novamente executado o programa, com a opção de alta temperatura. Desta forma foi possível determinar atividades, razões de atividades das espécies dissolvidas e estados de saturação de minerais, nas condições termodinâmicas do reservatório. Os valores calculados de atividades e razões de atividade foram posteriormente utilizados como termos independentes nos diagramas

²A base teórica e os critérios de escolha dos geotermômetros baseados nas composições de fluidos aquosos serão detalhados em capítulos posteriores.

de fase.

Para os fluidos envolvidos nos processos de recuperação suplementar de petróleo por injeção de fluidos aquosos e gasosos, foi utilizada a opção de "mixing", que efetua a simulações teóricas de misturas entre fluidos à diversas proporções, calculando as especiações aquosas, estados de saturação de minerais e variações de parâmetros físico-químicos a cada proporção, tais como o pH, salinidade, pressão parcial de gases, força iônica, densidade e alcalinidade referida à cada espécie carbonatada em solução. Estas simulações de misturas teóricas são importantes ferramentas preditivas das potenciais reações entre minerais e fluidos nos reservatórios.

Foi também utilizada a "gas-option", que permite simular uma solubilização CO_2 na amostra, até ser obtido equilíbrio com determinada fase carbonática presente no reservatório, ou equilíbrio com determinada pressão parcial de CO_2 ; ou, ainda, estabelecer o ajuste do pH em subsuperfície até ser obtida saturação com determinado mineral carbonático³. Esta opção é de grande utilidade quando existem dúvidas sobre a quantidade de gases perdidas durante a coleta. É sabido que a depressurização que os fluidos experimentam durante a produção permite a liberação dos gases da solução. Com a perda de CO_2 (e outros gases como os hidrocarbonetos, NH_4 e H_2S), as medidas de pH e alcalinidade deixam de ser representativas das condições de reservatório. Desta forma, esta opção é de grande utilidade na restauração das propriedades termoquímicas no reservatório, principalmente quando se conhece o estado de saturação de alguma fase sólida ou gasosa presente no espaço poroso. Contudo deve ser usada com reservas quando são desconhecidas as reações mineralógicas que controlam o pH em subsuperfície.

Foram utilizadas ainda a "boiling-option", onde foi simulada a geração de vapor, permitindo assim obter a concentração residual do título, partindo-se dos resultados analíticos do fluido injetado no Reservatório C (Formação Açu). Esta opção foi muito útil no ajuste composicional com os fluidos produzidos deste reservatório.

A opção de transferência de massa permite retirar ou acrescentar à solução fases ou espécies dissolvidas. Foi utilizada num estudo preditivo das incrustações de CaCO_3 , com base

³Geralmente é utilizada a calcita, por ser um cimento diagenético muito freqüente em rochas siliciclásticas, e por ter cinética de reação rápida o suficiente para equilibrar-se facilmente com qualquer solução eletrolítica.

nos resultados analíticos de uma amostra do Reservatório B.

Os diagramas de fases foram construídos de forma a representar a estabilidade dos minerais e as potenciais reações entre as fases presentes no reservatório. As variáveis em cada gráfico foram escolhidas de modo a representar as reações esperadas (hidrólise, dissolução, precipitação, substituição, trocas catiônicas e controle do pH). Desta forma, foram utilizadas como variáveis as razões de atividade entre cátions, razões de atividade entre cátions e o íon H^+ , atividade de sílica e temperatura. A pressão não foi utilizada, face as suas variações não serem drásticas no reservatório, e seus efeitos serem mínimos nas propriedades termodinâmicas das fases sólidas e líquidas⁴.

Os dados termodinâmicos utilizados foram os de Helgeson et alli (1981) para as espécies aquosas, e as de Berman (1985) para as fases mineralógicas. Para as ilitas e esmectitas, foram utilizados os dados termodinâmicos estimados por Abercrombie (1988), sendo as esmectitas representadas por suas componentes termodinâmicas ("beidellitas"), prefixadas por seu cátion intercambiável (Na^+ , K^+ , Mg^{++} e Ca^{++}).

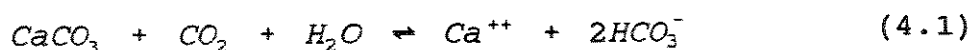
Para a determinação das atividades termodinâmicas dos componentes das esmectitas, foi utilizado o método de soluções ideais entre os diversos componentes (Abercrombie, 1988), face a inexistência de dados termodinâmicos de soluções sólidas deste mineral. Com este modelo termodinâmico simplificado, consistente com as trocas catiônicas entre as esmectitas, foi correlacionada a composição dos fluidos com as atividades dos componentes das esmectitas (*vide* Apêndice B).

⁴Este fato não se verifica quando houver grande quantidade de substâncias reativas, que passam para a fase de vapor com a variação de pressão, liberando-se da solução, como é o caso do CO_2 .

4 - QUÍMICA DAS ÁGUAS ANALISADAS

4.1 - INTRODUÇÃO

A composição química das águas de subsuperfície é controlada por um grande número de processos, que modificam a sua composição original (Kharaka *et alli*, 1985). O controle de determinada espécie dissolvida é dado pelo equilíbrio com o mineral mais solúvel que a contém, como é o caso da conhecida reação de dissolução do carbonato de cálcio em presença de CO₂:



Os principais processos, que podem modificar a composição química de uma determinada solução aquosa natural, podem ser:

- (1) físicos: filtração por membrana causada por espessos intervalos argilosos;
- (2) químicos: como as reações mineralógicas que comumente ocorrem em ambiente diagenético;
- (3) físico-químicos: como as adsorções e trocas catiônicas em argilominerais ou reações de troca isotópica entre fluidos e minerais;
- (4) biológicos: como a redução bacteriológica de sulfatos a sulfetos, em presença de matéria orgânica, com a liberação de bicarbonato, segundo a reação final:



O controle da variação espacial dos solutos e da salinidade não é ainda um processo bem esclarecido. Concorrem para a sua formação a combinação dos seguintes mecanismos: dissolução de evaporitos; dissolução e formação de outros minerais como carbonatos e silicatos; interação de soluções com matéria orgânica; filtração por membrana semipermeável (argilitos, folhelhos); estratificação da água por variação de densidade; difusão; e misturas entre salmouras concentradas e diluídas.

As águas subterrâneas da Bacia Potiguar foram estudadas com enfoque hidrodinâmico,

objetivando determinar as direções potenciais de fluxo e seu controle na migração e acumulações de petróleo (Souza & Souto Filho, 1983; Teixeira, 1987; Lima Neto *et alli*, 1988).

Estudos hidrogeoquímicos na Bacia Potiguar foram desenvolvidos por Cruz *et alli* (1968), visando definir mananciais de águas para o abastecimento. Souto Filho & Teixeira (1988), efetuaram estudos de caracterização das águas, orientadas para utilização em correlações, baseado em aspectos geométricos presentes nos diagramas de Stiff (1951). Nestes estudos é suficiente conhecer a concentração apenas dos principais cátions e ânions (Na^+ , Fe^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Cl , SO_4^- , HCO_3^- e CO_3^-). Nas análises mais completas e confiáveis, Teixeira (1987) efetuou a correlação das águas com base na classificação genética de Sulin (1949), mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1
Classificação de Águas de Sulin (1949)

Tipo de água	Na/Cl	(Na-Cl)/SO ₄	(Cl-Na)/Mg
Sulfato-sódica	> 1	< 1	< 0
Bicarbonato-sódica	> 1	> 1	< 0
Cloreto-magnésiana	< 1	< 0	> 1
Cloreto-cálcica	< 1	< 0	> 1

Uma classificação hidrogeoquímica mais ampla foi tentada por White *et alli* (1963), baseando-se em origem, procedência, associação com rocha e história da circulação. Estes autores ainda comentam aspectos característicos de águas de formação associadas a campos petrolíferos, classificando-as como ricas em cloreto (com dois subtipos: sódica ou cálcica) ou ricas em bicarbonato. Esta classificação é semelhante a de Sulin (1949), onde águas cloreto-sódicas são associadas à evaporitos, águas cloreto cálcicas a reservatórios confinados e as bicarbonatadas associadas à processos meteóricos.

Infelizmente, análises químicas incompletas, utilizadas na correlação de zonas produtoras, são insuficientes para modelagens geoquímicas. Geralmente, nestas análises não estão incluídas a sílica, impedindo a sua utilização em geotermometria.

4.2 - RESULTADOS ANALÍTICOS

Os resultados das análises químicas dos fluidos estudados, encontram-se nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4.

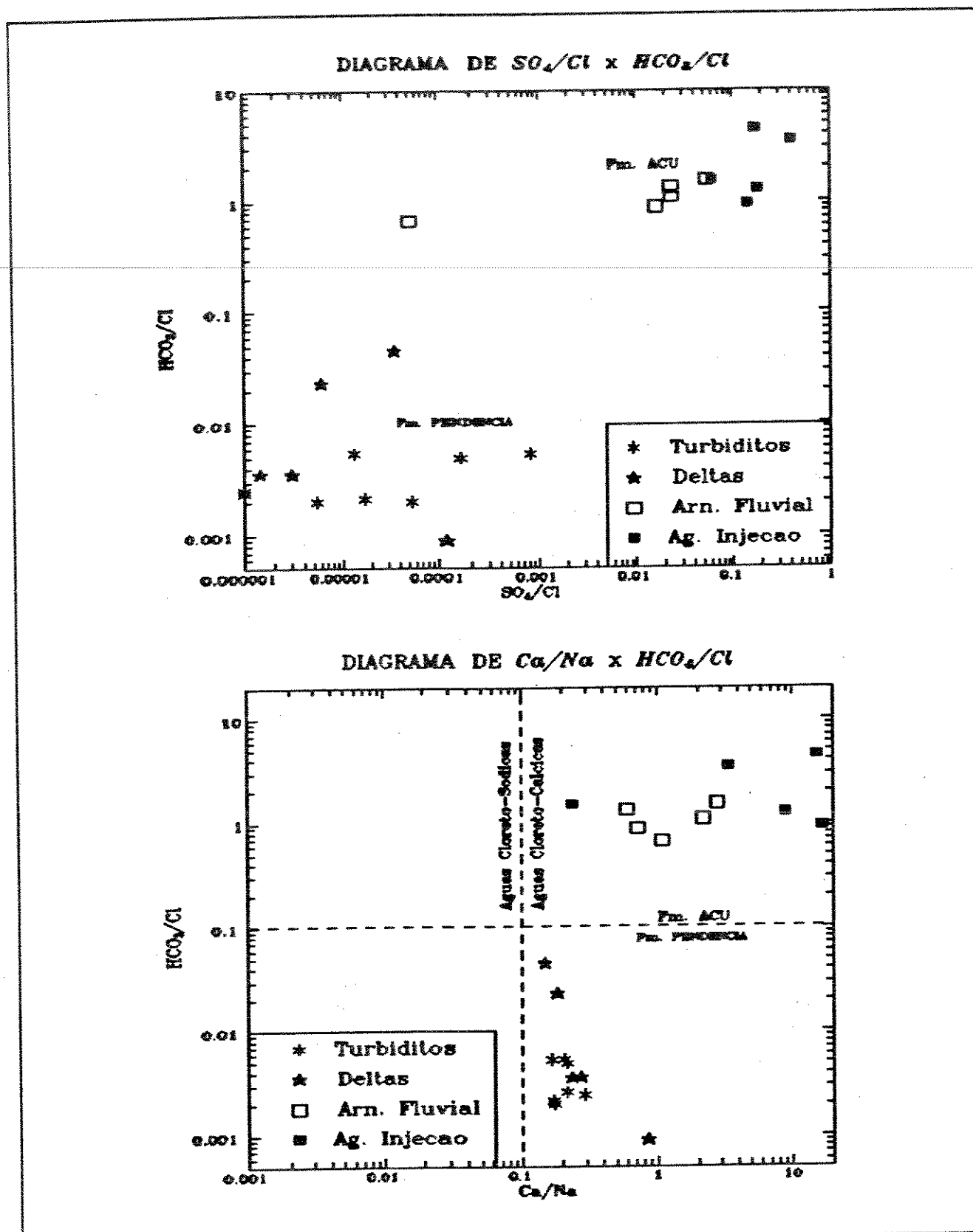
De acordo com a classificação de White *et alli* (1963), todas as águas analisadas podem ser consideradas como associadas à campos petrolíferos, do sub-tipo onde o cálcio é relativamente abundante, ($\text{Ca/Na} > 0.1$), conforme pode ser visto na figura 4.1b.

Nas figuras 4.2 e 4.3 são ilustradas as relações entre as razões molares de alguns elementos maiores com a salinidade (TDS). As salinidades dos reservatórios fluviais (Formação Açu), são geralmente baixas, menores que 3000 mg/l, podendo ser classificadas como doce a levemente salobre, de acordo com a classificação de Freeze & Cherry (1979). O íon predominante é o HCO_3^- (Fig. 4.1a, 4.1b), sendo o teor de $\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++}$ e na mesma ordem de grandeza do Na^+ . Considerando os critérios de Sulin (1949), estas águas podem ser classificadas como bicarbonato-sódicas, associadas a processos meteóricos.

As águas recuperadas de reservatórios da Formação Pendência mostram salinidades mais elevadas, sempre maiores que 20.000 mg/l, alcançando nos arenitos turbidíticos mais profundos até 80.000 mg/l. Os íons predominantes são o Cl^- e o Na^+ , sendo o teor $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$ (Fig. 4.2a). A relação SO_4/Cl é muito baixa, assim como a HCO_3/Cl (Fig. 4.1a,b). A razão molar Ca/Mg é sempre maior que 1 (Fig. 4.2b). Águas recuperadas de reservatórios deltaicos apresentam relação K/Na sistematicamente mais baixa aos demais (Fig. 4.3a).

Os teores de Ba^{++} e Sr^{++} são geralmente baixos o suficiente para não formarem precipitados sólidos, estando presentes em maior abundância onde SO_4^- e HCO_3^- são baixos ou ausentes.

É nítido o contraste hidrogeoquímico entre as águas recuperadas de reservatórios da Formação Açu, quando comparados com os da formação Pendência. As razões molares SO_4/Cl ou ainda HCO_3/Cl são cerca de 2 a 3 ordens de magnitude maiores na Formação Açu (Figs. 4.1a e 4.2a).



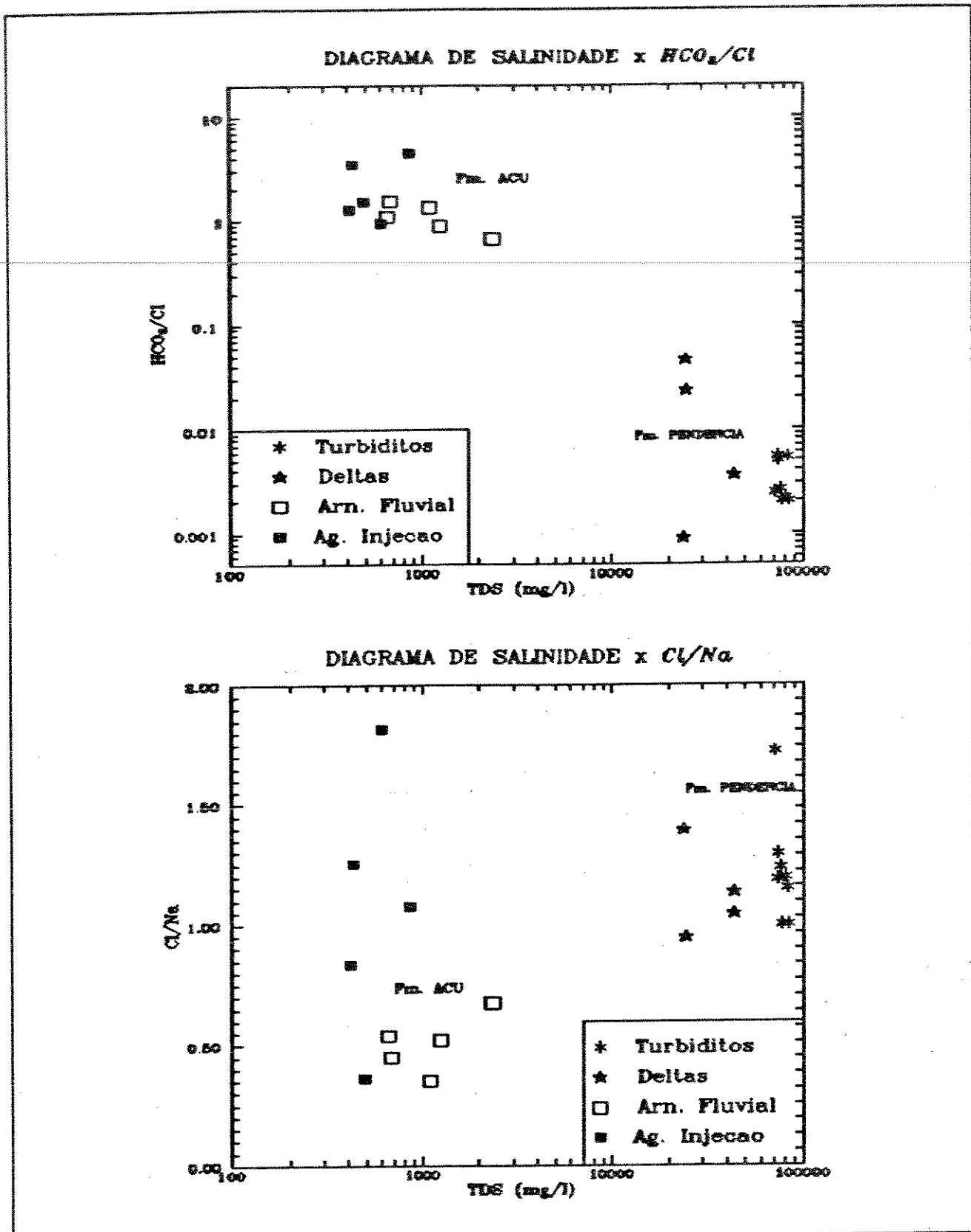
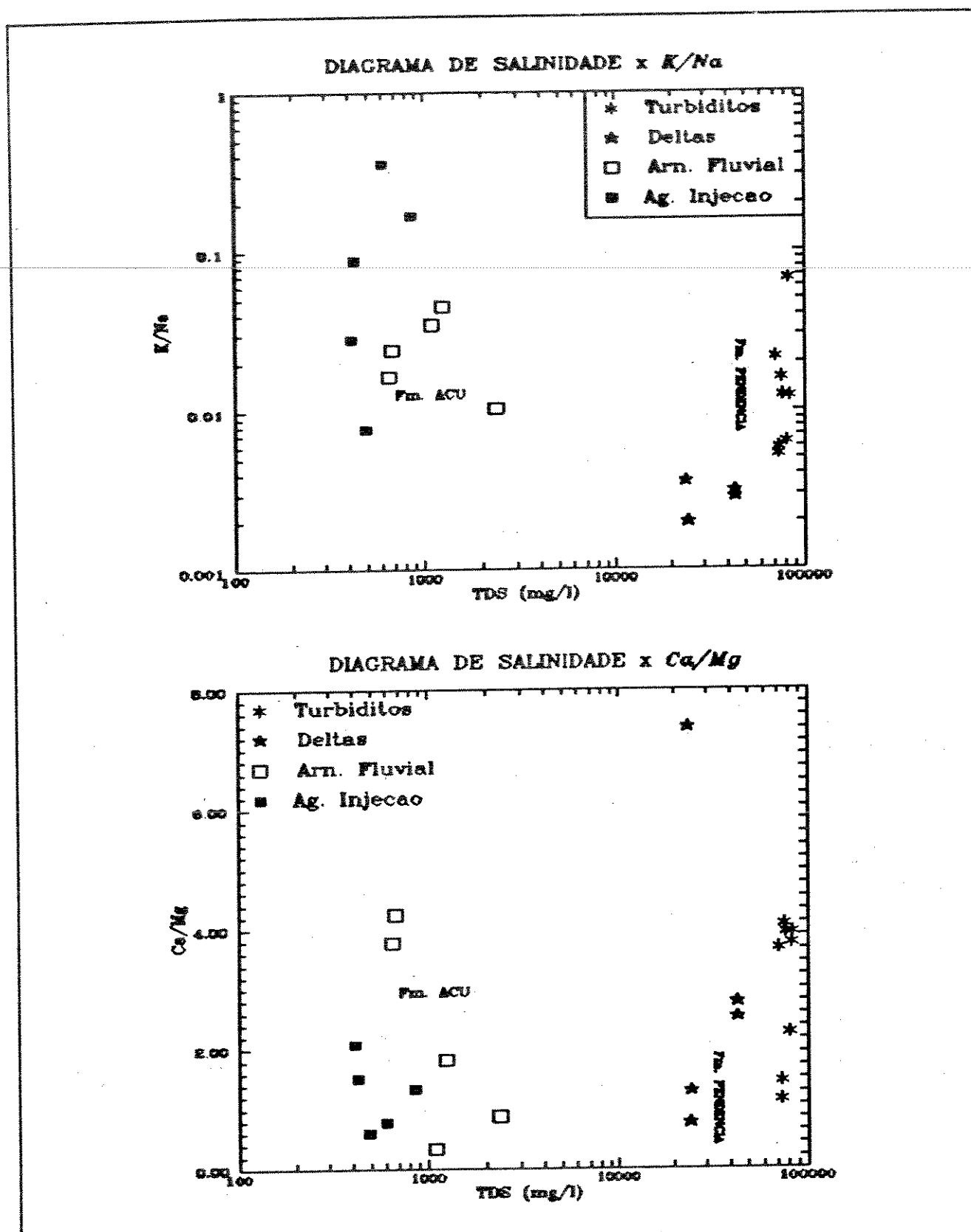


Fig. 4.2 a) Diagrama de Salinidade x razão molar HCO_3^-/Cl^- . b) Diagrama de Salinidade x razão molar Cl^-/Na^+ . Valores calculados pelo SOLMIN88.PC/SHELL.



RESULTADO DAS ANÁLISES QUÍMICAS
RESERVATÓRIO A
TABELA 4.2

ESPÉCIE ANALÍTICA	A - 1 09/92 (ppm)	A - 1 05/92 (ppm)	A - 2 05/92 (ppm)	I - 1 05/92 (ppm)	I - 1 11/91 (ppm)	A - 3 10/87 (ppm)	A - 4 10/87 (ppm)	A - 5 04/88 (ppm)
Na ⁺	25.920	22.300	23.400	62,5	50	23700	30000	25.277
Fe total	6,3	14,2	36,1	0,2	0,16	17	1,66	60
K ⁺	278	220	210	3	14,2	642	626	579
Mg ⁺⁺	390	800	1000	70	20.14	329	351	315
Ca ⁺⁺	1650	1920	1880	24	44,27	2201	2274	2.074
Boro	49	ND	ND	ND	0,08	ND	ND	ND
Mn ⁺⁺	1,3	1,34	1,98	0,1	ND	ND	ND	ND
Zn ⁺⁺	0,2	0,14	0,13	0,04	ND	0,21	0,76	0,44
	17	26	40	< 1	ND	ND	ND	47
Ba ⁺⁺	290	330	330	< 1	ND	305	284	286
Sr ⁺⁺	42.912	46.700	45.000	75	83,01	45.170	46,374	44.439
Cl ⁻	2,3	20	< 5	50	38,97	0.0	0,68	12
SO ₄ ⁻	35	29.23	20,99	20	ND	ND	ND	ND
SiO ₂	184,2	17.07	17.07	174	197,28	199	159	48.8
HCO ₃ ⁻	7.1	6,5	6,8	6,2	6,9	6.01	5.7	4.83
pH	23°C	42°C	35°C	35°C	24°C	24.5	25°C	25°C
T (°C)								

ND = Não Determinado

RESULTADO DAS ANÁLISES QUÍMICAS
RESERVATÓRIO B
TABELA 4.3

ESPÉCIE ANALÍTICA	I - 01 9/92 (ppm)	B - 1 09/92 (ppm)	B - 2 14/9/92 (ppm)	B - 3 9/92 (ppm)	B - 4 9/92 (ppm)	B - 5 9/92 (ppm)
Na ⁺	20	14.660	15.535	9.448	9.183	6.565
Fe total	< 0,5	2,2	1,8	< 0,5	< 0,5	0,9
K ⁺	3	78	75	32	31	40
Mg ⁺⁺	14	280	255	110	115	20
Ca ⁺⁺	35	1280	1060	235	146	2430
Boro	< 1	14	13	8	8	6
Mn ⁺⁺	< 0,1	1,8	1,4	0,2	0,1	0,9
Zn ⁺⁺	< 0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2
Ba ⁺⁺	< 1	35	30	14	10	11
Sr ⁺⁺	< 1	250	220	62	55	120
	38,7	25.000	25.047,1	13.997	13.628,6	14.365,3
Cl ⁻	42	< 1	< 1	< 1	< 1	4,6
SO ₄ ⁻	29	25	25	25	27	25
SiO ₂	230,9	150	157,1	556	1040,0	22,0
HCO ₃	7,29	7,5	7,45	7,50	7,90	7,20
pH	27°C	25°C	27,5°C	27°C	26,5°C	27,5°C
T °C						

RESULTADO DAS ANÁLISES QUÍMICAS

RESERVATÓRIO C

TABELA 4.4

ESPÉCIE ANALISADA	C - 42 09/92 (ppm)	C - 51 09/92 (ppm)	C - 58 09/92 (ppm)	VAPOR 09/92 (ppm)	C - 31 11/85 (ppm)	C - 45 12/85 (ppm)
Na ⁺	274	679	301	152	178	170
Fe total	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	0,78	1,51
K ⁺	21	12	16	2	5	7
Mg ⁺⁺	1	29	4	< 1	1,83	2.5
Ca ⁺⁺	3	42	2	< 1	11,78	17.07
Mn ⁺⁺	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	ND	ND
Zn ⁺⁺	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	ND	ND
Zn ⁺⁺	< 1	2,2	< 1	< 1	ND	ND
Ba ⁺⁺	< 1	< 1	3,8	< 1	ND	ND
Sr ⁺⁺	221	711	147,7	84,7	148	118
Cl ⁻	9,7	< 1	9.2	14	9,39	17,26
SO ₄ ⁻	383	40	301	17	21	27,78
SiO ₂	334,9	813,8	335,90	219,3	276	310
HCO ₃	7,3	7,7	7,6	8,5	8.0	8,2
pH	28°C	24,5°C	28° C	28° C	21°C	20°C
T °C						

ND = Não Determinado.

4.2.1 - Águas da Formação Açú

As águas do presente estudo foram recuperadas de reservatórios submetidos a métodos de recuperação suplementar por injeção cíclica de vapor. Também estão incluídas as águas utilizadas para injeção nos reservatórios A e B.

As principais características geoquímicas são a baixa salinidade, o predomínio do íon HCO_3^- sobre os demais, e o enriquecimento em SO_4^{2-} .

A composição química é compatível com o contexto geológico regional, onde corpos arenosos amalgamados e subcompactados, relativamente contínuos e com poucas barreiras de permeabilidade, estão conectados lateralmente a uma extensa faixa de afloramentos topograficamente elevada. Souto Filho & Teixeira (1988) propõem um modelo aberto de circulação de águas, com o influxo de águas meteóricas descendentes a partir da faixa de afloramentos e descarga "OFF-SHORE" (Fig.4.4).

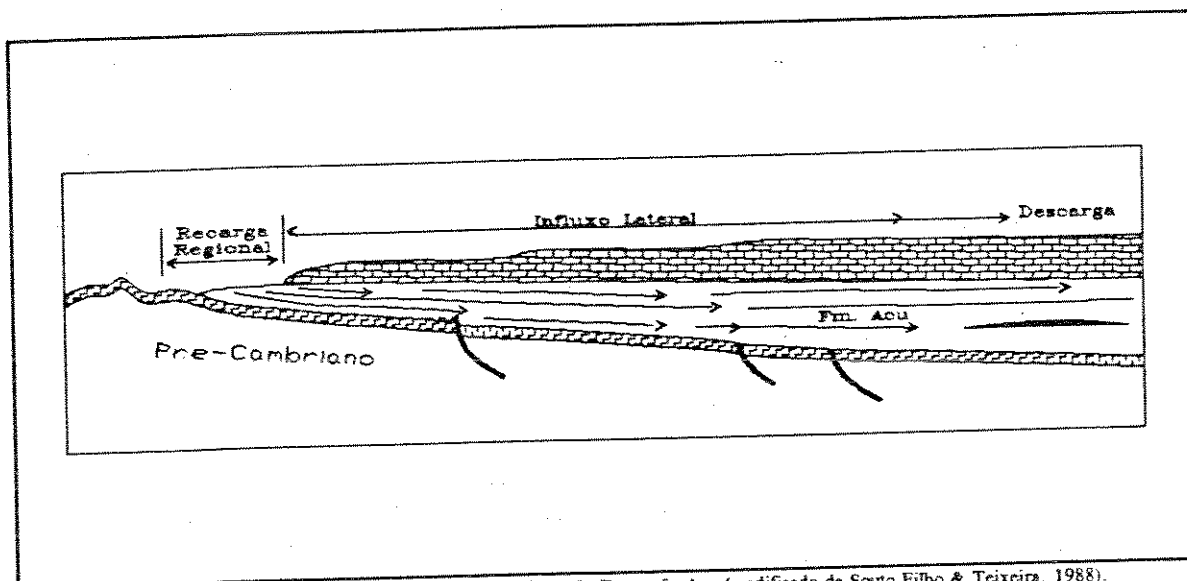


Fig. 4.4 - Modelo simplificado de influxo periférico dos aquíferos da Formação Açú (modificado de Souto Filho & Teixeira, 1988).

4.2.2 - Águas da Formação Pendência.

As águas recuperadas de reservatórios da Formação Pendência situam-se em campos petrolíferos submetidas à recuperação suplementar por injeção periférica de água, e foram coletadas "a priori" para verificar eventuais efeitos de misturas de solutos de naturezas

diferentes.

Os íons predominantes são Cl^- e Na^+ , sendo Ca^{++} também um importante soluto, de modo que, por critérios de Sulin (1949), são classificadas como cloreto-cálcicas, associadas a reservatórios de petróleo com circulação restrita (Teixeira, 1987), estando também de acordo com a classificação de White *et al* (1963).

Nos turbiditos a PCO_2 é muito baixa, devendo os ácidos orgânicos contribuir com importante parcela na alcalinidade, mantendo o cálcio em solução e contribuindo para manter a qualidade dos reservatórios (Anjos *et alli*, 1990). Análises disponíveis em amostras provenientes destes reservatórios mostram mais de 300 ppm de acetato em solução. O contexto geológico regional, caracterizado por reservatórios confinados por espessos pacotes argilosos, lateralmente descontínuos, confere aos turbiditos um sistema fechado, onde parte da água pode ter sido fornecida pela desidratação dos folhelhos adjacentes. Análises petrográficas mostram aumento do teor em dolomita com a aproximação de interface de folhelhos (Alves, 1990).

Nos arenitos deltaicos, o teor de bicarbonato nos reservatórios mais rasos é uma ordem de magnitude maior que nos mais profundos, tendo uma relação inversa com a salinidade. O contexto geológico regional mostra uma área composta por pacotes sedimentares com espessas e freqüentes intercalações areno-argilosas. A área é intensamente tectonizada, com presença de falhamentos com rejeitos verticais de até 500 m, estando o campo situado na borda da bacia, em área de recarga eficiente, propiciando vias para influxo de águas meteóricas.

Teixeira (1987) também mostra gradientes distintos de salinidade, para porções da seção sedimentar separadas por espessos pacotes argilosos, sugerindo o efeito de filtração por membrana, ou pelo menos o isolamento entre dois sub-sistemas salinos distintos. Os estudos hidrodinâmicos mostraram gradientes de pressão de até $0,1 \text{ kg/cm}^2/\text{m}$ na seção superior da Formação Pendência.

O alto teor de caulinita nos arenitos estratigraficamente acima dos estudados é indicativo de alteração diagenética por águas meteóricas (Anjos *et alli*, 1990). Contudo a real extensão deste efeito no sentido descendente da coluna estratigráfica ainda é uma questão em aberto.

5 - MODELAGEM GEOQUÍMICA

5.1 - INTRODUÇÃO

A composição química das águas subterrâneas é controlada por reações físico-químicas entre minerais e fluidos que ocorrem no reservatório. Este controle ainda é mantido, mesmo que o sistema seja perturbado por agentes externos, como durante um processo de recuperação suplementar por injeção de vapor (Abercrombie, 1988).

As leis de equilíbrio termodinâmico fornecem o suporte teórico para o controle geoquímico das interações rocha-fluido. Uma modelagem geoquímica é validada, se houver coerência entre as previsões do modelo e os resultados analíticos de amostras isoladas. Se a composição medida e a modelada não coincidirem, pode-se dizer que a água não se encontra em equilíbrio com a reação mineral examinada. Neste caso, outra reação mineral-fluido pode estar controlando a composição da água ou outros modelos devem ser considerados.

Os principais modelos geoquímicos atualmente disponíveis foram revistos por Meshri (1990), que os classificou em três grandes categorias: estáticos, dinâmicos e hidrodinâmicos (Tabela 5.1).

Os modelos estáticos são mais apropriados para testar compatibilidade entre rocha-fluido, através de uma medida do desequilíbrio que determinada solução aquosa tem com o seu meio, indicando o potencial termodinâmico de desenvolvimento de reações químicas. São chamados de estáticos por, geralmente, não permitirem transferência de massa, de forma que todas as reações são consideradas reversíveis, sendo mais adequados para modelagem de sistemas fechados. Geralmente contém um expressivo banco de dados termodinâmicos, permitindo a manipulação de centenas de espécies dissolvidas, através de reações de precipitação, dissolução e oxi-redução.

Os modelos geoquímicos dinâmicos representam um avanço em relação aos anteriores, por considerar os sistemas mais abertos. Foram desenvolvidos a partir da definição de dois subsistemas - reagentes e produtos. O primeiro é composto pela solução aquosa e minerais em desequilíbrio termodinâmico. O segundo é constituído por uma solução em equilíbrio com os

produtos, pressupondo reações irreversíveis. São mais adequados para modelagens de interação rocha-fluido, por considerar as fases sólidas presentes no sistema, conseguindo simular a ordem de

TABELA 5.1

TIPO DE MODELOS	MODELOS ESTÁTICOS (Especiação & Solubilidade)	MODELOS DINÂMICOS (Sentido Preferencial de Reação)	MODELOS HIDRODINÂMICOS (Reação & Transf. de Massa)
TEORIA	<ul style="list-style-type: none"> -Leis de equilíbrio da Termodinâmica, considerando todas as reações reversíveis. -Usa as Teorias de associação de pares iônicos de Debye-Hückel. -Usa extrapolações de Van't Hoff das cap. caloríferas para altas temperaturas, sendo as constantes de equilíbrio dependentes da temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> -Leis de equilíbrio da termodinâmica, separando produtos e reactantes em 2 subsistemas indicando o sentido da reação. -Teorias de assoc. pares iônicos de Debye-Hückel extendida. -Extrapolação p/ altas temperaturas usando Capacidade caloríferas calculadas p/ método de Mayer-Kelley e extensão das funções termodinâmicas de Helgeson. 	<ul style="list-style-type: none"> -Condições de desequilíbrio, onde química é função das taxas de reação. -Integração à modelos de fluxo por difusão e dependência das condições permeoporosas e texturais da rocha.
DADOS DE ENTRADA	<ul style="list-style-type: none"> -Temperatura & pressão. -pH / Eh -Concentrações analíticas de íons das águas de formação. 	<ul style="list-style-type: none"> -Composição da rocha (p. ex. arcócio) -Composição inicial assumida da água de formação. -Evolução do soterramento em termos de história térmica. 	<ul style="list-style-type: none"> -Análises iniciais de águas. -Composição inicial da rocha. -Taxas e velocidades de reação. -Superfícies de minerais reativos. -Evolução térmica & soterramento.
SAÍDAS DOS PROGRAMAS	<ul style="list-style-type: none"> -Balanço das espécies aquosas em solução. -Estabilidade mineralógica em relação à água - $\log(Q/K)$. -Razões molares e de atividade. -Geotermometria. -Força iônica/densidade/pressões parciais de vapor. 	<ul style="list-style-type: none"> -Interações irreversíveis rocha-fluido, indicando sentido preferencial de reação, em termos de origem e quantidade de cimentos formados. -Simulações diagenéticas qualitativas. 	<ul style="list-style-type: none"> -Predição espacial e temporal da porosidade. -Estados de desequilíbrio de reações rocha-fluido.
MODELOS COMPUTACIONAIS	<ul style="list-style-type: none"> -WATEQ (Truesdell & Jones, 1974, U.S.G.S.) -WATEQF (plummer et alli, 1976, U.S.G.S.) -SOLMINEQ (Kharaks & Barnes, 1973, U.S.G.S.) e suas atualizações. -EQ3 (Wollery, 1979) e suas atualizações. 	<ul style="list-style-type: none"> -PATHI (PATHCALC) (Helgeson, Un. Cal.Berk.) -EQ6 (Wollery, 1979, Lawrence Livermore). -PHREEQUE (Parkhurst, 1980). 	<ul style="list-style-type: none"> -REACTRAN (Ortoleva et alli, 1987, Geo-Chemical Research). -REACTRAN (Lichtner, 1987). -GEOKIN (Steeff & Lasaga, 1990).
LIMITAÇÕES	<ul style="list-style-type: none"> -Altas temperaturas. -Altas concentrações iônicas e salinidades. 	<ul style="list-style-type: none"> -Algoritmo matemático não desenvolvido resulta em tempos iterativos muito grandes e problemas de convergência nas resoluções numéricas. 	<ul style="list-style-type: none"> -Dados de cinética de reação são ainda limitados. -Cálculos da porosidade extremamente dependentes de uma correta avaliação da temperatura e pH nas taxas de reação.

formação de minerais diagenéticos. Os maiores problemas relacionam-se ao desenvolvimento de modelo matemático, e a não existência de um acervo termodinâmico completo para soluções sólidas, e de parâmetros cinéticos de reação e fluxo.

Quando um sistema é totalmente aberto, massa e energia são trocados com o meio

externo, implicando em manutenção de condições de desequilíbrio. Para estes casos, modelos hidrodinâmicos são mais adequados para uma simulação geoquímica, onde também são considerados modelos de fluxo e difusão de matéria. Desta forma, estes modelos também permitem a previsão dos locais preferenciais de cimentação e sua ordem de formação. As principais limitações também estão relacionadas a indisponibilidade de dados termodinâmicos e cinéticos e ao tempo de processamento, mesmo em computadores de grande porte. Para as modelagens geoquímicas efetuadas neste estudo, estiveram disponíveis apenas modelos estáticos.

5.2 - MODELAGEM GEOQUÍMICA ESTÁTICA

5.2.1 - Introdução

Modelagem geoquímica estática, utilizando o programa SOLMIN88, fornece tres importantes produtos *i)* geotermometria; *ii)* distribuição das espécies em solução; e *iii)* medidas de grau de desequilíbrio do sistema. A distribuição e concentração de algumas espécies dissolvidas, em equilíbrio com a rocha, pode ser usado para determinar temperaturas em subsuperfície. As temperaturas assim calculadas, servem como dado para a determinação da distribuição *in situ* de todas as espécies e partição de cada componente nos complexos.

Com o auxílio de compilações de dados termodinâmicos de minerais e de espécies aquosas, diagramas de fases podem ser construídos. O estado termodinâmico da reação, entre minerais e espécies aquosas, pode ser identificado com a superposição das atividades de espécies dissolvidas nos diagramas de fase.

Análises químicas convencionais de elementos maiores e traços não podem ser diretamente utilizadas em cálculos termodinâmicos, por fornecerem poucas informações sobre a distribuição de cada elemento nas espécies dissolvidas (Hutcheon & Abercrombie, 1990). As distribuições das espécies dissolvidas são dependentes da temperatura, pressão e relações de equilíbrio que governam as reações químicas em meio aquoso. As perdas irreversíveis de massa, propiciada por prévia ebulição ou liberação de substâncias voláteis por ocasião da coleta, também podem afetar sobremaneira o resultado da distribuição das espécies. Para tanto, análises químicas são combinadas com modelos termodinâmicos de modo a calcular as distribuições das

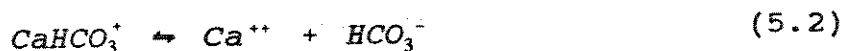
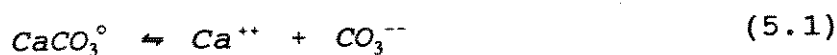
espécies dissolvidas em condições de reservatório (Hutcheon & Abercrombie, 1990).

5.2.2 - Estimativa de espécies dissolvidas e de estados de saturação de minerais

Os principais cálculos executadas por modelos geoquímicos, tais como o SOLMINEQ, são a distribuição das espécies aquosas e o cálculo do índice de saturação de minerais (Kharaka *et alli*, 1988).

A distribuição das espécies, obtida a partir de uma análise química incluindo *pH* e temperaturas, é efetuada pela resolução de um sistema de equações de **ação de massa**, **oxi-redução** e **de balanço de massa**, baseados em teorias de associação iônica em soluções aquosas, desenvolvidas por Garrels & Christ (1965) e Helgeson (1969), brevemente revistas no Apêndice A.

A dissociação de uma espécie aquosa tem sempre uma correspondente equação de ação de massa. Por exemplo, para CaCO_3° e CaHCO_3^+ têm-se:



As equações de ação de massa dos complexos são:

$$K_{\text{CaCO}_3^\circ} = \frac{m_{\text{Ca}^{++}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{++}} \cdot m_{\text{CO}_3^{--}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{--}}}{m_{\text{CaCO}_3^\circ} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3^\circ}} \quad (5.3)$$

$$K_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{m_{\text{Ca}^{++}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{++}} \cdot m_{\text{HCO}_3^-} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{CaHCO}_3^+} \cdot \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} \quad (5.4)$$

Uma equação de balanço de massa, para o sistema de carbonato de cálcio, tem a seguinte

forma:

$$m_{Ca_{total}} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaCO_3^0} + m_{CaHCO_3^-} + \dots \quad (5.5)$$

A generalização da equação de balanço de massa, para um sistema de i componentes e j espécies dissolvidas, pode ser expressa por:

$$m_{i,t} = \sum_1^j n_{i,j} m_j \quad (5.6)$$

onde, $m_{i,t}$ é a molalidade total analisada do componente i , $n_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico do componente i na espécie dissolvida j e m_j é a molalidade calculada da espécie j . Num sistema de equações de i componentes distribuídas em j espécies aquosas, é possível montar i equações de balanço de massa e $(j-i)$ de ação de massa.

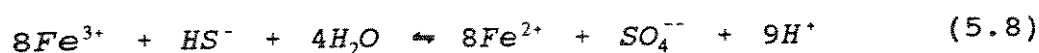
Com dados adicionais de temperatura, pH e optativamente pressões, este sistema pode ser solucionado simultaneamente com a implementação de um algoritmo iterativo, como o presente no SOLMIN88.

A distribuição das espécies pode ser aprimorada introduzindo no cálculo as proporções de espécies oxidadas e reduzidas de componentes químicos multivalentes presentes no sistema, tais como Fe , Cu , Hg , Mn e U , quando há disponibilidade de medidas de Eh . Em termos termodinâmicos, o cálculo de espécies reduzidas e oxidadas, como o equilíbrio entre metais bivalentes (Fe^{++}) e trivalentes (Fe^{+++}) é efetuada resolvendo-se a equação:

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nf} \ln \left[\frac{m_{Fe^{3+}} \cdot \gamma_{Fe^{3+}}}{m_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}}} \right] \quad (5.7)$$

$$\text{com: } E^\circ = \frac{\Delta G_r^\circ}{nf}$$

Medidas de Eh raramente estão disponíveis em análises de águas convencionais. Kharaka *et al.* (1980) mostraram que águas associadas a campos de petróleo são fortemente redutoras (Eh < -200 mv). O Eh, contudo, pode ser indiretamente avaliado, assumindo-se equilíbrio entre as espécies reduzidas e oxidadas de enxôfre HS^- e SO_4^{2-} em solução, calculando-se a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} , em reações de oxi-redução do tipo:



Para isto, são necessários apenas resultados analíticos confiáveis de H_2S e SO_4^{2-} .

Os cálculos de estados de saturação de minerais são efetuados para até 214 minerais disponíveis no banco de dados termodinâmicos, sendo avaliado para todas as espécies dissolvidas determinadas analiticamente, pelo método especificado no Apêndice A.

5.2.3 - Construção de diagramas de fase

Diagramas de fases são representações gráficas úteis para visualizar os campos termodinâmicos e químicos de estabilidade mineralógica. É uma ferramenta poderosa de modelagem geoquímica, que permite evidenciar as reações mineralógicas em subsuperfície (Hutcheon & Abercrombie, 1988).

Programas como o PTA System (Brown *et alli*, 1988) calculam os campos e limites de estabilidade das fases sólidas, gasosas e aquosas, determinando nos gráficos as coordenadas dos pontos onde a variação da energia livre de Gibbs (G_f) é nula.

O cálculo é efetuado resolvendo-se a equação:

$$G_f = H_f - TS^\circ + C_p dT - \left(\frac{C_p}{T} \right) dT + VdP + \quad (5.9)$$

$$+ G_{transição} + G_{disorder} + G_{solução}$$

Para a solução desta equação, é utilizado um consistente acervo de dados termodinâmicos de minerais silicatados e de carbonatos¹, como o de Berman & Brown (1985) e Berman (1988). Os dados termodinâmicos de espécies aquosas são os de Helgeson *et alli*, (1981) e a equação de estado da água é a de Haar *et alli*, (1984).

Na equação 5.9, H_f e S° são a entalpia de formação e a entropia calculada pela 3ª lei da termodinâmica, nas condições-padrão. V é o volume molar da fase mineral e C_p a função de capacidade calorífica. Os dados de energia livre de transição, desordem e soluções sólidas são limitados a um número muito reduzido de minerais, nos acervos de dados termodinâmicos.

5.2.4 - Cálculo de volumes de sólidos precipitados

O volume de sólidos precipitáveis, nos programas preditivos de incrustações, é calculado com base em relações de desequilíbrio entre medidas de solubilidades e produtos de atividades.

Os métodos de cálculo de volumes precipitáveis diferem basicamente quanto às técnicas iterativas de cálculo e aos modelos e fontes de dados termodinâmicos utilizados. No SOLMIN88.PC/SHELL (Perkins *et alli*, 1988), é possível modelar a transferência de massa de minerais ou de espécies estequiometricamente equivalentes a um mineral. Permite duas opções

¹ Para a determinação dos campos de estabilidade dos sulfatos tentou-se neste trabalho uma aproximação dos valores termodinâmicos utilizando os dados de Helgeson *et alli* (1974, 1978), com aproximação da C_p pela expansão polinomial de Mayer-Kelly (1932).

mutuamente exclusivas: Na primeira é calculado o volume precipitável até ser obtido equilíbrio com uma fase sólida. Na segunda é calculado o estado de saturação de espécies em solução com a transferência de/para a solução de quantidades pré-determinadas de substâncias. Pelo fato do método usar uma grande quantidade de dados termodinâmicos, que permite calcular uma ampla distribuição de espécies dissociadas ou associadas, a estimativa dos volumes precipitados tende a ser mais confiável.

Para o cálculo de volumes precipitados, alguns programas somente consideram a competição entre espécies, através do efeito do íon-comum, e associação de poucos pares iônicos (Raju & Atkinson, 1988, Vetter *et alli*, 1982). Outros ainda consideram a formação de soluções sólidas de $BaSO_4$ e $SrSO_4$ em salmouras supersaturadas destes dois minerais (Todd *et alli*, 1988).

Vale ressaltar que, dos modelos citados, Vetter *et alli* (1982) utilizam, na estimativa de compatibilidade entre fluídos, apenas dados experimentais de solubilidade para calcular os volumes precipitáveis. Dados experimentais de solubilidade de diversos minerais precipitáveis em operações de produção de petróleo encontram-se calculados ou compilados em diversas publicações como Schulien (1987) e Jacques & Bourland (1983), entre outros.

6 - INTERAÇÕES ROCHA-FLUIDO

6.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas modelagens geoquímicas de interação rocha-fluido em *i)* amostras de água de produção e injeção recuperadas de um reservatório depositado em sistema fluvial entrelaçado da Formação Açu (Reservatório C), submetido a recuperação terciária por injeção de vapor; e em *ii)* amostras de água de produção e injeção referentes à reservatórios deltaicos e turbidíticos da Formação Pendência (Reservatórios A e B). Será discutido também o processo de incrustação de carbonato de cálcio em um poço do Reservatório B, que produz óleo junto com elevados volumes de água.

6.2 - RESERVATÓRIO C

O sistema considerado compreende um reservatório siliciclástico, pouco consolidado, portador de óleo denso e viscoso, sob um processo de recuperação suplementar por injeção cíclica de vapor, tendo atingido equilíbrio metastável entre fases minerais e aquosas. Este sistema é considerado aberto, pois as energias caloríferas e mecânicas são transferidas com a injeção de vapor e massa é transportada por fluxo através do meio poroso.

A composição do sistema, formada de fases sólidas e líquidas, foi representada pelos componentes óxidos Na_2O , K_2O , CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O e CO_2 . FeO não foi incluído, pois parâmetros termodinâmicos para minerais portadores de ferro não são bem conhecidos. Todas as reações foram escritas de forma a fixar o alumínio nas fases sólidas. As fases sólidas compreendem os minerais clásticos e diagenéticos derivados do sistema químico acima definido, listadas no Apêndice C. As espécies aquosas compreendem H_2O_{total} , H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , SiO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , OH e CO_3^- . As esmectitas foram também modeladas como soluções ideais de fases sólidas, utilizando componentes de Na, K, Mg e Ca-Beidellitas (Apêndice B).

6.2.1 - GEOTERMOMETRIA

Geotermômetros químicos podem ser utilizados para estimar a temperatura do reservatório durante a produção. Nas operações de injeção cíclica de vapor, praticadas nestes reservatórios, são injetadas misturas de vapor e água quente com até 70% de vapor. Temperaturas na faixa de 250-300°C aquecem o reservatório durante a fase de injeção e apresentam gradual declínio durante as fases de "soaking" e de produção.

Geotermômetros químicos e isotópicos foram desenvolvidos anteriormente para exploração de recursos geotermais (p. ex. Fournier *et al.*, 1974; Ellis & Mahon, 1977; Arnórsson *et al.*, 1983; Henley *et al.*, 1984). Kharaka & Mariner (1988); Abercrombie & Hutcheon (1986); Abercrombie (1988) e muitos outros têm aplicado a técnica com êxito em campos petrolíferos. A maioria é baseada em correlações empíricas entre temperaturas medidas e concentração de espécies aquosas, geralmente cátions. Os principais pré-requisitos para aplicação do método são: *i*) as espécies químicas consideradas devem estar presentes no sistema; *ii*) ter sido alcançado o equilíbrio entre espécies e minerais controladores de sua concentração; e *iii*) o equilíbrio deve ser mantido até a coleta e preservação da amostra (Fournier *et al.*, 1974 *apud* Abercrombie, 1988).

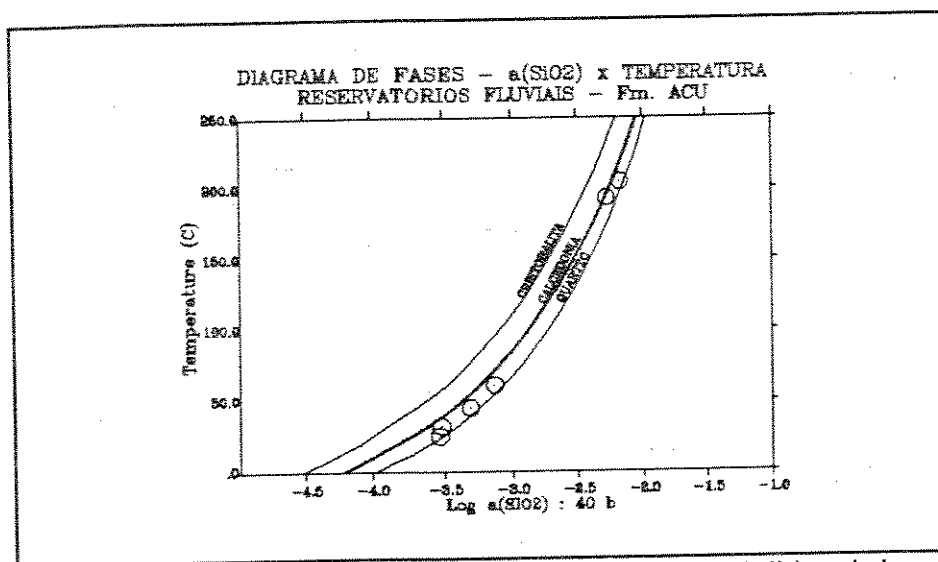


Fig. 6.1 - a_{SiO_2} x temperatura - amostras tendem acompanhar a curva de saturação da calcedônia, gradando para a do quartzo nas altas temperaturas.

A análise do diagrama de atividade de SiO_2 x temperatura (Fig. 6.1) mostra que a maioria das amostras da Formação Açú está distribuída ao longo da curva de saturação da calcedônia. Apenas as amostras de temperaturas mais altas tendem a se aproximar da curva de saturação do quartzo. Segundo Arnórsson *et al.* (1983) *apud* Abercrombie (1983), a solubilidade da sílica aquosa é controlada meta-estavelmente pela solubilidade da calcedônia, a temperaturas e pH menores que 180°C e 9.8, respectivamente. Acima de 180°C a solubilidade da sílica é controlada pelo quartzo e para pH superiores a 9.8, é necessário corrigir a atividade da sílica pela formação da espécie dissociada $H_3SiO_4^-$.

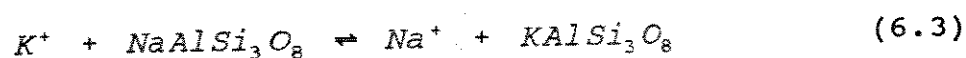
O geotermômetro de calcedônia é representado por:

$$T (^{\circ}C) = \frac{1101}{0.11 - \log [SiO_2]} - 273.15 \quad (\text{Calcedônia}) \quad (6.1)$$

O geotermômetro utilizando a razão Na/K é dada por:

$$T (^{\circ}C) = \frac{1180}{\log (Na/K) + 1.31} - 273.15 \quad (Na/K) \quad (6.2)$$

que representa uma reação de troca catiônica entre albita e feldspato potássico do tipo:



No Reservatório C (Formação Açú), a grande quantidade de argilominerais da classe das illitas e illita-esmectita podem também participar nas reações que controlam a razão Na/K , conforme será visto com mais detalhes nas próximas seções, na integração de diagramas de fases com distribuição das espécies.

Com base nestes fatos, foi utilizada a calcedônia como geotermômetro para a maioria das amostras do Reservatório C. Erros podem ocorrer na estimativa de temperaturas elevadas, principalmente naquelas próximas da saturação com o quartzo, resultando em temperaturas subestimadas. Estas variam de 45°C em amostras de poços com mais de 12 meses de produção, desde o último ciclo de injeção, a 205°C em amostra retirada de poço ciclado a cerca de 4 meses antes da coleta da amostra. Esta variação de temperatura é compatível com o gradual esfriamento do poço após a injeção, mas o pequeno número de amostras não assegura validade

estatística. Um programa mais extensivo de amostragens e análises, a exemplo do testado com êxito por Abercrombie (1988), seria recomendável em estudos posteriores.

6.2.2 - DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES

A distribuição das espécies é obtida através da combinação de resultados de análises com modelos termodinâmicos. As distribuições, assim calculadas, são utilizadas para verificar o estado da amostra de água em relação ao campo de estabilidade dos minerais.

Para o cálculo da distribuição das espécies, foi utilizado o SOLMIN88.PC/SHELL, uma versão adaptada para computadores IBM/PC (capítulos 3 e 4), que conta com uma série de opções de processamento para obtenção de resultados específicos.

Foi utilizada para a especiação química, as opções de alta temperatura e pressão de vapor (HITEMP), concentração de soluções por ebulição (BOILING), ajuste de pH em subsuperfície para equilíbrio com a calcita (pH option) e misturas de proporções fixas entre fluídos injetados e produzidos (MIXING). Por não haver disponibilidade de análises da água de formação do reservatório, coletada antes do início da injeção de vapor, assumiu-se como representativa da água de formação, a amostra de um poço onde a última intervenção para injeção de vapor foi efetuada em data de mais de 12 meses da coleta.

A distribuição das espécies foi efetuada a princípio nas condições-padrão (25°C, 1 b). As temperaturas em subsuperfície foram determinadas, através do geotermômetro da calcedônia, para calcular a nova distribuição das espécies a esta nova temperatura, permitindo estabelecer o pH de subsuperfície. Execuções adicionais do programa foram feitas, impondo equilíbrio com a calcita, como tentativa de ajuste do pH em subsuperfície. Esta opção foi abandonada por resultar em diminuição do pH em até duas ordens de grandeza com o ajuste do mesmo com a calcita (Fig. 6.2).

O pH de soluções aquosas de subsuperfície pode ser controlado pelo teor de CO_2 , ácidos orgânicos e reações minerais. Apesar dos carbonatos de cálcio formarem os minerais mais reativos em contato com soluções eletrolíticas em subsuperfície, os silicatos (preferencialmente os filossilicatos), em reações de hidrólise, podem também controlar a quantidade de H^+ do sistema.

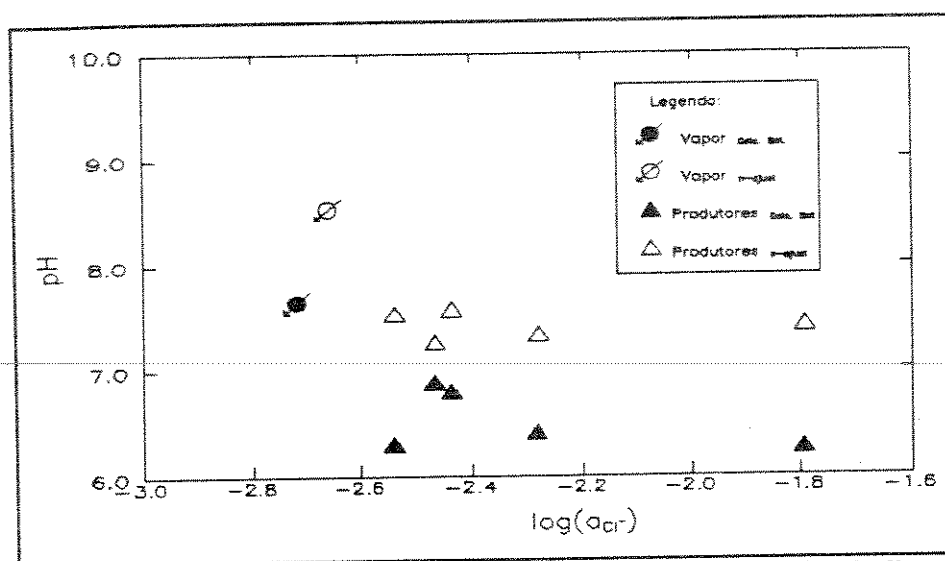


Fig. 6.2 - Atividade de Cl^- x pH calculadas pelo SOLMIN88. Nos símbolos fechados houve ajuste de pH com a calcita. Proporções de água de formação aumentam com a atividade do cloro.

Nos reservatórios fluviais estudados, ocorrem tanto os argilominerais como os carbonatos. Os argilominerais, mais abundantes, ocorrem revestindo o espaço poroso ("pore-lining" e "pore-bridging"), devendo cumprir importante papel no controle do pH em subsuperfície (Figs. 2.14 e 2.15). A temperaturas ordinárias, as amostras de água encontram-se subsaturadas ou levemente saturadas com relação a $CaCO_3$, siderita, dolomita, magnesita. Com a elevação artificial da temperatura em decorrência da injeção de vapor, a calcita, aragonita, siderita e dolomita tornam-se supersaturadas, por efeito da diminuição da solubilidade, indicando que minerais carbonáticos podem se formar a partir da água de formação.

Sulfatos, tais como anidrita, gipsita, barita e celestita têm se mostrado subsaturados nas amostras analisadas, devido ao baixo teor de ions SO_4^{2-} , Ba^{++} e Sr^{++} . Alguns minerais magnesianos e não-aluminosos, tais como talco, tremolita e sepiolita, mostraram-se supersaturados nas águas analisadas. Contudo, o talco e a tremolita são minerais de alta cristalinidade e cinética lenta, não devendo formar-se num curto período de injeção de vapor. Sepiolita, um filossilicato magnesiano, pode formar-se a partir destas águas de formação.

Face ao alumínio não ter sido determinado analiticamente, não foi possível avaliar os estados de saturação de alumino-silicatos por estes métodos. Um modo de investigar as saturações destes minerais é através de diagramas de fase (Seção 6.2.4).

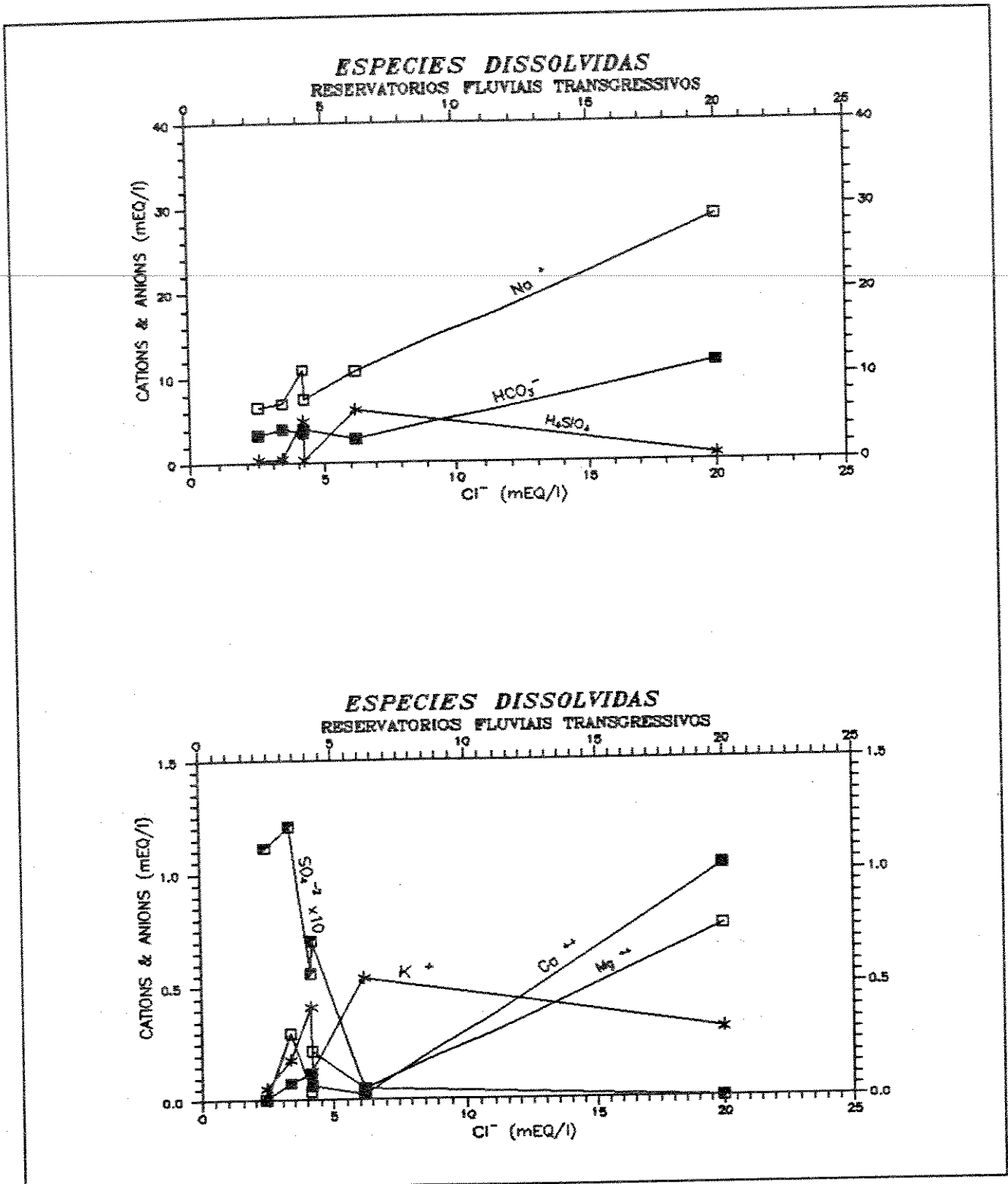
6.2.3 - DIAGRAMAS DE MISTURAS

Com base nos resultados das especiações químicas efetuadas à temperaturas e pressões de reservatório, foram elaborados diagramas, com valores de concentrações de Cl^- na abcissa, e dos principais cátions (a) e ânions (b) nas ordenadas. Assumindo-se que o íon Cl^- permanece sempre em solução aquosa (não faz parte da composição de minerais do sistema), e que os teores mínimos e máximos deste ânion representem respectivamente a composição do vapor + título e da água de formação original, estes diagramas podem então representar gradações de misturas entre fluidos distintos (Fig. 6.3a,b). Se a mistura se comportar idealmente, os componentes das ordenadas tendem a distribuir-se linearmente entre o máximo e mínimo. Reações minerais, tais como precipitação, dissolução, substituição e trocas catiônicas e reações entre fluidos fazem com que as misturas se afastem do comportamento ideal.

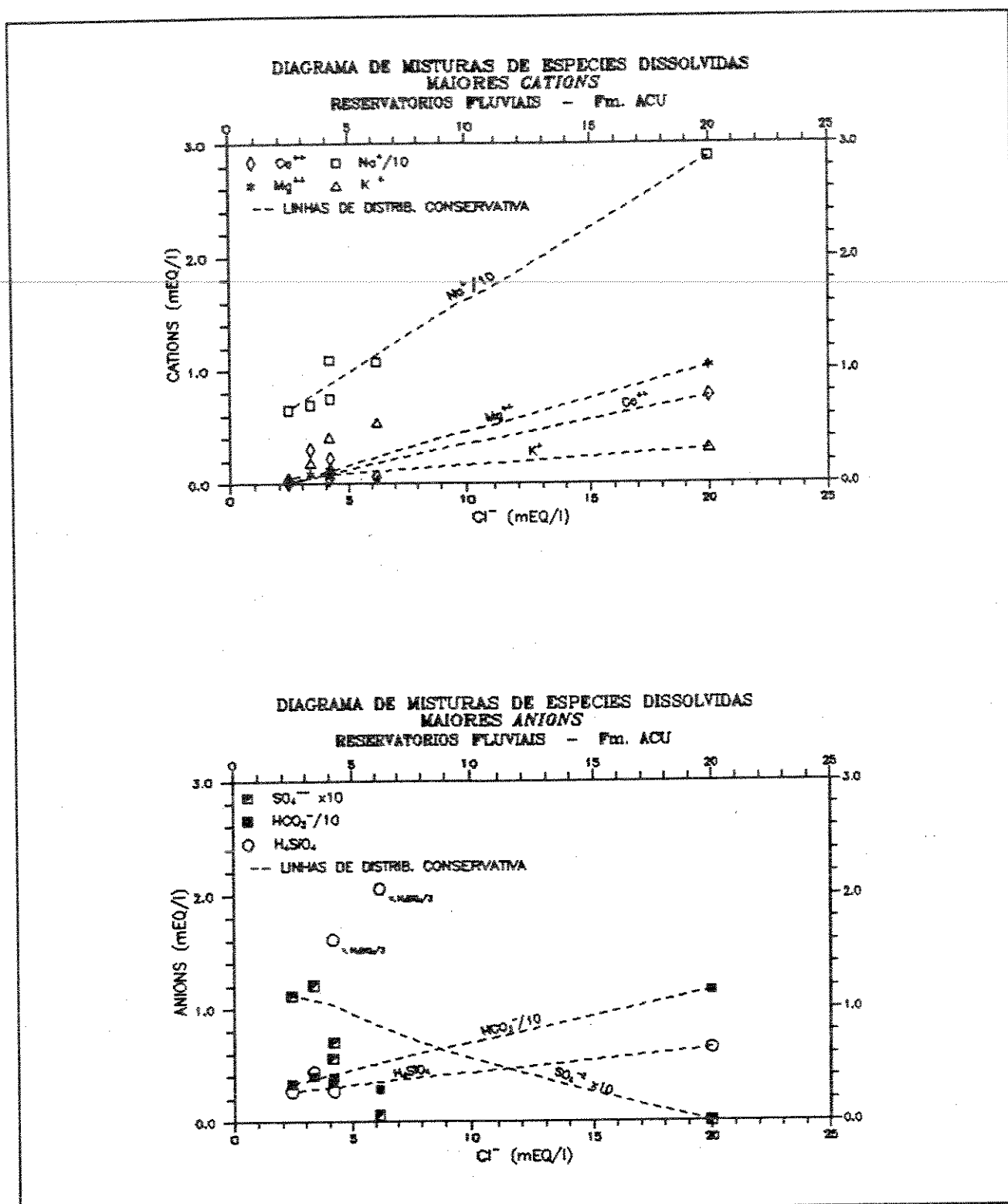
Com base nestas suposições, verifica-se claramente um comportamento não-ideal na mistura dos fluidos injetados e de formação, no Reservatório C - Formação Açú (Fig. 6.4a,b). Os altos teores em sílica são provenientes de amostras de poços que recentemente receberam vapor, refletindo o aumento da solubilização de silicatos com o aumento da temperatura (Fig 6.3a e 6.4b).

Cabe salientar a depleção de cálcio e magnésio (Fig. 6.4a) e de HCO_3^- (Fig 6.4b) nas mesmas amostras. Isto sugere que carbonatos de cálcio e/ou de magnésio podem estar sendo precipitados destas amostras ou envolvidas em reações com silicatos. Da mesma forma, anomalias positivas de potássio podem indicar reações de argilominerais ou feldspatos. As anomalias verificadas com o sódio são difíceis de qualificar e podem refletir imprecisões analíticas (ocorrem em amostras de 1985). O teor de sulfato é sempre muito baixo, mas tende a se anular, logo nas primeiras misturas com água de formação, sugerindo rápido consumo no reservatório, possivelmente por ação bacteriana.

As reações químicas entre fluidos incompatíveis podem ser avaliados por diagramas onde em um eixo está plotada uma forma de representação de gradação de misturas e noutra uma medida de desequilíbrio geoquímico destas misturas, como o índice de saturação.



Desta forma os gráficos de misturas mEQ/l de Cl^- x S.I. para carbonatos (Fig. 6.5) e



minerais de SiO_2 (Fig. 6.6) mostram o comportamento teórico das misturas de águas.

consideradas como soluções ideais pelo SOLMIN88, podendo ser comparados com os dados das amostras.

Os carbonatos, em misturas ideais, mostram-se supersaturados pelo efeito da composição e temperatura das misturas (Fig 6.5). Para as reações que são cineticamente lentas (P. ex. dolomita desordenada), verifica-se uma boa correspondência entre os dados previstos idealmente e os das amostra (Fig. 6.5). Já para calcita e aragonita, a correspondência prevista por mistura ideal é superior à observada em amostras, que deveriam ter a princípio as maiores supersaturações. Desta forma fica implícito que as espécies químicas, que estequiometricamente formam carbonato de cálcio, foram subtraídas de solução. A água de geração de vapor neste campo é tratada quimicamente de modo a eliminar todos íons divalentes. Não foi ainda verificado a existência de incrustações nos equipamentos de produção, quer por não haver produção de água em volumes suficientes para formar precipitados sólidos visíveis, quer por estar se formando em lugares não visíveis, como no reservatório. Uma programação de testemunhagem pós-vapor, aliada a uma amostragem sistemática de fluidos produzidos, e cálculos quantitativos de transferência de massa poderiam trazer mais subsídios para a compreensão do comportamento do carbonato de cálcio. A magnesita, por se tratar de um mineral de alta temperatura, pode estar tendo um comportamento semelhante a da calcita.

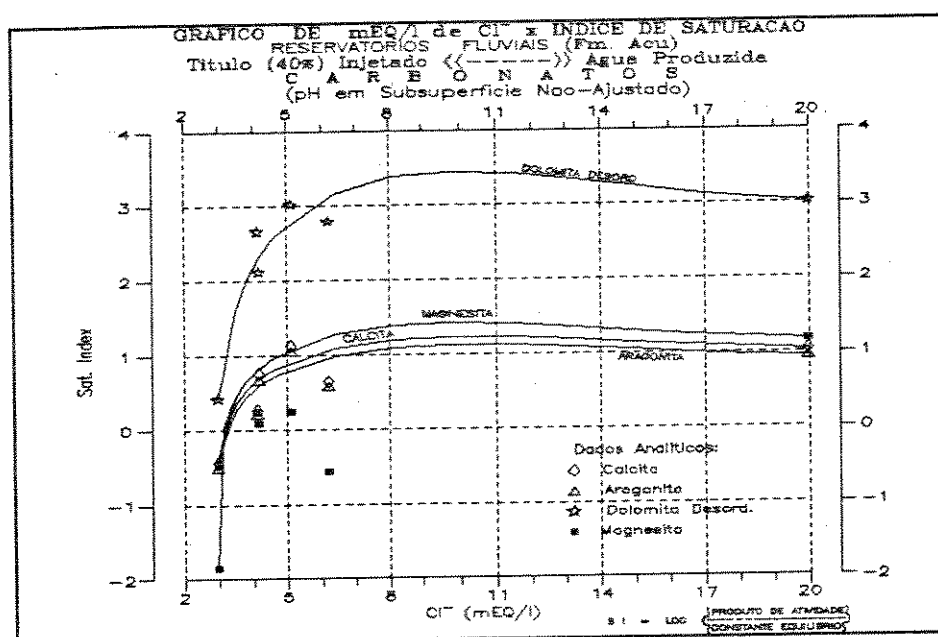


Fig. 6.5 - Ca^{2+} (mEq/l) x Índice de Saturação - ——— calculado por SOLMIN88 (opção "MXING"). Símbolos = amostras.

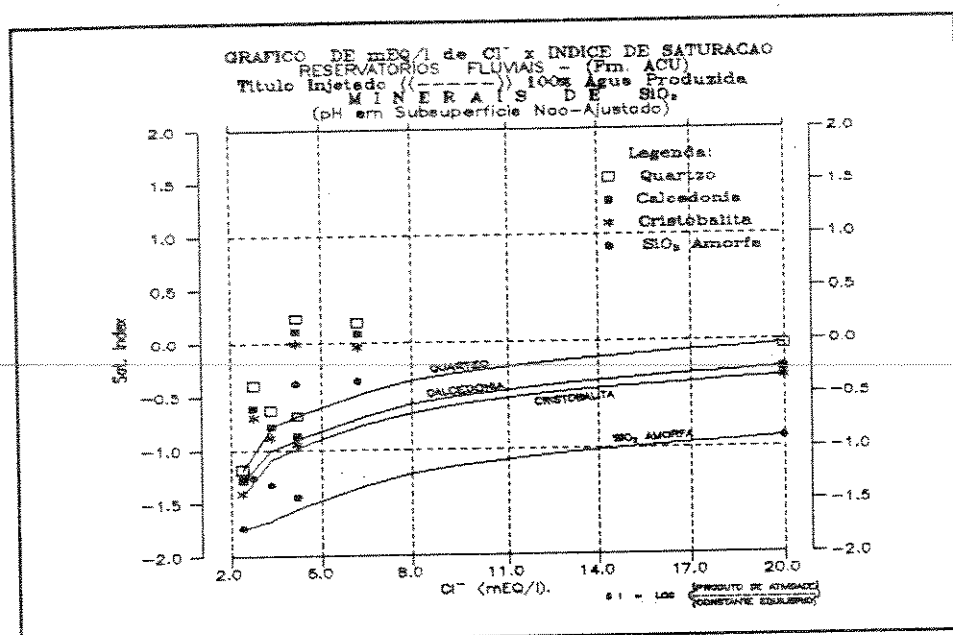


Fig. 6.6 - Cl^- (mEQ/l) x Índice de Saturação - Minerais de SiO_2 - --- Calculado por SOLMIN88 (opção "MIXING") Simb. = Dados de poços.

Nos diagramas de mistura de minerais de sílica, nota-se claramente o efeito da solubilidade dos silicatos presentes na rocha, controlando a concentração de SiO_2 nas amostras (Fig. 6.6), como efeito sensível e direto do aumento da temperatura. Neste caso, também não há notícia de incrustações de sílica nos equipamentos de produção deste campo petrolífero, mas o incremento na produção de areia, comumente observado nos poços onde é injetado vapor, pode ser um indício de dissolução de cimento silicoso ou minerais siliciclásticos do próprio arcabouço, que liberando os grãos, seriam carreados com o fluxo de produção.

Diagramas de misturas, como aqui apresentados nas figuras 6.3 até 6.6, podem ser uma ferramenta valiosa na predição e verificação de incompatibilidades químicas entre fluídos e rocha, nas atividades de produção de petróleo. A confiabilidade da ferramenta dependerá logicamente da qualidade dos dados analíticos e termodinâmicos. A confiabilidade nos dados analíticos é um fator crítico, e devem ser aprimorados na coleta, preservação e aperfeiçoamento dos equipamentos disponíveis para análise. Dados termodinâmicos deverão ser aprimorados com o progresso nas atividades de pesquisa.

6.2.4 - DIAGRAMAS DE FASES

O cálculo de estados de saturação de alumino-silicatos somente é possível, quando estão disponíveis resultados analíticos confiáveis de concentração de alumínio, e de propriedades termodinâmicas de todos seus minerais. Infelizmente, estas informações não estão disponíveis. Entretanto, resultados analíticos podem ser usadas para obter relações de estabilidade mineralógica, se todas as equações forem escritas conservando alumínio nas fases sólidas dos reagentes e produtos (Garrels & Christ, 1965; Abercrombie, 1988).

Para o cálculo de diagramas de fase, são necessárias informações termodinâmicas de minerais, espécies aquosas, água e gases envolvidos nas reações. Neste trabalho foram usadas as compilações de Berman (1988), Berman *et alli* (1985) e Helgeson *et alli* (1978 e 1981) para as fases minerais, gasosas e aquosas. Para os argilominerais do grupo das esmectitas, foram utilizados os parâmetros de Abercrombie (1988), baseado nas propriedades das componentes beidellitas (Brindley, 1980). Para o cálculo dos diagramas de fases, foi utilizado o PTA System, conforme detalhado na seção 3.2.

6.2.4.1 - Diagramas de razão de atividade

Para definir o provável mineral que está envolvido em interações rocha-fluido, foram elaborados diagramas de fases de razões de atividades de $[Na^+/H^+]$, $[K^+/H^+]$, $[Ca^{++}/(H^+)^2]$, $[Mg^{++}/(H^+)^2]$ versus atividade da sílica, superpondo nos diagramas, os valores correspondentes de razão de atividade, calculadas pelo SOLMIN88 (Figuras 6.7 a 6.10).

No sistema sódico, os minerais portadores deste elemento são: a albita, analcima e a componente Na-beidellita. Todas as amostras se agrupam dentro do campo de estabilidade da esmectita (Fig. 6.7). Com a produção, a atividade da sílica decresce e a do íon sódio aumenta levemente, mostrando gradual mistura com águas pouco mais salinas. Isto está de acordo com o decréscimo da temperatura para equilíbrio térmico envolvendo albita e esmectita, sugerindo que uma reação envolvendo estes minerais pode estar controlando o pH. Como as atividades de Na^+ e de sílica são controlados respetivamente por misturas e variações de temperatura, então para atividades fixas destas espécies, o pH pode estar fixo.

Em diagrama semelhante para o potássio (Fig. 6.8),

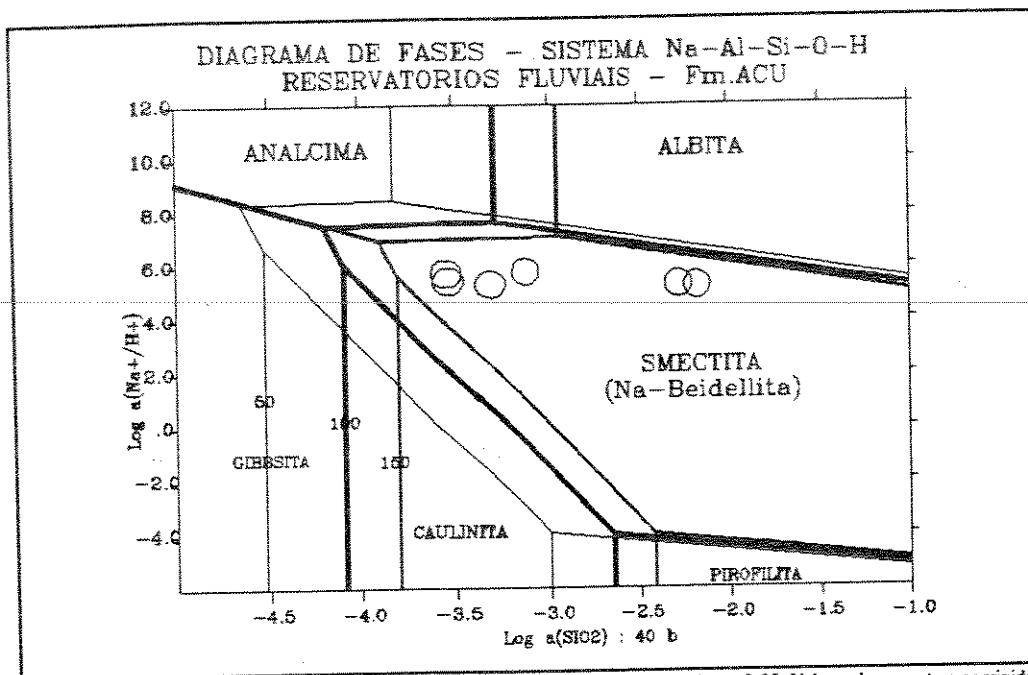


Fig. 6.7 - $\text{Log } a(\text{SiO}_2) \times$ atividade de Na^+/H^+ . Atividade da componente Na-Beidellita = 0.05. Valores das amostras corrigidas p/ temperaturas de subsuperfície, calculadas por SOLMIN88.

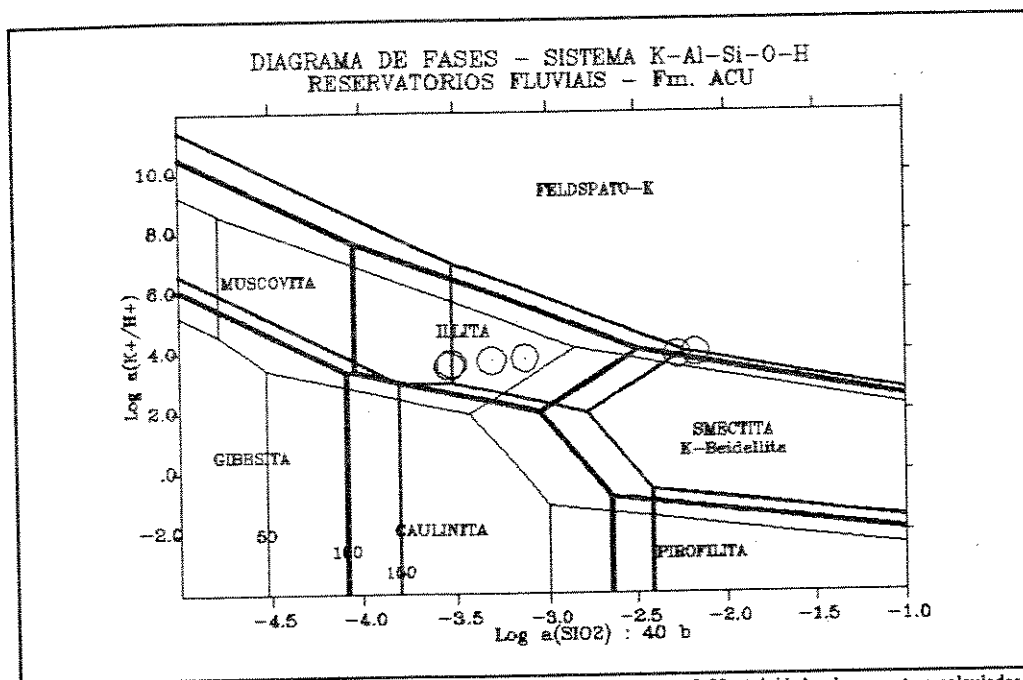


Fig. 6.8 - $\text{Log } a(\text{SiO}_2) \times \text{log } a(\text{K}^+/\text{H}^+)$. Atividade da componente K-Beidellita = 0.08. Atividades das amostras calculadas à temperatura do reservatório (SOLMIN88).

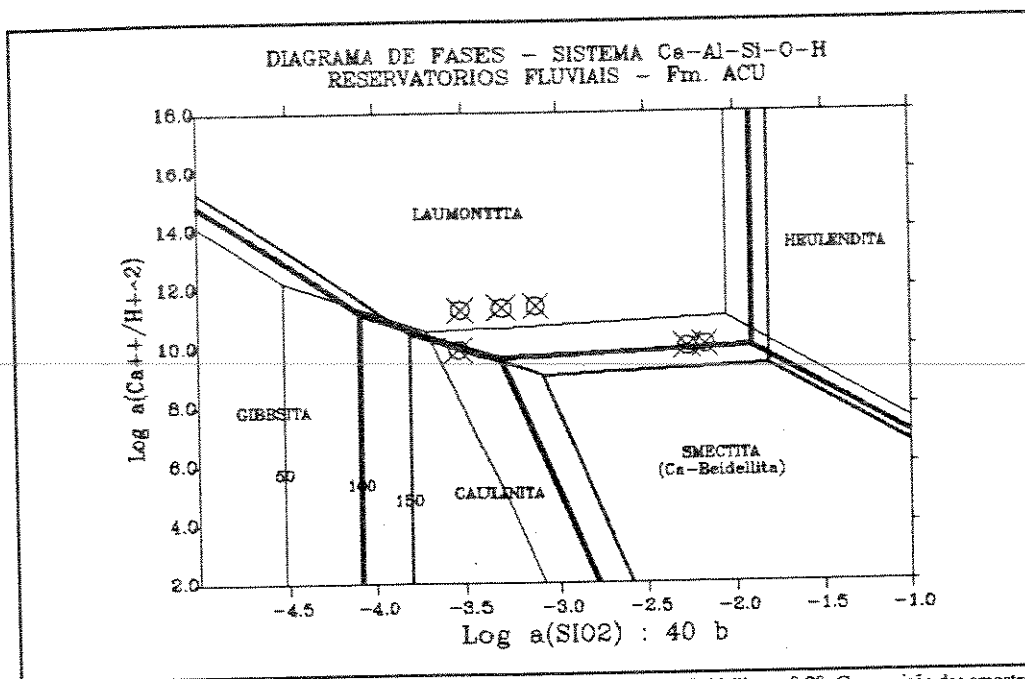


Fig. 6.9 - $\text{Log } a(\text{SiO}_2)$ x log atividade $\text{Ca}^{++}/(\text{H}^+)^2$. Atividade da componente Ca-Beidellita = 0.29. Composição das amostras calculadas pelo SOLMIN88.

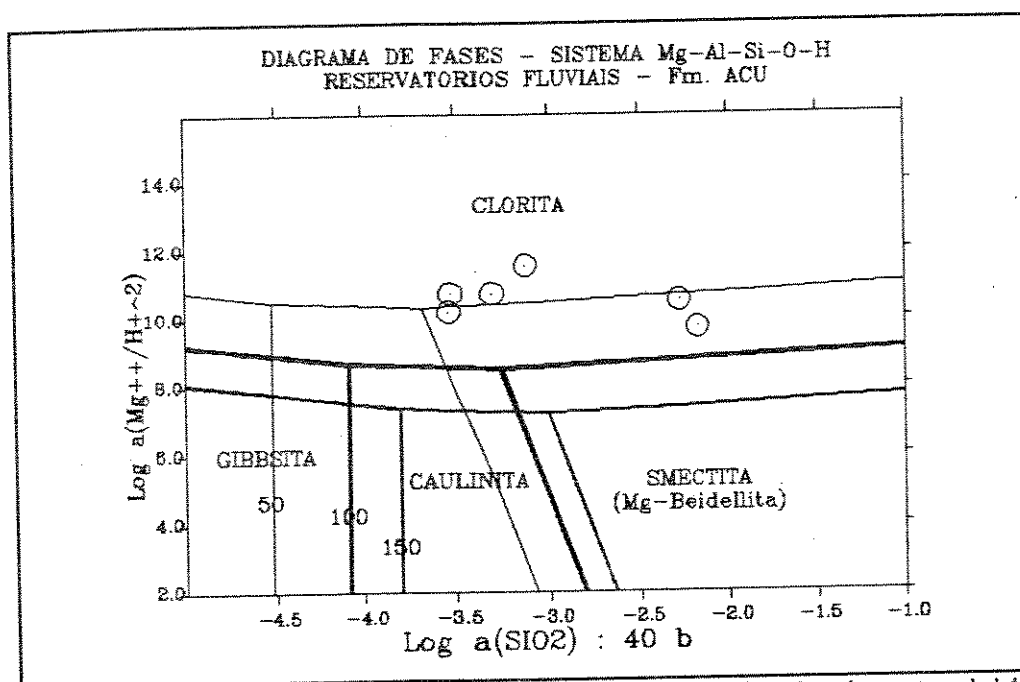


Fig. 6.10 - $\text{Log } a(\text{SiO}_2)$ x log atividade $\text{Mg}^{++}/(\text{H}^+)^2$. Atividade de Mg-Beidellita = 0.58. Valores das amostras calculados a temperatura de reservatório pelo SOLMIN88.

observa-se um nítido incremento da atividade do K^+ com o da sílica, mostrando uma dependência da temperatura na solubilização deste íon. As amostras de baixa temperatura (menor atividade da sílica), estão distribuídas no campo de estabilidade da illita, próximas ao limite de estabilidade da esmectita. Com o aumento da temperatura, as amostras tendem a se agrupar num ponto definido pelos limites de estabilidades da illita, esmectita e feldspato potássico, sugerindo reações de troca iônica entre estes minerais. Da mesma forma que para o sistema sódico, as reações minerais do sistema potássico podem estar controlando o pH em subsuperfície.

Nos diagramas semelhantes para o cálcio (Fig. 6.9) e para o magnésio (Fig. 6.10), a distribuição das amostras encontram-se alinhadas no limite esmectita-laumontita e clorita-esmectita, respectivamente. Laumontita e clorita não foram descritos nos reservatórios fluviais estudados. Assumindo-se a inexistência destes minerais, os cátions divalentes Ca^{++} e Mg^{++} não devem estar participando das reações com alumino-silicatos, sendo a distribuição ao longo das curvas de reação apenas uma coincidência.

Para aprofundar-se no entendimento das relações de controle nas reações entre minerais na concentração dos cátions e pH em função da temperatura, foram construídos diagramas de razão de atividade x temperatura para Na^+/H^+ , K^+/H^+ , $Ca^{++}/(H^+)^2$ e $Mg^{++}/(H^+)^2$ (Figs. 6.11 - 6.14), na temperatura de saturação da calcedônia, para ficar coerente com o geotermômetro utilizado.

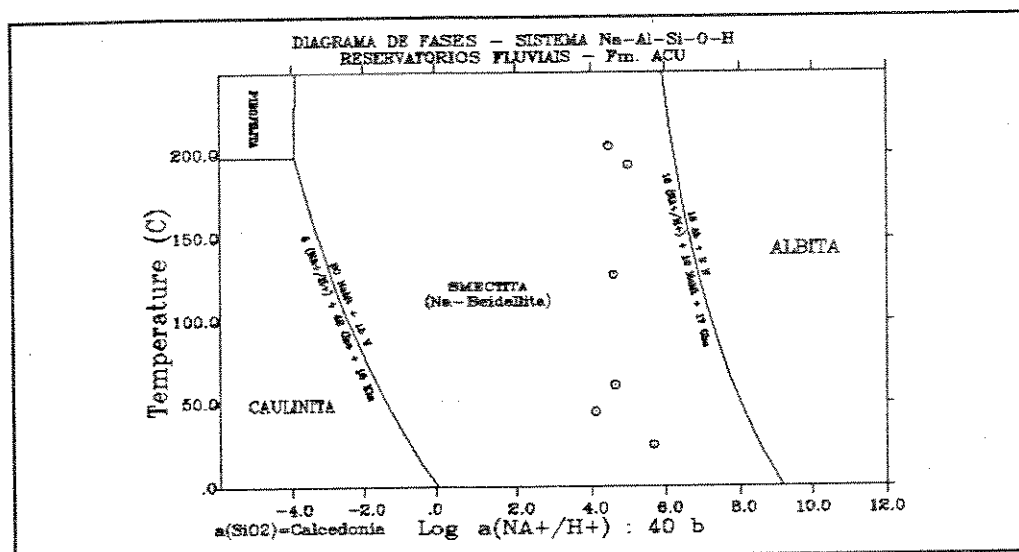


Fig 6.11 - Log atividade Na^+/H^+ x Temperatura. Atividade da Na-beidellita = 0.05. Atividades das amostras calculadas por SOLMIN88.

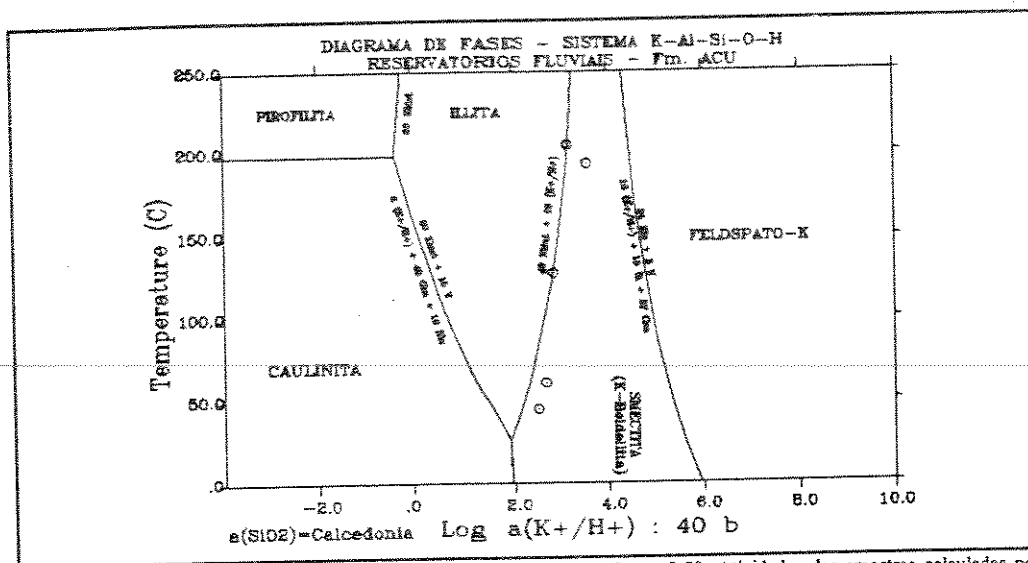


Fig. 6.12 - Log atividade K^+/H^+ x Temperatura. Atividade K-Beidellita = 0.08. Atividades das amostras calculadas por SOLMIN88.

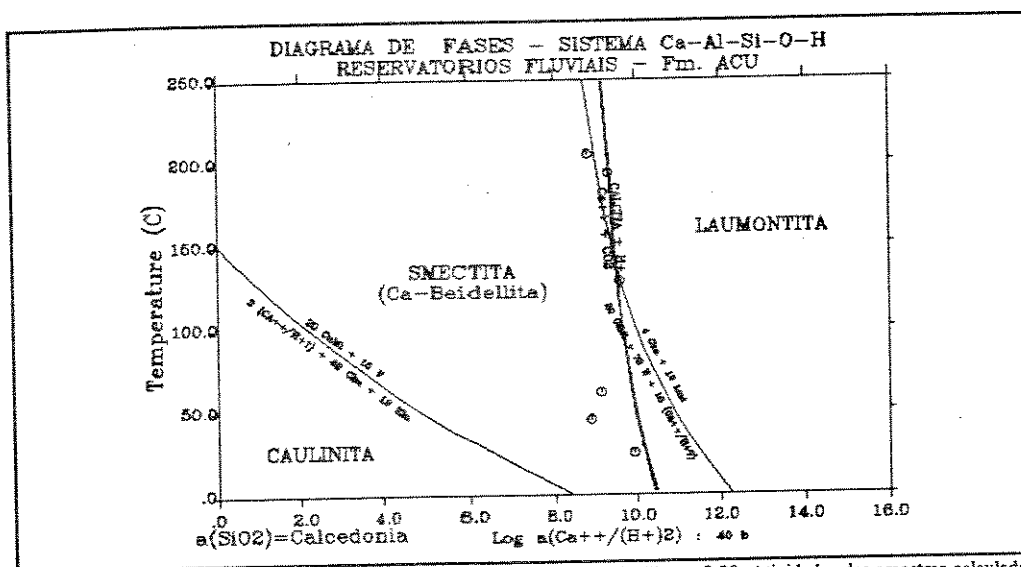


Fig 6.13 - Log atividade $Ca^{++}/(H^+)^2$ x Temperatura. Atividade da Ca-beidellita = 0.29. Atividades das amostras calculadas por SOLMIN88.

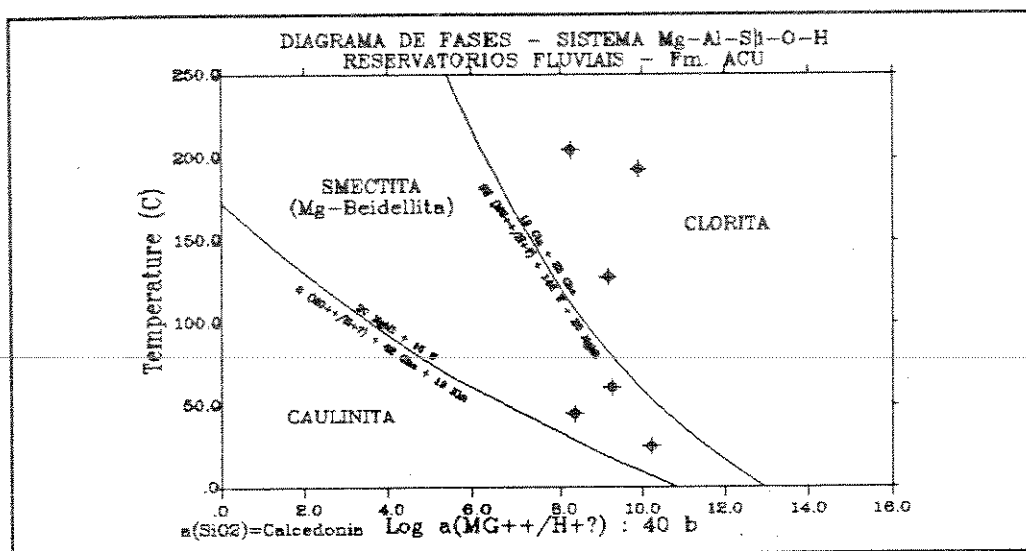


Fig. 6.14 - Log atividade $Mg^{++}/(H^+)^2 \times$ Temperatura. Atividade Mg-Beidellita = 0.58. Atividades das amostras calculadas por SOLMIN88.

Para os diagramas das razões de Na^+/H^+ e K^+/H^+ com a temperatura (Fig. 6.11 e 6.12), nota-se uma forte contribuição da reação de troca de íon K^+ entre a illita e a esmeclita no controle do pH (Fig. 6.12), com as amostras estando claramente distribuídas ao longo da curva, que define a reação de troca de cátions intercambiáveis. A reação de troca entre esmeclita e albita não é tão clara, estando todas as amostras alinhadas dentro do campo de estabilidade da esmeclita (Fig. 6.11). Um ajuste mais fino da atividade das componentes das esmeclitas não melhorou estas relações. É preciso levar também em conta a presença reduzida de feldspatos calcossódicos no reservatório, e não ter sido ainda detectada a analcima.

Para os diagramas das razões de $Ca^{++}/(H^+)^2$ e $Mg^{++}/(H^+)^2$ com a temperatura (Fig. 6.13 e 6.14), não há aparente controle nas reações de hidrólise e trocas catiônicas nos silicatos. Na figura 6.13, foi adicionalmente representada, a curva de reação de dissolução da calcita, que mostrou melhor ajuste com as amostras, indicando desta forma, um forte controle deste mineral no pH.

Dos diagramas acima ilustrados, é possível concluir-se que, as composições dos fluidos estão no campo de estabilidade das esmeclitas, que controlam alguns solutos e o pH. A caulinita, por ação da injeção de vapor, é fase metaestável, podendo ser solubilizada e remobilizada, ou regenerar-se para formas mais estáveis de argilominerais, de acordo com as novas condições químicas e termodinâmicas.

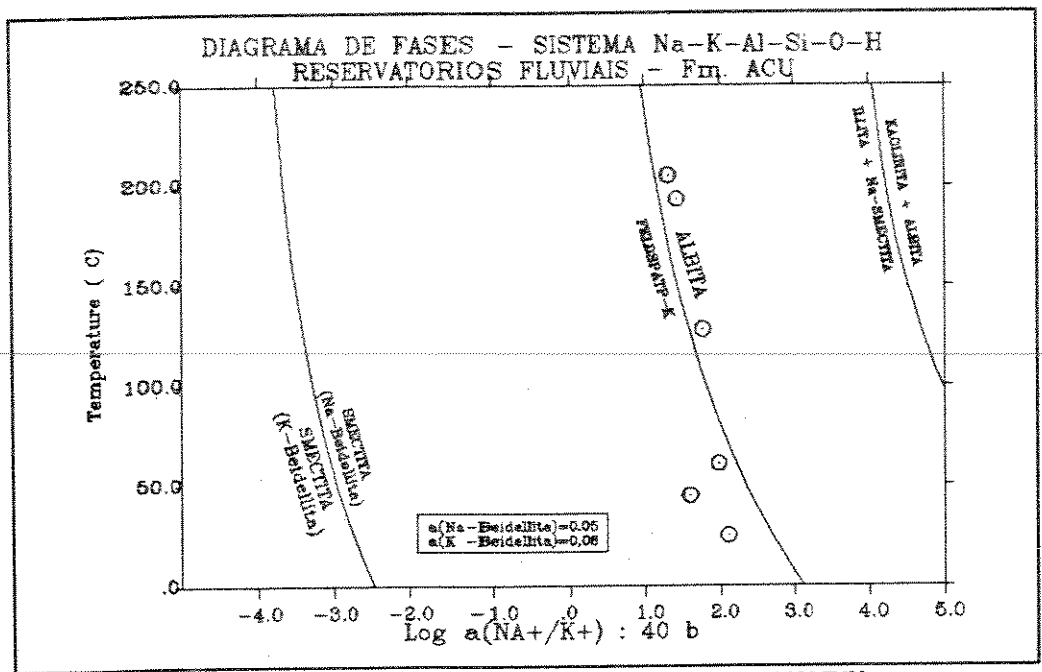


Fig 6.15 - Log atividade Na⁺/K⁺ x Temperatura. Atividades das amostras calculadas por SOLMIN88.

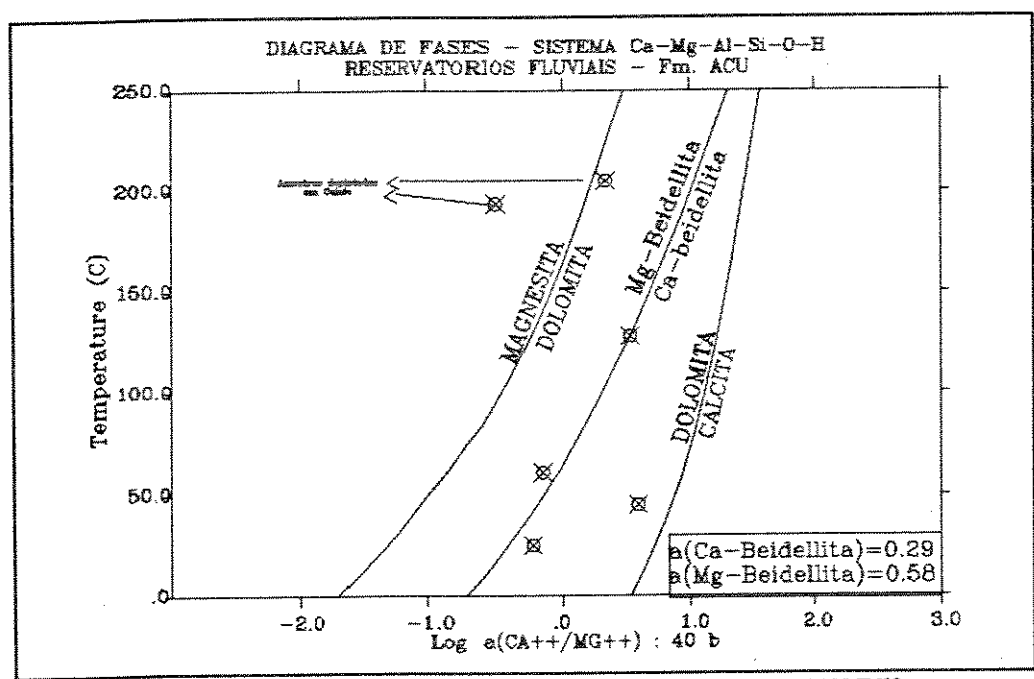
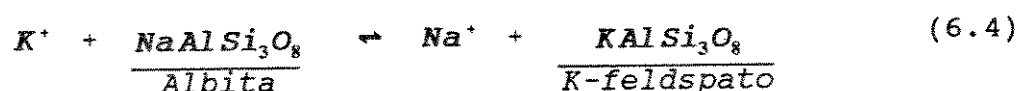


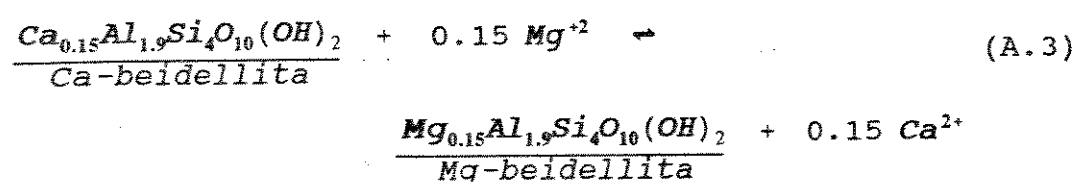
Fig. 6.16 - Log atividade Ca⁺⁺/Mg⁺⁺ x Temperatura. Atividades das amostras calculadas por SOLMIN88.

6.2.4.2 - Diagramas de Razão de Atividades x Temperatura

Estes diagramas são úteis para verificar estados de reações de minerais, e definir quais as fases atuantes no intercâmbio de espécies químicas presentes na água em contato com a rocha. Na figura 6.16 está representada a razão de atividade de Na^+/K^+ x Temperatura, definida pelo geotermômetro da calcedônia. As amostras, principalmente nas altas temperaturas, estão alinhadas ao longo da curva de reação entre albita e feldspato potássico:



Surpreendentemente, apesar das esmectitas (junto com a illita), serem os minerais diagenéticos mais freqüentes no Reservatório C (Formação Açú), estas parecem não participar no controle da especiação de Na^+ e K^+ nas águas de subsuperfície. Observa-se principalmente em altas temperaturas que as reações entre os feldspatos podem estar favorecidas. Já para o sistema de cálcio e magnésio, estas relações parecem não estar ainda muito claras. Na ausência de dolomita e outros minerais magnesianos, a única reação que pode controlar a distribuição destas espécies é dada pela troca catiônica entre as componentes *Ca* e *Mg-Beidellita*, ao longo da qual algumas amostras aparentam se alinhar (Fig. 6.16), conforme a reação estequiométrica:



Algumas amostras parecem estar depletadas em cálcio, reduzindo a relação cálcio/magnésio. Estas amostras coincidem com as que também estão depletadas em HCO_3^- , sugerindo precipitação de carbonato de cálcio.

Em suma, os diagramas de fases das águas produzidas do Reservatório C (Formação Açú) mostram que importantes reações entre minerais estão se desenvolvendo, sob o efeito da injeção de vapor. O pH parece estar sendo controlado pela reação de dissolução do carbonato de cálcio e pela reação de troca de potássio entre illita e esmectita. Há descrições destes minerais neste reservatório e indicações petrográficas de que a illita, nos interestratificados illita-esmectita, está se formando a partir da regeneração de outros argilominerais (Fig. 2.15). Contudo, o controle mais forte dos íons Na^+ e K^+ , à altas temperaturas, parece ser dos feldspatos.

6.3 - RESERVATÓRIOS A e B

O sistema considerado compreende reservatórios siliciclásticos consolidados, portadores de óleo leve, sob um processo de recuperação suplementar por injeção periférica de água, tendo atingido equilíbrio metaestável entre fases minerais e aquosas. Este sistema também pode ser considerado aberto, pois energia mecânica é transferida com a injeção de água e a massa é transportada por fluxo, através do meio poroso. Como não há efetiva transferência de energia calorífica ao reservatório, não serão feitos estudos de geotermometria.

A composição do sistema é idêntica à da seção 6.2, sendo também representada pelos componentes óxidos Na_2O , K_2O , CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O e CO_2 . Foi considerado presente no sistema, fases sólidas e aquosas. As fases sólidas compreendem os minerais clásticos e diagenéticos derivados do sistema químico acima definido, listadas no (Apêndice 2). As espécies aquosas compreendem H_2O_{aq} , H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , SiO°_2 , $H_2CO^{\circ}_3$, HCO_3^- , OH^- e CO_3^{--} . As esmectitas foram também modeladas como soluções ideais de fases sólidas, utilizando componentes de Na, K, Mg e Ca-Beidellitas (Apêndice B).

6.3.1 - DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES

Para o cálculo da distribuição das espécies, foi também utilizado o SOLMIN88.PC/SHELL. Utilizou-se para a especiação química as opções de alta temperatura ("HITEMP"), ajuste de pH e PCO_2 em subsuperfície para equilíbrio com a calcita ("pH option") e misturas de proporções fixas entre fluídos injetados e produzidos ("MIXING").

Por estarem disponíveis apenas as análises representativas da água de formação e de injeção (componentes extremos), sem ter sido ainda constatadas evidências de misturas de águas, somente uma abordagem teórica e preditiva é possível ser efetuada. Desta forma, serão investigados apenas os prováveis efeitos na interação entre um fluído alienígena e o sistema rocha-fluído, em condições aparentes de equilíbrio metaestável.

A distribuição das espécies foi efetuada nas condições-padrão ($25^{\circ}C$, 1 b), e em temperaturas e pressões recentemente medidas nos reservatórios ($T = 72^{\circ}C$ e $P = 72$ b), com os quais estimou-se o pH em subsuperfície. Foram também efetuadas adicionais execuções do

programa nas amostras, cujas determinações de alcalinidade não estavam disponíveis. Nestes casos, os cálculos foram efetuados impondo equilíbrio com a calcita, ou com a pressão de CO_2 da capa de gás (calculada como o produto da pressão total com a fração molar de CO_2 presente na capa de gás), como uma tentativa de ajuste do pH em subsuperfície.

O pH de águas de formação associadas a campos de petróleo é preferencialmente controlado pelo teor de CO_2 , ácidos orgânicos e reações minerais. Apesar dos carbonatos de cálcio formarem os minerais mais reativos em contato com soluções eletrolíticas em subsuperfície, silicatos (principalmente os filossilicatos), em reações de hidrólise, podem controlar a quantidade de H^+ do sistema. Adicionalmente, os ácidos orgânicos presentes no reservatório podem ser dissociados e cumprir importante papel no controle da alcalinidade em subsuperfície (Surdam & Crossey, 1985). Nos reservatórios deltaicos e turbidíticos estudados, ocorrem argilominerais e carbonatos. Em recentes análises químicas de águas associadas, foram identificadas quantidades significativas de ácidos orgânicos (com predomínio de acetato), ensejando uma modelagem diagenética abrangente para a Formação Pendência (Anjos *et alli*, 1991), onde seus efeitos foram considerados. Neste trabalho, os autores concluíram que seus efeitos são mais pronunciados na inibição da cimentação do que na geração de porosidade secundária, e são rapidamente destruídos em profundidade, por descarboxilação térmica.

O efeito observado dos ácidos orgânicos nos índices de saturação, nas poucas amostras onde estas análises estavam disponíveis, foi de equilibrar os carbonatos com a solução, isto é, atingir a saturação com a calcita, em condições de reservatório. Isto ocorre pelo fato das espécies orgânicas formarem pares iônicos e complexos com íons bivalentes, tais como o Ca^{++} , Mg^{++} e Fe^{++} . O pH, nas condições de reservatório, encontra-se em torno de 6.5 (turbiditos) e 7.2 (arenitos deltaicos), quando considerados os ácidos orgânicos. Desta forma, para o estudo geoquímico de todas as águas de subsuperfície da Formação Pendência, foi imposto o equilíbrio termodinâmico somente com a calcita, para simular substitutivamente os efeitos dos ácidos orgânicos. Em conseqüência, somente a dolomita (formas ordenadas e desordenadas) permaneceu supersaturada.

Os sulfatos, tais como anidrita, gipsita, barita e celestita permaneceram subsaturados nas amostras analisadas, devido ao baixo teor de ions SO_4^- nas águas produzidas, e ao teor reduzido de Ba^{++} e Sr^{++} nas águas de injeção. Alguns minerais magnesianos e não-aluminosos, tais

como talco, tremolita e sepiolita mostraram-se supersaturados nas águas analisadas, a exemplo do que foi observado na seção 6.2.2. Face ao alumínio não ter sido determinado analiticamente, não foi possível avaliar os estados de saturação de alumino-silicatos, tendo sido investigado com a utilização de diagramas de fase, do mesmo modo que na seção 6.2.4.

6.3.2 - DIAGRAMAS DE MISTURAS

Com base nos resultados das especiações químicas calculadas a temperaturas e pressões de fundo, foram elaborados diagramas teóricos de misturas. Estes diagramas permitem verificar o grau de incompatibilidade entre águas de injeção e de formação, de naturezas hidrogeoquímicas distintas, e seu potenciais efeitos ao interagirem com o reservatório.

Os diagramas foram construídos em forma gráfica, onde proporções fixas entre os dois fluidos foram relacionados aos índices de saturação (I.S.) calculados pelo SOLMIN88, para minerais considerados como potenciais candidatos a formarem incrustações, em operações de exploração de petróleo.

Como o índice de saturação é uma medida de desequilíbrio termodinâmico da água de formação com o resto do sistema, é possível estimar quais minerais podem precipitar a partir da água de formação e quais as fases sólidas do sistema são metastáveis com o fluido em contato (Seção 5.2.2).

Para os arenitos turbidíticos e deltaicos da Formação Pendência (Reservatórios A e B), foram elaborados diagramas de misturas gráficos entre águas de produção, associadas ao petróleo, e águas injetadas, captadas de aquíferos da Formação Açú. As fases sólidas simuladas foram de carbonatos (Fig. 6.17a,b), de sulfatos (Fig. 6.18a,b) e de minerais de SiO_2 (Fig. 6.19a,b), potencialmente formadores de "scaling".

Com a análise dos diagramas teóricos de carbonatos (Fig. 6.17a,b), observa-se que nos extremos composicionais (100% água de formação ou 100% de água de injeção) a calcita, aragonita e a siderita encontram-se nos limites de saturação, quer por ter sido imposto *a priori* por ajuste do pH ou PCO_2 , quer por complexação de íons divalentes, em presença de ácidos orgânicos. O programa também prevê supersaturação para as dolomitas ordenadas e desordenadas, contudo as restrições cinéticas impedem a formação de quantidades consideráveis

destes minerais no curto espaço de tempo de produção do reservatório.

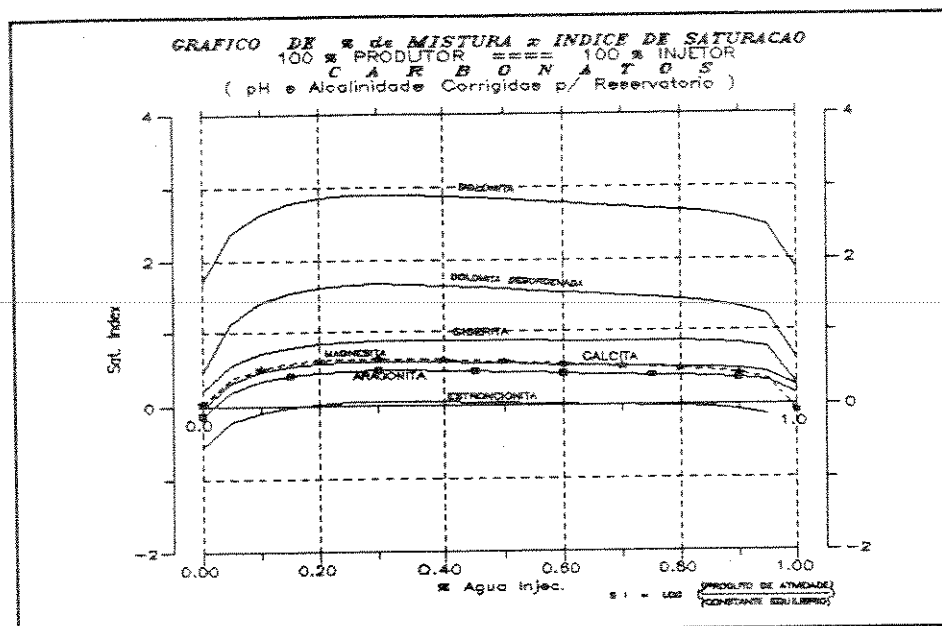


Fig. 6.17a - % de Misturas x I.S. - CARBONATOS - ——— Simulação teórica do I.S. (Calculado pelo SOLMIN88) para o Reservatório A (Fm. Pendência - Bacia Potiguar).

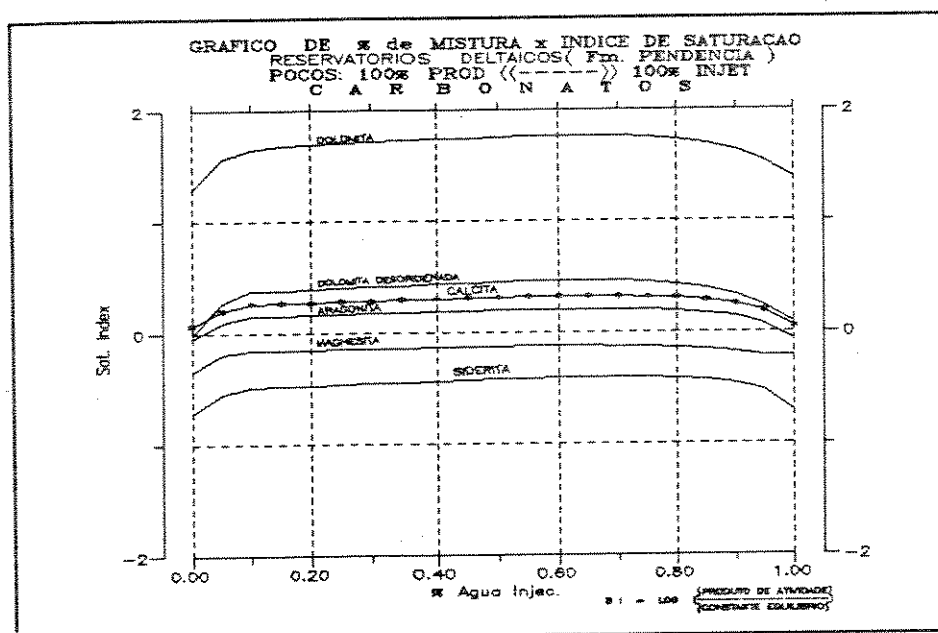
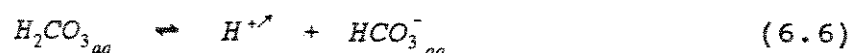
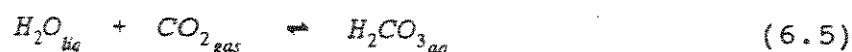


Fig. 6.17b - % de Misturas x I.S. - CARBONATOS - ——— Simulação teórica do I.S. (Calculado pelo SOLMIN88) - Reservatório B (Fm. Pendência - Bacia Potiguar).

Misturas ideais, em qualquer proporção, de águas de formação com as utilizadas para

injeção, resultam sempre em supersaturação de carbonatos tanto no Reservatórios A (Fig 6.17a) como no B (Fig. 6.17b).

Assumindo-se que o pH nestes reservatórios está controlado por ácidos orgânicos (Anjos *et alli*, 1991), um aumento da PCO_2 , com pH fixo, desloca o equilíbrio das reações 6.5 e 6.6 em direção aos produtos;



resultando no aumento da alcalinidade (HCO_3^-).

O efeito do íon comum também pode aumentar o desequilíbrio em relação aos carbonatos, quando águas bicarbonato-sódicas (Formação Açú) são misturadas a águas cloreto-cálcicas (Formação Pendência), conforme foi visto na seção 4.1 e figura 4.1b.

Analisando-se os diagramas de misturas para os sulfatos (Fig 6.18a,b), verifica-se que apenas a barita está supersaturada, numa estreita faixa de misturas com proporção de 70%-95% de água de injeção no caso do Reservatório A (Fig. 6.18a), e numa faixa um pouco mais ampla (25%-95%) para os arenitos do Reservatório B (Fig. 6.18b).

A barita, por ter a mais baixa solubilidade entre os sulfatos ($K_{sp} = 10^{-10}$), é a única que pode ser precipitada das misturas de águas de formação e injeção. Os índices mais altos de saturação alcançados no Reservatório B em relação aos turbidíticos do Reservatório A, são ocasionados pela maior salinidade (força iônica) deste último. A solubilidade de $BaSO_4$ é diretamente proporcional à raiz quadrada da força iônica (Krauskopf, 1972 p:60). O maior teor de magnésio do Reservatório A também mantém maior número de íons SO_4^{2-} em forma de pares iônicos $MgSO_4^0$.

Simulações de quantidade de $BaSO_4$ precipitável (em mg/kg de solução), utilizando se o programa de compatibilidade de fluidos da PETROBRAS/CENPES, mostraram que os volumes seriam muito baixos. Para misturas 75% de águas de injeção e 25% de água de formação, a quantidade máxima precipitada seria de 15 mg/kg de solução.

Estas proporções entre águas de produção e injeção, só poderiam existir atualmente, no reservatório, numa estreita faixa de avanço da frente de injeção de água, onde alguma incrustação poderia estar se acumulando. Não há registros de quedas nas injetividades dos poços de injeção destes campos, indicando que eventuais danos à formação seriam pouco significativos por estes mecanismos.

n A política de produção para o campo é orientada para fechar os poços logo após o "breakthrough", de forma que altas proporções de fluidos de injeção dificilmente retornariam pela coluna de produção.

Nos diagramas de mistura de minerais de sílica (Fig.6.19a,b), é atingida a saturação de quartzo nas águas advindas de arenitos turbidíticos, e de calcedônia e quartzo em soluções recuperadas de arenitos deltaicos. Estes diagramas refletem apenas as condições de equilíbrio determinadas pelas fases mais estáveis de SiO_2 , eventualmente úteis para um estudo de geotermometria.

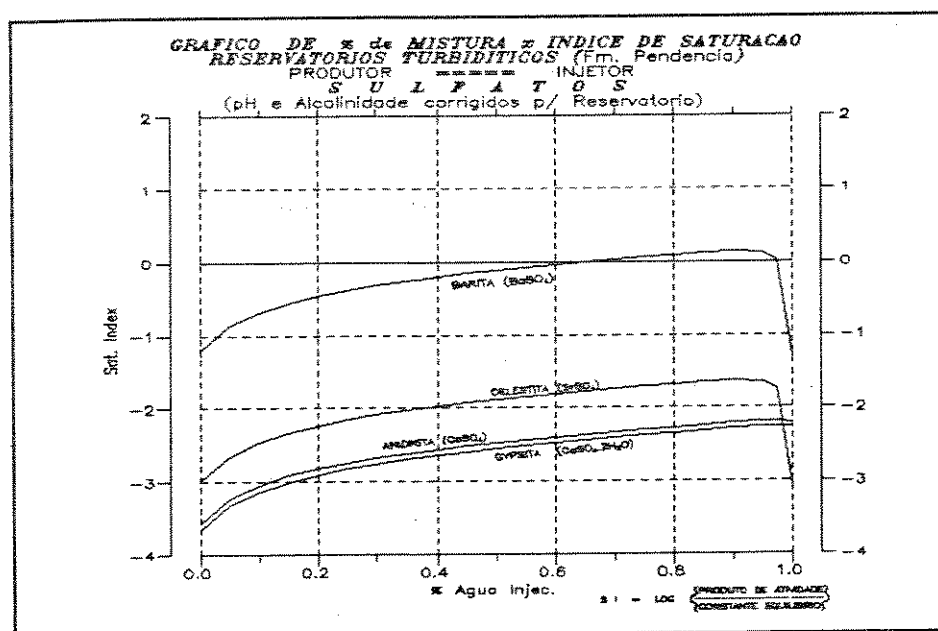


Fig. 6.18a - % de Mistura x I.S. de SULFATOS - ——— Simulação dos estados de saturação do (SOLMIN88) Reservatório A - Turbiditos da Fm. Pendência (Bacia Potiguar).

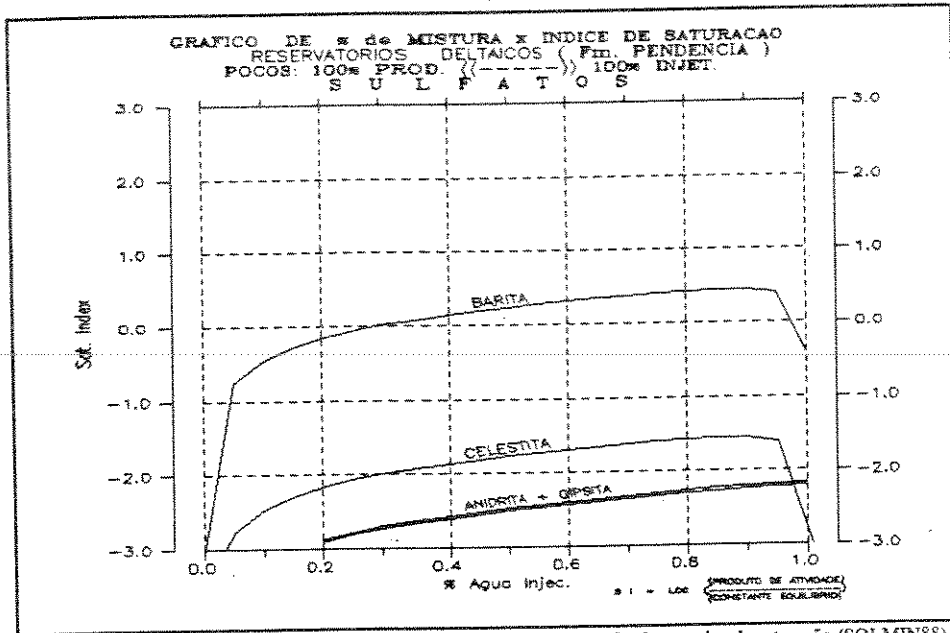


Fig. 6.18b - % de Misturas x I.S. - SULFATOS - - - - - Simulação dos estados de saturação (SOLMIN88) - Reservoir B (ARN Deltaico - Fm. Pendência).

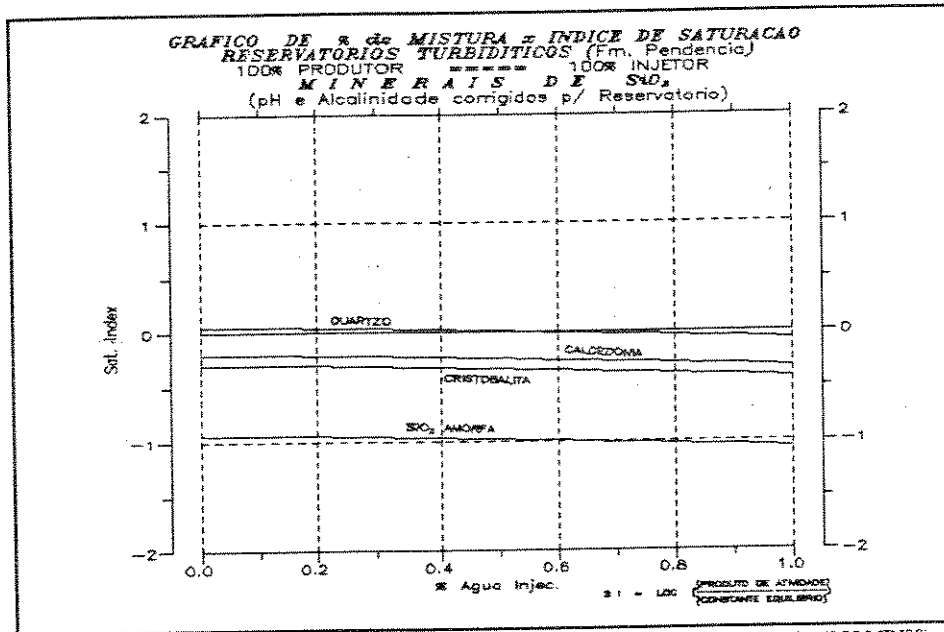


Fig.6.19a - % de Mistura x I.S. de MINERAIS de SiO₂ - - - - - Simulação de saturação (SOLMIN88) p/ Reservatórios A - turbiditos da Fm. Pendência.

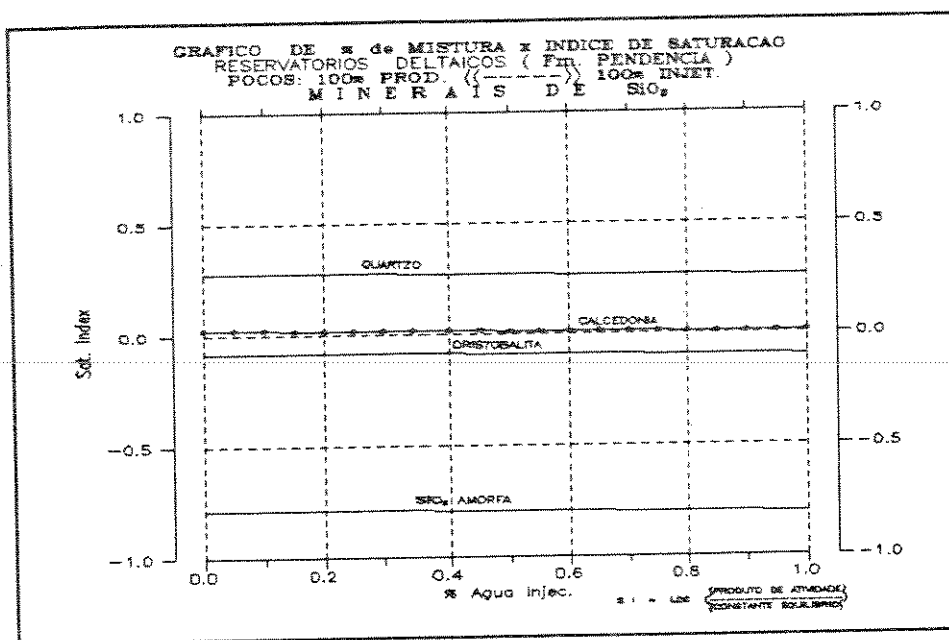


Fig. 6.19b - % de Misturas x S.I. - MINERAIS de SiO₂ - - - - - Simulação Calculado p/ SOLMIN88 - Reservatório B - ARN Deltaicos - Fm. Pendência.

6.3.3 - INCRUSTAÇÕES DE CaCO₃

No poço B-3 (Reservatório B), foi constatada a sistemática formação de incrustações de CaCO₃ nas tubulações e equipamentos de superfície. O volume de incrustações aumentou drasticamente, com o incremento da proporção de água produzida, que perfaz atualmente 77% da produção do poço. Este fato trouxe sérios problemas na manutenção das atividades de produção deste poço, exigindo freqüentes interrupções para limpeza ou substituição de tubos e válvulas.

A produção bruta do poço está em torno de 60.000 l/dia, que corresponde a cerca de 46.000 l/dia de água. A composição química desta água encontra-se na Tabela 4.3.

A incrustação é formada por uma crosta de até 5 mm, depositada nas paredes internas das tubulações e válvulas (Fig. 6.20), composta por crescimentos concêntricos de cristais aciculares de carbonato de cálcio (Fig. 6.21).

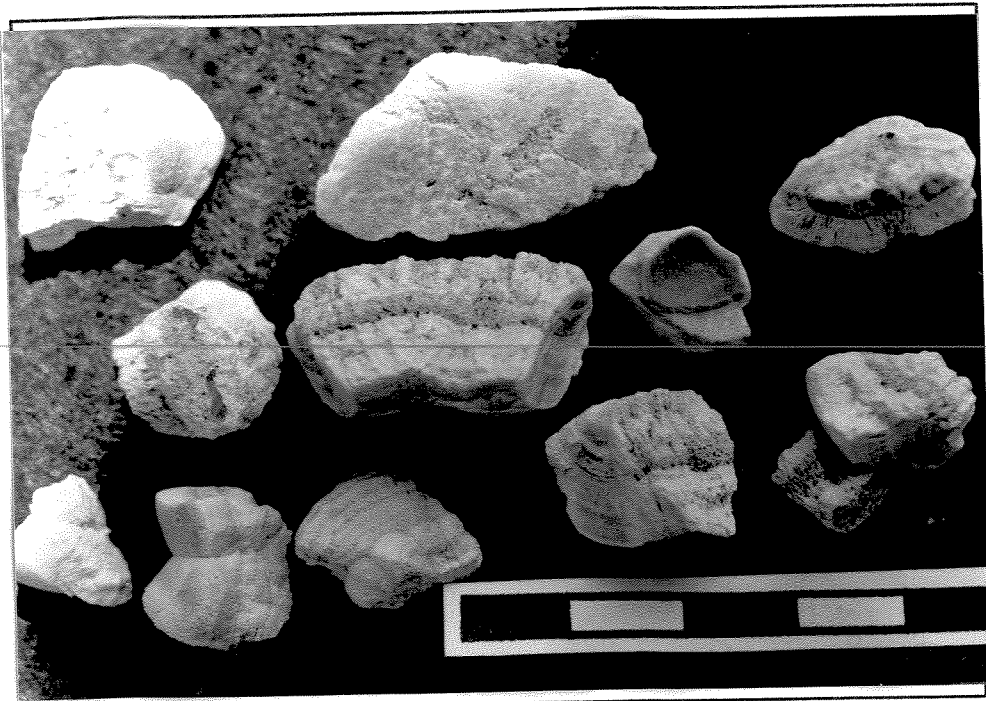


Fig. 6.20 - Incrustações de CaCO_3 , retirada da tubulação do poço B - 3 (Reservatório B - Fm. Pendência).

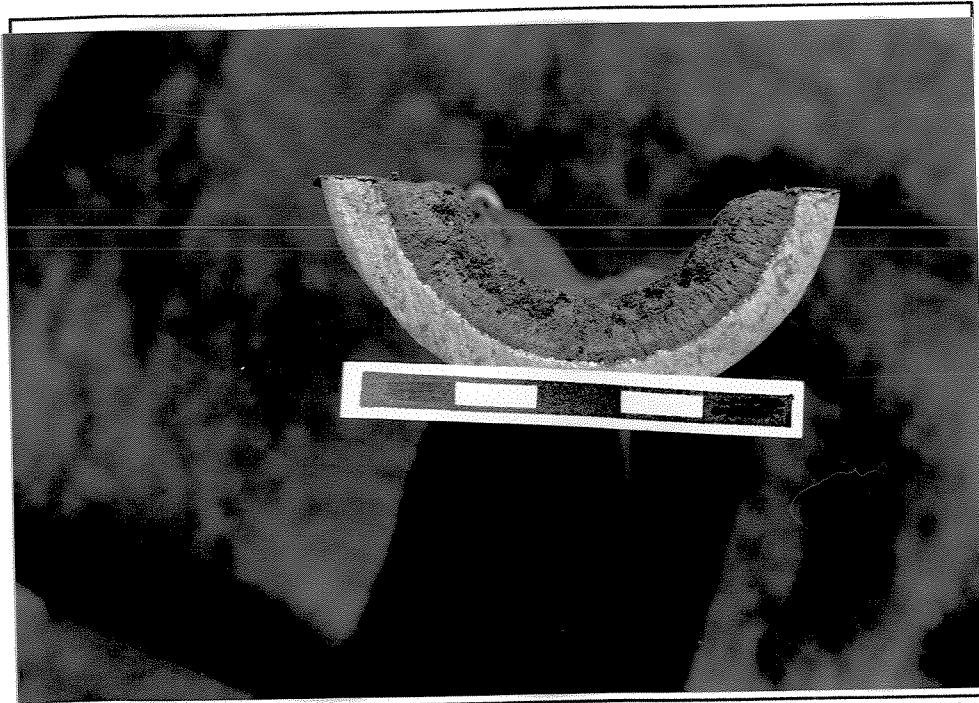
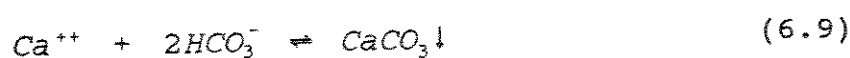


Fig. 6.21 - Incrustações de CaCO_3 , retirada da tubulação do poço B - 3 (Reservatório B - Fm. Pendência).
Crescimento radial de cristais aciculares.

A formação de incrustações de carbonato de cálcio em equipamentos de produção está relacionada à gradual despressurização na coluna de produção. A solubilidade de CO_2 e de CaCO_3 é fortemente dependente da pressão. Com a despressurização da coluna, CO_2 sai de solução:



o equilíbrio das equações 6.7 e 6.8 é deslocado para o sentido dos reagentes e verifica-se aumento no pH, e precipitação da calcita.

Utilizando-se do SOLMIN88, foi estudado o estado das espécies dissolvidas com as análises de água do poço B-3, onde foi constatada a supersaturação da calcita e aragonita, em condições de superfície. Utilizando-se a opção de transferência de massa, foi calculado o volume precipitável de CaCO_3 , até a solução ficar em equilíbrio com a calcita, sendo obtidos 70 mg/kg de solução. Com este volume precipitável, em 30 dias seriam obstruídos cerca de 5m de tubos, para produzir um anel de incrustações equivalente ao observado na figura 6.21. O programa de compatibilidade de fluidos calculou 232 mg/kg de solução. Esta diferença advém do fato de o SOLMIN88 considerar uma maior quantidade de solutos em estado não-dissociado.

Foi também efetuada uma simulação do índice de saturação em função da queda de PCO_2 , desde o reservatório, até uma pressão próxima a atmosférica, esperado como sendo a representativa no separador (Fig.6.22). Partindo de uma situação de equilíbrio, a saturação da calcita aumenta já no interior do poço, atingindo o máximo nas tubulações de superfície, onde estão sendo formadas as incrustações. As atividades dos componentes decrescem indicando sentido de reação para espécies contendo cálcio e bicarbonato em estado não-dissociado.

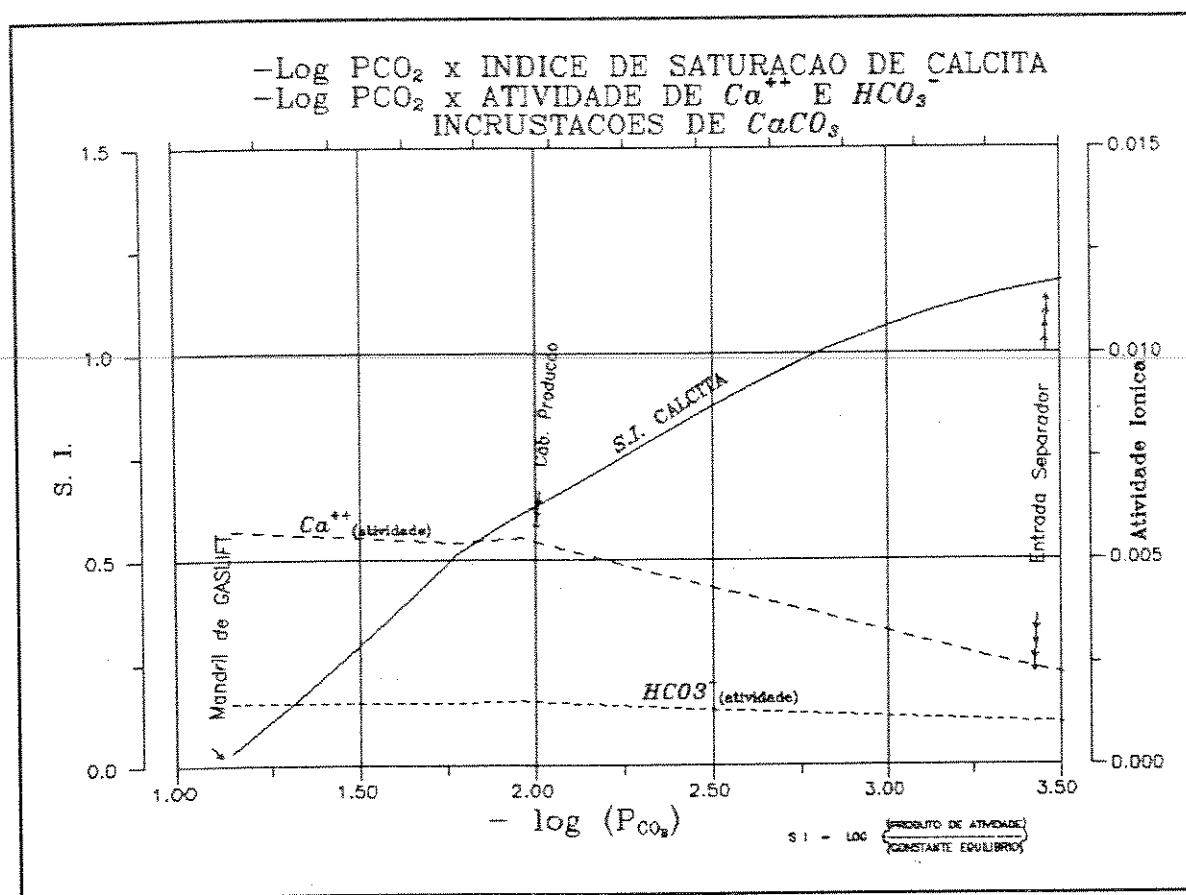


Fig 6.22 - Gráfico de $-\log(PCO_2) \times I.S. (x \text{ Atividade})$ - Poço B - 3 (Reservatório B) - $CaCO_3$ supersaturado com a queda de PCO_2 (Calculado por SOLMIN88).

O programa também mostrou calcita supersaturada, a partir da análise de água de outro poço produtor, no mesmo reservatório do B-3, que ao contrário deste, não mostra evidências de incrustação. Uma diferença que pode ser determinante na diferença de comportamento entre os dois poços, é que o segundo tem uma produção bruta 15 vezes menor que o primeiro. Alguma incrustação pode estar se desenvolvendo neste poço, mas até atingir proporções notáveis, demandará muito mais tempo.

6.3.4 - DIAGRAMAS DE FASES

Para os Reservatórios A e B, foram utilizadas as mesmas relações de atividades iônicas usadas na análise de interações rocha-fluido do Reservatório C, para a construção dos diagramas de fase.

As razões de atividades calculadas pelo SOLMIN88, com base nos resultados analíticos das águas produzidas dos reservatórios A e B (Formação Pendência), foram então utilizadas nestes diagramas, como representação dos estados de reação e de estabilidade dos aluminossilicatos presentes neste sistema, utilizando-se a metodologia proposta por Abercrombie (1988).

Para os argilominerais do grupo das esmectitas, foram utilizados os parâmetros de Abercrombie (1988), baseado nas propriedades das componentes *beidellitas* (Brindley, 1980), cujas atividades foram estimadas com base no procedimento proposto por Abercrombie (1988), descrito no Apêndice B. Os valores médios das atividades das esmectitas utilizados foram:

<u>FASE</u>	<u>ATIVIDADE</u>
<i>Na-Beidellita</i>	0,18
<i>K-Beidellita</i>	0,05
<i>Ca-Beidellita</i>	0,30
<i>Mg-Beidellita</i>	0,47

6.3.4.1 - Diagramas de razão de atividade

Para definir quais minerais estariam provavelmente envolvidos em interações rocha-fluido, foram elaborados diagramas de fases de razões de atividades de $[Na^+/H^+]$, $[K^+/H^+]$, $[Ca^{++}/(H^+)^2]$, $[Mg^{++}/(H^+)^2]$ versus atividade da sílica, onde valores de razão de atividade, calculadas pelo SOLMIN88, foram superpostos (Figuras 6.23 a 6.26).

No sistema sódico (Fig. 6.23), os minerais portadores deste elemento são a albita, analcima e a componente Na-beidellita. As amostras de água dos turbiditos e arenitos deltaicos estão agrupadas ao longo da curva de reação entre a esmectita e a albita. Desta forma, verifica-se o equilíbrio envolvendo albita e esmectita, sugerindo que uma reação entre estes minerais

pode estar contribuindo no controle do pH.

Para as amostras de reservatórios turbidíticos, o sistema potássico comporta-se de maneira semelhante ao sódico (Fig. 6.24). Desta forma, verifica-se que estas amostras tendem a distribuir-se ao longo da curva de reação entre a illita e o feldspato potássico. As amostras de arenitos deltaicos estão situadas no interior do campo de estabilidade da illita. Isto sugere uma tendência de enriquecimento em alumínio com a profundidade, com a progressiva fixação deste elemento nas fases mineralógicas, com a evolução da diagênese. Da mesma forma que para o sistema sódico, as reações minerais que envolvem o potássio podem estar envolvidas no controle do pH nos reservatórios turbidíticos.

No diagrama razão de atividade de $SiO_2 \times a[Mg^{++}/(H^+)^2]$ (Fig. 6.25), as amostras encontram-se francamente dentro do campo de estabilidade da clorita, coerente com os argilominerais que caracterizam a mesodiagênese desta unidade litoestratigráfica (Anjos *et alli*, 1990). Como as amostras não estão distribuídas ao longo de curvas que definem reações entre alumino-silicatos magnesianos no diagrama da Fig. 6.25, é de se supor que estes minerais não estejam contribuindo no controle do pH, e que a concentração deste elemento em solução pode estar sendo controlada por outras reações mineralógicas, tais como: equilíbrio de carbonatos, ou trocas catiônicas entre minerais estequiometricamente equivalentes.

A análise do diagrama de razão de atividade de $SiO_2 \times a[Ca^{++}/(H^+)^2]$ (Fig. 6.26) mostra a distribuição das amostras no campo de estabilidade da laumontita (mineral que não foi descrito nestes reservatórios). Da mesma forma que no sistema magnésiano, os alumino-silicatos que contém cálcio em sua composição parecem não estar participando no controle do pH.

Prosseguindo a pesquisa do efeito das reações entre minerais no controle da distribuição de cátions em solução e do pH, foram construídos diagramas de razão de atividade x temperatura para Na^+/H^+ , K^+/H^+ , $Ca^{++}/(H^+)^2$ e $Mg^{++}/(H^+)^2$ (Figs. 6.27 a 6.30), assumindo a temperatura controlada pela saturação da calcedônia.

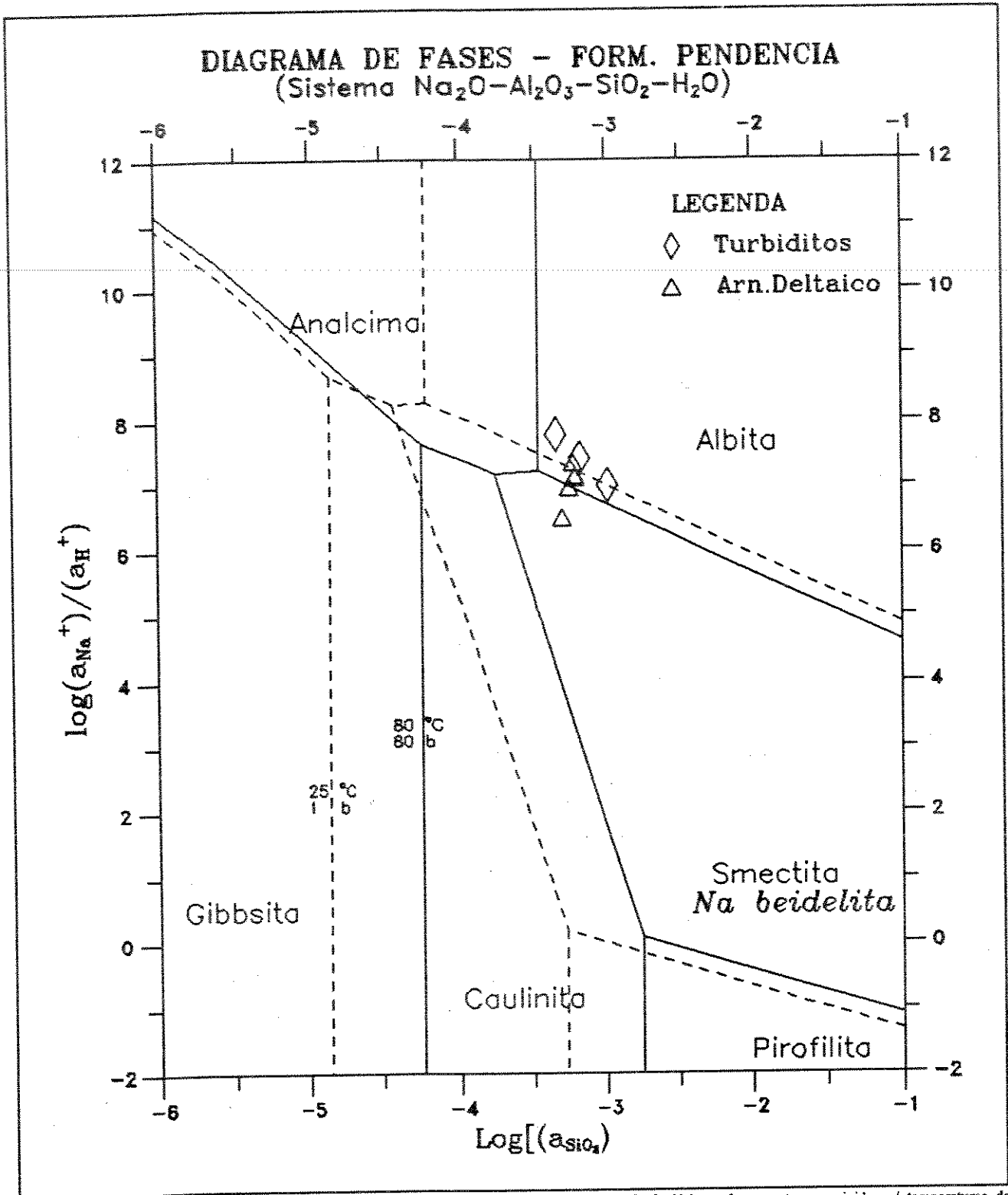


Fig. 6.23 - $\log a(\text{SiO}_2)$ x atividade de Na^+/H^+ . Atividade da componente Na-Beidellita = 0.18. Valores das amostras corrigidas p/ temperaturas de subsuperfície, calculadas por SOLMIN88.

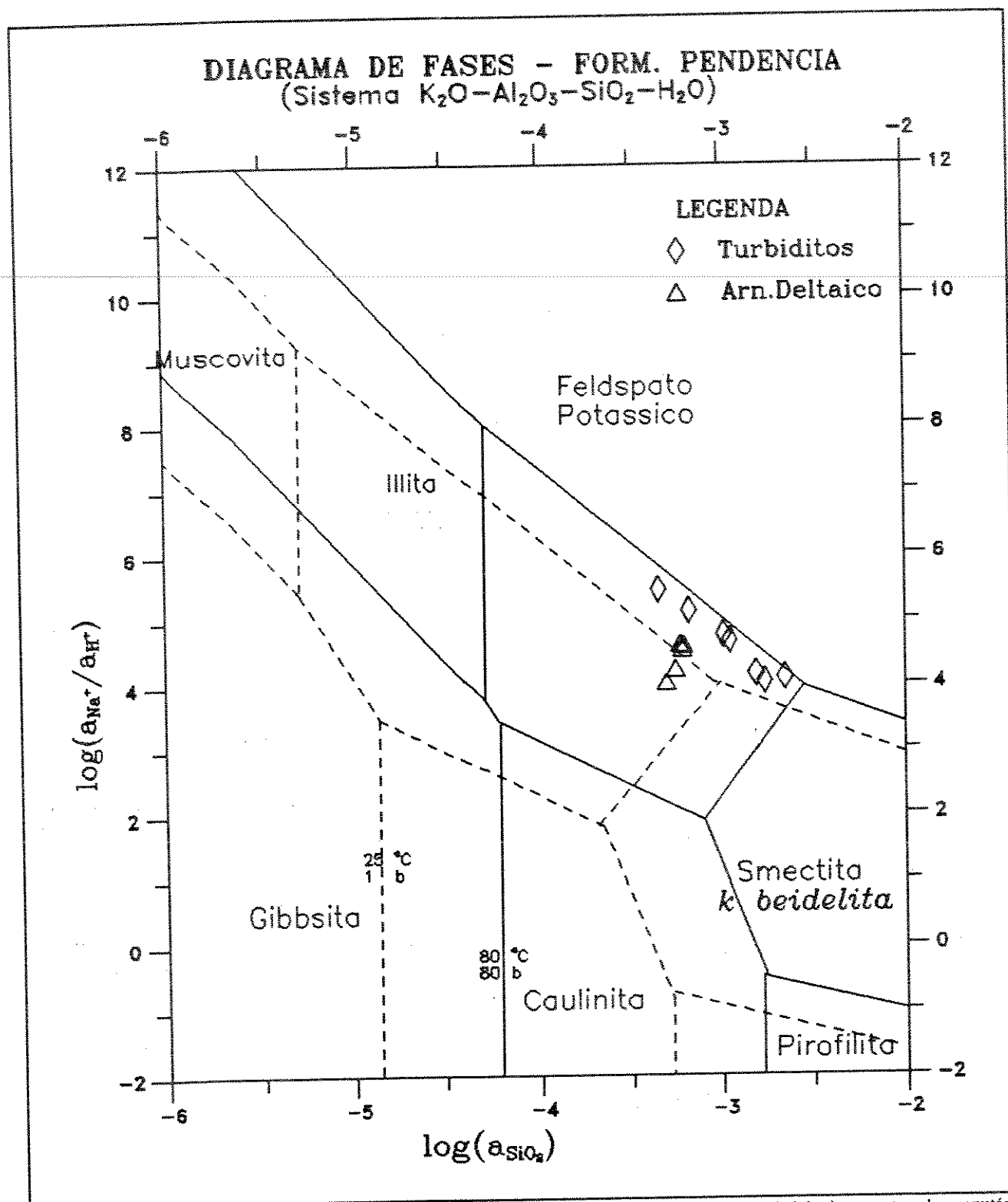


Fig. 6.24 - $\log a(SiO_2) \times \log a(K^+/H^+)$. Atividade da componente K-Beidelita = 0.05. Atividades das amostras calculadas à temperatura do reservatório (SOLMIN88).

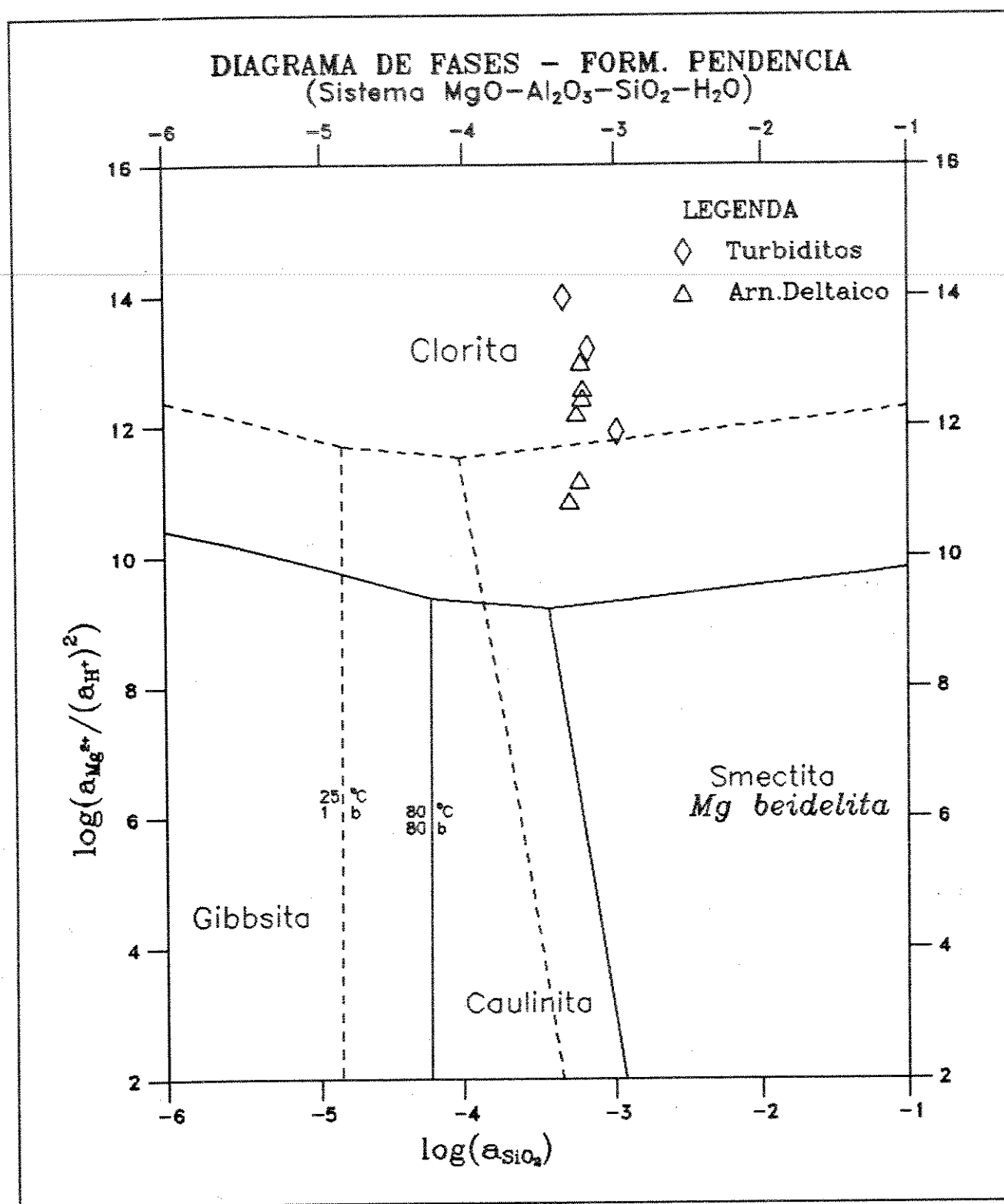


Fig. 6.25 - $\log a(SiO_2) \times \log a[Mg^{2+}/(H^+)^2]$. Atividade da componente Mg-Beidelita = 0.47. Atividades das amostras calculadas à temperatura do reservatório (SOLMIN88).

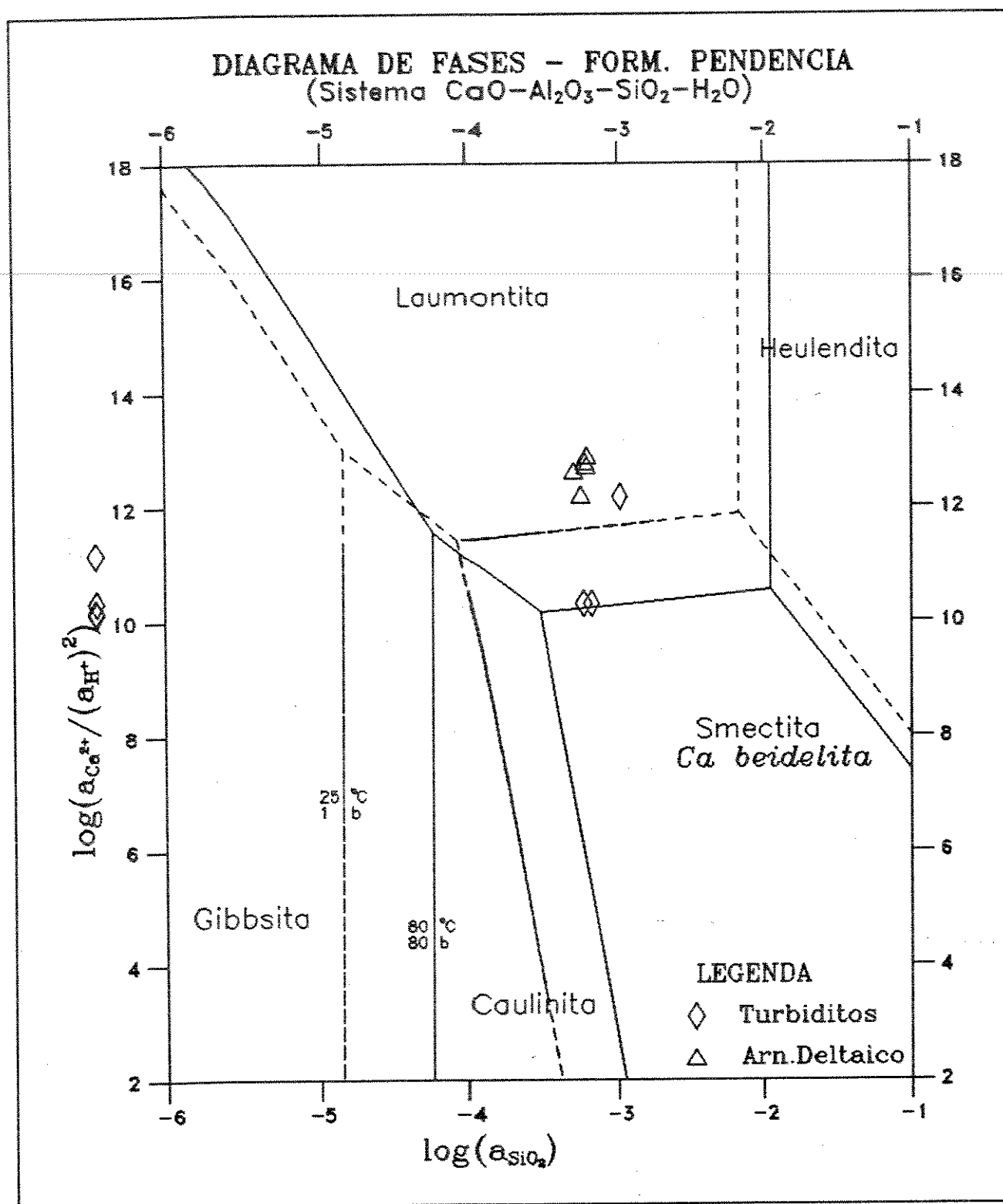


Fig. 6.26 - $\log a(\text{SiO}_2) \times \log$ atividade $\text{Ca}^{2+}/(\text{H}^+)^2$. Atividade de Ca-Beidellita = 0.30. Valores das amostras calculados a temperatura de reservatório pelo SOLMIN88.

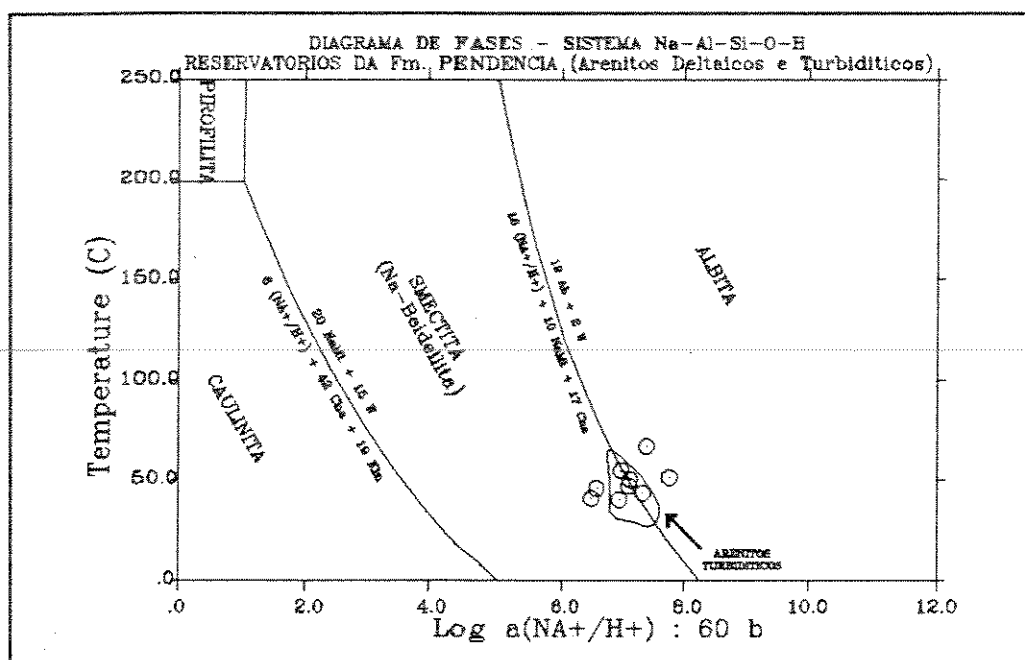


Fig. 6.27 - Log atividade Na^+/H^+ x Temperatura. Atividade da Na-beidellita = 0.18. (calculadas por SOLMIN88), Fm. Pendência (Seção "RIFT" - Bacia Potiguar)

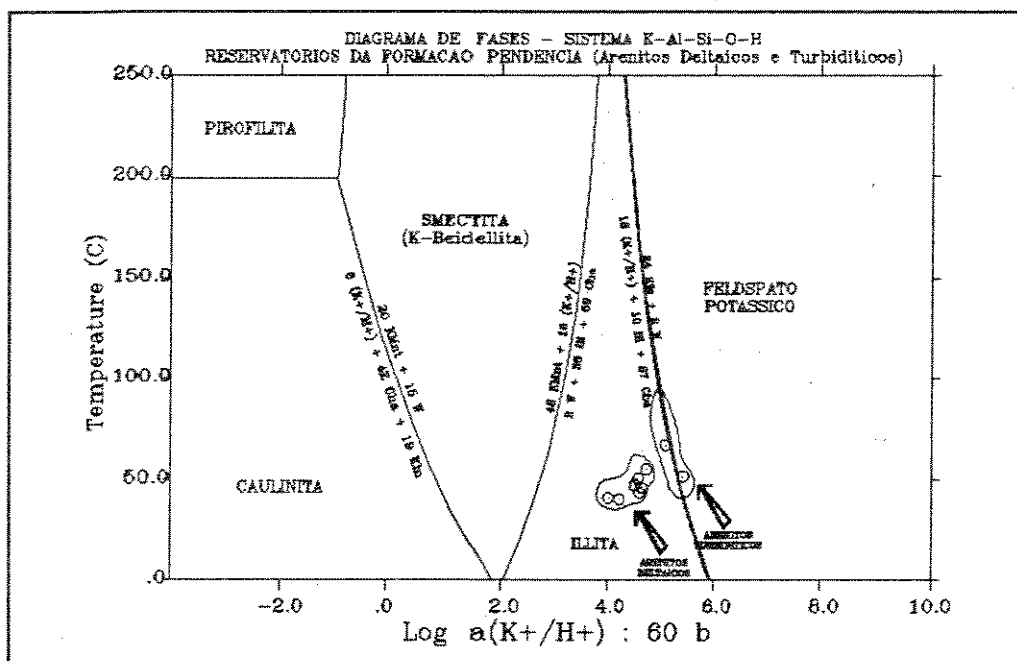


Fig. 6.28 - Log atividade K^+/H^+ x Temperatura. Atividade K-Beidellita = 0.05. (Calculadas por SOLMIN88) - Fm. Pendência (Seção "RIFT" - Bacia Potiguar).

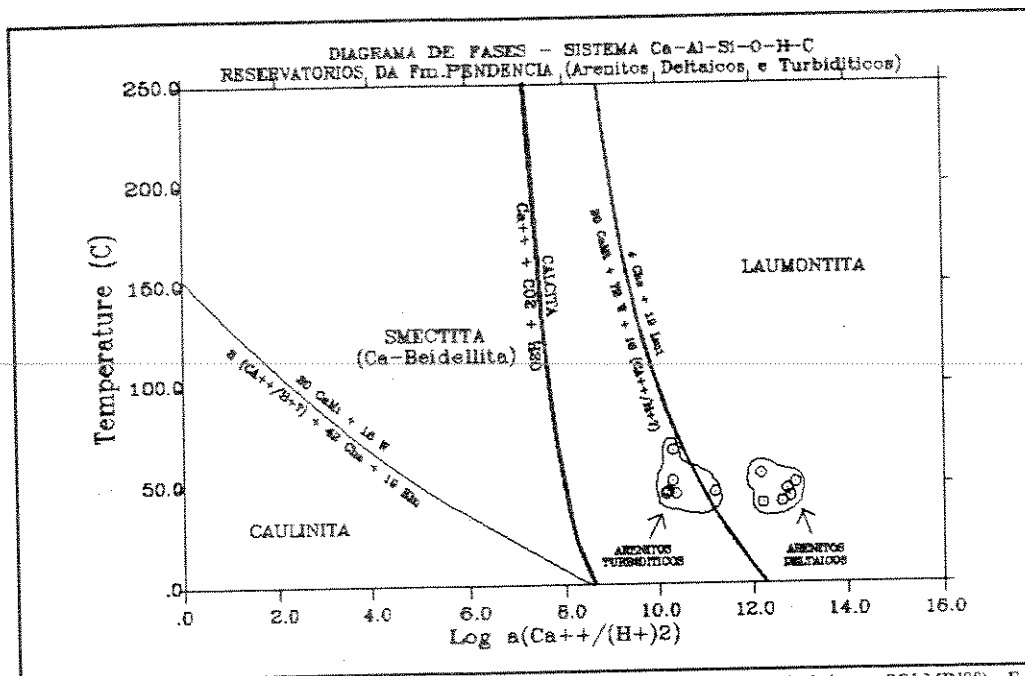


Fig 6.29 - Log atividade $Ca^{++}/(H^+)^2 \times$ Temperatura. Atividade da Ca-beidellita = 0.30. (Calculado por SOLMIN88) - Fm. Pendência (Seção "RIPT" - Bacia Potiguar).

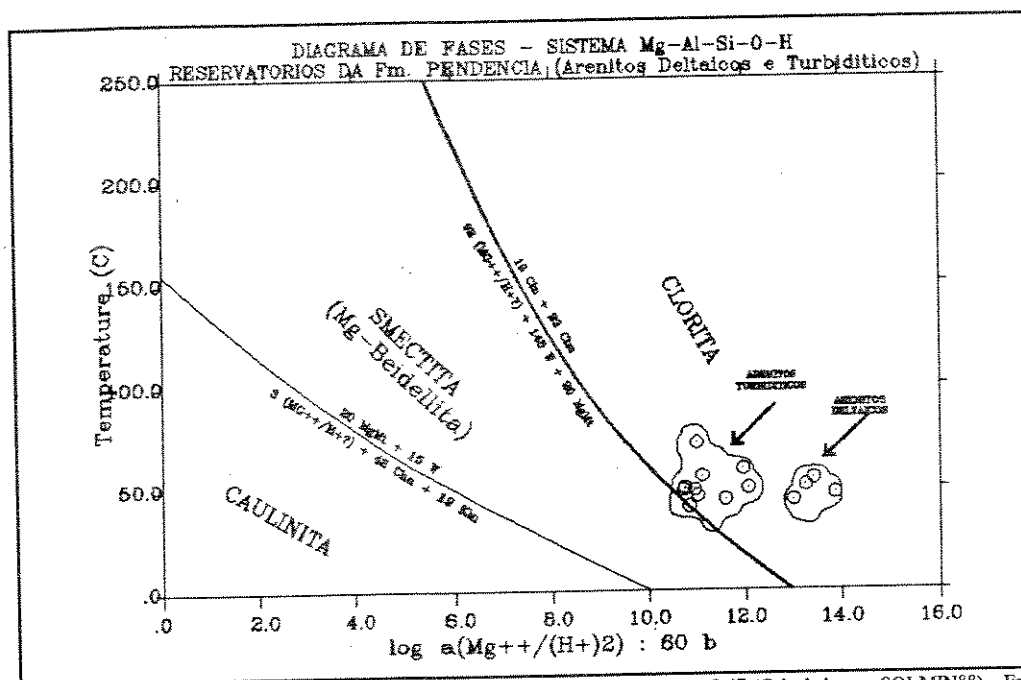


Fig. 6.30 - Log atividade $Mg^{++}/(H^+)^2 \times$ Temperatura. Atividade Mg-Beidellita = 0.47. (Calculado por SOLMIN88) - Fm. Pendência (Seção "RIPT" - Bacia Potiguar).

No diagramas de razão de Na^+/H^+ x temperatura (Fig. 6.27), as amostras dos turbiditos estão agrupadas junto a curva que define a reação de hidrólise da albita para esmectita, confirmando o que já tinha sido sugerido no diagrama de atividade com a sílica (Fig. 6.23), de modo que o equilíbrio entre estes minerais está participando no controle do pH. Este mecanismo também é sugerido pela reação entre a illita e feldspato-K (Fig. 6.28), nos arenitos turbidíticos.

Para os diagramas das razões de $Ca^{++}/(H^+)^2$ e $Mg^{++}/(H^+)^2$ x temperatura (Fig. 6.29 e 6.30), não há aparente controle das reações de hidrólise no pH. No sistema magnésiano (Fig. 6.30), a estabilidade das cloritas está bem caracterizada, principalmente nos arenitos deltaicos. Na figura 6.29, também é mostrada a curva representativa da reação de dissolução da calcita, que identifica este mineral como a forma estável de cálcio para este sistema, nas condições de reservatório (Fig. 6.25).

Em suma, as fases minerais que se mostram estáveis nos reservatórios estudados da Formação Pendência, são a clorita, a illita e a calcita. Reações de hidrólise envolvendo a albita K-feldspato, e componentes sódio-potássicas das esmectitas podem estar contribuindo no controle do pH. A calcita, mesmo sendo a fase mineralógica mais estável, tem uma cinética rápida no estabelecimento do pH de equilíbrio e deve ser sempre considerada.

Resta ainda verificar quais fases minerais estão participando efetivamente nas trocas catiônicas entre sólidos e fluidos no reservatório. Uma forma útil de representar as estabilidades mineralógicas com relação às composições de fluidos, são os diagramas de razão de atividades Na^+/H^+ x K^+/H^+ e $Mg^{++}/(H^+)^2$ x $Ca^{++}/(H^+)^2$, em temperaturas e pressões ambientes e de reservatório (Fig. 6.31 e Fig. 6.32). Nestes diagramas são observadas declividades unitárias na distribuição das amostras. Segundo Abercrombie (1988), se as amostras estão distribuídas ao longo de uma linha de declividade unitária, é dedutível que as reações de troca catiônica estão ocorrendo entre minerais de composição semelhante. A declividade unitária é pré-requisito de coeficientes estequiométricos iguais entre os minerais envolvidos em trocas catiônicas.

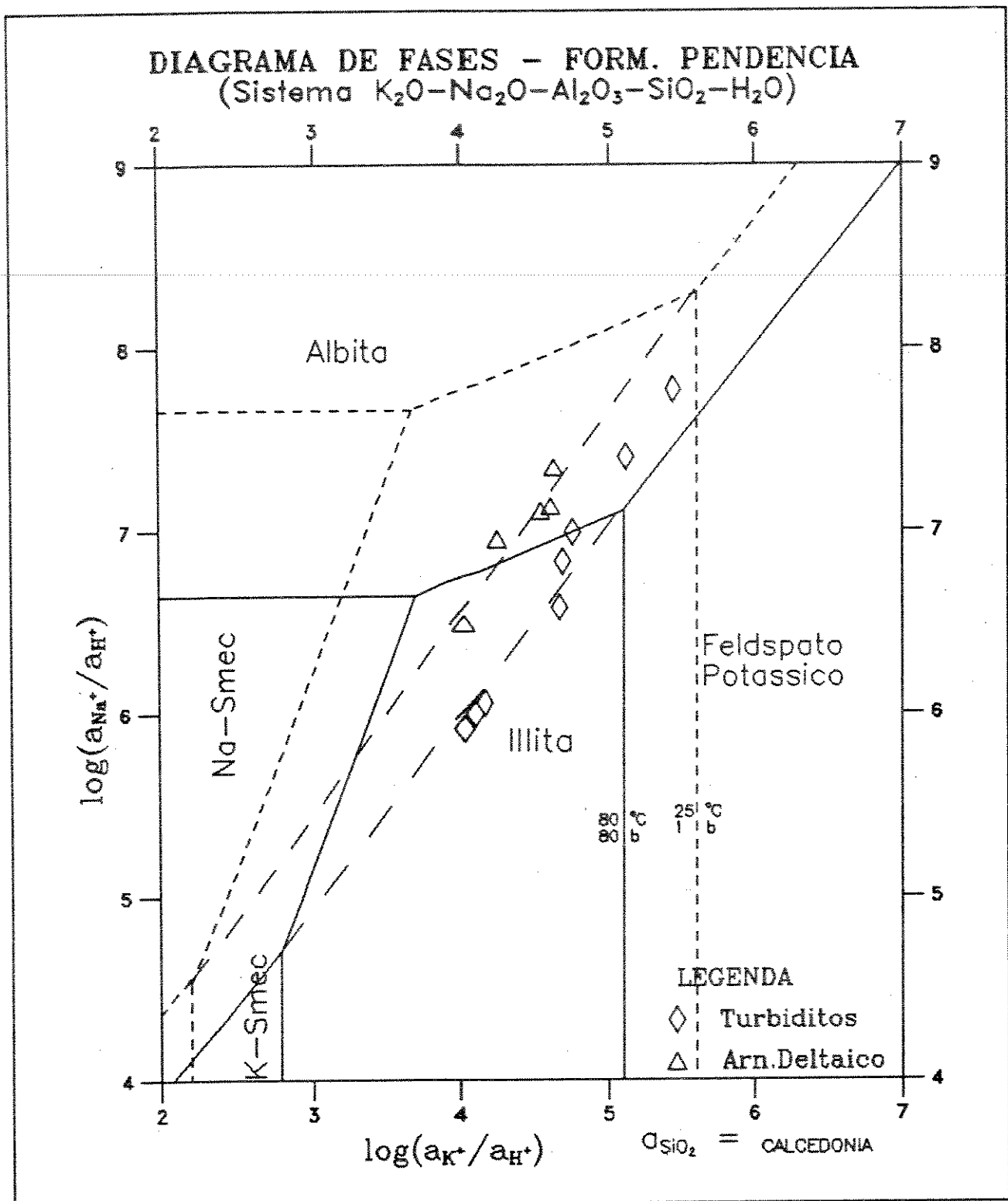


Fig 6.31 - Log atividade K^+/H^+ x Na^+/H^+ . Reservatórios da Fm. Pendência (Fase "RIFT" - Bacia Potiguar) Atividades calculadas por SOLMIN88. Notar declividade unitária.

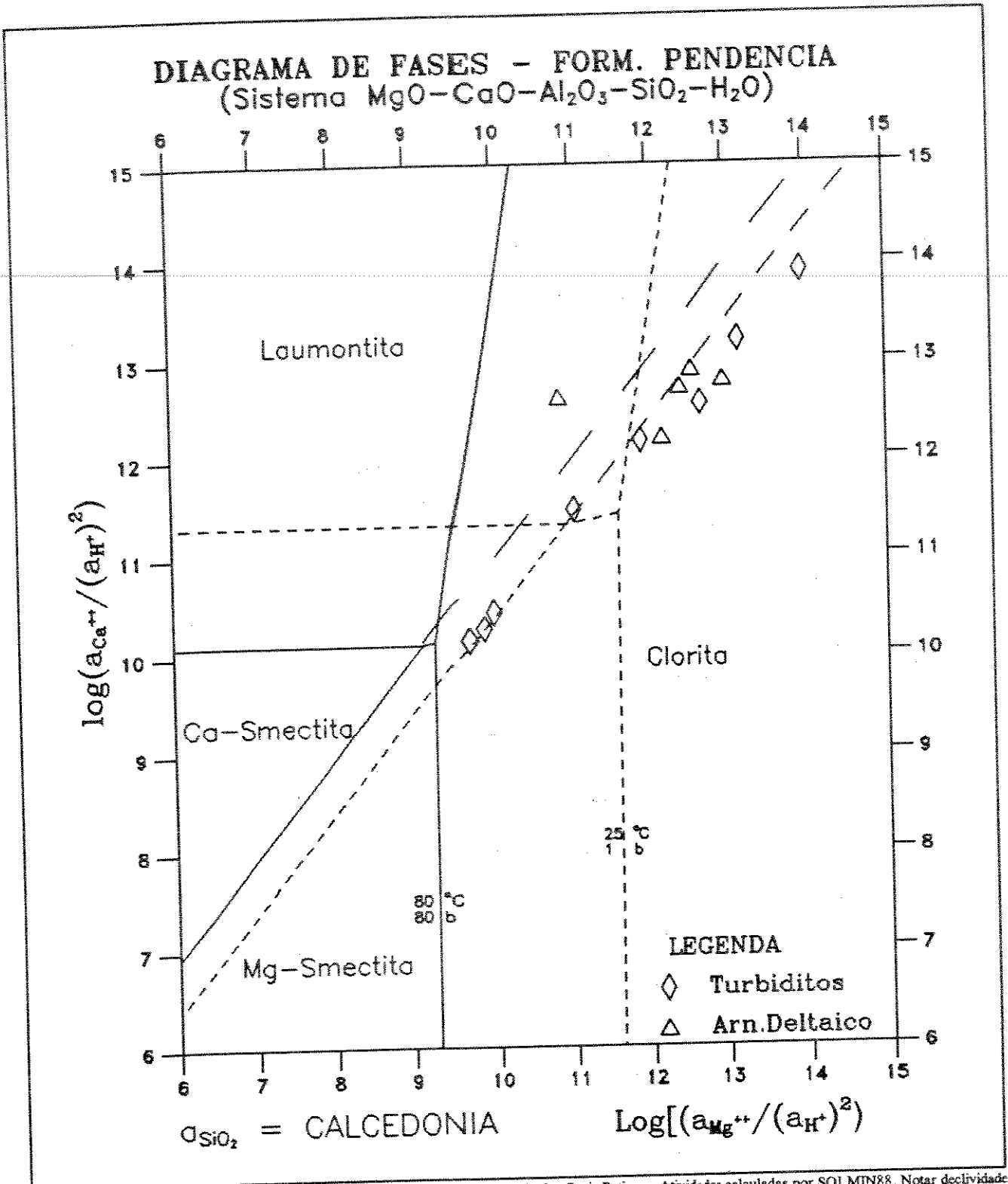
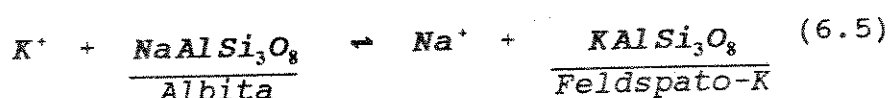
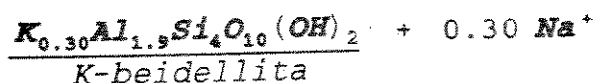
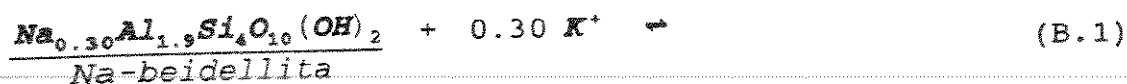


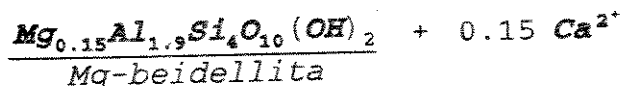
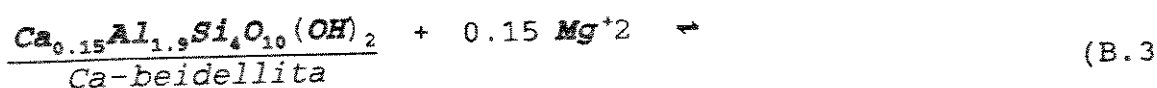
Fig 6.32 - Log atividade $Mg^{++}/(H^+)^2 \times Ca^{++}/(H^+)^2$. Reservatórios da Fm. Pendência - Bacia Potiguar, Atividades calculadas por SOLMIN88. Notar declividade unitária.

Desta forma, para o sistema sódio-potássico, é possível escrever duas reações estequiometricamente equivalentes: trocas catiônicas para as componentes das esmectitas e entre os feldspatos (eqs. B.1 e 6.5).



Neste sistema, as composições das águas recuperadas de turbiditos e as de arenitos deltaicos estão distribuídas dentro do campo de estabilidade da illita¹ (Fig. 6.31). Algumas amostras de águas provenientes de turbiditos parecem projetar se ao longo da linha correspondente à troca catiônica entre a albita e feldspato potássico.

Para o sistema cálcio-magnésio, a única reação estequiometricamente unitária, é a troca catiônica entre as componentes das esmectitas, conforme a reação:



Todas as amostras de águas recuperadas de reservatórios turbidíticos, deltaicos e

¹ Lembrar que a temperatura nos reservatórios deltaicos é mais baixa, em torno de 50 °C, e limites de estabilidades foram desenhados de forma a representar as condições-padrão e maiores temperaturas e pressões, existentes atualmente nos turbiditos.

utilizadas para injeção encontram-se no campo de estabilidade da clorita.

As projeções dos limites metastáveis entre as componentes das esmectitas, de declividade unitária, foram ainda traçados nos diagramas das figuras 6.31 e 6.32, com as amostras estão distribuídas ao longo destes segmentos. Desta forma, as componentes das esmectitas preferencialmente controlam as razões K/Na nas águas de formação dos reservatórios deltaicos e parte dos turbidíticos. No entanto, estas componentes são metaestáveis em relação a illita e a clorita.

Este controle aparenta ser independente do pH, pois qualquer modificação neste parâmetro é refletida igualmente em cada um dos eixos no diagrama, de forma que as amostras ficam mantidas ao longo de uma linha de declividade unitária.

6.3.4.2 - Diagramas de Razão de Atividades x Temperatura

Estes diagramas são também úteis para verificar estados de reações de minerais, e definir quais as fases atuantes no intercâmbio de espécies químicas presentes na água em contato com a rocha. Na figura 6.33 está representada a razão de atividade de Na^+/K^+ x Temperatura, definida pelo geotermômetro da calcedônia. As amostras correspondentes aos arenitos deltaicos estão agrupadas próximo à curva que define a reação de troca das componentes das esmectitas, enquanto que a dos turbiditos estão alinhadas ao longo da reação de troca catiônica entre albita e feldspato potássico.

Estes dados estão coerentes com os observados na análise da figura 6.31, que de modo sutil, já indicava a participação dos feldspatos em reações de troca. Isto se deve ao fato das reações de trocas catiônicas, entre os feldspatos, estarem favorecidas em temperaturas mais altas, onde o equilíbrio com este mineral já teria sido alcançado.

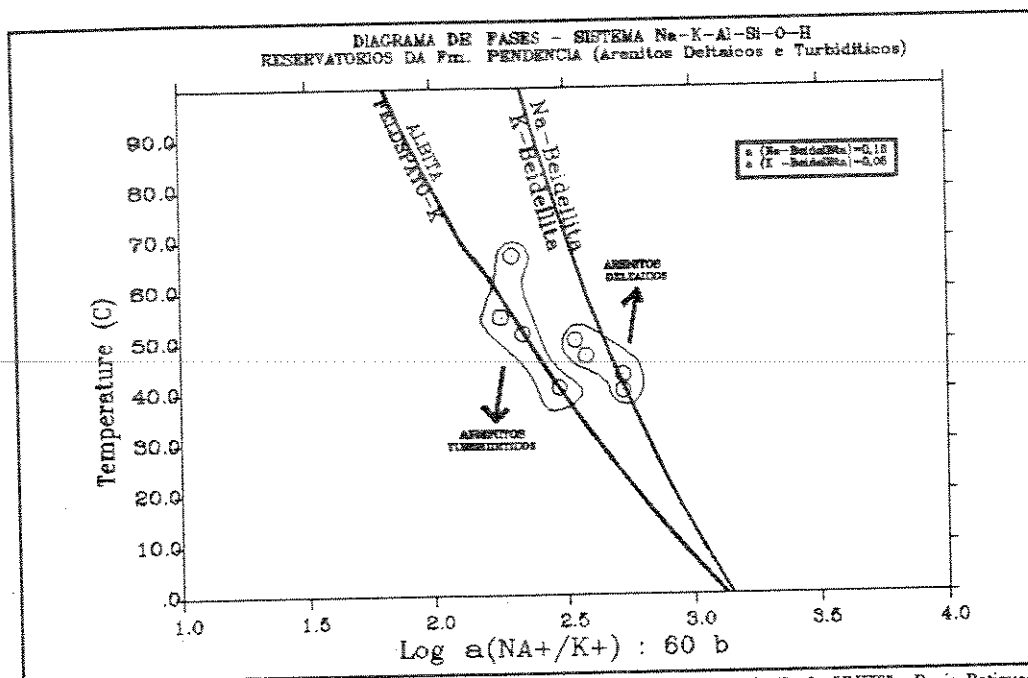


Fig. 6.33 - Diagrama de Razão $a(\text{Na}^+/\text{K}^+) \times \text{Temperatura}$ - Amostras da Fm. Pendência (Seção "RIFT" - Bacia Potiguar), calculado por SOLMIN88.

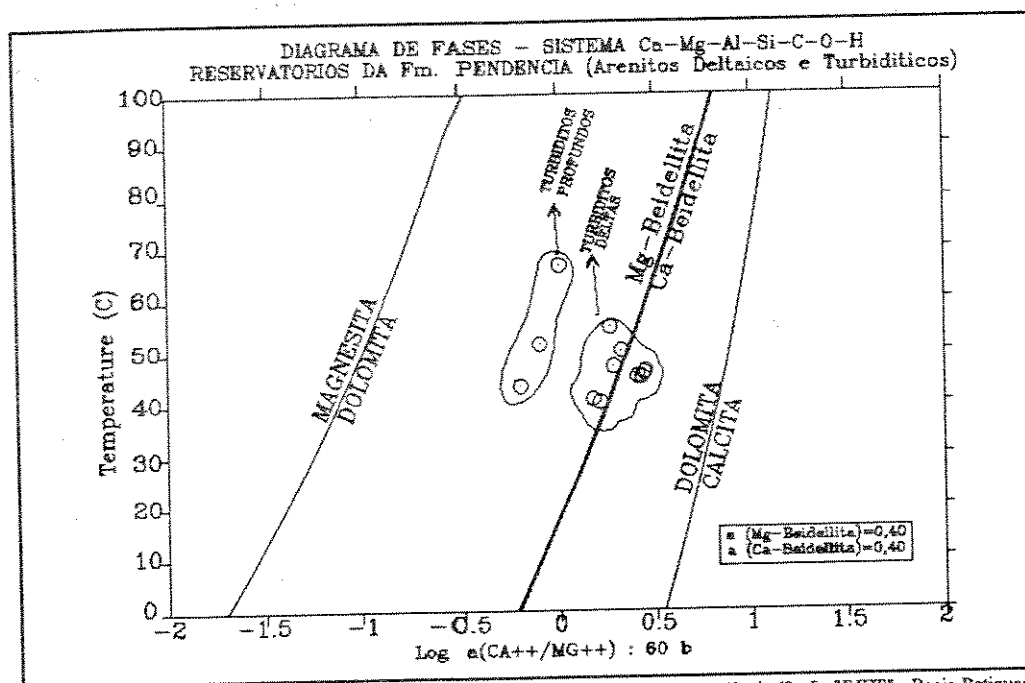


Fig. 6.34 - Diagrama de Razão $a(\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^{++}) \times \text{Temperatura}$ - Amostras da Fm. Pendência (Seção "RIFT" - Bacia Potiguar), calculado por SOLMIN88.

No sistema cálcio-magnésio (Fig 6.34), os dados coletados nos arenitos deltaicos, confirmam a troca catiônica entre as componentes das esmectitas. Um cálculo mais refinado das atividades dos componentes Ca e Mg-beidellita dos reservatórios turbidíticos, talvez seja necessário para ajustar os dados com relação a troca catiônica.

6.4 - CONCLUSÕES

Com a superposição de resultados de especiação química, das águas produzidas, nos diagramas de fases elaborados para os reservatórios A, B e C (formações Pendência e Açú), foi possível estabelecer as linhas gerais do comportamento geoquímico das interações rocha-fluido e suas implicações na exploração de petróleo. A modelagem também permitiu uma validação geoquímica, baseada em termodinâmica de equilíbrio, das fases sólidas presentes na paragênese diagenética, identificando as formas estáveis e metaestáveis.

Para os reservatórios fluviais, importantes reações entre minerais parecem estar desenvolvendo-se com a evolução da temperatura, sob o efeito da injeção de vapor. O pH parece estar controlado pela reação de dissolução do carbonato de cálcio e pela reação de troca de potássio entre illita e esmectita. Há descrições destes minerais no reservatório e indicações petrográficas de regeneração da illita nos interestratificados illita-esmectita. Contudo, em soluções a altas temperaturas, o controle mais forte dos íons Na^+ e K^+ está relacionado a reação entre feldspatos.

Os diagramas teóricos de misturas entre fluidos das Formações Açú e Pendência mostram o desequilíbrio termodinâmico, favorável para formação de fases sólidas. O volume, no entanto, pode não ser significativo para induzir dano a formação.

Com o estudo geoquímico das águas da Formação Pendência, foi estabelecido que as esmectitas e feldspatos participam no controle dos solutos presentes na água de formação. Reações de hidrólise de silicatos parecem contribuir no controle do pH. Também foi possível estabelecer, um enriquecimento de alumínio nos silicatos, com a evolução diagenética.

7 - DISCUSSÃO

7.1 - AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DA MODELAGEM GEOQUÍMICA

Uma das principais aplicações da modelagem geoquímica é a simulação da interação das águas de injeção com águas intersticiais e minerais presentes no reservatório. Ela constitui numa poderosa ferramenta preditiva de reações, que podem induzir ao dano, ou mesmo, estimular o reservatório nos programas de recuperação suplementar.

Os projetos de recuperação termal são geralmente adequados para aplicação de modelagem geoquímica, pois permitem antever um amplo espectro de reações entre minerais e fluidos no reservatório, em resposta à estimulação acelerada por fornecimento de energia, sob forma de calor e pressão de vapor. São, em última análise, laboratórios naturais em escala de campo, pois permitem que as entradas e saídas do sistema sejam convenientemente medidas, e os processos corretamente avaliados. Desta forma, com a modelagem das interações rocha-fluido no Reservatório C, emergiram algumas importantes aplicações.

A variação da solubilidade da sílica, com a temperatura, mostrou uma potencial aplicação na geotermometria, respondendo satisfatoriamente ao perfil térmico de produção por injeção cíclica de vapor. As análises de sílica, de águas obtidas de poços onde recentemente foi injetado vapor, mostraram concentrações compatíveis com o perfil de solubilidade da calcedônia e do quartzo. A precisão das estimativas de temperatura dos geotermômetros químicos é de $\pm 10^{\circ}\text{C}$, sendo que a calcedônia fornece os melhores resultados na faixa de 30 a 70 $^{\circ}\text{C}$ (Kharaka *et alli*, 1988).

Abercrombie (1988) e Hutcheon & Abercrombie (1990) obtiveram êxito na modelagem dos perfis de temperatura, em reservatórios de óleo pesado da Província Petrolífera de Alberta, com a aplicação deste geotermômetro. Desta forma, o comportamento térmico do Reservatório C poderia ser monitorado, com um mapeamento sistemático da distribuição de temperatura em subsuperfície, com vistas a determinar áreas ainda não convenientemente cobertas com a injeção de vapor.

Outra importante aplicação obtida com a modelagem, é o comportamento dos solutos.

Estes podem indicar importantes reações no reservatório, controlados pela temperatura e pela proporção de misturas entre fluidos. Deste modo, pode ser determinada a natureza de reação que controla os solutos e o pH em subsuperfície.

Carbonatos e filossilicatos são geralmente fases muito reativas, de maior interação com a água associada. No Reservatório C verificou-se forte controle da calcita e interestratificados illita-esmectita no pH. Concentrações de sódio e potássio são controlados preferencialmente por trocas entre illita e esmectita nas baixas temperaturas, e entre albita e K-feldspato em temperaturas próximas a 200°C. Nos reservatórios A e B, o controle dos solutos é dado preferencialmente pelas trocas catiônicas entre as componentes das esmectitas. As esmectitas, junto com ácidos orgânicos, têm participação no controle do pH, sendo os carbonatos e a clorita as fases em equilíbrio estável no reservatório.

As conseqüências destes estados de reações podem ter reflexos na exploração e produção de petróleo. Com a remobilização da sílica e a instabilidade da caulinita, determinada a partir da modelagem geoquímica para o Reservatório C, constituintes finos podem migrar. Areia pode ser produzida, ensejando dano, problemas de produção e manutenção de equipamentos. As cloritas, presentes nos reservatórios A e B, deixam de ser estáveis se o pH diminuir mais de duas unidades.

As reações decorrentes das relações de compatibilidade entre fluidos, podem ser avaliadas com diagramas de misturas de concentrações de espécies dissolvidas, e de índices de saturação entre minerais, calculados pelo modelo. Desta forma, para o Reservatório C, as misturas entre fluidos de injeção e de formação mostram supersaturação para os carbonatos, principalmente por efeito do aumento da temperatura. Subsaturações em carbonatos somente são calculadas para 100% vapor + título, pois a água de injeção recebe tratamento para eliminar cátions divalentes. Diagramas de concentração molar de espécies dissolvidas mostram depleção de cálcio e bicarbonato, para algumas amostras, onde o modelo calcula as máximas supersaturações desses minerais.

Nos reservatórios A e B, o modelo também prevê supersaturação para carbonatos e sulfatos, parcialmente de acordo com Monteiro & Branco (1987). Estes autores detectaram, para o Reservatório A, tendência de incrustação de carbonato de cálcio e sulfeto de ferro, para altas proporções de águas de injeção.

As diferenças das previsões entre as duas modelagens são metodológicas e analíticas. Monteiro & Branco (1987) devem ter considerado o controle da alcalinidade ser causada somente por espécies inorgânicas. Deste modo, o equilíbrio imposto com a calcita resultaria em decréscimo do pH. Esta mesma situação foi também reproduzida, utilizando-se o SOLMIN88, quando foram consideradas somente as espécies inorgânicas no controle da alcalinidade. As diferenças com referência às saturações por barita e *FeS* são decorrentes de pequenas variações entre os resultados analíticos.

Com os resultados da modelagem geoquímica, ficou evidente que, mesmo em sistemas fortemente perturbados, como nos reservatórios com recuperação por métodos térmicos, a composição dos fluidos é controlada por reações envolvendo os minerais do reservatório. Deste modo, a utilização das distribuições das espécies dissolvidas, calculadas por programas como o SOLMIN88, torna também viável a determinação dos estados de saturação e campos de estabilidade de minerais nos sistemas naturais, como em ambiente diagenético.

7.2 - LIMITAÇÕES NA MODELAGEM GEOQUÍMICA

As limitações das modelagens geoquímicas resultam de análises químicas e de parâmetros termodinâmicos deficientes. Medidas precisas de temperatura e pressão são um fator crítico na obtenção das atividades das espécies dissolvidas, especialmente em bacias sedimentares profundas, onde estes valores são comumente altos¹.

As constantes de equilíbrio são os parâmetros mais importantes na modelagem geoquímica. São atualmente objeto de muita pesquisa, ajustes e refinamento. Entretanto, para muitos minerais, principalmente alumino-silicatos, minerais portadores de ferro e alguns carbonatos (p. ex. anquerita) estes parâmetros são ainda inexistentes, pouco conhecidos, ou ainda, os resultados publicados são incongruentes entre si. Para estes casos, quando consideradas fases puras, os cálculos são efetuados pela extensão da equação de Van't Hoff (Apêndice A), que fornecem boas estimativas deste parâmetro. Entretanto, fases puras são raras na natureza,

¹Os parâmetros para o cálculo dos coeficientes de atividades são fortemente dependentes da temperatura. Atividades de espécies gasosas dissolvidas são função da pressão (vide Apêndice B).

onde os minerais formadores de rocha contêm geralmente impurezas, defeitos na cristalinidade, desordem estequiométrica e formam freqüentemente soluções sólidas, principalmente entre as argilas, os feldspatos, as zeolitas e alguns carbonatos.

Para muitas espécies aquosas, não estão disponíveis dados de capacidades caloríferas, sendo estas estimadas por correlações empíricas, ou mesmo consideradas nulas.

As análises químicas de águas de campos petrolíferos são comumente incompletas, comumente destituídas de determinação de alumínio, sílica, sulfeto, ácidos orgânicos e elementos-traço. A ausência da sílica impede o uso de geotermômetros baseados nesta espécie. Com o par sulfeto-sulfato, é possível calcular o *Eh*. Elementos menores podem formar importantes minerais incrustantes e ácidos orgânicos têm importante papel no controle da alcalinidade, respondendo às vezes pela sua totalidade (Carothers & Kharaka, 1978).

Análises químicas incompletas são inadequadas para modelagem geoquímica, comprometendo a qualidade das estimativas. São comumente calculadas saturações errôneas de minerais carbonáticos, quando consideradas somente espécies inorgânicas no controle do *pH*.

É preciso também atentar para a confiabilidade da análise e sua interpretação. Cuidados devem ser tomados na coleta e preservação das amostras (*vide* capítulo 2). Análises de *pH*, HCO_3^- , H_2S e amônia devem ser feitas preferencialmente no campo, para evitar contaminações e perdas por contato com a atmosfera. As preservações devem contemplar as especificações das análises, como aquelas recomendadas por Lico *et al.*, 1982.

As análises químicas podem também ficar comprometidas, quando coletadas de poço em produção por fluxo multifásico. Neste caso, é difícil medir a razão gás/líquido na coleta, sendo comumente perdidas importantes substâncias voláteis para a atmosfera. A coleta de gás, com vistas à reconstituição da amostra, pode não ser representativa das condições do reservatório, face a diferentes velocidades de fluxo entre fases gasosas e líquidas. Em poços produtores de gás, o vapor contido na fase gasosa pode ser condensado com a queda de pressão e temperatura, podendo causar a diluição da amostra.

As opções de modelagem presentes no SOLMIN88 foram desenvolvidas para contornar os problemas advindos de deficiências analíticas acima mencionadas. São também adequadas para modelagens de situações específicas, como quando é conhecido o comportamento físico-químico no reservatório.

As modelagens efetuadas neste trabalho, forneceram muitos resultados que ainda carecem de validação. Algumas poderão ser obtidas; outras, dificilmente. Um programa adicional de testemunhagem, nos reservatórios analisados, seria uma forma adequada para obter a validação das interpretações de interações rocha-fluido. Algumas evidências indiretas, de reações entre minerais e fluidos, foram observadas em diagramas com dados de fluido do Reservatório C. Foi observado produção de areia em poços colocados em produção logo após o início da injeção de vapor, sugerindo remobilização de silicatos.

8 - CONCLUSÕES

1) A solubilidade da sílica mostrou ser compatível com a curva de dissolução da calcedônia. Com este resultado, torna viável a utilização desta espécie como geotermômetro no Reservatório C. O método pode também ser estendido para outros reservatórios com projetos de recuperação por métodos termais.

2) A modelagem geoquímica permitiu calcular a distribuição das espécies dissolvidas, em condições de reservatório, e a determinação dos estados de saturação dos minerais não-aluminosos presentes no sistema.

3) Com a superposição dos resultados analíticos das atividades das espécies, calculadas pelo SOLMIN88, em diagramas de fases, foi possível avaliar os estados de saturação de alumino-silicatos, e determinar os seus campos de estabilidade.

4) Os diagramas de fase também permitiram reconhecer a importância das reações entre minerais no controle do pH e dos solutos nas águas intersticiais. As reações de hidrólise da calcita e trocas iônicas entre argilominerais estão controlando o pH das águas intersticiais do Reservatório C. O controle do sódio e potássio em solução, nas baixas temperaturas é dado por reações de troca catiônicas entre as esmectitas e a illita, sendo que em temperaturas próximas a 200°C, as reações de trocas catiônicas são controladas pelos feldspatos. No sistema de cálcio e magnésio estas relações não estão evidentes, mas encontram-se relacionadas às trocas iônicas entre as esmectitas e a solubilidade da calcita.

5) Os minerais acima relacionados estão presentes na paragênese diagenética do Reservatório C. Há indicações petrográficas da illita, nos interestratificados I/S, estar se regenerando a partir de outros argilominerais (Anjos, 1990). A caulinita constitui a fase metastável nas altas temperaturas de injeção de vapor.

6) Nos reservatórios A e B (Formação Pendência), a influência das reações de hidrólise

no controle do pH não está esclarecida. No sistema sódio-potássico parece haver contribuição de reações de trocas iônicas entre esmectitas, illita e feldspatos no controle do pH, notadamente nos arenitos turbidíticos. A clorita e os carbonatos são formas estáveis em subsuperfície, sendo a calcita metastável em relação a dolomita. Desta forma, o controle efetivo do pH deve estar sendo dado por espécies em solução, como os ácidos orgânicos.

7) O controle dos solutos, nas águas intersticiais dos reservatórios A e B, é dado pelas reações de trocas catiônicas entre as esmectitas, e entre os feldspatos.

No sistema sódio-potássio, o controle é dado metastavelmente pelas esmectitas, nos reservatórios deltaicos, e pelos feldspatos nos turbiditos. No sistema cálcio-magnésio, as esmectitas controlam os solutos nos reservatórios A e B.

8) Nos diagramas de misturas, elaborados com as amostras de água do Reservatório C, foi possível determinar as proporções entre águas de formação e de vapor+título, assumindo-se que o ânion Cl^- permanece sempre em solução. Desta forma, foi possível observar concentrações anormalmente altas de SiO_2 e K^+ , e baixas de Ca^{++} e HCO_3^- em relação a misturas ideais. O ânion SO_4^{--} , presente na água de injeção, desaparece rapidamente nas misturas de águas com às de formação, sugerindo atividade bacteriana. Os carbonatos estão supersaturados nas misturas por efeito do decréscimo da solubilidade com o aumento da temperatura. As depleções de Ca^{++} e HCO_3^- em relação a mistura ideal, coincidentes com as proporções de máxima saturação dos carbonatos, indicam a formação de carbonato de cálcio a partir das misturas destas águas.

9) Nos reservatórios A e B foi possível efetuar apenas um tratamento teórico, de caráter preditivo, nos estudos de estados de saturação de minerais, por estarem disponíveis somente os componentes extremos de águas de injeção e formação. Misturas em quaisquer proporções mostraram-se supersaturadas em relação aos carbonatos. Isto se deve ao efeito do acréscimo de íons HCO_3^- , presentes nas águas de injeção, em águas cloreto-cálcicas. Foram também calculadas supersaturações de barita, em altas proporções de águas de injeção. No entanto, os volumes precipitáveis mostraram ser pouco significativos na indução de dano e na formação de

incrustações.

10) As incrustações de carbonato de cálcio observadas no poço B-3 estão relacionadas a uma despressurização da coluna de fluido. Deste modo o CO_2 dissolvido é liberado, e o conseqüente aumento do pH aumenta o produto de solubilidade do carbonato de cálcio, permitindo a sua precipitação. O volume precipitado é proporcional ao volume de água produzido junto com o óleo.

=====

9 - BIBLIOGRAFIA

- ABERCROMBIE, H. J., **Water-rock interactions during diagenesis and thermal recovery, Cold Lake, Alberta, a PhD Thesis.** Univ of Calgary, Alberta, 1988. 183p. ilustr.
- ADERALDO, R. C. & NEVES, J. E., **Campo de Upanema - 1º relatório de acompanhamento.** PETROBRAS/RPNS/DIRES. Mar./1988.
- AGGARWAL, P. K. & GUNTER W. D., **SOLMNEQF: A FORTRAN-77 version of SOLMNEQ.** ARC/AOSTRA Joint Agreement Report 8687-4, 1986.
- ALVES, A. C., **Análise dos testemunhos do campo de Upanema.** PETROBRAS. DEBAR. DINTER. SELAB - C. T.- 02/87. Natal, Out./1987, 16 p. ilustr.
- ALVES, A. C. & ADERALDO, R. C., **Análise do dano de formação nos campos de Serraria, Upanema e Lorena, Bacia Potiguar.** In: I SEMINÁRIO DE PREVENÇÃO DO DANO DE FORMAÇÃO. Aracaju, Set./1986. 17p.
- ALVES, A. C., EIDELWEIN, E. & NOLLA, F. R., **Descrição dos testemunhos do poço 8-LV-38-RN.** PETROBRAS. DEBAR. DINTER. SELAB. N.T.-20/90. Dezembro/1990, 15p.
- ANJOS, S. M. C. *et alli*, **Potencial de reservatórios profundos da Formação Pendência, Bacia Potiguar emersa.** Boletim de Geociências da PETROBRAS, Rio de Janeiro, 4(4), p. 509-530, out./dez. 1990.
- ANJOS, S. M. C. *et alli*, **Modelagem diagenética e qualidade dos reservatórios da Formação Pendência, Bacia Potiguar emersa.** Relatório PETROBRAS . CENPES N. 1184, Rio de Janeiro, 75p., dez./1991.
- ANJOS, S. M. C., **Boletim de resultados de análises de difratometria de raios-X. Relatório Interno,** PETROBRAS/ CENPES, Rio de Janeiro, dez./1990.
- AQUINO, P. C. A., **Avaliação do Campo de Upanema (Interpretação quantitativa de perfis).** PETROBRAS/DEBAR/DINTER/SERTRAP. Maio/1988.
- ARAUJO, M. B. *et alli*, **Bacia potiguar - aspectos gerais e perspectivas petrolíferas (OB-78.02).** Rio de Janeiro, 1978, Offshore Brazil 78 Conference, June 27-30 (ISBN 0-900-

25406-8).

- ARNÓRSSON, S., GUNNLAUGSSON, E. & SVARVARSSON, H., The chemistry of geotherma waters in Iceland III. Chemical geothermometry in geothermal investigation. 1983, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, p. 567-577.
- BARNES, I., Field measurement of alkalinity and pH. U.S. Geological Survey Water Supply-Paper 1535-H, 1964, 17 p.
-
- BERMAN, R. G., Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. *Journal of Petrology*, v. 29, p. 445-522. 1988.
- BERMAN, R. G. BROWN T. H. & GREENWOOD, An internally consistent thermodynamic data base for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. Atomic Energy of Canada Ltd. Technical Report 377, 62p. 1985.
- BERTANI, R. T., Utilização do perfil DIPMETER na interpretação estratigráfica e delimitação da acumulação de Óleo e gás do 1-UPN-1-RN. Nota Técnica PETROBRAS/DEBAR/DINTER, Jan./1985.
- BERTANI, R. T. *et alli*, Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar. *in*: RAJA GABAGLIA, G. P. & MILANI, E. J. , *Origem e evolução das bacias sedimentares*. Rio de Janeiro, PETROBRAS, 1990.
- BRINDLEY, G. W., Order-disorder in clay minerals. *In*: G.W. Brindley & G. Brown (eds.) *Clay structures of clay minerals and their identifications*, 1980.
- BROWN, T. H., BERMAN, R. G. & PERKINS E. H., GEO-CALC: A software package for rapid calculation of stable pressure-temperature-activity phase diagrams. *Geol. Soc. Amer.* 1987 Annual meeting (Abs), v. 19, No.7, p. 603.
- BROWN, T. H., BERMAN, R. G. & PERKINS E. H., GEO-CALC: A software package for rapid calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagrams using an IBM or compatible personal computer. *Computers & Geosciences*, v. 14, No.3, p. 279-289, 1988.
- CARRASCO, B. N., Estudos sedimentológicos, petrológicos e petrofísicos em arenitos da Formação Pendência no Campo de Livramento, Bacia Potiguar, Brasil. Tese de Mestrado - UFOP, 1989.
- CASTRO J. C. *et alli*. Facies, diagênese e modelos de acumulação da Formação Açú, parte emersa da Bacia Potiguar. 1981, PETROBRÁS.CENPES, Relatório interno.

- CHANG, H. K., **Diagenesis and mass transfer in Cretaceous sandstone sequences, offshore Brazil: PhD thesis**, 1983, North-western University, Evanstone, Illinois, 339p.
- CRUZ, W. B., *et alli*, **Estudo geoquímico preliminar das águas de subterrâneas do nordeste do Brasil**, 1968, SUDENE, Recife, 147 p. ilustr.
- CYPRIANO, J. L & NUNES, A. B., **Geologia da Bacia Potiguar**. 1968, PETROBRÁS/DEXPRO, Relatório interno.
-
- EIDELWEIN, E. *et alli*. **Caracterização e exploração dos reservatórios da Zona C₁ do Campo de Livramento - Bacia Potiguar (Emersa)**. PETROBRAS/DEBAR. Relatório Interno. 1990.
- ELLIS, A. J. & MAHON, W. A. J., **Chemestry and geothermal systems**. 1977, Academic Press.
- FALKENHEIM, F. U. H., *et alli.*, **Relatório geológico de progresso da Bacia Potiguar**. PETROBRÁS/DEXPRO, 1977, Relatório interno.
- FRANÇA, R. L., **Análise estratigráfica da formação Açú no Campo de Fazenda Belém - Bacia Potiguar, CE**. Tese de Mestrado - UFOP, 1987.
- FOURNIER, R. O., WHITE, D. E., TRUESDELL, A. H., **Geochemical indicators of subsurface temperatures - Part 1 - basic assumptions**. 1974, U. S. Geological Survey, Journal of Research, 2 p. 259-262.
- FREEZE R. A. & CHERRY, J. A., **Ground water: Englewwod Cliffs, N. J.**, 1979, Prentice-Hall inc., 604p.
- GARRELS M. R. & CHRIST C. L., **Solutions, minerals and equilibria**. HARPER & ROW Pub., 1965, New York, 450 p.
- HAAR, L, GALLAGHER, J. S., KELL, G. S., **NBS/NCR Steam tables. Thermodynamics and transport prooprties and computer programs for vapor liquid states of water in SI units.**, 1984, Hemisphere Pub. co., New York.
- HEINLEY, M. E., TRUESDELL, A. H. & BARTON, P. B. Jr., **fFluid-mineral hidrothermal system**. 1987, Reviews in Economic Geology. 1 267 p.
- HELGESON, H. C., **Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures**. American Journal of Science, 267, p.729-804, 1969.
- HELGESON, H.C. *et alli.*, **Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals**. American Journal of Science, 278A, p.1-229, 1978.

- HELGESON, H. C., KIRKHAM, D. H. & FLOWERS G. C., Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standart and relative partial molal properties to 600°C and 5kb. Amer. Jour. Sci., 1981, v. 281, p. 1249-1516.
- HUTCHEON, I. & ABERCROMBIE, H. J., Fluid-Rock Interactions in Thermal Recovery of Bitumen, Tucker Lake Pilot, Cold Lake, Alberta. In: AAPG MEMOIR 49 - Prediction of Reservoir Quality Through Chemical Modeling - Meshri, I. D. & Ortoleva, P. J. ed., 1990, Tulsa (Ok.), p.161/170, ilustr.
- HUTCHEON I., Application of chemical and isotopic analyses of fluids to problems in sandstone diagenesis., Notas de aula. P.279/307.
- JACQUES, D. F. & BOURLAND, B. I., A study os solubility of strontion sulfate. SPEJ Apr./1983, p.292/300.
- KHARAKA, Y. K. & BARNES I., SOLMNEQ. Solution mineral equilibrium computations. U.S. Geological Surv. Computer Contributions, NTIS #PB-215 899, 81p., 1973.
- KHARAKA, Y. K. *et alli*, SOLMINEQ.88: A computer program for geochemical modelling of water-rock interactions. U.S. Geological Survey (WRI report 88-4227), 1988, Menlo Park, California.
- KHARAKA, Y. K., HULL, R. W. & CAROTHERS, W. W., Water-rock interations in sedimentary basins. In: relationship of organic matter and mineral diagenesis. SEPM Short Course N°. 17, 1985, p.79-174.
- KHARAKA, Y. K. & MARINER, R. H., Chemical geothermometers and their application to formation water from sedimentary basins. in: N. D. Naeser & T. H. McCulloh (eds.) The thermal history of sedimentary basins. 1988, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
- KRAUSKOPF, K. B., Introdução à geoquímica. McGraw-Hill., 1972, trad. Lando, M. & Bogus, P. C., Ed. Polígono. 2v., São Paulo, ilustr.
- LICO, M. S., *et alli*., Methods for collection and analysis of geopressed geothermal and oil field waters. U. S. Geol. Survey Water-Supply paper; 2194. Washington, D.C., 1982. 21p.
- LIMA NETO F. F. *et alli*, Atualização do estudo hidrodinâmico da Bacia Potiguar. 1990, Natal, PETROBRAS/DEBAR.
- MATOS, R. M. D., Sistema de riftes Cretáceos do nordeste brasileiro., 1987,

PETROBRAS/DEPEX/DEBAR, Relatório interno.

MAYER, E., **Estratigrafia preliminar da plataforma continental da Bacia Potiguar**. 1974, PETROBRÁS/DEXPRO, Relatório interno.

MESHRI, I. D., **An overview of chemical models and their relationship to porosity prediction in the subsurface**. in: **AAPG MEMOIR 49 - Prediction of reservoir quality through chemical modeling** - Meshri, I. D. & Ortoleva, P. J. ed., 1990, Tulsa (Ok.), p. 45/55, ilustr.

MONTEIRO, M. I. C. & BRANCO, C. C. M., **Estudo de compatibilidade entre a água de injeção da formação açu no poço 3-UP-8-RN e a água da Formação Pendência no mesmo poço**. PETROBRAS . CENPES. C. T. DGER-038/87. Abril/1987. 15p.

MORAES, M. A. S., **Multiscale diagenetic heterogeneity and its influence on reservoir properties of fluvial, deltaic and turbiditic sandstone reservoirs, Potiguar and Recôncavo rift basins, Brazil: PhD thesis**, 1991, Wyoming Un., Laramie, Wyoming, 189p.

PAULA, A. L., TEIXEIRA, A. B. R. & SOUZA Jr., O. G., **Aplicação do estudo de litofácies para o canhoneio seletivo do reservatório da Zona "C" da Formação Açú, Campo de Fazenda Belém (Ceará), Bacia Potiguar Emersa**. Nota Técnica PETROBRAS/DEBAR. set./1991.

PERKINS, E. H., GUNTER, W. D. & NESBITT, W., **SOLMINEQ.88 PC/SHELL, User manual. version: 0.85**, Alberta Research Council-OSHR, 1988. Edmonton, Canada.

PITZER S. K., **Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations**. J. Phys. Chemistry, Vol. 77, No. 2, 1973, p.268/277.

PITZER, S. K. & MAYORGA, G., **Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent**. J. Phys. Chemistry, Vol. 77, No. 19, 1973, p.2300/2308.

PITZER, S. K. & MAYORGA, G., **Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes**. J. of Solution Chemistry, Vol. 3, No. 7, 1974, p.539/546.

RAJU, K. & ATKINSON, G. **Thermodynamics of "scale" mineral solubilities. 1. BaSO_{4(s)} in H₂O and aqueous NaCl**. Journal of Chem. & Engineering Data, 1988, 33, p.490-495.

RAMOS, A. N., **Argilominerais e diagênese da seqüência clástica do Cretáceo inferior da Bacia Potiguar; aspectos estratigráficos e ambientais**. 1980, PETROBRÁS/CENPES.

Série ciência-tecnologia-petróleo. Seção: Exploração de petróleo. Publ. n. 10.

- ROSÁRIO, F. F., Estudo de sensibilidade de amostras da Formação Pendência (poço 7-UPN-6-RN) à água de injeção da Formação Açu (poço 3-UPN-8-RN). PETROBRAS. CENPES. DIGER. Rio de Janeiro, 1989, 27 f.
- SÁ NETO, A., Atualização do estudo de reservatório para o Campo de Upanema - RPNS/DEPRO - Zona I - Formação Pendência. PETROBRAS/RPNS/DIRES. Ago./1987.
-
- SAMPAIO, A.V. & SCHALLER, H., Introdução à estratigrafia Cretácea da Bacia Potiguar. 1968, Boletim interno da PETROBRAS, 11 (1): 19-44.
- SCHULIEN, S., High-temperature/high-pressure solubility measurements in the systems $BaSO_4$ - $NaCl$ - H_2O and $SrSO_4$ - $NaCl$ - H_2O in connection with scale studies. SPE 16264, presented in "International Symp. Oilfield Chemstr." Feb./1987. p.233/246.
- SILVA, L. G., EIDELWEIN, E. & BORGES, W. R. E., Uma análise estrutural nos campos de Livramento e Cachoeirinha, Bacia Potiguar Emersa. *in*: 1o. Seminário de Tectônica da PETROBRAS, Rio de Janeiro, Anais... PETROBRAS/DEPEX. 1987, p.221-237.
- SILVA, L. G. *et alli*, Estudo integrado dos reservatórios da Zona I - Campo de Upanema (Bacia Potiguar - Emersa). PETROBRAS. DEBAR, Natal, 1988.
- SILVA, L. G., *et alli*., Caracterização e aspectos da exploração dos turbiditos da Zona I - Campo de Upanema (Bacia Potiguar - Emersa). PETROBRAS. DEBAR. DINTER. SEGED, Natal, 1988, ilustr., 17 f.
- SILVA FILHO, T. B. *et alli*., Injeção de vapor em Fazenda Belém. PETROBRAS/DEPRO. Relatório do GT OS RPNS 015/89. 1989. 43p.
- SOMBRA, C. L., Sedimentação, diagênese e alguns aspectos relacionados com potencial de dano nos reservatórios do Campo de Siririzinho, Bacia de Sergipe-Alagoas. Dissertação de Mestrado da Escola de Minas (Dep. de Geologia)-UFOP. Ouro Preto, jul/1987. 130p., ilustr.
- SOUZA, S. M., Análise estratigráfica da Bacia Potiguar. *in*: Anais do XXXII Congresso Brasileiro de Geologia. Salvador, v.5, p 2392-2406
- SOUTO FILHO, J. D. & TEIXEIRA, I. E. M., Caracterização geoquímica das águas de formação nos campos de óleo da Bacia Potiguar emersa. *in*: Seminário Técnico de Operações Geológicas, 2, Anais. Natal, 1988, PETROBRAS/DEBAR/DIRGEO.
- SOUZA, O. R., LIMA NETO, F. F. & SOUTO FILHO, J. D., Acumulação de petróleo sob

condições hidrodinâmicas na Bacia Potiguar. 1983, Natal, PETROBRAS/DIRGEO.

STIFF Jr., H. A., The Interpretation of chemical water analysis by means of patterns. Petroleum Transactions of AIME. v.192, 1951, p.376/379.

SURDAM, R. C. & CROSSEY L. J., Mechanisms of organic/inorganic interactions in sandstone/shale sequences. *in: Relationship of Organic Matter and Mineral Diagenesis*. SEPM Short Course N°. 17, 1985, p.177-232.

TEIXEIRA, I. E. M., Estudo hidrodinâmico preliminar da Formação Açú no Campo de Canto do Amaro e adjacências. 1987, Natal, PETROBRAS/DIRGEO/SERTRAP.

TEIXEIRA, I. E. M., Aspectos hidrogeoquímicos e hidrodinâmicos da Formação Pendência no Campo de Livramento. 1987, Natal, PETROBRAS/DIRGEO/SERTRAP.

TIBANA, P. & TERRA, G. J. S., Seqüências carbonáticas do Cretáceo da Bacia Potiguar. 1981, Boletim interno da PETROBRÁS, 24 (3) : 174-183.

TINOCO, D. L., Estudo de reservatório para o campo de Upanema-RPNS - Zona I da Formação Pendência. PETROBRAS. DEPRO. DIREV., Out./1986.

TODD, A. C. & YUAN, M. D., Barium and strontium sulfate solid solution in relation to North Sea scaling problems. SPE 18200, presented on "63rd. Annual Tech. Conf. Exh. of SPE", 1988, p.193/201.

VETTER, O. J., KANDARPA, V. & HAROUAKA, A., Prediction of scale problems due to injection of incompatible waters. JPT, Feb./1982, p. 273/284.

WEBER, K. J., How heterogeneity affects oil recovery. 1986, Academic Press.

WHITE, D. E., HEM, J. P. & WARING, G. A., Chemical composition of subsurface waters. *In: Data of Geochemistry - 6th Edition*. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440-F, Washington. 1963.

YUAN, M. D. & TODD, A. C., Prediction of sulfate scaling in oilfield operations. SPE 18484, presented on "International Symposium on Oilfield Chemistry", 1989, p.237/250.

=====

APÊNDICE A

BREVE REVISÃO DE ALGUNS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS UTILIZADOS NA MODELAGEM GEOQUÍMICA.

A.1 - Atividade e coeficiente de atividade:

Para calcular o estado de saturação de um mineral em solução aquosa, é preciso saber como está distribuído cada elemento de que é composto, nas espécies dissolvidas. Para tratar do cálculo do estado de saturação de um mineral, é utilizado um conceito da química denominado **Atividade** (a), que é uma grandeza que designa a concentração efetiva, ou seja, a parte da concentração analítica disponível para reação.

Os valores numéricos da atividade dependem basicamente do estado e condições termodinâmicas que se encontram as substâncias. Sólidos e líquidos puros assumem valores unitários (Garrels & Christ, 1965). Na ausência de dados experimentais ou modelos específicos, soluções sólidas são tratadas como ideais, representadas pelas respectivas frações molares. Para fases gasosas a conceituação é pouco mais complexa, sendo estipulado com o valor igual a um, quando no estado-padrão (25°C, 1b), que com o comportamento ideal, obedece à equações de estado do tipo $PV = nRT$. Em misturas gasosas, a atividade de cada componente é dada pela sua fugacidade (f). Em condições próximas ao ideal, a fugacidade e a atividade podem ser consideradas equivalentes a sua pressão-parcial.

Nas soluções eletrolíticas, o conceito de **atividade** refere-se a concentração efetiva de cada elemento (ou espécie) em solução, (Krauskopf, 1972 e Garrels & Christ, 1965). Para soluções eletrolíticas, a **atividade** é governada pela Lei de Henry, que a relaciona teoricamente e idealmente a fração molar ou, em termos práticos, à concentração molal por um coeficiente

ou coeficiente de atividade (γ) de forma que:

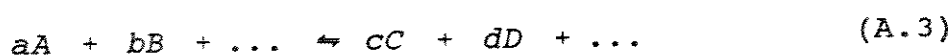
$$a_i = \gamma_i m_i \quad (\text{A.1})$$

onde a_i , m_i e γ_i são respetivamente a atividade, a molalidade e o coeficiente de atividade da substância subscripta i (Garrels & Christ, 1965). O coeficiente de atividade, para soluções iônicas, é determinado a partir da teoria eletroquímica de Debye-Hückel (1926) e suas extensões (Equação de Stokes-Robinson, Helgeson, 1969 e outras), onde os íons são considerados centros de carga, em um meio de constante dielétrica ϵ igual ao do solvente puro, em meios aquosos extremamente diluídos. As extensões desta teoria relacionam experimentalmente coeficiente de atividade (γ) com força iônica (I), carga (Z) e um parâmetro relacionado com a distância de maior aproximação iônica (\hat{a}) de modo que:

$$\text{Log } \gamma_i (T, I) = \frac{-A(T) \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \hat{a}_i \cdot B(T) \cdot \sqrt{I}} + B^* \cdot I \quad (\text{A.2})$$

onde $A(T)$ e $B(T)$ são parâmetros do solvente (dependentes da temperatura) e B^* uma função desvio determinada por Helgeson (1969), que corrige o coeficiente de atividade para altas concentrações em soluções aquosas onde predomina NaCl . Posteriormente Pitzer (1972) e Pitzer & Mayorga (1972, 1973) desenvolveram extensões mais elaboradas da teoria de Debye-Hückel apropriadas para soluções mais concentradas ($I > 0.1$). Estas extensões são baseadas em dados experimentais, com a implementação de coeficientes viriais de segunda e terceira ordem de interação entre espécies dissolvidas.

Produto de atividade é uma forma de se representar o estado de interação entre espécies dissolvidas numa solução aquosa qualquer. Considerando-se uma reação química genérica:

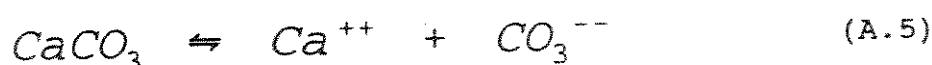


A e B referem-se aos reagentes, C e D referem-se aos produtos, e a , b , c , d aos

coeficientes para o balanço de massas e cargas, a relação de equilíbrio entre reagentes e produtos é dada por:

$$Q = \frac{(a_C)^c (a_D)^d \dots}{(a_A)^a (a_B)^b \dots} \quad (\text{A.4})$$

O valor de Q é um valor numérico que expressa a relação entre produtos de atividade. Quando é expressada uma equação de dissociação de um sólido em solução aquosa, como por exemplo:



a relação de atividades é dada por:

$$Q = \frac{(a_{\text{Ca}^{++}}) (a_{\text{CO}_3^{--}})}{(a_{\text{CaCO}_3})} \quad (\text{A.6})$$

Para sólido puro, $a(\text{CaCO}_3) = 1$.

A.2 - Constantes de equilíbrio:

Quando as atividades iônicas atingirem um determinado valor na qual uma fase mineral começa a precipitar ou quando a solução, posta em contato com a fase mineral, não mostrar mais variação de concentração de seus componentes com o tempo, é dito que a solução ficou saturada com este mineral e alcançou-se o **equilíbrio**. Nestas condições, voltando ao exemplo da calcita (Eq. A.6), Q corresponde a **constante de equilíbrio $K(T)$** , uma importante medida de referência, própria da dissociação de cada mineral, que é dependente das condições termodinâmicas.

A relação analítica entre as constantes acima definidas, com os parâmetros

termodinâmicos (energia livre de reação, entalpia, entropia) para as condições-padrão (25 °C, 1 atm) é dada por:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln K(T) \quad (\text{A.7})$$

A energia livre de reação é obtida a partir da diferença entre as energias livres de formação dos produtos e reagentes por:

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_{f_{\text{produtos}}} - \sum \Delta G_{f_{\text{reagentes}}} \quad (\text{A.8})$$

Se a resultante da (Eq. A.8) não for nula, significa que o balanço energético ainda não se completou e que persiste o desequilíbrio entre reagentes e produtos. No equilíbrio, a (Eq. A.8) se anula, resultando:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K(T_{ref}) \quad (\text{A.9})$$

Nas condições-padrão de P e T, a (Eq. A.9) pode ser expressa pela seguinte relação, considerando $R = -0.001987$ kcal/mol, $T = 298.15$ °K e $\ln = 2.303 \log$:

$$\Delta G_r^\circ = -1.364 \text{ Log } K \quad (\text{A.10})$$

Para condições termodinâmicas diferentes da condição-padrão, outros parâmetros termodinâmicos devem ser considerados no cálculo das constantes de equilíbrio, incluindo a capacidade calorífica e as variações volumétricas.

Nas modelagens geoquímicas, as constantes de equilíbrio são obtidas de dados tabelados, advindos de variados experimentos laboratoriais, compilados por diversos pesquisadores, como Garrels & Christ, 1965, Helgeson et alli, (1978), Berman (1985, 1988) e muitos outros. Quando não estão disponíveis dados tabelados, são computadas por métodos analíticos, como a solução de equações similares às de Van't Hoff, quando se dispõe de funções representativas de capacidade calorífica:

$$\log K(T) = \log K(T_r) - \frac{\Delta H_r^\circ(T_r)}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{1}{2.303RT} \int_{T_r}^T \Delta C_{p,r}^\circ(T) dT + \frac{1}{2.303R} \int_{T_r}^T \Delta C_{p,r}^\circ(T) dT$$

(A.11)

A.3 - Estados de saturação de minerais:

A razão entre produto de atividade $Q(T)$ com a constante de equilíbrio $K(T)$, a determinadas condições de temperatura e pressão, é o estado de saturação (S.I.), que pode ser definido como:

$$S.I. = \text{Log} \left(\frac{Q(T)}{K(T)} \right) \quad (\text{A.12})$$

O valor numérico do S.I. mostra o potencial termodinâmico de formação ou dissolução de fases minerais em solução aquosa. Valores positivos indicam que o produto de atividade das espécies em solução é maior que o de equilíbrio, indicando supersaturação e que o mineral pode precipitar. Valores negativos mostram que o produto de atividade está aquém do equilíbrio, indicando subsaturação ou dissolução preferencial da fase mineral em contato com o fluido. Quando o produto de atividade é igual ao equilíbrio (S.I. = 0), a solução encontra-se saturada.

A.4 - Associação e pares iônicos:

Conforme foi sugerido, quando foi tratada anteriormente a conceituação de atividades iônicas ou concentrações efetivas, segue-se que as concentrações remanescentes encontram-se

em solução na forma **não-dissociada**, como associações iônicas complexas, comumente na forma de **pares iônicos**.

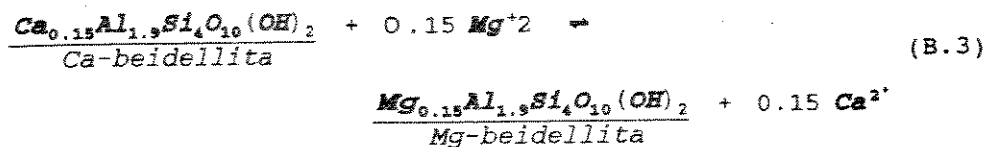
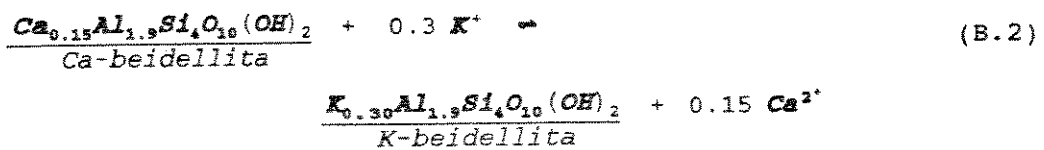
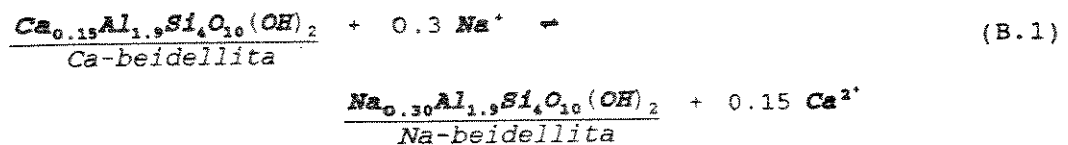
A principal consequência deste fato é que cada elemento em solução aquosa encontra-se associado a outros das mais variadas formas, formando complexos iônicos ou neutros. A análise dos elementos presentes fornece poucas informações sobre o seu estado em solução, por exemplo, uma determinada concentração de **cálcio**, em solução aquosa pode estar na forma de **Ca⁺⁺**, **CaHCO₃⁺**, **CaCO₃[°]**, **CaSO₄[°]**, **Ca(OH)₂**, ... , e muitos outros complexos e pares iônicos possíveis de estarem dissolvidos. A teoria de associação de pares iônicos encontra-se bem desenvolvida em Garrels & Christ (1965), que relaciona sua formação a interações entre íons de polaridades distintas, com diferenças expressivas de eletronegatividade, em soluções pouco diluídas. Foi com base nestes conceitos que os principais modelos geoquímicos de associação-especiação iônica foram desenvolvidos.

APÊNDICE B

DETERMINAÇÃO DAS ATIVIDADES DAS ESMECTITAS

(Conforme Abercrombie, 1988)

O modelo trata como incógnitas as atividades das Na, K, Mg e Ca-beidellitas, componentes das esmectitas. Tres reações independentes podem ser escritas para as trocas catiônicas entre os componentes, complementada por outra de balanço de massa, admitindo-se solução sólida ideal:



$$a_{\text{Na-beidellita}} + a_{\text{K-beidellita}} + a_{\text{Ca-beidellita}} + a_{\text{Mg-beidellita}} = 1 \quad (\text{B.4})$$

onde:

Com: a_i = atividade do subscrito e X_i = fração molar.

$$a_{\text{Mg-beidellita}} = X_{\text{Mg-beidellita}} \quad (\text{B.5})$$

As constantes de equilíbrio das tres primeiras reações são:

$$K_1 = \frac{(a_{\text{Mg-beidellita}}) (a_{\text{Ca}^{2+}})^{0.15}}{(a_{\text{Ca-beidellita}}) (a_{\text{Mg}^{2+}})^{0.30}} \quad (\text{B.6})$$

$$K_2 = \frac{(a_{\text{K-beidellita}}) (a_{\text{Ca}^{2+}})^{0.15}}{(a_{\text{Ca-beidellita}}) (a_{\text{K}^+})^{0.30}} \quad (\text{B.7})$$

$$K_3 = \frac{(a_{\text{Mg-beidellita}}) (a_{\text{Ca}^{2+}})^{0.15}}{(a_{\text{Ca-beidellita}}) (a_{\text{Mg}^{2+}})^{0.15}} \quad (\text{B.8})$$

As equações (B.6), (B.7) e (B.8) contém quatro incógnitas: as atividades dos componentes das esmectitas. Estes valores podem ser obtidos para cada amostra representativa de água, em função das constantes de equilíbrio nas temperaturas *calculadas em condições de reservatório, que são calculadas em função das atividades das espécies dissolvidas da saída do SOLMIN88.*

Com este procedimento é assumido que o comportamento das espécies aquosas está controlado por reações mineralógicas envolvendo as esmectitas.

Foram considerados os dados termodinâmicos acrescentados por Abercrombie (1988) ao data-base do PTA, no cálculo das constantes de equilíbrio (Tabela B.1). Estas constantes foram extendidas para a temperaturas de reservatório, considerando o efeito da capacidade calorífica e da entalpia de reação, conforme o método proposto por Helgeson (1969), onde:

Para muitas reações envolvendo soluções aquosas, as integrais acima não podem ser avaliadas rigorosamente por não estarem disponíveis as funções que definem a capacidade calorífica. Em muitos casos, pode ser aproximada por uma função polinomial (Abercrombie, 1988), do tipo:

$$\log K(T) = \log K(T_r) - \frac{\Delta H^\circ_r(T_r)}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (\text{B.9})$$

$$- \frac{1}{2.303RT} \int_{T_r}^T \Delta C^\circ_{p,r}(T) dT + \frac{1}{2.303R} \int_{T_r}^T \Delta C^\circ_{p,r}(T) d \ln T$$

$$C^\circ_{p,i}(T) = k_0 + k_1 T^{-0.5} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3} \quad (\text{B.10})$$

k_0 , k_1 , k_2 e k_3 são coeficientes obtidos por regressão, para a estimativa da capacidade calorífica da espécie i , em função da temperatura. Neste caso, as constantes de equilíbrio podem ser estimadas indiretamente, em termos de variações de entalpia e entropia, utilizando uma variação da equação de Van't Hoff:

$$\log K(T) = \frac{T \left(\sum_p S^\circ_p(T) - \sum_r S^\circ_r(T) \right) - \sum_p \Delta H^\circ_p(T) + \sum_r \Delta H^\circ_r(T)}{2.303RT} \quad (\text{B.11})$$

Desta forma, a extensão destes parâmetros termodinâmicos pode ser avaliados em condições de reservatório por:

$$\Delta H^\circ_i(T) = \Delta H^\circ_{f,i}(T_r) + \int_{T_r}^T C^\circ_{p,i}(T) dT \quad (\text{B.12})$$

$$S^\circ_i(T) = S^\circ_i(T_r) + \int_{T_r}^T C^\circ_{p,i}(T) d(\ln T) \quad (\text{B.13})$$

A solução analítica das equações (B.12) e (B.13) é obtida integrando a expressão polinomial da capacidade calorífica (Eq. B.10), entre a temperatura de referência ($T_r = 25^\circ\text{C}$

ou 298.15 °K) e a temperatura requerida por:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_i(T) = \Delta H^{\circ}_i(T_r) + k_o(T-T_r) + 2k_1(\sqrt{T} - \sqrt{T_r}) \\ - k_2\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) - 2k_3\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_r^2}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

$$\begin{aligned} S^{\circ}_i(T) = S^{\circ}_i(T_r) + k_o\left(\frac{T}{T_r}\right) + 2k_1\left(\frac{1}{\sqrt{T}} - \frac{1}{\sqrt{T_r}}\right) \\ + k_2\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_r^2}\right) + 2k_3\left(\frac{1}{T^3} - \frac{1}{T_r^3}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Os parâmetros termodinâmicos de Energia livre de Gibbs e Entalpia de Formação, Entropia, Volume Molar e Coeficientes para o cálculo da Capacidade Calorífera estão discriminadas na Tabela B.1, baseado em Abercrombie (1988):

TABELA B.1

Parâmetros termodinâmicos da illita e esmectitas.

(Abercrombie, 1988)

Componente	ΔG°_f ¹	ΔH°_f ²	$\frac{—}{S^{\circ 3}}$	$\frac{—}{V^{\circ 4}}$	$\frac{—}{k^{\circ}}$	$k, \times 10^{-7}$	$k, \times 10^{-6}$	$k, \times 10^{-6}$
Illita	-5477.46	-5855.16	279.60	140.2	685.978	-45.0727	-157.438	231.356
K-Beidellita	-5299.78	-5672.94	257.72	136.4	620.846	-41.4986	-145.710	215.354
Na-Beidellita	-5291.88	-5664.39	255.87	136.4	619.347	-40.6326	-153.366	227.858
Mg-Beidellita	-5284.41	-5655.91	248.76	136.4	619.804	-40.8743	-147.817	217.044
Ca-Beidellita	-5299.03	-5670.34	250.77	136.4	614.134	-40.9870	-145.710	213.951

* Componentes da capacidade calorífica (j/mol/K)

Composição das fases:

K-Beidellita	$K_{0.3}Al_{1.9}Si_4O_{10}(OH)_2$
Na-Beidellita	$Na_{0.3}Al_{1.9}Si_4O_{10}(OH)_2$
Mg-Beidellita	$Mg_{0.15}Al_{1.9}Si_4O_{10}(OH)_2$
Ca-Beidellita	$Ca_{0.15}Al_{1.9}Si_4O_{10}(OH)_2$
Illita	$K_{0.8}Al_{1.9}(Al_{0.5}Si_{3.5})O_{10}(OH)_2$

¹Energia livre de Gibbs de formação (kJ/mol)²Entalpia de Formação (kJ/mol)³Entropia (3ª lei)-(j/mol/K)⁴ Volume Molar (cm³/mol)

APÊNDICE C
MINERAIS DETRÍTICOS E AUTIGÊNICOS E COMPONENTES
UTILIZADOS EM CÁLCULOS TERMODINÂMICOS.

Mineral / Componente	Composição
Calcita	CaCO_3
Magnesita	MgCO_3
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Quartzo	SiO_2
Cristobalita	SiO_2
Calcedônia	SiO_2
Plagioclásio	
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
K-Feldspato	KAlSi_3O_8
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Pirofilita	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{24}$
Clorita	
Clinocloro	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Ilita	$\text{K}_{0,8}\text{Al}_{1,9}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Smectita	
Na-Beidelita	$\text{Na}_{0,3}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
K-Beidelita	$\text{K}_{0,3}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Ca-Beidelita	$\text{Ca}_{0,15}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Mg-Beidelita	$\text{Mg}_{0,15}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Heulendita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$