

COMPORTAMIENTO DE LA INTERACCION MINERALOGICA ENTRE EL PETROLEO Y LA ROCA DE UN YACIMIENTO DE LA FRANJA NORTE CUBANA / MINERALOGICAL INTERACTION BEHAVIOR BETWEEN THE OIL AND ROCK OF THE CUBAN NORTHERN FRINGE SITE

Amalia Quesada Quintero, Silio López Guerra, Leonel Martínez Martínez

Centro de Investigación del Petróleo, La Habana, Cuba.

e-mail: amalia@ceinpet.cupet.cu

RESUMEN

El comportamiento de la interacción entre los minerales: petróleo y roca depende de las propiedades físico-químico de ellos y condiciones de yacencia en el pozo en partículas dada su naturaleza ya que la roca humecta al petróleo o al agua en dependencia de las realidades físico-químicas del sistema por ejemplo temperatura, presión, presencia de gases, naturaleza del agua de capa entre otros. El mineral petróleo se caracteriza desde el punto de vista químico por la composición de alcanos, cicloalcanos, aromáticos, compuestos azufrados, nitrogenados, oxigenados y porfirinas. Lo acompañan también en el agua de capa especies salinas disueltas de naturaleza mineralógica como: halita, silvina, calcita, carnalita y otros tales como sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono por ejemplo. El tipo de roca del pozo que se investigó es de naturaleza serpentinitica, lo que permitió que ocurrieran interacciones físico-químicas de comportamiento adsortivo. En el proceso de extracción del petróleo resulta indispensable el conocimiento profundo del sistema mineralógico que lo compone y las propiedades físico-químicas y estructurales que el mismo presenta, de ahí que el objetivo general sea: Determinar la naturaleza del petróleo, componentes mineralógicos disueltos en el agua de capa y roca de un pozo de FNCP, los objetivos específicos son: Caracterizar el petróleo mediante las determinaciones físico-químicas del mismo según normas establecidas. Identificar los grupos funcionales, la composición elemental y estructural del sistema mineralógico mediante métodos espectroscópicos y estructurales. Señalar el tipo de interacción que se presenta entre: petróleo y roca.

Palabras clave: roca, minerales, petróleo, interacción, naturaleza mineralógica.

ABSTRACT

The behavior of the interaction between the minerals: oil and rock depends on the physical-chemical properties of them and reservoirs of conditions in the well in given particles its nature since the rock moistens the petroleum or the water in dependence of the physical-chemical realities of the system, for example temperature, pressure, presence of gases, nature of the layer water among others. The petroleum mineral is characterized from the chemical point of view by the alkanes composition, ciclealkane aromatic, thiocompounds, nitrocompounds, oxygenated and vanadium compounds. It is also accompanied in the layer water by dissolved saline species of mineralogical nature as: halite, sylvite, calcite, carnallite and other such as hydrogen sulfide and dioxide of carbon. The type of rock of the well that was investigated is of serpentinitine nature, what allowed that they happened physical-chemical interactions of adsorption behavior. In the process of petroleum extraction it is indispensable the deep knowledge of the mineralogical system that composes it and the physical-chemical and structural properties that the same one presents, with the result that the general objective is: To determine the nature of the petroleum, mineralogical components dissolved in the layer water and rock of a well of FNCP, the specific objectives are: To characterize the petroleum by means of the physical-chemical determinations of the same one according to established norms. To identify the functional groups, the elementary and structural composition of the mineralogical system by means of spectroscopy and structural methods. To point out the interaction types those are presented among: petroleum and rock.

Keywords: rock, minerals, petroleum, interaction, mineralogical nature.

INTRODUCCION

El petróleo, mineral orgánico de mayor valorización energética de la época actual, constituye una fuente de gran riqueza en correspondencia con la variabilidad de composición química de dicho recurso energético constituido por: hidrocarburos: parafínicos, aromáticos y nafténicos, además resinas, asfaltenos y compuestos heteroatómicos. En dependencia de cómo sea la composición grupal así será el comportamiento físico-químico de la referida materia prima.

La composición del petróleo crudo varía considerablemente entre un pozo y otro de tal forma, que no existen dos yacimientos que presenten iguales propiedades físico químicas y estructurales por lo que cualquier procedimiento que se realice para incrementar la extracción de petróleo, requiere de un análisis exhaustivo de la composición mineralógica completa.

Se requiere del conocimiento de las características y cuantía de las especies salinas disueltas en el agua de capa que influyen en el comportamiento de la interacción petróleo- roca.

Otro aspecto que requiere consideración se asigna a la roca que se conforma con agregados coherentes de varios minerales y múltiples son las aplicaciones que se derivan del estudio de las mismas. En los yacimientos petrolíferos se encuentran calizas, serpentinas entre otras.

De las rocas es indispensable que se conozcan: los grupos funcionales, sus componentes elementales y moleculares, aspectos que se resuelven mediante: espectroscopia infrarroja (IR), fluorescencia de rayos X (FR-X), difracción de rayos X (DRX), mediante la microscopía electrónica conocer la forma y tamaño de las especies presentes.

La interacción petróleo-roca se aprecia entre otras propiedades por la mojabilidad, la que determina la localización y distribución de los fluidos en el pozo, porque ejerce la acción principal en la magnitud de la recuperación de petróleo mediante desplazamiento con agua y en otros procesos de interés en los que se modifican las propiedades físico-químicas del petróleo. El conocimiento de las características de las rocas cuando se genera el movimiento de los fluidos permite se disponga de novedosos resultados e información para la optimización de la explotación de los yacimientos actualmente en desarrollo y en explotación.

Si se conocen las propiedades físico-químicas de los fluidos y la roca presentes en el yacimiento se posibilita la comprensión de cómo es la interacción del medio poroso con los componentes presentes en el pozo del yacimiento de naturaleza líquida.

Por lo expuesto anteriormente se presenta como **objetivo general**: Determinar la naturaleza del petróleo, componentes mineralógicos disueltos en el agua de capa y roca de un pozo de FNCP y **los específicos son**: Caracterizar el petróleo mediante las determinaciones físico-químicas del mismo según normas establecidas., Identificar los grupos funcionales, la composición elemental y estructural del sistema mineralógico mediante métodos espectroscópicos y estructurales. Señalar el tipo de interacción que se presenta entre: petróleo y roca.

MATERIALES Y METODOS

- ❖ Muestra de petróleo, de agua de capa y roca de un pozo de Boca de Jaruco
- ❖ **Métodos experimentales**

La determinación de las propiedades físico-químicas que caracterizan los materiales se analizan mediante normas establecidas, las que se relacionan a continuación:

Petróleo:

Propiedades físico-químicas	Normas
Densidad a 15 °C, g/cm ³	ASTM D-1298
°API	ASTM D-1298
Viscosidad dinámica (6,31 s ⁻¹) cP	Método Anton Paar Physica MCR-301
Tensión Superficial nN/m	DIN-53914/97
S total %	IP 242
BSW %	ASTM-D 4007-81
Sales totales (mg Na Cl/100 mL)	ASTM D-664
Acidez mKOH/gr de muestra	IP-1
Determinación de metales, ppm. Ni (ppm), V (ppm)	ASTM D-1548 e ISO
SARA Asfaltenos en C ₆ y Maltenos Saturados, Aromáticos y Resinas y asfaltenos	ASTM D-2007 ASTM D-2549 Modificado
Factor de caracterización Koup	UOP-375



Fig. 1 Reómetro PHYSICA MCR 301

La viscosidad dinámica se realiza en el Reómetro Anton Paar Physica MCR-301, con el sistema Peltier de calentamiento,

con el sistema de medición: Cilindro Concéntrico CC-27, Los datos lo proporcionó el Software RHEOPLUS 3.21.

Análisis de agua de capa.

Para la caracterización de la muestra se aplicaron las siguientes normas:

Ensayos	Normas
Sodio	ISO 9964/3:93
Potasio	ISO 9964/3:93
Calcio	ISO 6058/2009
Magnesio	ISO 6059/1984
Hierro	ISO 6332:88
Cloruro	APHA 98 edición 20
Sulfato	APHA 98 edición 20
Densidad	APHA 98 edición 20
pH	ISO 10523
Sólidos Totales	APHA 98 edición 20
Conductividad.	APHA 98 edición 20
Nitritos	APHA 75
Nitratos	ISO7890-3
Carbonato	ISO 9963/1:2010
Bicarbonato	ISO 9963/1:2010
Hidróxido	ISO 9963/1:2010

Roca**Determinación de carbonatosidad**

El contenido de carbonato de la muestra de roca se realizó mediante el método del Calcímetro de Bernard, que se basa en la ecuación de los gases:

$$(P \cdot V / M \cdot T) = (P' \cdot V' / M' \cdot T')$$

Donde

P = presión

V = volumen

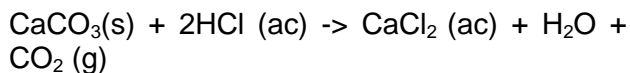
M = masa

T = temperatura absoluta



Fig. 2 Equipo de medir la carbonatosidad

Según el método la medida del porcentaje de CaCO_3 para una muestra de formación rocosa se fundamenta en la determinación gasométrica del volumen de CO_2 que se produce cuando reacciona una cantidad de muestra con un volumen conocido de ácido HCl de acuerdo con la siguiente ecuación:



El volumen gaseoso de dióxido de carbono se comparó con el de dióxido de carbono desprendido por peso de la muestra que se analiza y de un patrón de carbonato de calcio, con 99 % de pureza de la PekingChemical Works, China, en iguales condiciones de presión (atmosférica) y temperatura (ambiente). Los datos se procesaron en el Programa Excel, según versión Microsoft Office 2007.

Espectroscopia FTIR

El espectro se obtuvo en el Espectrómetro FTIR de la firma Bruker (del laboratorio del ICIDCA). El procesamiento y análisis del espectro infrarrojo se realizó en el laboratorio Química Analítica (QA) del CEINPET con el software Nicolet's OMNIC, versión 5.0 a2000, se utilizaron las librerías de espectros

infrarrojos soportadas en OMNIC. También se utiliza la librería de espectros de aditivos obtenidos con un espectrómetro FTIR, modelo Génesis de la Mattson (de la Refinería. Níco López) y en condiciones de entre ventanas de NaCl .

Microscopía Electrónica de Barrido con Microanalizador de Rayos X (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permitió el estudio de las superficies. La imagen se obtuvo mediante el rastreo de la superficie de la muestra con el haz electrónico ultrafino. Las señales que se generaron se captaron, amplificaron y recolectaron en un tubo de rayos catódicos.

Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Se utilizó el equipo de fluorescencia de rayos X MDX 1060 de energía dispersada por longitudes de onda de la firma Oxford instruments. Se empleó el sistema de canales fijos y el régimen de trabajo utilizado fue: Helio, 40 Kv, 5 mA, 100s de conteo. Se empleó el procedimiento MDMS020.v2 "Oxford"

Análisis de Difracción de rayos X (DRX):

. El procedimiento que se utilizó para la aplicación de DRX consiste en:

- 1- Se caracterizan mediante DRX las fases presentes en la muestra.
- 2- La muestra que se caracterizó se trata con acetona para provocar orientación preferencial.
- 3- A la muestra orientada se le hace un tratamiento con etilenglicol.

Se utilizó un equipo Phillips PW 1710 con goniómetro vertical, sistema de focalización Bragg-Ventano con radiación $K\alpha$ de hierro y filtro de manganeso, diferencia de potencial 30

KV, corriente anódica 20 mA, registrador angular: 6-60', 2θ . Los registros se obtuvieron con la aplicación de la variante discontinua. La identificación de las fases se hizo con el empleo de la base de datos PC PDF- versión 1.30, JCPDS- ICDD/2000, compatible con Windows 98 para Office 2000.

Mojabilidad:

Para la determinación de la mojabilidad se utiliza el método descrito por (.Wagner O. R ,1985), mediante la medición del ángulo de contacto.

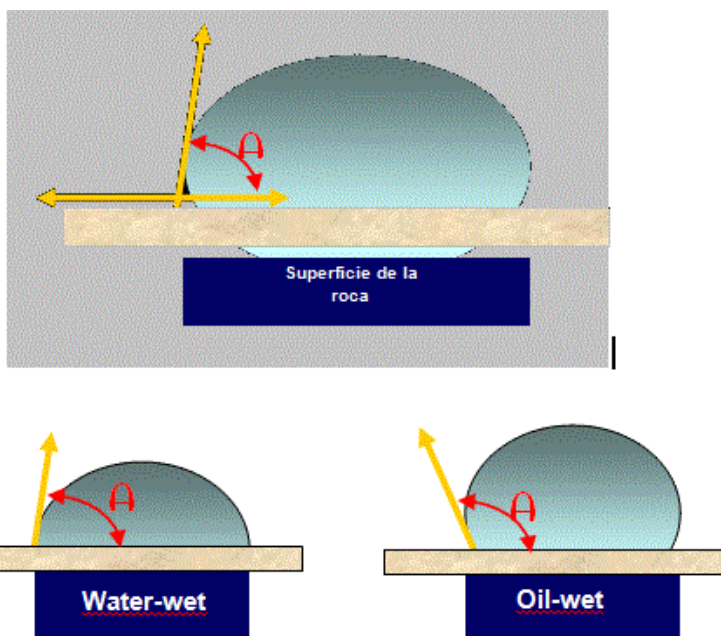


Figura 3 .Entorno para determinar el ángulo de contacto

Mojada: al agua (Desde 0 a 70°), neutro (De 70 a 110°)y al petróleo(Desde 110 a 180°)

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización físico-químico del petróleo

En la tabla I se muestran las características físico-químicas del petróleo investigado.

Tabla I. Caracterización físico-química de los petróleos estudiados

Propiedades físico-químicas	Crudo Boca de Jaruco
Densidad a 15°C g/cm ³	1, 0053
°API	9, 2
Visc. a 30°C, cp	10389
a 50°C	1452
Tensión Superficial nN/m	33, 5
S total %	4, 51
BSW %	24
Sales totales (mg Na Cl/100 mL)	163,1
Acidez mKOH/gr de muestra	1,4
Determinación de metales, ppm.	
Ni (ppm)	40
V (ppm)	33
Saturados%	37,29
Aromáticos %	29,08
Resinas%	21,38
Asfaltenos %	8,8
Factor Koup	11,1

En la tabla anterior se indica que el petróleo de acuerdo con su densidad clasifica como petróleo: extrapesado, pues está en el entorno de $> 1,0 \text{ g/cm}^3$ y $< 10^\circ \text{API}$.

Cuando se analizan los valores de viscosidad entre las temperaturas de 30 y 50°C, se observa un cambio brusco de los mismos en el entorno de temperatura considerado.

El valor de la tensión superficial se ubica dentro de los valores estimados entre 30-40 mN/m.

Sobre la base del contenido de azufre que contiene el petróleo, se considera como altamente sulfurado, en correspondencia con Bogomolov (1984): ($>2,0\%$.)

El contenido de agua y sedimento es de 24%, cuanto mayor sea el referido valor, menor será la calidad del petróleo.

El contenido de sales es alto, lo que provoca efectos corrosivos en el trasiego, almacenamiento y procesos de refinación.

Los valores de acidez se encuentran por encima de 0,2 mgKOH/gr de petróleo, aspecto fundamental que requiere consideración cuando se aplica el método de recuperación mejorada de petróleo: inyección de álcalis.

Si el contenido de metales es superior a 50 ppm de vanadio (V) y níquel (Ni), ocasionan problemas catastróficos de corrosión, atribuible a la formación de cenizas fundentes de vanadatos y níquelato de sodio, cuando el crudo se quema para producir energía eléctrica, en el petróleos estudiado este efecto del vanadio del níquel se atenúa porque su cantidad es inferior a 50 ppm

Cuando se analiza la composición del petróleo se divide en sus cuatro componentes principales; saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, se observa en este caso que el % de saturados es superior al de aromáticos.

El factor Koup indica que en dicho petróleo predominan mezclas de hidrocarburos como nafténicos puros y aromáticos ligeramente sustituidos, por tanto el petróleo es de naturaleza: nafteno-aromático.

Caracterización del agua de capa

minerales salinos inorgánicos disueltos en el agua

A continuación se muestra la caracterización del agua de capa, se analiza el conjunto de

Tabla II. Caracterización del agua de la batería

Muestra	H ₂ O de capa de Boca de Jaruco	
	meq/L	mg/L
Cationes		
Na+K	572,01	13156,23
Ca	5,66	1132
Mg	1,61	19,58
Fe	0,003	0,177
Suma Cationes	579,28	
Aniones		
Cl	503,36	17844,11
SO ₄	0,32	15,6
CO ₃	19,2	576
HCO ₃	56,4	3440,4
OH	0	0
Suma Aniones	579,28	
Densidad (g/cm ³)		1,026
pH (29.0 °C)		9,0
Sólidos totales (mg/L)		40300
Conductividad (µ/cm)		48500
ppm Na Cl		48000

En la tabla anterior se muestra la composición iónica de interés y propiedades físico-químicas, que según los meq/g/l de los aniones y cationes clasifica como hidrocarbonatada sódica.

En el agua de capa el catión sodio se atribuye al mineral halita (NaCl). El catión potasio se presenta también en los minerales silvina (KCl) y carnalita (Cl₃KMg.6H₂O), mientras que el magnesio se asocia al último. El catión calcio se identifica en las estructuras cristalinas del mineral calcita (Ca CO₃). El anión sulfato se asocia al calcio que precipita en la variedad dihidratada denominada yeso.

Caracterización físico-química y estructural de la roca.

Para la caracterización del medio poroso correspondiente a la muestra se propone la aplicación de: determinación de la carbonatosidad, espectroscopia infrarroja (IR), microscopía electrónica, fluorescencia y difracción de rayos X y mojabilidad.

Carbonatosidad

El análisis de carbonatosidad indica la medida del porcentaje de CaCO₃ para una muestra de formación rocosa

Tabla III.. Resultados de CaCO₃ en muestras del pozo en estudio.

Muestra	Pozo	%CaCO ₃
Roca	Boca de Jaruco	7,13

El valor bajo de carbonatosidad, me indica que estamos en presencia de una muestra no carbonatada.

Espectroscopia IR: con la aplicación de la misma se determinaron los grupos funcionales de los componentes de las roca presente.

En la figura I. se presenta el espectro infrarrojo correspondientes a la roca que se analizó.

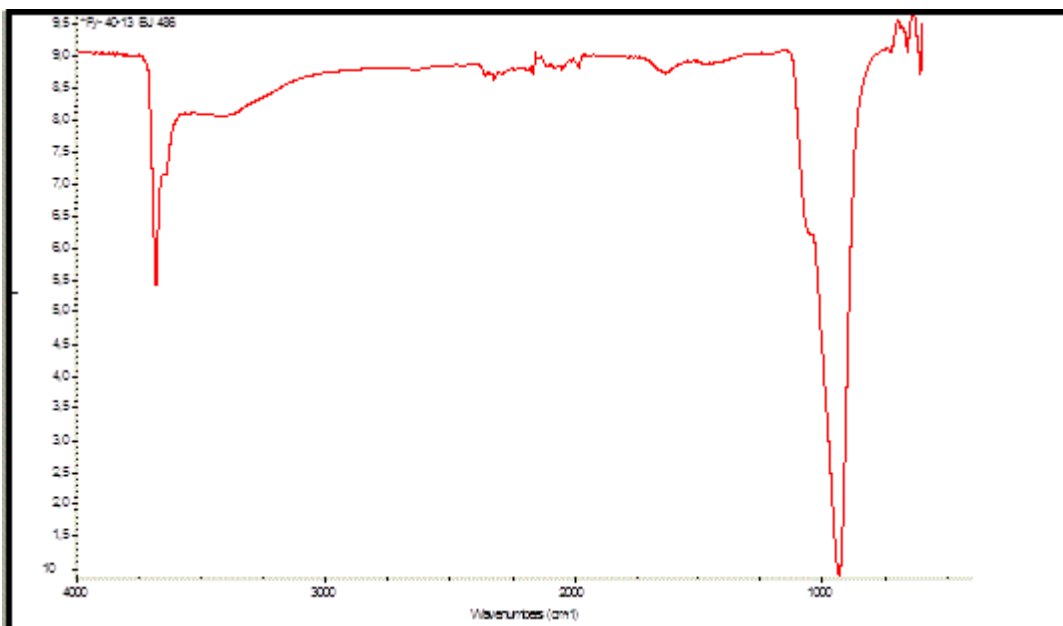


Fig 4. Espectro IR de la muestra

En la figura anterior, se muestran las vibraciones : 625, 687, 723, 750, 946 y 1062 cm⁻¹, que cuando se comparan con las que se reportan por Yariv, S y Goliglity Paul J., se aprecia que hay correspondencia con silicatos (Si-O)

Microscopia electrónica

La aplicación de dicha técnica permite la observación tridimensional de aspectos texturales a elevados aumentos, de modo que se conozca la forma y tamaño de las diferentes especies presentes.

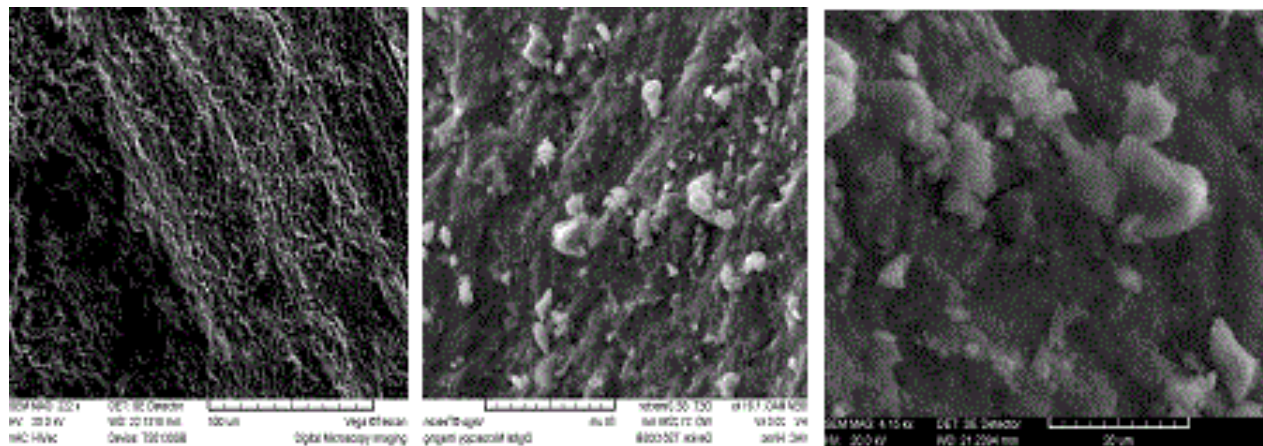


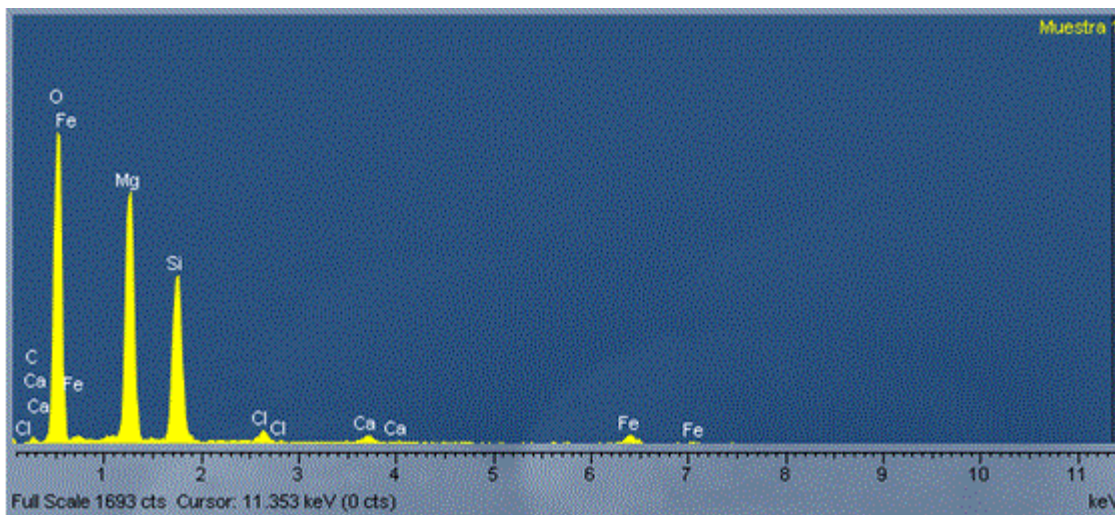
Fig 5. Muestra de roca variando los aumentos de 500 ,50 y 20 um.

Las formas tubulares largas y flexibles y las escamas blancas que aparecen caracterizan a la Serpentina

Tales micrografías coinciden con lo que se planteó en la literatura para dicha sustancia en cuanto forma y tamaño,

Fluorescencia de Rayos X

La técnica de FRX posibilita la información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en las muestras



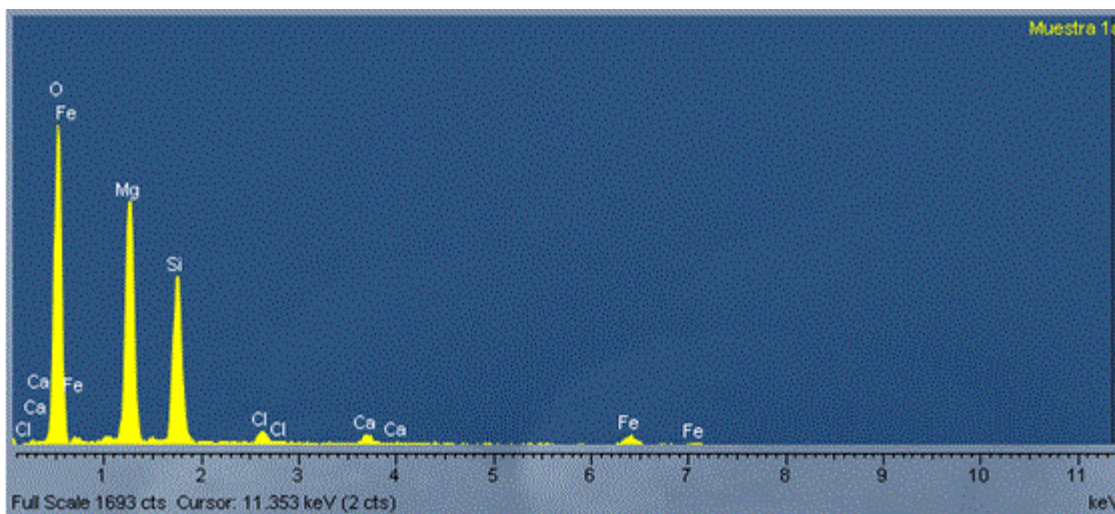


Fig 6. Espectros de FRX en dos puntos diferentes (1 y 1 a)

En las figuras anteriores se muestran los espectros de las muestra estudiadas en dos puntos diferentes.

En los análisis de Fluorescencia de Rayos X, se obtienen espectros, que en el eje de las y se reportan los por cientos de las sustancias elementales presentes en las muestras y en el

de las X los valores correspondientes a la dispersión de la energía perteneciente a los elementos presentes en la muestra.

En el espectro FRX de la muestra se observan picos característicos de Fe, Mg y Si, los cuales se presentan en una composición mayoritaria

Tabla IV. Resultados de los Porcientos por elementos

Spectrum	C	O	Mg	Si	Cl	Ca	Fe	Total
Muestra 1	4,309	57,119	19,779	13,976	1,119	0,812	2,885	100,000
Muestra 1 ^a		57,819	21,335	15,112	1,319	1,249	3,166	100,000

Los resultados de florescencia de rayos X demuestran que los resultados experimentales de la composición elemental química están en estrecha correspondencia con los resultados de infrarrojos

Difracción de rayos X

Mediante **difracción de rayos X**, se identificaron las fases sólidas.

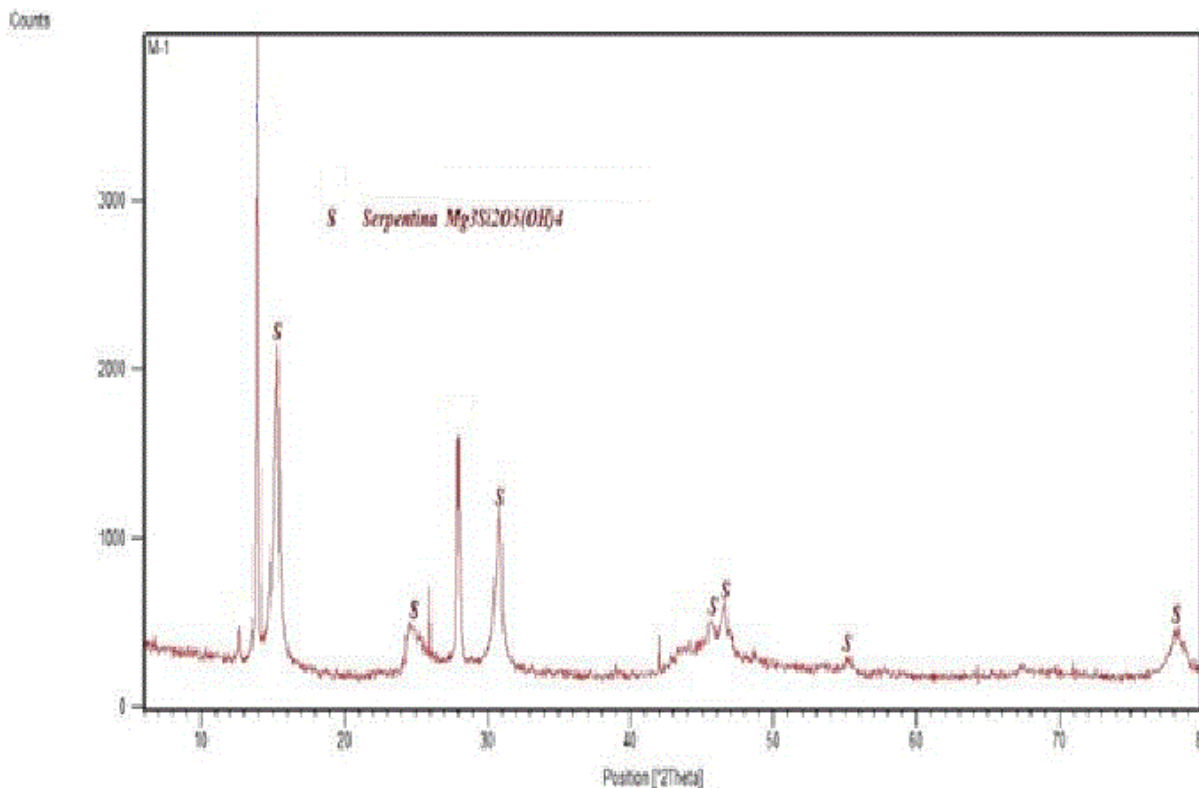


Fig 7 Difractograma de la muestra

El resultados que se obtuvo por DRX de la muestra evidenció la presencia de la fase serpentinitica que corresponde desde el punto de vista cristalino a la antigorita, pertenece al sistema monoclinico, cuya composición química es la siguiente: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, grupo espacial : P y por lo tanto responde a la red de Bravais monoclinica primitiva, lo que significa que tiene un punto reticular por celda la cual identifica a los 16 átomos del compuesto ya citado, con lo que determina la estructura cristalina y parámetros cristalográficos. Las dimensiones de las celda son los siguientes: a

43.522 Å , b 9.253 Å y c 7.2620 Å, Dx 2.518

Mojabilidad.

La propiedad de mojabilidad evidencia la interacción roca-petróleo, los resultados de la mojabilidad, se obtuvieron mediante el método cuantitativo de medición de ángulos de contacto, por el método de Wagner se presentan a continuación.

Tabla V. Resultados de Mojabilidad

Roca	Angulo	Resultado
Muestra	150°	Mojada al petróleo

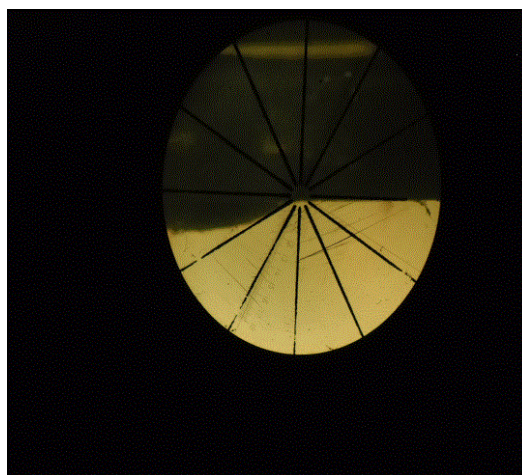
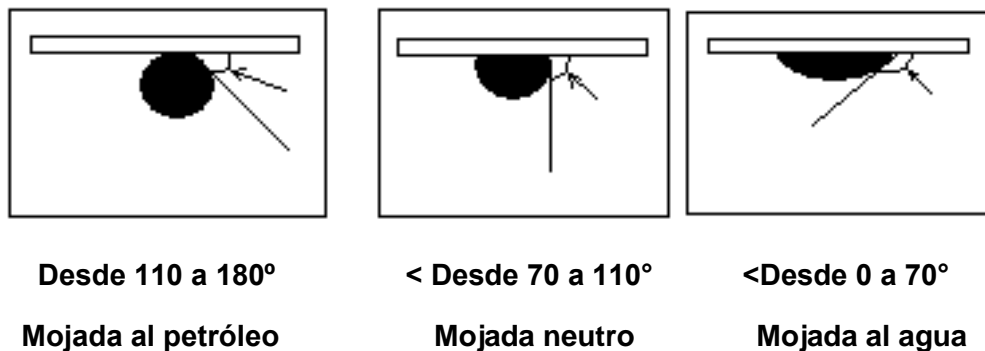


Fig 8 Angulo de contacto de la muestra



En la tabla anterior se muestra el resultado de la medición del ángulo de contacto de la muestra el cual se aprecia gráficamente en la figura 8, donde se observa el ángulo de contacto, nótese que por el resultado se evidencia que se comporta con carácter oleohumectante. Tal comportamiento de

interacción entre el sólido cristalino y el petróleo se justifica con lo planteado anteriormente, ya que la carga positiva de los núcleos que conforman las especies cristalinas atraen al conjunto de electrones de los componentes del petróleo y viceversa.

CONCLUSIONES

- 1- El petróleo clasifica como extra pesado, densidad igual a 1.0053g/cm^3 , porcentaje de acidez de 1.4, altamente sulfurado ($>2,0\%$) y se cataloga como nafteno-aromático.
- 2- Componentes mineralógicos en el agua de capa: halita (NaCl), silvina (KCl), carnalita ($\text{Cl}_3\text{KMg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), calcita (CaCO_3) y yeso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- 3- Las técnicas instrumentales permitieron comprobar que la roca presente corresponde a la naturaleza serpentinitica $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ y mineralógicamente antigorita.
- 4- La roca que se investigó mostró en su interacción con el petróleo el comportamiento de mojada al mismo.

BIBLIOGRAFIA

- Analyse structurales tchimique des materiaux. JP Ever Hart.1989
- Base de datos DRX # tarjeta 44-1447 con fórmula: $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Hidróxido silicato de magnesio.
- Caracterización física y mineralógica de los principales subtipos de suelos oscuros plásticos de las provincias orientales cultivados con caña de azúcar. Tesis doctoral. L Fernández P. INS Ciencia Agropecuarias de la habana, F. Rodríguez. 1988
- Elements of X-raydiffraction. B.D. Cullity, Edición Revolucionaria 1980, Editorial Pueblo y Educación.
- Estudio y Caracterización de Fases Solidas de Interés Industrial mediante difracción de Rx, Tesis Doctoral S. López Guerra,1985 MINBAS. CIQ. Dpto de procesos tecnológicos y catalíticos.
- Escobar, F.M. 2007. "Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos", Editorial Universidad Sur Colombia, Primera Edición 2007, Colombia.
- González Cruz, D.J, "Declinación de la Producción", Barriles de Papel No 21, 2007.
- Goligiitly Paul j. (1975) The chemical composition andinfrared spectrum off nickel and iron-substituted serpentine from a nickeliferous laterite profiles soroako Indonesia.Canadian mineralogist vol. 17,719-728.
- Graham Solomon, T., W., Craig, B. Fryhle. Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc, 2004.
- Inorganic Chemistry, R.T Sanderson, 1967
- Introduction to Crystal Chemistry.R.C.Evans. 1976
- Introducción al método de RIEVELT, Centro de Investigaciones en materiales avanzados, ECC, Luis Fuentes 2002
- Martin J. Buerger, Elementary crystallography, an introduction to the fundamental geometrical features of crystals, Revised printing, July, 1963.
- Paris de Ferrer, M." Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos", ISBN 78-980-12-3048-9.Edición especial 2010, pág. 503- 514.Ediciones Astro Data S.A .Maracaibo, Venezuela.
- PDVSA-CIED, Métodos de Recuperación Mejorada con Aditivos Químicos, Instituto de Desarrollo Profesional y Técnico, Caracas, 1998.
- Quesada A. y col, Peculiaridades del medio poroso y las imperfecciones cristalinas.(2013).
- Quesada A, y col, Valoración físico-química y estructural de rocas de interés en la producción petrolera (2012)
- Recuperación Mejorada de Petróleo, PDVSA. CIED 2000.
- R. C. Evans An introduction to cristal chemistry, second edition, Cambridge university Press, London, New York, ISBN 0521093678, September 1963.
- S.H.Kagler, SPECTROSCOPIC AND CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF MINERAL OIL, London 1969.
- Wagner, O., R., Leach, R.O., Trans. AIME, 216.65(1985).
- X-Ray Optics. Aj.C. Wilson 1949
- Yariv, S: Heller-Kallai. L (1975).The relationship between the i.r. spectra of serpentines and their structures. clays clay minerals 23, 145-152.