

# Proceso diagenético acelerado mediante la aplicación de un sistema químico para el control de agua en pozos

*Benjamín García Montoya*

*Petróleos Mexicanos, Activo de Producción Ayatsil-Tekel-Utsil Región Marina Noreste*

Artículo recibido, evaluado, aceptado y corregido en 2023

## Resumen

Durante la explotación de un campo petrolero cuando se produce agua de formación, se presentan fenómenos que impactan la vida productiva de los pozos; por ejemplo: formación de incrustaciones inorgánicas que se depositan desde la formación, aparejo y líneas superficiales de producción, presencia de microemulsiones y emulsiones (agua-aceite), que incrementan la viscosidad del fluido, reduciendo la producción. Si el agua es corrosiva, se provocan daños estructurales en las líneas de producción y equipos superficiales, si es rica en iones divalentes hay intercambio iónico con los ácidos orgánicos del crudo, provocando precipitación de Naftenatos de calcio. La problemática anterior resulta en el incremento en los costos de producción, transporte, acondicionamiento y disposición final del agua, ya sea para su desecho o para inyección. Buscar soluciones que reduzcan o eliminen la aportación de agua de formación ha sido un gran reto, se ha demostrado en la práctica que los tratamientos que utilizan cemento micro fino como medio de control, si hay agua en el aparejo se fragua, genera obturamiento y los tiempos de intervención se incrementan por la molienda. El uso de geles o polímeros dependen de la temperatura de formación, se inyectan a altos volúmenes y no se logra su colocación debido a las cargas hidrostáticas que ejercen. Los reductores de permeabilidad relativa (RPM) dependen de la permeabilidad y porosidad para su aplicación; no aplican en yacimientos naturalmente fracturados y de alta porosidad. De lo anterior, se desarrolló un sistema químico que permita el sello a nivel formación el cual no dependa de la temperatura y presión, selectivo al tipo de agua solo reacciona con iones específicos del agua, efectuando un proceso diagenético acelerado, por lo que se logra mayor efectividad para su aplicación.

**Palabras clave:** Digénesis, permeabilidad, emulsiones.

## Accelerated diagenetic process by applying a chemical system for water control in wells

### Summary

During the exploitation of an oil field when formation water is produced, some phenomena impact the productive life of the wells; for example: the formation of inorganic incrustations that are deposited from the formation, rig and surface production lines, presence of microemulsions and emulsions (water-oil), which increase the viscosity of the fluid, reducing production. If the water is corrosive, it causes structural damage in the production lines and surface equipment, if it is rich in divalent ions there is ionic exchange with the organic acids of the crude, causing precipitation of calcium naphthenates. The above problems result in increased costs of production, transportation, conditioning and final disposal of water, either for disposal or injection. The search for solutions that reduce or eliminate the contribution of the formation of water has been a great challenge. It has been demonstrated in practice that in treatments that use microfine cement as a means of control, if there is water in the rig, it sets, generates clogging and intervention times are increased by milling. The use of gels or polymers depends on formation temperature, they are injected at high volumes and their placement is not achieved

due to the hydrostatic loads they exert. Relative permeability reducers (RPM) depend on permeability and porosity for their application; they do not apply in naturally fractured and high porosity reservoirs. From the above, a chemical system was developed that allows the seal at a formation level that does not depend on temperature and pressure, selective to the type of water only reacts with specific ions of the water, performing an accelerated diagenetic process, thus achieving greater effectiveness for its application.

**Keywords:** Digenesis, permeability, emulsions.

## Antecedentes

Durante la explotación de un campo petrolero, su vida productiva (madurez) está asociada a la producción de gas natural y agua; esta última puede ser agua de inyección para mantenimiento de presión o de formación. A nivel mundial por cada barril de petróleo se generan como mínimo tres barriles de agua por lo que se invierten más de 40 MM US anuales para hacer frente al problema del agua.

Actualmente Petróleos Mexicanos mantiene uno de los costos más bajos a nivel mundial, con un promedio de 10 dls/bl en los campos activos, Incluso en algunos campos de aguas someras, el costo es inferior de los 7 dls/bl. Para el caso de la Región Marina Noreste, la producción total de líquidos es de 301,304 mbpd mientras que la producción de agua es de 56,157 mbpd lo que equivale a 4.4 bl agua/bl de crudo producido.

El control de la producción de agua constituye un desafío importante para la industria petrolera. De la cadena de valor los costos de extracción y el manejo del agua son variables fundamentales para su disposición y producción. La producción excedente de agua y su control deberá identificarse oportunamente en superficie o en el fondo del pozo y darle seguimiento al estudio de la problemática, aplicando los diferentes métodos de monitoreo con el fin de determinar a detalle todas las variables involucradas. Una vez identificado el problema, se deben de realizar las acciones necesarias que justifiquen la intervención del pozo.

Los factores que intervienen directa o indirectamente con la aportación de agua en los pozos durante la producción de crudo, están ligados con las terminaciones (mala a nula cementación, fracturamiento hidráulico y tratamientos de estimulación que generan canalizaciones), con el proceso mismo de producción del pozo (producciones excesivas, no manejo de gasto crítico, daño en formación, conificaciones) o inherentes al yacimiento (pozos flanqueados cercanos al contacto agua aceite, formación de conos entre pozo y pozo).

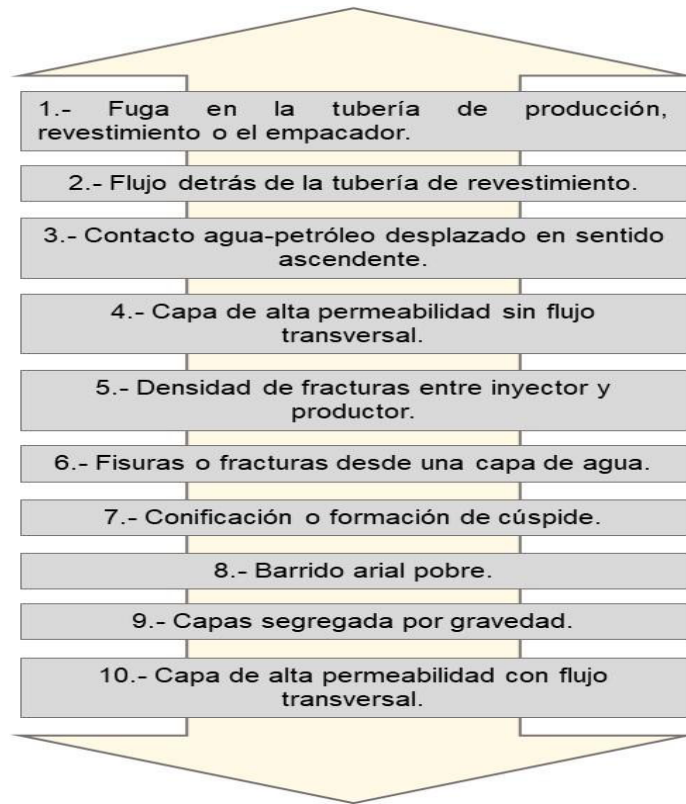
La irrupción prematura del agua vista como un problema, se presenta generalmente por falta de análisis o atención a los datos, el entendimiento de las condiciones iniciales y del comportamiento del yacimiento, proporciona bases para determinar si la producción de agua podrá ser manejable o será excesiva y por tanto, un problema en un futuro inmediato.

Los parámetros que se pueden tomar en cuenta para considerar algunas intervenciones que conduzcan a tener una producción de agua óptima, son los siguientes:

- Precio del aceite, actual y proyectado.
- Costo relativo para manejar altas capacidades de agua en las instalaciones.
- Costo por volumen para disposición del agua producida.
- Producción de agua necesaria para producir suficiente aceite.
- Efecto de la producción de agua sobre la corrosión.
- Efecto de la producción de agua sobre la depositación de incrustaciones.

Para reducir el corte de agua e incrementar la vida útil del pozo, se utilizan diversas técnicas. La clave para encontrar una solución satisfactoria consiste en definir el origen del agua y evaluar su contribución en la producción de petróleo. El agua producida se puede considerar beneficiosa o perjudicial. El agua beneficiosa barre un volumen de petróleo y arrastra con ella una cantidad substancial de crudo. Por el contrario, el agua perjudicial inhibe la producción de petróleo, si bien por lo general, se la puede reducir si se logra identificarla. En algunos casos se realizan interpretaciones erróneas, lo cual puede provocar el abandono prematuro del yacimiento. El corte de agua elevado puede ser el resultado de uno o más tipos de problemas. La información disponible debería utilizarse primero para diagnosticar los problemas relacionados con el exceso de agua producida. La resolución de los problemas menos complejos en primer término permite mitigar el riesgo y reducir el tiempo requerido para la recuperación de la inversión.

En la **Figura 1** se muestran dichos problemas en su orden de complejidad.



**Figura 1.** Complejidad de la problemática de la presencia de agua.

La producción de agua es siempre causa de variados problemas en el sistema integral de producción desde yacimientos, pozos e instalaciones superficiales. Puede generar incrustaciones minerales reduciendo el diámetro de las zonas donde se produce, en el caso de los equipos BEC, el calor que es disipado a través de la carcasa del motor, se favorece la precipitación de incrustaciones minerales como es el sulfato de calcio (anhidrita), generando un revestimiento y aislante de forma natural; incrementando su temperatura hasta que operativamente por protección del equipo sale de operación. Otro aspecto relevante durante la producción de agua es la generación de naftenatos de calcio muy a menudo y considerados como precipitación de asfaltenos, emulsiones y microemulsiones muy estables que incrementan drásticamente la viscosidad de los fluidos transportados, demandando mayor energía para moverlos. El agua puede presentar una tendencia incrustante y a su vez un carácter corrosivo dañando estructuralmente el sistema de producción. Por otra parte; la presencia de agua puede inducir a la migración de finos o directamente

desencadenar un proceso de producción de arena de formación; incrementar el costo energético de la extracción de petróleo, tanto por el incremento de la carga hidrostática como por su empleo en la extracción de agua asociada. De igual modo, se incrementan los costos posteriores de procesamiento, a los que hay que añadir el gasto energético de la propia reinyección de agua. Si se añade la necesidad de minimizar o anular el impacto ambiental, se puede afirmar que, si bien la producción de agua está inevitablemente asociada a la de petróleo, es altamente deseable detener su inicio y reducir su magnitud tanto tiempo como sea posible. Descartando aspectos obvios, como, por ejemplo, una mala aislación de zonas acuíferas, la producción de agua está asociada a diversos escenarios, usualmente una combinación de ellos. Son escenarios tales como conificación del agua (especialmente con limitado espesor de yacimiento); ascenso del contacto agua aceite; fractura con alta permeabilidad y valores anisotrópicos muy altos en un contexto siempre heterogéneo; fingering producido por ser los pozos productores, un “polo” de atracción de

baja presión en un yacimiento en recuperación secundaria; o fisuras verticales. La causa base es siempre la mayor movilidad del agua respecto del petróleo.

## Modelo conceptual

La tasa de declinación de la producción del crudo como factor preponderante se ve minimizada por la presencia de agua, una de las variables para el éxito de los trabajos de control de agua, es contar con una metodología que permita la selección de los pozos candidatos y del desarrollo de la ingeniería para el bombeo y control de los fluidos de tratamiento en la ejecución.

En este trabajo, no se discuten los procedimientos mecánicos para el control de agua, se hace énfasis en los sistemas químicos, como lo es la inyección a presión de cemento o silicatos, para terminar con el aporte de zonas invadidas por agua y otras posibilidades que, en realidad, son técnicas de sellado de agua (wáter shut-off). Existen cuatro tipos de tratamientos para control de agua que se inyectan en condiciones matriciales, (ref. 2 y 3):

- a. Bloqueadores de permeabilidad o gelificantes
- b. Reductores desproporcionados de permeabilidad (DPR – Disproportionate Permeability Reducers).
- c. Surfactante viscoelástico aniónico (VAS - Viscoelastic Anionic Surfactant).
- d. Modificadores de permeabilidad relativa (RPM – Relative Permeability | Modifiers).

### a) Bloqueadores de permeabilidad o gelificantes

Como el nombre lo indica, estos materiales sellan los espacios porales, evitando el movimiento de fluido, generalmente por medio de una reacción química retardada controlada x, que permite la inyección profunda del material antes que éste reaccione formando un gel tridimensional. Son buenos ejemplos las soluciones de silicatos activadas internamente con ésteres de urea o resinas aminoplásticas. Otras opciones incluyen resinas y látex o soluciones de polímeros, que gelifican en respuesta a la temperatura, salinidad o pH para formar precipitados coagulados o geles tridimensionales, tales como aquellos obtenidos por resinas látex o fenólicas. Los sistemas más conocidos se basan en poliácridamidas reticuladas con cromo y PVA reticulado con glutaraldehído. Son soluciones de concentración baja, bombeadas en un estado no reticulado, por lo que tienen

viscosidad reducida. Se activan in situ, la temperatura las pone en acción y, controladas por reguladores de pH, forman un gel de obturación de viscosidad alta. Ninguno de estos materiales es selectivo, y tapan poros que contengan hidrocarburo y/o agua. Por lo tanto, requieren de medios de colocación selectiva para evitar que se obture la zona productora de petróleo. Estos tipos de tratamientos pueden ser aceptables si el único factor en la producción de agua es la conificación. En el caso de canalización, fingering o zonas de alta saturación de agua asociadas a yacimientos maduros, se produce una reducción en la producción de petróleo. Suelen ser de corta duración y comercialmente inaceptables, (ref. 2).

### b) Reductores desproporcionados de permeabilidad, (DPR)

Estos materiales también taponan los espacios porales, restringiendo el movimiento de fluido, pero no precipitan, no se hinchan ni se viscosifican en presencia de hidrocarburos (es decir, son parcialmente solubles en petróleo), como lo harían en el caso de estar en un ambiente acuoso. El efecto neto es una reducción de la permeabilidad efectiva al agua, por un factor mayor que la reducción de permeabilidad al hidrocarburo. Sin embargo, aunque la reducción de la permeabilidad al petróleo podría ser de más del 90% dependiendo del sistema seleccionado (tal el caso de varios DPR's), la aislación mecánica puede aún ser necesaria, como con los bloqueadores de permeabilidad. Los materiales base agua preferidos son los derivados de resinas de madera, que forman un precipitado coloidal, que se aglutina formando una masa gelatinosa en presencia de agua. Estos materiales no reaccionan en presencia de hidrocarburos, sino que el precipitado se disuelve parcialmente en los poros donde la saturación es mixta. Otros materiales similares para uso en fluidos base aceite, incluye el tetra metil ortosilicato (TMOS) y el etil silicato, que reaccionan en presencia de agua formando un gel rígido de sílice. La aplicación de este tipo de materiales no ha sido exitosa, (ref. 2.).

### c) Surfactante viscoelástico aniónico (VAS - Viscoelastic Anionic Surfactant)

Nuevos sistemas basados en un surfactante viscoelástico aniónico – VAS (Viscoelastic Anionic Surfactant) – se han introducido recientemente para el control de agua. Estos sistemas completamente diferentes de los usados previamente con respecto a la ubicación y taponamiento de poros. El VAS, en presencia de cationes, produce geles de viscosidad efectiva muy baja cuando están sometidos a alta velocidad de corte. De muchas maneras estos geles

son semejantes a aquellos producidos por reticulado de polímeros hidrosolubles (fluidos de fractura, por ejemplo). Sin embargo, como el gel está libre de sólidos puede inyectarse en el yacimiento, en condiciones matriciales (por debajo de la presión de fractura). Una vez que se encuentra en los poros de la formación, queda sujeto a velocidades de corte típicas de aquellas encontradas en la producción radial (menores de  $15 \text{ s}^{-1}$ ); la viscosidad de estos sistemas VAS podría aumentar tanto como 100 veces, por lo que restringirían el movimiento de fluido. Este tipo de productos no es recomendable en yacimientos naturalmente fracturados, ya que las permeabilidades altas de las fracturas, dificulta su colocación en el lugar requerido, generando su pérdida. Debido a la composición química de estos sistemas especiales VAS, los hidrocarburos los rompen al contactarlos y se revierten a la viscosidad del agua salada base. Esto libera solamente los poros con saturación residual de hidrocarburo, dejándolos libres y fuertemente acuohumectados. Los poros con alta saturación de agua, por otra parte, quedan obstruidos con un gel de alta viscosidad. Es importante recordar que la ruptura del gel no es instantánea y que, por lo tanto, se puede obtener una respuesta inicial más lenta de los pozos tratados con estos sistemas, (ref. 2).

#### **d) Modificadores de permeabilidad relativa (RPM – Relative Permeability |Modifiers)**

Son sistemas de polímeros hidrofílicos, solubles en agua que cuando se hidratan producen cadenas largas de polímeros que libremente ocuparán en la roca los espacios porales. Debido a que son altamente hidrofílicos, atraen el agua y repelen el aceite y, como resultado neto, ejercen una fuerza de resistencia al flujo del agua en los poros con un efecto mínimo sobre el flujo de petróleo (que a veces es positivo). Como consecuencia, se reduce la permeabilidad efectiva al agua, mientras que la permeabilidad efectiva al petróleo se

mantiene prácticamente constante. Los primeros polímeros usados con este fin fueron poliácridamidas de alto peso molecular y, más recientemente, los escleroglucanos. Sin embargo, las limitaciones de temperatura, la sensibilidad al corte y la poca tolerancia a los iones de calcio y magnesio disminuyen su efectividad ya que se remueven rápidamente por la producción de fluidos del yacimiento. Se han desarrollado RPM de mayor efectividad, agregando radicales cargados a poliácridamidas, que forman así terpolímeros anfóteros (Poli-DMDAAC– Poli Dimetil-dialil cloruro de amonio). Esto mejora tanto su sensibilidad al corte, a la temperatura y la tolerancia a las sales como su adhesión a la roca. Más recientemente, un terpolímero vinil-amida se ha introducido para reemplazar las poliácridamidas anfóteras en pozos de condiciones más difíciles, debido a que ofrecen una mayor resistencia al flujo de agua. Así se ha expandido el rango de aplicación a situaciones más exigentes. Lo ideal sería que los materiales RPM fueran líquidos (hidrolizados en agua) y que su concentración fuera proporcional a la permeabilidad de la formación. Los RPM's incrementan la resistencia al flujo de agua, en el orden de 2 a 100 veces. En cambio, el aumento de resistencia al flujo de petróleo (aspecto "negativo") es por lo menos un orden de magnitud más bajo, y nunca mayor que 2. Estos tratamientos, junto a aquellos que emplean SPB, son los más seguros con respecto al mantenimiento de la producción de petróleo y los que tienen mayor probabilidad de éxito, cuando se les coloca correctamente y para grados de movilidad de petróleo/agua por debajo de 10. Los cambios en el entorno tales como el pH, la salinidad o la presión baja alteran la efectividad y durabilidad del tratamiento. Es necesario tener presente que cualquier intervención que se realice en el pozo posterior al tratamiento, probablemente destruya parcial o completamente las propiedades de este producto para el control de agua. En la **Figura 2** se muestra como ha sido la línea de tiempo de los sistemas aplicados para el control de agua en pozos costa fuera en México.



**Figura 2.** Tratamientos químicos para el control de agua aplicados en pozos costa fuera.

Si bien, como se observa en la línea de tiempo de 2001 a 2014, se utilizaron una serie de sistemas químicos, partiendo de diferentes modalidades de cemento microfino en solución de diésel o surfactante; desde el punto de vista operativo, la desventaja de este sistema si hay agua a lo largo del aparejo y no se tiene un control en su colocación, se genera obturamiento prematuro, desde el aparejo hasta la formación, por lo que se incrementan los tiempos de intervención. A medida que transcurrió el tiempo, se fueron utilizando diferentes sistemas químicos sellantes, como es el caso de sistema a partir de silicatos, los cuales se solidifican con la temperatura y no dependen de la presencia de agua, para este caso específico su colocación depende del gradiente geotérmico, por lo que su colocación es muy rigurosa, especialmente en una zona naturalmente fracturada donde las fuerzas hidrostáticas de los fluidos inyectados son dominantes. Del 2004 al 2018 fue el periodo donde más se aplicaron los sistemas químicos que se disponían en cartera; la mayoría fueron de naturaleza polimérica, alternados con diferentes sistemas, en función del gradiente geotérmico para su evolución, por lo que el éxito dependió de su colocación. Finalmente, del 2015 al 2019 se buscaron alternativas de colocación y medición, como fue la incorporación de la medición de la temperatura y presión con la fibra óptica de la tubería flexible. Adicionalmente se investigaron y desarrollaron nuevos sistemas químicos.

Con la finalidad de buscar alguna alternativa de solución para el control de agua, se formuló un sistema químico que solo dependa de la naturaleza misma del agua producida

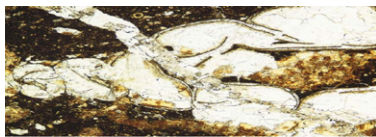
y no dependa de la presión y temperatura para ello, fue necesario entender el comportamiento de la colocación de los fluidos, el mecanismo de la interacción fluido-formación y los fenómenos geoquímicos y diagenéticos del material depositado (a nivel poral o en las fracturas) y finalmente la misma naturaleza del comportamiento de la vida productiva de los pozos, nos ofrece algunas respuestas. Por ejemplo; se ha observado que muchos de los pozos con el tiempo tendían a reducir su porcentaje de aportación de agua, como resultado de la precipitación de incrustaciones minerales, ya sea en fondo o a nivel de aparejo, reduciendo su diámetro y actuando como un estrangulador natural, ver la **Figura 3**.



**Figura 3.** Reducción del diámetro de tubería de producción por presencia de incrustaciones minerales de  $\text{CaCO}_3$ .

Entender esos fenómenos naturales nos lleva a visualizar los procesos diagenéticos. De un inicio por definición la **Diagénesis** son todos aquellos cambios: físicos, químicos y bioquímicos, que ocurren en los sedimentos o en las rocas sedimentarias, después del depósito ocasionados por la circulación de fluidos, procesos fisicoquímicos (*ejemplo* pH, Eh= potencial redox) y fuentes de energía requeridas, hasta antes del metamorfismo (un valor Eh positivo y de alta magnitud es indicativo de un ambiente que favorece las reacciones de oxidación. Eh negativo y de baja magnitud es indicativo de un ambiente altamente reductor). Existen diferentes procesos de diagénesis tales como (ref. 4):

1. **Compactación:** Es la reducción del volumen del sedimento y se refiere a los procesos químicos o mecánicos causados por la sobrecarga de los sedimentos durante el sepultamiento y el incremento de la presión y la temperatura, véase **Figura 4**.

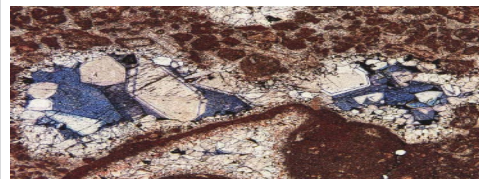
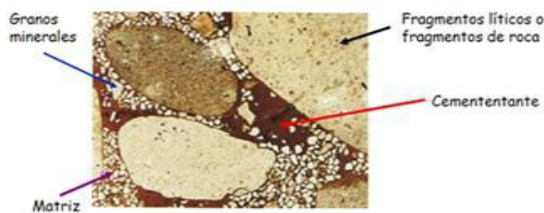


Sección transversal de un gasterópodo, conservado en forma de molde. La pared de la concha se fracturó y algunos de los fragmentos se reorientaron durante la compactación

**Figura 4.** Ejemplo de compactación.

La diagénesis puede reducir la porosidad y la permeabilidad o incrementarlas; en general existe una pérdida de estas propiedades a medida que transcurre el tiempo y aumenta la profundidad de sepultamiento.

2. **Cementación:** Relleno de espacios porosos de origen primario o secundario. Es uno de los cambios diagenéticos más comunes y produce la rigidez de un sedimento, uniendo las partículas unas con otras, véase **Figura 5**.



Poros rellenados por crecimiento de cristales en diferentes tamaños.

**Figura 5.** Ejemplo de cementación.

La cementación puede ocurrir simultáneamente con la sedimentación, o bien el cemento puede introducirse en un tiempo

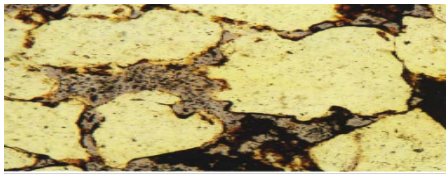
posterior. Los materiales cementantes más comunes son: Dolomita  $MgCa (CO_3)_2$ , Calcita ( $CaCO_3$ ) o Aragonita ( $CaCO_3$ ), Sílice ( $SiO_2$ ), Óxidos de hierro ( $Fe_2O_3$ ) y Siderita ( $FeCO_3$ ).

3. **Recristalización:** Cambios en el tamaño de los cristales, la forma y la orientación, sin alteración en la mineralogía, **Figura 6**.

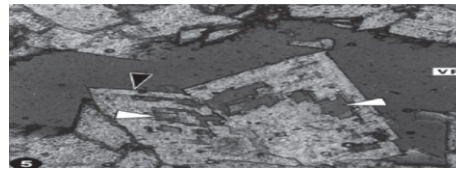


**Figura 6.** Ejemplo de recristalización.

5. **Reemplazamiento:** Reemplaza un mineral a otro, como dolomita por calcita, el nuevo mineral se desarrolla en el espacio ocupado por el original, sin cambio de volumen y puede tomar la forma del mineral reemplazado (pseudomorfo), ejemplo anhidrita por yeso producto de la deshidratación.
6. **Disolución (solución diferencial):** Son procesos de disolución selectiva dentro del sedimento, como elementos constitutivos particulares a lo largo de los planos de estratificación, véase **Figura 7**.



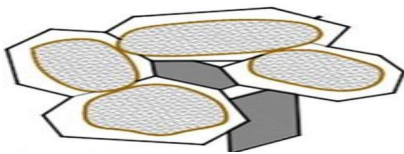
Disolución de aragonito en oolitas.



Dolomitización, cristales de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO})_2$ ) reemplazados por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

**Figura 7.** Ejemplo de disolución.

7. **Autigénesis:** Es el desarrollo de minerales nuevos, o sobrecrecimientos dentro de un sedimento, **Figura 8**.



Dolomitización, cristales de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO})_2$ ) reemplazados por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

**Figura 8.** Ejemplo de autigénesis.

Partiendo del hecho que la diagénesis es un fenómeno en el que intervienen procesos fisicoquímicos, termodinámicos y estructurales bajo presión y temperatura, los cuales alcanzan el equilibrio con respecto al tiempo, se consideró hacer uso de la autigénesis; es decir, generar el sello por donde

se presenta la irrupción del agua de formación, mediante la cristalización y precipitación de las especies iónicas contenidas en la misma agua, donde el factor predominante sea el intercambio iónico y las fuerzas de segregación gravitacional para colocación del sistema químico.



## Modelo experimental

Muchas de las aguas de formación son ricas en iones mono y divalentes, los cuales se pueden precipitar formando agregados sellando la garganta poral o la fractura, reduciendo la permeabilidad por donde fluye el agua; es importante que el sello sea rígido para evitar su irrupción cuando nuevamente se ponga a operar el pozo; por ello, los geles que dependen de la temperatura para su agregación y adsorción no son tan rígidos, ya sea que por su contenido iónico se disgregan o en su defecto la misma presión del flujo los incorpora nuevamente a la corriente por donde fluye el pozo. Con base en la consideración anterior, se partió del modelo experimental siguiente.

En agua de formación la presencia de diversos iones en el fluido puede desempeñar un papel fundamental, principalmente para la formación de cristales de  $\text{CaCO}_3$ . Por ejemplo, el efecto que tienen ciertos iones en la estabilización de distintos polimorfos o en la secuencia de transformaciones polimórficas que se pueden suceder tras la precipitación es muy destacado. Está bien documentado que la presencia de pequeñas proporciones de  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$  favorece la precipitación de aragonito en vez de calcita a temperatura ambiente (ref. 4), mientras que la presencia de  $\text{Mg}^{2+}$  en altas proporciones favorece la estabilización del carbonato cálcico amorfo en carbonatos biogénicos.

Por otra parte, trabajos recientes han demostrado que la presencia de aniones tetraédricos  $\text{SO}_4^{2-}$  (presentes en el agua de mar inyectada para el proceso de recuperación secundaria

o para el control de pozos costa fuera) y  $\text{CrO}_4^{2-}$  favorece la estabilización de vaterita y aragonito. El efecto de estos iones en el polimorfismo del carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) puede deberse a fenómenos de superficie, pero no puede descartarse que su incorporación en la estructura cristalina de los distintos polimorfos del carbonato de calcio, tenga también una influencia significativa, puesto que implicaría la modificación de sus propiedades termodinámicas y físicas. El efecto de la presencia del anión  $\text{SeO}_4^{2-}$  en la cristalización del carbonato de calcio y las posibilidades de incorporación en la estructura cristalina son poco conocidas. Algunos estudios admiten que es posible una pequeña incorporación de Se (VI) en la estructura cristalina de la calcita, mediante una sustitución muy limitada entre  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{SeO}_4^{2-}$ . La posibilidad de incorporar el ión seleniato en otros polimorfos no ha sido estudiada.

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio experimental, en el que se ha cristalizado carbonato de calcio en gel de sílice en presencia de distintas cantidades de seleniato, a temperatura ambiente. Se ha comprobado la influencia de este ion en la cristalización de los diferentes polimorfos de  $\text{CaCO}_3$ , especialmente en la calcita. Los resultados obtenidos en este estudio muestran que el papel del  $\text{SeO}_4^{2-}$  es muy similar al que tienen otros aniones tetraédricos química y estructuralmente semejantes, como  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  como  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Se han llevado a cabo experimentos de cristalización de carbonato de calcio utilizando la técnica conocida como de gel inerte. El dispositivo experimental se muestra en la **Figura 9**.



Figura 9. Modelo experimental.

Consiste en un tubo en U en el que las disoluciones acuosas madre se alojan en dos depósitos verticales que están separados por una rama horizontal rellena con un gel sílice. Columna de Gel Zona de Nucleación  $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ , Figura 9. Los reactivos de las soluciones madre

contradifunden a lo largo de la columna de gel hasta que, transcurrido un cierto tiempo de espera, se encuentran y reaccionan para producir un precipitado. Esta modalidad experimental es, en realidad, una técnica de precipitación por reacción química en disolución acuosa, que tiene lugar

en el seno del gel de sílice, cuyo papel es el de inhibir la nucleación y hacer posible la cristalización de entidades de mayor tamaño, en condiciones muy alejadas del equilibrio. En este caso, en la disolución madre que aporta carbonato a la zona de reacción, se han incorporado diferentes

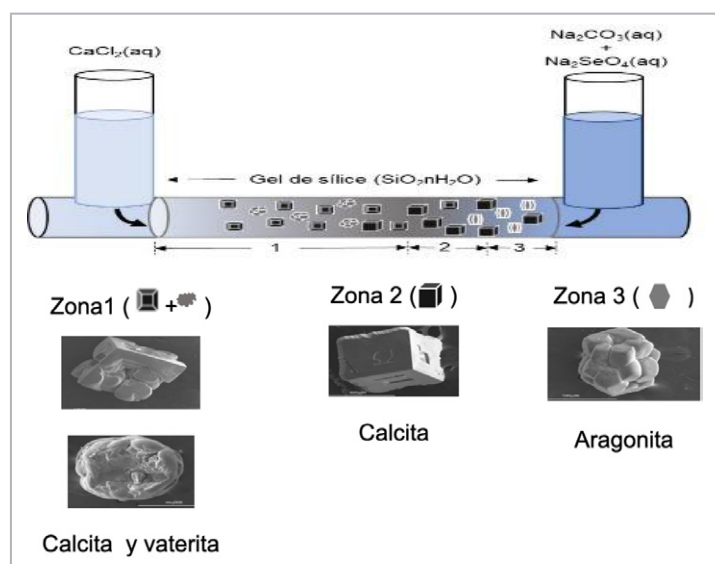
proporciones de seleniato. En cuatro experimentos distintos, que se han repetido cada uno de ellos por triplicado, se han combinado diferentes proporciones de los reactivos en las disoluciones de partida, como se indica en la **Tabla 1**.

Exp	Deposito 1 (M)		Deposito 2 (M)
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>
1	0.3	0.03	0.3
2	0.3	0.05	0.3
3	0.3	0.1	0.3
4	0.3	0.3	0.3

**Tabla 1.** Concentraciones molares de los sistemas por depósito.

Todos los experimentos se han llevado a cabo a temperatura ambiente, utilizándose reactivos de alta pureza y agua bidestilada. La transparencia del gel hace posible registrar el lugar y momento de la nucleación, observándose el crecimiento de los cristales mediante microscopía óptica o lupa binocular, durante el tiempo que dura el experimento. Transcurridos tres meses desde la nucleación, los cristales se han extraído de la columna de gel, y se han preparado para su caracterización mediante diversas técnicas de análisis. La identificación de los precipitados se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X. Además, se han seleccionado cristales representativos de cada experimento para su observación con microscopía electrónica de barrido.

En todos los experimentos, el polimorfo más abundante ha sido, con diferencia, la calcita. El análisis químico de los precipitados ha mostrado que los cristales de vaterita y calcita contienen cantidades menores de selenio, siempre en proporciones Se:Ca inferiores al 1%. El aragonito, sin embargo, es químicamente puro y no se ha detectado en ninguno de los cristales analizados traza alguna de selenio. La secuencia de aparición de los núcleos en la columna de gel y la variedad morfológica final de los precipitados, permite dividir la columna de gel en tres zonas, **Figura 10**.



**Figura 10.** Zonas de precipitación.

Los primeros núcleos aparecen en la zona 1, una franja de la columna de gel del depósito fuente de carbonato, en la que predominan los cristales de calcita de morfología aproximadamente romboédrica. La imagen de la Figura 10 muestra uno de estos cristales. Las aristas que convergen en el eje ternario del romboedro son rectas bien definidas, pero el resto de las aristas muestran un aspecto aserrado e irregular. Las caras se presentan escalonadas, con bordes en los que se reproduce el aserrado en las direcciones paralelas a las aristas irregulares. En la zona 1 también se encuentran cristales de vaterita, que presentan la morfología en rosa típica de este polimorfo cuando crece en gel de sílice, como el mostrado en la Figura 10, zona 1. Mucho menos frecuentes son los agregados de aragonito, que generalmente muestran aspecto de gavillas compuestas por cristales prismáticos pseudo hexagonales pequeños. Los cristales de aragonito únicamente han sido observados en esta región de la columna de gel. En la zona 2, que abarca una región amplia crecen principalmente cristales de calcita con morfología romboédrica, aunque las aristas que no convergen en el eje ternario del romboedro muestran también un aspecto notablemente aserrado; la distorsión morfológica del romboedro es sensiblemente menor que la observada en los cristales de la zona 1. La presencia de vaterita en esta región es muy escasa y su morfología similar a la observada en las vateritas de la zona 1. Los últimos cristales presentan nucleación y crecen en la

zona 3, próxima al depósito fuente de carbonato. Muestran un aspecto prismático, con la superficie facetada en la que se reconocen aristas y caras de romboedro elongadas y redondeadas. Aunque las técnicas analíticas empleadas en este trabajo no han permitido encontrar diferencias significativas en el contenido en selenio de los cristales de calcita en las distintas zonas, la influencia de la presencia de selenio en la morfología es clara. La elongación de los cristales, la pérdida de definición en las aristas del romboedro, el sub-facetado y redondeamiento de las caras que alejan la morfología final del cristal del romboedro, son mucho más importantes en la zona más rica en seleniato. En trabajos anteriores se ha demostrado que aniones similares al seleniato, como  $\text{CrO}_4^{2-}$ , tienen un efecto similar sobre la morfología de los cristales de calcita obtenidos en geles.

## Desarrollo experimental

Si bien a nivel industrial hay diferentes tecnologías para la generación de cristales, el procedimiento antes descrito permitió formular el sistema químico y poder escalarlo a condiciones operativas de campo.

1.- Se utilizó agua de formación de un campo petrolero, cuya composición se muestra a continuación en la **Tabla 2**:

Composición Química del agua de Formación					
Cationes	mg/l	meq/L	Aniones	mg/l	meq/L
Na+	50093.415	2177.9746	Cl-	886235	2496.4788
K+	2425	62.1794	HCO <sub>3</sub>	195.2	3.2
Ca <sup>2+</sup>	8880	222	CO <sub>3</sub>	57.6	0.96
Mg <sup>2+</sup>	1083	45.5416	OH-	0	
Fe <sup>++</sup>	3.63	0.06482	SO <sub>4</sub>	704	7.333
Ba+	29	0.2116			
<b>Salinidad total como NaCl</b>				<b>146231.25 mg/L NaCl</b>	

**Tabla 2.** Análisis iónico del agua de formación.

2.- Se utilizaron diferentes formulaciones para la generación de precipitaciones a presión y temperatura ambiente con el agua de formación, los resultados se muestran en la **Tabla 3**.

Rel. Mez	H <sub>2</sub> O form. (M)	CaCl <sub>2</sub> (M)	pH	Tiempo (min)
1:1	8880	1	8.6	5
1:1	8880	1	7.7	5
1:1	8880	1	6.4	10
1:1	8880	1	6.5	15
1:1	8880	1	6.4	20

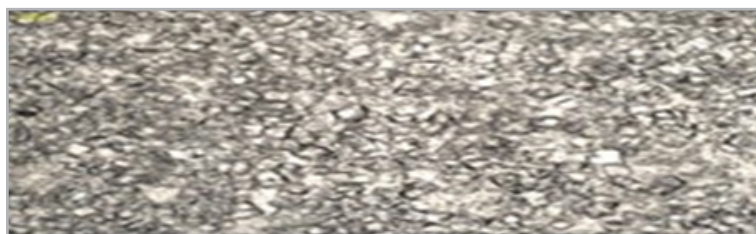
**Tabla 3.** Datos de cristalización H<sub>2</sub>O<sub>formación</sub>+CaCl<sub>2</sub> 1 M, Rel. Vol. 1:1.

No se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que no hubo formación y aglomeración de cristales. En la segunda muestra se mantuvo constante el pH mediante la adición de una base (NaOH) como se muestra en la **Tabla 4**.

Rel. Mez	H <sub>2</sub> O form. (M)	CaCl <sub>2</sub> (M)	pH	Tiempo (min)	NaOH 0.1 M, ( ml)
1:1	8880	1	10	5	2.6
1:1	8880	1	10	5	
1:1	8880	1	10	10	
1:1	8880	1	10	15	
1:1	8880	1	10	20	

**Tabla 4.** Datos de cristalización H<sub>2</sub>O<sub>formación</sub> +CaCl<sub>2</sub>+ NaOH 1 M, Rel. Vol. 1:1.

Se obtuvieron resultados parcialmente satisfactorios, ya que se generaron cristales en abundancia, pero sin lograr consolidarse, **Figura 11**.



**Figura 11.** Cristales precipitados de H<sub>2</sub>O<sub>formación</sub> +CaCl<sub>2</sub>+ NaOH 1.

Después de varios experimentos, se variaron los sistemas y concentraciones, resultando más efectiva la formulación siguiente, **Tabla 4**.

Rel. Mez	H <sub>2</sub> O form. (M)	NaCO <sub>3</sub> (M)	pH	Tiempo (min)	NaOH 0.1 M, ( ml)
1:1	8880	1	11	5	2
1:1	8880	1	11	5	
1:1	8880	1	11	10	
1:1	8880	1	11	15	
1:1	8880	1	11	20	

**Tabla 4.** Datos de cristalización H<sub>2</sub>O<sub>formación</sub> +NaCO<sub>3</sub>+ NaOH 1 M, Rel. Vol. 1:1.

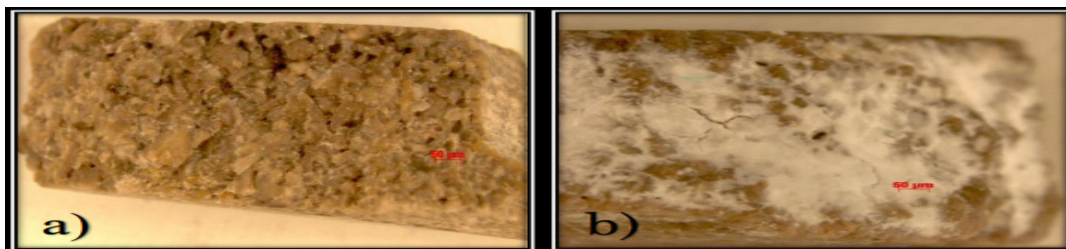
Se obtuvieron cristales de mayor tamaño, por lo que fue necesario realizar la evaluación a condiciones de yacimiento en un permeámetro; los cristales formados en el elemento de prueba se muestran en la **Figura 12**.



**Figura 12.** Cristales precipitados en el elemento de prueba (a) y vistos al microscopio (b).

Del elemento de prueba (a) fabricado en vidrio con un diámetro de ½ pg, se logró precipitar los cristales en contracorriente de las soluciones de agua de mar y del sistema químico a condiciones de laboratorio.

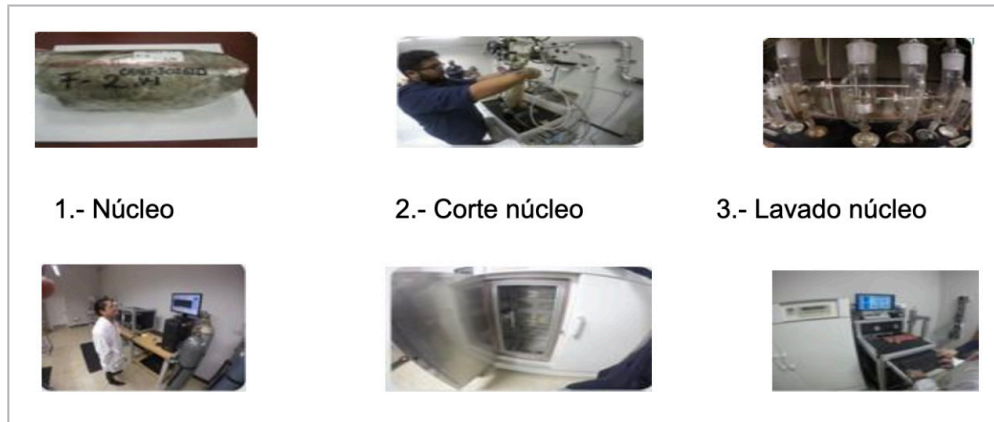
Para observar el comportamiento de la generación de los cristales a nivel de roca, se consideró utilizar en un núcleo de dolomita, se generó una fractura horizontal, saturándola con agua de formación y el sistema químico formulado, precipitando cristales en la superficie, obteniendo las imágenes siguientes:



Imágenes de núcleo sin saturar (a) y núcleo saturado de cristales (b)

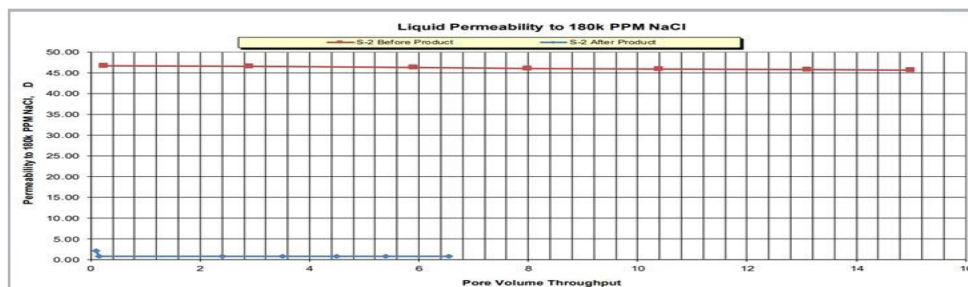
Los poros del fragmento de roca (a) miden entre 25 y 50  $\mu\text{m}$  de diámetro; al ponerse en contacto directo con el sistema formulado y pasado el tiempo de la prueba (1hr), se rellenaron de materia precipitada (b).

Posteriormente, el sistema formulado se evaluó en un permeámetro, como se muestra en la siguiente secuencia gráfica.



Los resultados de la prueba proporcionaron una permeabilidad saturada con agua de formación (180,000 ppm de NaCl) de 47 Darcys; posterior a la inyección del

sistema formulado a condiciones de prueba ( $p_{vac}=110 \text{ kg/cm}^2$  y  $T_{vac}$  de  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ), se obtuvo una permeabilidad reducida de 1.1 md, sellando al 99% la fractura, **Figura 13**.



**Figura 13.** Resultados de prueba de retorno de permeabilidad.

## Conclusiones

1. Se logró demostrar que no hay una influencia significativa del ion de  $\text{SeO}_4^{2-}$ , sobre la estructura morfológica del carbonato de calcio con el modelo experimental.
2. Se formaron cristales de caliza que presentaron aristas que convergen en el eje ternario del romboedro, con las caras escalonadas y bordes en los que se reproduce el aserrado en las direcciones paralelas a las aristas irregulares; no se observó la generación de aragonita
3. En la parte experimental se utilizó agua de formación de un pozo productor de crudo rica en Iones de  $\text{Ca}^{2+}$ , y se sustituyó el uso de la solución de  $\text{CaCl}_2$  por  $\text{NaCO}_3$  por presentar mejores resultados en la formación de cristales.
4. En la formulación del sistema químico, para mejorar el proceso de cristalización, se utilizó gel de sílice sódico y

pero sí de presencia de cristales de vaterita de forma escasa, logrando el proceso de crecimiento del cristal de calcita en el modelo experimental.

se agregó una solución bufer para no depender del pH del agua de formación, ya que como se demostró, si hay un pH (-) no hay generación de cristales.

5. Se verificó la compatibilidad de los fluidos producidos (agua-petróleo) del pozo con el sistema formulado, obteniendo resultados compatibles.
6. En una sección de núcleo carbonatado se generó una fractura horizontal, simulando la condición de un yacimiento fracturado; se saturó con agua de formación registrando una permeabilidad de 47 Darcys; posteriormente se bombeó el sistema formulado, manteniéndolo estable por 12 hrs a condiciones de prueba ( $p_{yac}=110 \text{ kg/cm}^2$  y  $T \text{ yac}$  de  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ), se midió la permeabilidad logrando un sello en la fractura del 99%, obteniéndose un valor de permeabilidad de 1.1 md, por lo que se concluye que el sistema formulado se puede utilizar para sellar zonas productoras de agua, la formulación se realiza de forma selectiva a los iones contenidos en el agua de formación, ya que es a través de ellos que se logra su precipitación.

## Bibliografía

Di Lullo, G. y Rae, P. 2002. New Insights into Water Control - A Review of the State of the Art. Artículo presentado en SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Melbourne, Australia, octubre 8-10. SPE-77963-MS. <https://doi.org/10.2118/77963-MS>.

Di Lullo, G., Rae, P. y Curtis, J. 2002. New Insights into Water Control - A Review of the State of the Art – Part II. Artículo presentado en SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium and International Horizontal Well Technology Conference, Calgary, Alberta, Canadá, noviembre 4-7. SPE-79012-MS. <https://doi.org/10.2118/79012-MS>.

Reddy, M. y Wang, K. 1980. Crystallization of Calcium Carbonate in the Presence of Metalions. I. Inhibition by Magnesium Ion at pH 8.8 and  $25^\circ\text{C}$ . *Journal of Crystal Growth* **50** (2): 470–480. [10.1016/0022-0248\(80\)90095-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90095-0).

## Semblanza del autor

### Benjamín García Montoya

Ingeniero Químico Petrolero egresado de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional.

Laboró en el Instituto Mexicano del Petróleo como Ingeniero de estimulación de pozos. Ingresó a PEMEX al Activo Cantarell como Ingeniero de diseño de terminación y reparación de pozos, desarrolló tecnología de control de gas para YNF, responsable de los tratamientos químicos para pozos del activo de Ayatsil-Tekel-Utsil.